

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Ana Carolina Pick

# **Isolamento de Grafeno com plasma de $O_2$**

Porto Alegre

2021

Ana Carolina Pick

## **Isolamento de Grafeno com plasma de $O_2$**

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física, realizado sob orientação do Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov e apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

Porto Alegre

2021

# AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Henri Ivanov Boudinov, que desde 2015 tenho a honra de ter como mentor, por todos os ensinamentos e conselhos e pela paciência e gentileza inigualáveis com que me tratou ao longo de todos estes anos.

À minha mãe, Elisete Pick, pelo apoio, carinho, incentivo e paciência incondicionais, sem os quais eu não estaria hoje onde estou.

Aos meus colegas e amigos, pela escuta paciente e pelas palavras de conforto e incentivo, que me ajudaram em incontáveis ocasiões, e por todas as conversas e discussões.

## RESUMO

Desde a última década o grafeno tem sido muito estudado em função das suas excelentes propriedades físicas e químicas e fácil manipulação. Por ser um material 2D, o grafeno oferece a possibilidade de integração à tecnologia de semicondutores existente para a próxima geração de dispositivos eletrônicos e sensores. Neste contexto, a compreensão da interface grafeno-semicondutor e grafeno-isolador-semicondutor é de interesse para várias aplicações.

Estudos realizados nos últimos anos mostraram que o grafeno é capaz de formar junções com semicondutores 3D e 2D, comportando-se como um bom diodo Schottky. A principal novidade destes dispositivos é a possibilidade de ajuste da altura da barreira Schottky, característica que torna a junção grafeno-semicondutor e grafeno-isolador-semicondutor uma boa plataforma para o estudo de mecanismos de transporte de interface, bem como para aplicações em fotodeteção, comunicações de alta velocidade, células solares, deteção química e biológica, etc.

O presente trabalho tem por objetivo estudar o efeito do tratamento com plasma de  $O_2$  sobre as propriedades elétricas de estruturas grafeno-isolador-semicondutor de grafeno sobre substrato de  $Si/SiO_2$  e comparar estes resultados com os efeitos do bombardeamento de camadas de grafeno com íons.

**Palavras-chave:** Grafeno, Plasma, CVD, Hall, Bombardeamento com Íons.

# ABSTRACT

For the past decade graphene has been heavily studied because of its exceptional physical and chemical properties and easy manipulation. Because of its 2D nature, it offers the possibility of integration to existing semiconductor technology for next generation electronic devices and sensors. In this context, the comprehension of the graphene-semiconductor and graphene-insulator-semiconductor interface is of interest for many applications.

Studies done in the last years show that graphene is capable of forming junctions with both 3D and 2D semiconductors, behaving a good Schottky diode. The main innovation of these devices is the possibility of adjusting the Schottky barrier height, which is a feature that makes the graphene-semiconductor and graphene-insulator-semiconductor junctions good ways of studying interface transport mechanisms as well as applications in photodetection, high speed communications, solar cells, chemical and biological detection, etc.

The present work aims to study the effect of  $O_2$  plasma treatment on the electrical properties of graphene-insulator-semiconductor structures of graphene on  $Si/SiO_2$  substrate and to compare these results to the effects of ion bombardment of graphene layers.

**Keywords:** Graphene, Plasma, CVD, Hall, Ion Bombardment.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>9</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos</b>	<b>9</b>
1.1.1	Objetivos gerais	10
1.1.2	Objetivos específicos	10
<b>2</b>	<b>GRAFENO</b>	<b>11</b>
<b>2.1</b>	<b>Características</b>	<b>11</b>
<b>2.2</b>	<b>Métodos de síntese</b>	<b>12</b>
2.2.1	Exfoliação mecânica	12
2.2.2	Crescimento epitaxial	13
2.2.3	Deposição química a partir da fase vapor	13
<b>2.3</b>	<b>Aplicações</b>	<b>14</b>
2.3.1	Fotodetectores	14
2.3.2	Células solares	17
2.3.3	Sensores químicos	19
<b>2.4</b>	<b>Técnicas de modificação</b>	<b>20</b>
2.4.1	Tratamento com plasma	20
2.4.2	Bombardeamento com íons	22
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>24</b>
<b>3.1</b>	<b>Crescimento do grafeno por CVD</b>	<b>24</b>
<b>3.2</b>	<b>Medidas elétricas</b>	<b>26</b>
<b>3.3</b>	<b>Tratamento com plasma de <math>O_2</math></b>	<b>28</b>
<b>3.4</b>	<b>Análise por PIXE</b>	<b>29</b>
<b>3.5</b>	<b>Fabricação das amostras para tratamento com hidrogênio</b>	<b>29</b>
<b>3.6</b>	<b>Tratamento com hidrogênio e medidas elétricas</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>32</b>
<b>4.1</b>	<b>Tratamento com plasma de <math>O_2</math></b>	<b>32</b>
<b>4.2</b>	<b>Bombardeamento com Íons</b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>46</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação da estrutura do grafeno. Cada círculo representa um átomo de carbono, $a_0$ é a distância interatômica e em cinza está representada a célula unitária. Adaptado de [8] . . . . .	11
Figura 2 – Esquemático do fotodetector fabricado por [23] . . . . .	14
Figura 3 – Comportamento I-V do fotodetector sem exposição à luz (curva preta) e com exposição à baixas potências (curva vermelha) [23]. . . . .	15
Figura 4 – Comportamento I-V do fotodetector com exposição a potências crescentes de luz [23]. . . . .	15
Figura 5 – Esquemático e vista do corte lateral da célula solar fabricada por [24]. . . . .	17
Figura 6 – Esquemático da célula solar fabricada por [25] antes (a) e depois (b) da dopagem com TFSA. . . . .	18
Figura 7 – Esquemático da célula solar fabricada por [26] . . . . .	18
Figura 8 – Evolução das características J x V. Retirado de [27]. . . . .	20
Figura 9 – Evolução do fatores de idealidade e da altura de barreira Schottky. Retirado de [27]. . . . .	20
Figura 10 – Esquemático do reator utilizado para crescimento do grafeno. Retirado de [32]. . . . .	24
Figura 11 – Etapas do processo de transferência úmida do grafeno. Retirado de [32]. . . . .	25
Figura 12 – Ilustração da numeração utilizada para identificar os contatos nas amostras utilizadas neste trabalho. . . . .	26
Figura 13 – Vista lateral (A) e superior (B) da configuração da amostra. . . . .	26
Figura 14 – Configuração para uma amostra hipotética. . . . .	27
Figura 15 – Layout final da amostra. . . . .	30
Figura 16 – Estrutura do sistema <i>load lock</i> . . . . .	30
Figura 17 – Estrutura da célula de efusão. . . . .	31
Figura 18 – Evolução das resistências da amostra fabricada 3. Na legenda estão identificadas as cores utilizadas para cada par de contatos, conforme nomenclatura descrita na sessão 3.1. . . . .	33
Figura 19 – Evolução das resistências da amostra fabricada 4. Na legenda estão identificadas as cores utilizadas para cada par de contatos, conforme nomenclatura descrita na sessão 3.1. . . . .	34
Figura 20 – Foto em microscópio de um dos contatos das amostras fabricadas. . . . .	35
Figura 21 – Evolução das resistências da amostra comercial 1. Na legenda estão identificadas as cores utilizadas para cada par de contatos, conforme nomenclatura descrita na sessão 3.1. . . . .	36

Figura 22 – Evolução das resistências da amostra comercial 2. Na legenda estão identificadas as cores utilizadas para cada par de contatos, conforme nomenclatura descrita na sessão 3.1. . . . . .	38
Figura 23 – Resultado da análise por PIXE. . . . .	39
Figura 24 – Resultado da amostra tratada com hidrogênio gerado por elétrons com energia de 80 eV. . . . .	40
Figura 25 – Resultado da amostra tratada com hidrogênio gerado por elétrons com energia de 150 eV. . . . .	41
Figura 26 – Resultado da irradiação da amostra de Nanocamada de grafeno com $Ne^+$ com energia de 100 keV. . . . .	42
Figura 27 – Simulação da energia de ionização depositada por íons de hidrogênio com energia de 80 eV em uma camada de 100 nm de C. . . . .	43
Figura 28 – Simulação da energia de ionização depositada por íons de oxigênio com energia de 200 eV em uma camada de 100 nm de C. . . . .	43
Figura 29 – Simulação da energia de ionização depositada por íons de neônio com energia de 100 keV em uma camada de 100 nm de C. . . . .	44



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AFM - Atomic Force Microscopy
- AM1.5 - Air Mass 1.5
- CVD - Chemical Vapor Deposition
- DFT - Density Functional Theory
- FET - Field Effect Transistor
- FIB - Focused Ion Beam
- FTO - Fluorine doped Tin Oxide
- GIS - Grafeno-Isolador-Semicondutor
- HOPG - Highly-Oriented-Pyrolitic-Graphite
- ITO - Indium-Tin-Oxide
- MFC - Mass Flow Controller
- MIS - Metal-Isolante-Semicondutor
- NEP - Noise Equivalent Power
- PCE - Power Conversion Efficiency
- PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
- PMMA - Polimetilmetacrilato
- RF - Rádio Frequência
- RIE - Reactive Plasma Etching
- SBH - Schottky Barrier Height
- STM - Scanning Tunneling Microscopy
- STS - Scanning Tunneling Spectroscopy
- TFSA - ácido trifluorometanossulfônico
- UV - Ultravioleta

# 1 INTRODUÇÃO

O grafeno começou a ganhar atenção no meio científico em 2004 e, desde então, tem se destacado como um material com propriedades promissoras para aplicações como fotodeteção, telecomunicação de alta velocidade, células solares e sensores químicos e biológicos. Entre suas propriedades mais relevantes estão: alta mobilidade de portadores de carga (até  $4 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para grafeno sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  em temperatura ambiente, podendo chegar a  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  com uma escolha adequada de substrato [1]), boa capacidade de condução de corrente (aproximadamente  $10^8 \text{ A/cm}^2$  sobre substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [2]), resistência mecânica (Módulo de Young de aproximadamente  $1 \text{ TPa}$  [3]), resistência a altas temperaturas (temperatura de fusão estimada em  $4510 \text{ K}$  [4]) e a umidade [5], resistência à difusão de moléculas e estabilidade química.

Estas potenciais aplicações do grafeno dependem do entendimento das suas propriedades e da capacidade de modificá-las. Logo, torna-se importante o estudo das formas de processamento do material.

Uma das formas de processamento do grafeno que vem ganhando destaque nos últimos anos é utilizando plasma. Este tipo de técnica tem grande potencial de aplicação na funcionalização pós síntese de materiais a base de carbono (como o grafeno) por permitir a fixação de diferentes espécies químicas do mesmo elemento além de criar defeitos estruturais bem definidos e precisão na dopagem. Dentre os tratamentos com plasma mais comumente utilizados estão os com plasma de nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e argônio. Outra forma interessante de modificação do grafeno é através do bombardeamento com íons. Esta é uma técnica já bem estabelecida na tecnologia de semicondutores, sendo utilizada para isolamento elétrica de materiais e modificação controlada e localizada das propriedades elétricas dos mesmos [6].

## 1.1 Objetivos

A perspectiva de desenvolvimento de nano dispositivos baseados em grafeno depende da possibilidade de se ajustar as propriedades do material. Torna-se, então, de especial interesse o tratamento utilizando plasma de  $\text{O}_2$ , o qual foi mostrado capaz de dopar o grafeno tipo p e criar imperfeições responsáveis por alterações nas suas propriedades elétricas [7].

### 1.1.1 Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho é, então, fabricar estruturas grafeno-isolador-semicondutor e tratá-las em plasma de  $O_2$ , a fim de estudar os efeitos deste tratamento nas propriedades elétricas do grafeno e compará-los aos efeitos do bombardeamento com íons.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- a) Fabricar estruturas grafeno-isolador-semicondutor utilizando grafeno crescido via CVD.
- b) Medir as propriedades elétricas (resistência, densidade e mobilidade de portadores) das amostras fabricadas.
- c) Tratar as amostras fabricadas em plasma de  $O_2$
- d) Estudar a evolução das propriedades elétricas das amostras após tratamento em plasma.
- e) Comparar os resultados do tratamento com plasma aos resultados obtidos para bombardeamento com íons.

## 2 GRAFENO

O grafeno é um material bidimensional formado por uma rede hexagonal (no formato chamado de favo-de-mel, ou *honeycomb*, em inglês) de átomos de carbono. Cada átomo de C na rede está ligado aos seus vizinhos por ligações covalentes e separados por uma distância interatômica de  $1,42 \text{ \AA}$  (figura 1). Esta estrutura deixa uma ligação pendente por átomo, dando origem às interessantes propriedades elétricas do material.

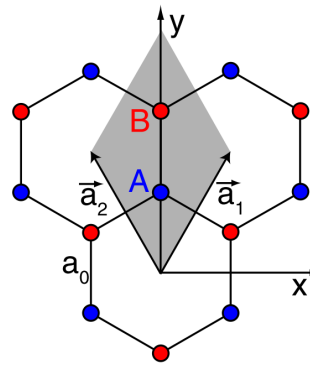


Figura 1 – Representação da estrutura do grafeno. Cada círculo representa um átomo de carbono,  $a_0$  é a distância interatômica e em cinza está representada a célula unitária. Adaptado de [8]

### 2.1 Características

O grafeno apresenta baixa resistividade de contato com diversos metais de uso comum, como *Ti* e *Ni* (valores mínimos encontrados de  $7 \text{ k}\Omega\mu\text{m}^2$  para *Ni* e  $30 \text{ k}\Omega\mu\text{m}^2$  para *Ti* [9]) e é capaz de formar junções retificadoras com vários semicondutores: Sonde et al. reporta estruturas com barreira Schottky com  $SBH = 0,36 \pm 0,1 \text{ eV}$  para grafeno epitaxial sobre 4H-SiC e  $SBH = 0,85 \pm 0,06 \text{ eV}$  para grafeno exfoliado sobre 4H-SiC [10], Chen et al. reporta diodos Schottky com  $SBH = 0,41 \text{ eV}$  para grafeno exfoliado sobre n-Si e  $SBH = 0,45 \text{ eV}$  para grafeno exfoliado sobre p-Si [11], Tongay et al. reporta junções com  $SBH = 0,86 \text{ eV}$  para grafeno crescido por CVD sobre n-Si,  $SBH = 0,79 \text{ eV}$  para grafeno crescido por CVD sobre n-GaAs,  $SBH = 0,91 \text{ eV}$  para grafeno crescido por CVD sobre n-SiC e  $SBH = 0,73 \text{ eV}$  para grafeno crescido por CVD sobre n-GaN [12]. Estas características o tornam um bom candidato para substituir metais nas chamadas junções metal-isolador-semicondutor (MIS), formando assim junções grafeno-isolador-semicondutor (GIS).

A condutividade e a mobilidade de portadores de carga no grafeno dependem de processos microscópicos de espalhamento no material [13], [14], [15]. Estes processos

ocorrem por causa da presença de imperfeições na rede (defeitos, impurezas, etc), que podem ter origem no processo de fabricação do grafeno ou serem criadas durante o processamento do material. Esta desordem na estrutura do grafeno causa inomogeneidades espaciais na densidade de portadores de carga ( $n$ ).

A densidade de portadores de carga determina a posição do nível de Fermi ( $E_F$ ) em relação ao ponto de Dirac. Para o grafeno neutro (situação ideal, sem portadores livres),  $E_F$  está localizado sobre o ponto de Dirac, onde  $n \approx 0$  ( $n = 0$  em  $T = 0$  K). Conforme  $E_F$  desloca-se para cima ou para baixo do ponto de Dirac, o grafeno torna-se tipo n ou tipo p, correspondendo a um excesso de elétrons ou lacunas, respectivamente. A equação a seguir dá a relação entre a posição do nível de Fermi e a densidade de portadores de carga, mostrando que  $E_F$  muda com a raiz quadrada de  $n$ :

$$E_F = \mp \frac{h}{2\sqrt{\pi}} v_F \sqrt{n} \quad (2.1)$$

Na equação, os sinais de menos e mais representam comportamento tipo p e tipo n respectivamente, e  $v_F$  representa a velocidade de Fermi.

O nível de Fermi e a densidade de portadores de carga podem, então, ser modificados por dopagem, conforme reportou Oh et al. [16] ou pela indução de portadores de carga em excesso através da polarização, conforme reportou Yu et al. [17]. Este controle sobre o grafeno permite também controlar a condutividade  $\sigma$  e a mobilidade  $\mu$ , que estão relacionadas pela equação:

$$\mu = \frac{\sigma}{en} \quad (2.2)$$

## 2.2 Métodos de síntese

### 2.2.1 Exfoliação mecânica

A síntese de grafeno por exfoliação mecânica foi o primeiro método empregado com sucesso na fabricação deste material, em 2004 [18]. O método consiste no uso de fita adesiva para fazer a esfoliação mecânica (remoção repetida de camadas finas) de grafite altamente ordenado (HOPG, do inglês *Highly-Oriented Pyrolytic Graphite*).

No trabalho de Novoselov e Geim, placas de HOPG com 1 mm passam por *dry etching* em plasma de oxigênio para a criação de estruturas chamadas mesas, quadrados com tamanhos entre 20  $\mu\text{m}$  e 2 mm. Estas estruturas são então pressionadas sobre uma placa de vidro recoberta via *spin coating* com uma camada de *photoresist* com 1  $\mu\text{m}$  de espessura. Após aquecidas, as mesas grudam no *photoresist* e são então clivadas do restante da placa. Com uma fita adesiva, flocos de grafite são repetidamente removidos das mesas,

até que haja apenas uma camada fina de flocos cobrindo o *photoresist*. A placa de vidro com estes flocos de grafite aderidos ao *photoresist* são colocados em um recipiente com acetona, para que o *photoresist* seja dissolvido e os flocos de grafite fiquem livres. Um substrato de Si tipo  $n^+$  coberto com uma camada de 300 nm de  $SiO_2$  é colocado no recipiente e então lavado com água e propanol. Após a limpeza do substrato utilizando ultrassom em propanol, é observado que flocos com espessuras menores que 10 nm permanecem fortemente ligados ao substrato. O grafeno é então identificado utilizando microscopia óptica, microscopia de feixe de elétrons e microscopia de força atômica.

### 2.2.2 Crescimento epitaxial

É possível crescer camadas epitaxiais de grafeno através do aquecimento de SiC em ultra-alto-vácuo até temperaturas entre 1000 °C e 1500 °C. Os politipos de SiC comumente utilizados são o 4H-SiC (com bandgap de 3,26 eV) e o 6H-SiC (com bandgap de 3,03 eV). Quando o SiC é aquecido ocorre a sublimação do Si, deixando uma superfície de C que é grafítica, em função da estrutura hexagonal dos politipos. O grafeno crescido epitaxialmente a partir de SiC geralmente apresenta características elétricas inferiores às do material produzido por exfoliação mecânica ou CVD. O crescimento epitaxial leva a problemas como controle do número de camadas, reprodutibilidade do crescimento em grandes superfícies e efeitos de interface com o substrato de SiC. Além disso, o preço do SiC pode ser um fator impeditivo para a aplicação em maior escala desta técnica [19], [20].

### 2.2.3 Deposição química a partir da fase vapor

Colombo et al. [21] relata a técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) como a melhor técnica para o crescimento de monocamadas de grafeno em grandes superfícies. Nesta técnica um gás contendo C é aquecido em um reator no qual reage com um substrato metálico, que serve como catalizador para a decomposição do gás, causando a difusão do C no metal e formando uma solução. Uma vez que o substrato é resfriado a solução se separa do metal e fica aderida à superfície, criando uma ou mais camadas de grafeno. Os gases mais comumente utilizados como fonte de C são  $CH_4$  e  $C_2H_2$ , e o substrato metálico costuma ser de *Ni*, *Cu* ou *Ir*. Para a remoção do grafeno do substrato metálico costuma-se fazer a transferência do mesmo para o substrato desejado utilizando um polímero chamado polimetilmetacrilato (PMMA), que é depositado sobre o grafeno por *spin coating*, seguido do *etching* do metal e consequente transferência do grafeno para o substrato desejado e remoção do PMMA utilizando acetona [22].

Neste trabalho as amostras foram fabricadas utilizando a técnica de crescimento por CVD. A metodologia empregada para a fabricação das amostras aqui utilizadas será explicada em mais detalhes em seção subsequente.

## 2.3 Aplicações

### 2.3.1 Fotodetectores

Graças à capacidade do grafeno de formar barreiras Schottky com outros semicondutores, junções grafeno-semicondutor podem ser utilizadas como fotodetectores. Nestes dispositivos, a absorção ocorre no semicondutor e o grafeno atua como um coletor de cargas transparente e sem reflexão. A vantagem destes dispositivos frente a outras estruturas de grafeno, como FETs (junções metal-grafeno-metal ou MGM) é a maior área para fotodeteção.

Em junções grafeno-semicondutor, a separação e transporte dos portadores gerados pelos fótons incidentes ocorre na região de depleção do semicondutor, e uma vez que estes portadores chegam ao grafeno eles passam a contribuir para a fotocorrente. Neste caso, a área efetiva de fotodeteção é toda a área da junção grafeno-semicondutor.

An et al. [23] fabricou fotodetectores com monocamadas de grafeno crescidas por CVD sobre substrato de Si tipo n. A figura a seguir mostra um esquemático do dispositivo fabricado.

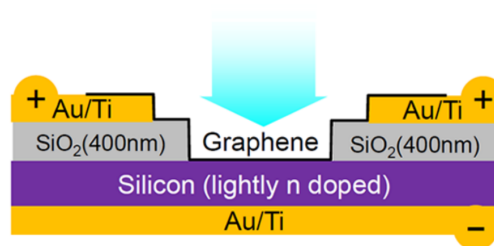


Figura 2 – Esquemático do fotodetector fabricado por [23]

Na ausência de luz e para baixas potências o comportamento observado do dispositivo é condizente com o esperado para junções retificadoras e fotodiodos, respectivamente. A figura abaixo mostra a curva I-V (corrente-tensão) de um dispositivo com área de junção de  $25 \text{ mm}^2$ .

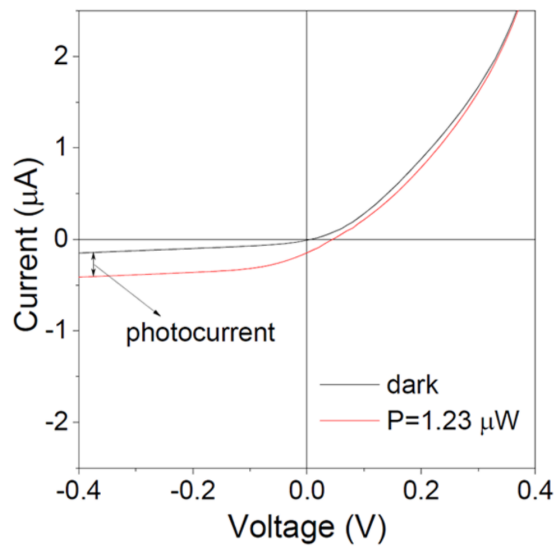


Figura 3 – Comportamento I-V do fotodetector sem exposição à luz (curva preta) e com exposição à baixas potências (curva vermelha) [23].

A figura abaixo mostra o comportamento do dispositivo conforme se aumenta a potência da luz incidente (até  $6,5 \text{ mW}$ ). Foi observado que com o aumento da potência o comportamento apresentado difere do esperado para fotodiodos, com supressão da corrente para potências próximas de  $0 \text{ V}$  e crescimento acentuado e rápida saturação da corrente quando o dispositivo é reversamente polarizado.

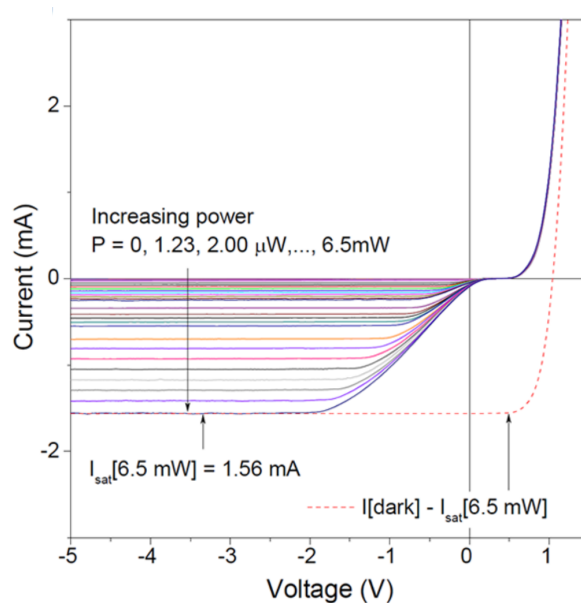


Figura 4 – Comportamento I-V do fotodetector com exposição a potências crescentes de luz [23].

O comportamento observado é explicado pelo fato de que, com a polarização reversa do dispositivos, o grafeno passa a ter mais estados disponíveis para a injeção de portadores



(lacunas) gerados no Si. Com isso, a coleção de cargas é completa e a fotocorrente, que para tensões próximas de 0 V é suprimida, pode ser recuperada com uma polarização reversa pequena.

Uma métrica importante para fotodetectores é o limite de detecção, especificado pela potência equivalente ao ruído (NEP, do inglês *noise equivalent power*), que é a potência incidente para a qual o sinal é igual à densidade RMS de ruído na ausência de luz ( $S_V$ , que é dado em  $VHz^{-1/2}$ ). O valor de NEP é dado por:

$$NEP = \frac{S_V}{R_V}, \quad (2.3)$$

Em que  $R_V$  é a responsividade absoluta do dispositivo e, para a menor potência incidente medida (10 nW) resultou em um valor de  $R_V \approx 1,8 \times 10^7 \text{ VW}^{-1}$ .

No trabalho citado, o valor de NEP calculado para o dispositivo foi de  $9,2 \times 10^{-13} \text{ WHz}^{-1/2}$ , o que indica que no modo de fotovoltagem potências incidentes da ordem de picoWatts podem ser detectadas.

O estudo também examinou o tempo de resposta transiente do dispositivo, ou seja, o tempo de resposta do fotodetector quando a luz incidente é ligada e desligada. Foi observado que o tempo de resposta transiente é da ordem de milissegundos e é intrínseca ao dispositivo.

Outro fator analisado foi a sensibilidade do dispositivo a pequenas mudanças na potência incidente. Para esta análise foi definida responsividade dinâmica da fotovoltagem, também dada em  $V/W$ . As medidas foram feitas para diversos valores de potências incidentes e os valores encontrados para a responsividade dinâmica da fotovoltagem (assim como para a responsividade absoluta) crescem com a diminuição da potência incidente, podendo chegar a  $10^6 \text{ V/W}$  para baixas intensidades.

Isso torna este tipo de fotodetector uma alternativa atraente para aplicações como fotografia, videografia e análises ópticas que necessitem de tempos de resposta curtos.

O fotodetector também foi analisado no modo de fotocorrente. A responsividade medida foi de  $225 \text{ mA/W}$ , maior do que a de vários fotodetectores de Ge/Si que não utilizam guias de onda. Isso revela um dispositivo bastante sensível. O tempo de resposta também foi analisado e, assim como no modo de fotovoltagem, se encontra na faixa dos milissegundos também para o modo de fotocorrente. O valor de NEP foi calculado como  $50 \text{ pWHz}^{-1/2}$ , o que confirma a sensibilidade do dispositivo mesmo no modo de fotocorrente.

Em suma, fotodetectores a base de junções grafeno-semicondutor são dispositivos bastante sensíveis e adequados para uma vasta gama de aplicações, como imageamento, metrologia e análises.

### 2.3.2 Células solares

O uso de energia solar como fonte de energia alternativa têm recebido cada vez mais atenção, e, com isso, o interesse em estudar o desenvolvimento de células solares também tem aumentado. Atualmente, a tecnologia utilizada em células fotovoltaicas é a base de Si, e, para aumentar a eficiência de conversão de potência (PCE, do inglês *power conversion efficiency*), é necessário matéria prima de alta qualidade e processos de fabricação custosos e complexos.

Na busca por diminuir custos de fabricação e aumentar a eficiência, o grafeno surge como uma possível solução graças às suas propriedades como alta condutividade térmica, estabilidade química, resistência mecânica e flexibilidade. Além disso, o grafeno é transparente ao UV e à luz azul, o que o leva a ser considerado como substituto para materiais como ITO (dióxido de índio e estanho) e FTO (óxido de flúor e estanho), que são usados em células solares como eletrodos para injeção ou coleta de cargas.

Em células fotovoltaicas baseadas em estruturas grafeno-semicondutor, os pares elétron-lacuna gerados no semicondutor são separados pelo campo elétrico e coletados pelo grafeno na junção grafeno-semicondutor. A possibilidade de controlar as características elétricas da junção através da manipulação das propriedades do grafeno permite otimizar a célula para obter a PCE desejada.

Li et al [24] fabricou células solares (figura 5) de grafeno/Si utilizando filmes de grafeno depositados sobre uma estrutura de n-Si/ $SiO_2$  com contatos de Au. O grafeno atua como um eletrodo transparente e anti-reflexivo e é a camada onde ocorre a separação dos pares elétron-lacuna e o transporte de lacunas. A estrutura apresenta comportamento retificante, comparável a um diodo com fator de idealidade  $\eta = 1,57$ . As células apresentaram PCE de  $1 \div 1,7\%$  para iluminação AM1.5 (notação comumente utilizada para denotar a iluminação anual média em latitudes intermediárias), sem otimização da interface grafeno/Si ou ajustes à condutividade e transparência da camada de grafeno.

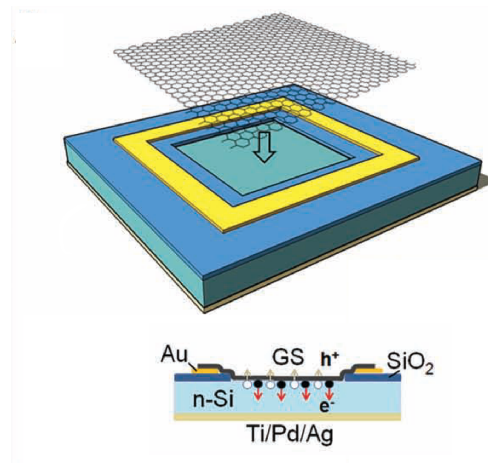


Figura 5 – Esquemático e vista do corte lateral da célula solar fabricada por [24].

Miao et al. [25] utilizou monocamadas de grafeno crescidas por CVD para fabricar células solares (figura 6) sobre um substrato de  $Si/SiO_2$  com contatos de Au/Cr. As células apresentaram  $PCE = 1,9\%$  para iluminação AM1.5. Os dispositivos foram dopados com ácido trifluorometanossulfônico (TFSA,  $(CF_3SO_2)_2NH$ ) via *spin coating*. O TFSA dopa o grafeno tipo p, e além disso tem a vantagem de ser hidrofóbico, o que aumenta a estabilidade da célula quando exposta ao ambiente. A dopagem tipo p diminui a resistência de folha do grafeno e aumenta sua função trabalho sem alterar suas propriedades ópticas. As células dopadas com TFSA apresentaram  $PCE = 8,6\%$ .

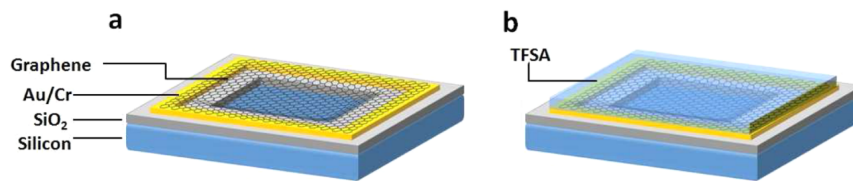


Figura 6 – Esquemático da célula solar fabricada por [25] antes (a) e depois (b) da dopagem com TFSA.

A dopagem do grafeno se mostrou um método bastante atrativo, e outros trabalhos exploraram a dopagem com outras substâncias. Li et al [26], por exemplo, reportou células fabricadas utilizando microfibras de grafeno entrelaçadas e depositadas sobre Si tipo n (figura 7). As microfibras foram dopadas com ácido nítrico ( $HNO_3$ ), que dá ao grafeno comportamento tipo p. Antes da dopagem as células apresentavam  $PCE = 3\%$ , e após dopagem com  $HNO_3$  o PCE aumentou para  $6,1\%$ . No entanto, a melhoria no PCE das células com a dopagem é limitada pelo valor do PCE da junção inicial. Isso torna importante partir da melhor junção possível antes da dopagem, sendo que fatores importantes para a otimização da junção inicial são a resistência de folha ( $R_S$ ) e a capacidade de absorção de luz.

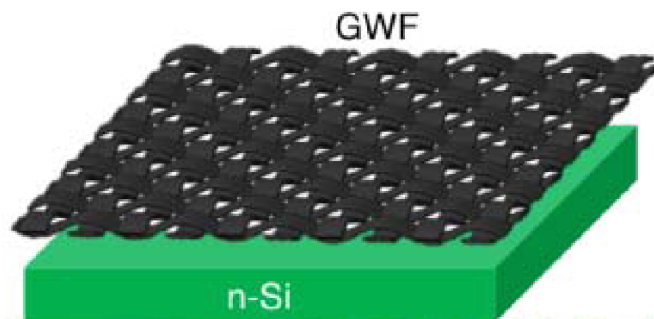


Figura 7 – Esquemático da célula solar fabricada por [26]

### 2.3.3 Sensores químicos

O fato de o grafeno ser um material bidimensional o torna altamente sensível para a detecção de espécies químicas. Em dispositivos com estrutura grafeno-semicondutor a absorção de moléculas pode afetar a condutividade do grafeno resultando em mudanças em propriedades da junção como altura da barreira Schottky e também em mudanças nas características I-V da mesma. Estes efeitos são o que possibilitam o uso de dispositivos a base de grafeno como sensores químicos.

Diversos trabalhos reportam a fabricação de FETs de grafeno para uso como sensores químicos. Nestes dispositivos as moléculas adsorvidas à superfície do sensor causam mudanças na densidade de portadores de carga e, conseqüentemente, mudam a condutividade do grafeno. A mudança de condutividade é proporcional à quantidade de moléculas adsorvidas, porém a sensibilidade dos sensores é específica para cada substância analisada e depende também do substrato sobre o qual está o grafeno.

Kim et al. [27] fabricou diodos utilizando monocamadas de grafeno (crescido por CVD sobre Cu) depositado sobre Si tipo n e tipo p para testar sua sensibilidade como sensores. O grafeno formou barreira Schottky com o Si, com fator de idealidade e altura da barreira  $\eta = 1,41$  e  $SBH = 0,79$  eV para o Si tipo n e  $\eta = 1,31$  e  $SBH = 0,74$  eV para o Si tipo p. Os sensores se mostraram sensíveis tanto às substâncias aceitadoras de elétrons quanto às doadoras de elétrons.

As imagens abaixo mostram a evolução da característica J x V (densidade de corrente vs. tensão) de um diodo de grafeno sobre Si tipo n após a exposição aos compostos aromáticos (figura 8), que têm caráter aceitador de elétrons, e a evolução do fator de idealidade e altura da barreira Schottky (figura 9) para esses diodos. Os efeitos contrários foram observados para os diodos de grafeno sobre Si tipo p. As mudanças nas propriedades dos diodos causadas pela exposição aos compostos se mostrou estável ao longo do tempo e reversíveis, o que torna os dispositivos adequados para o uso como sensores.

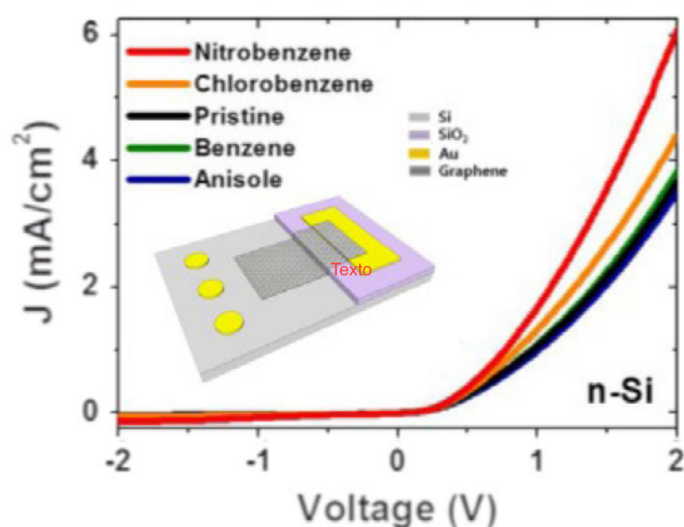


Figura 8 – Evolução das características  $J \times V$ . Retirado de [27].

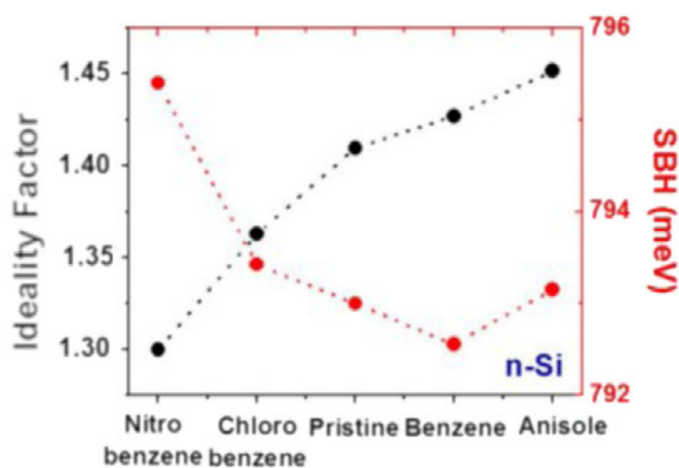


Figura 9 – Evolução do fatores de idealidade e da altura de barreira Schottky. Retirado de [27].

## 2.4 Técnicas de modificação

Ao longo dos anos diversas técnicas para modificar as propriedades do grafeno foram desenvolvidas. Neste trabalho são abordadas duas destas técnicas: tratamento com plasma e bombardeamento com íons.

### 2.4.1 Tratamento com plasma

Plasmas não térmicos e de baixas temperaturas têm sido muito utilizados tanto no processamento de nanomateriais, na síntese e na funcionalização, quanto nas tecnologias de circuitos integrados. Exemplos destas aplicações são o *etching* por íons reativos (RIE,

do inglês *Reactive Ion Etching*), e a deposição química a partir da fase vapor aprimorada por plasma (PECVD, do inglês *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), ambas de grande importância nestas áreas. Tratamentos com plasma apresentam grande potencial no processamento de materiais à base de carbono, como o grafeno, por permitirem a criação de defeitos estruturais bem definidos e maior precisão na dopagem, o que leva a uma melhor funcionalização do material. Nestes tipos de tratamento, os gases comumente utilizados são  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ , e  $H_2$ . O presente trabalho foca no tratamento do grafeno em plasma de  $O_2$ .

A perspectiva de fabricação de dispositivos à base de grafeno depende da habilidade de controlar as características elétricas do material, e modificá-las conforme a demanda da aplicação. Isso torna o uso de plasma de oxigênio uma possibilidade de grande interesse.

Em um estudo publicado em 2010, Nourbakhsh et al. [7] fabricou FETs de grafeno depositado por exfoliação micromecânica sobre um substrato de Si tipo n coberto com um filme de 90 nm de  $SiO_2$  e tratou-os em plasma de  $O_2$  gerado por radio frequência e com potência de 15 W. Medidas de fotoluminescência indicam que o tratamento em plasma de  $O_2$  leva ao surgimento de um bandgap mensurável no grafeno, bem como à ocorrência de uma barreira Schottky entre o grafeno tratado em plasma e os eletrodos metálicos no FET. O valor de bandgap medido foi de cerca de 2 eV para exposições de 3 s, e está de acordo com valores calculados utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*). O estudo também mostrou que o tratamento com plasma de  $O_2$  torna o comportamento do grafeno tipo p.

Kim et al. [28] estudou amostras de grafeno preparado por exfoliação mecânica e depositado sobre um substrato de Si tipo p coberto por um filme de 300 nm de  $SiO_2$  crescido termicamente. As amostras foram tratadas em plasma de  $O_2$  gerado por rádio frequência. O método utilizado foi o método de plasma remoto, que permite utilizar maiores potências de plasma, pois o mesmo não incide diretamente sobre a amostra. No estudo em questão foi utilizado plasma com potência de 900 W. Imagens feitas por microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) indicam que a exposição prolongada ao plasma de  $O_2$  pode levar à remoção localizada do grafeno. O estudo mostrou que após um certo tempo de exposição ao plasma (130 s, neste estudo), qualquer exposição adicional não aumenta a dopagem tipo p do grafeno. Após 160 s de exposição tornou-se impossível continuar as medidas elétricas por causa do aumento da resistência do material, que chegou a mais de 500 M $\Omega$ . Além disso, análise por espectroscopia Raman indica que a exposição ao plasma de  $O_2$  causa desordem na estrutura do grafeno.

Liang et al. [29] utilizou um tipo de exfoliação mecânica que permite maior seletividade quanto à área de grafeno exfoliada, de forma a garantir maior qualidade. Neste método, uma determinada área é exfoliada, analisada e, se a qualidade for adequada ela é então transferida para a área ativa do dispositivo desejado. As monocamadas de

grafeno são transferidas para um substrato de Si tipo  $n^+$  coberto com uma camada de  $SiO_2$  com espessura entre 20 e 50 nm. O tratamento com plasma foi inicialmente estudado como forma de aumentar a adesão entre o grafeno e a camada de óxido, e mostrou resultados positivos para este fim. No entanto, constatou-se que, como efeito colateral ao aumento da aderência do grafeno ao óxido, ocorre uma diminuição na mobilidade de portadores no grafeno. Análise das características I-V (corrente-tensão) de amostras tratadas em plasma indicam que as mesmas apresentam predominantemente condução através de lacunas, porém não apresentam condução por elétrons. Além disso, notou-se que a mobilidade das lacunas nas amostras tratadas em plasma de  $O_2$  é cerca de três vezes menor do que a mobilidade das lacunas em amostras que não passaram pelo tratamento em plasma. Como possível causa para o aumento da aderência do grafeno e diminuição da mobilidade dos portadores, o estudo aponta a criação de ligações pendentes geradas pelo plasma.

### 2.4.2 Bombardeamento com íons

O bombardeamento com íons é uma das formas mais utilizadas para introduzir defeitos em um material de forma controlada. Através do uso de máscaras ou de feixes focalizados é possível modificar um material não somente com certo grau sobre a quantidade de defeitos introduzidos, mas também com controle sobre a localização destes defeitos no material. Além disso, o uso de bombardeamento com íons é uma prática já estabelecida na tecnologia de semicondutores, o que torna a possibilidade de utilizá-la para o grafeno ainda mais atraente por não acarretar a inclusão de passos novos e mais complexos no processo de fabricação.

Quando um semicondutor é irradiado com íons observa-se o aumento da resistividade do material graças à introdução de níveis de energia na banda proibida. O aumento da resistividade é observado até uma certa fluência de irradiação, a partir da qual a resistividade volta a baixar. Esse efeito ocorre porque cada nível de energia introduzido na banda proibida do semicondutor corresponde a algum tipo de defeito que surge no material. Estes defeitos atuam como centros espalhadores, e conforme a fluência de irradiação aumenta, o número de defeitos cresce até o ponto em que a quantidade de níveis de energia na banda proibida é grande o suficiente para que o material passe a conduzir através deles. O fenômeno da condução através dos níveis de energia criados pelos defeitos é chamado de condução *hopping* e também pode ser observado no grafeno quando o mesmo é submetido à irradiação com íons.

Tapasztó et al. [30] utilizou amostras de grafeno mecanicamente esfoliado depositado sobre um substrato de Si coberto com uma camada de 300 nm de  $SiO_2$  para estudar os efeitos do bombardeamento com íons sobre o material. As amostras foram irradiadas com íons  $Ar^+$  com energia de 30 keV e fluência de  $5 \times 10^{11}$  ion/cm<sup>2</sup>. O estudo analisou as amostras por microscopia de corrente de tunelamento (STM, do inglês *Scanning Tunneling*

*Microscopy*) e espectroscopia de tunelamento de varredura (STS, do inglês *Scanning Tunneling Spectroscopy*). Foi observado que após a irradiação são criados defeitos na estrutura do grafeno e que estes defeitos atuam como centro de espalhamento para os elétrons e induzem o fenômeno de condução *hopping*.

Em outro trabalho realizado pelo laboratório [31] nanocamadas de grafeno fabricadas com feixe de íons focalizado (FIB, do inglês *Focused Ion Beam*) foram irradiadas com íons  $Ne^+$  com energia de 100 keV. Neste trabalho foram feitas medidas da resistência das amostras em função da fluência de irradiação à qual elas foram expostas. Foi observado um aumento na resistência com o aumento da fluência de irradiação até uma fluência de  $1 \times 10^{15} cm^{-2}$ . A partir desta fluência de irradiação observou-se uma queda na resistência da amostra. Este comportamento condiz com o fenômeno de condução *hopping* observado para semicondutores irradiados com íons, e estabelece o bombardeamento com íons como uma possível forma de manipular as propriedades elétricas do grafeno.



### 3 METODOLOGIA

Neste trabalho foram fabricadas amostras com estrutura grafeno-isolador-semicondutor. As amostras passaram por tratamento em plasma de  $O_2$  e medidas de propriedades elétricas (resistência entre contatos, concentração de portadores, mobilidade de portadores, etc) repetidas vezes, a fim de observar a evolução das propriedades elétricas com o aumento da exposição ao plasma. Posteriormente foram usadas amostras comerciais (fornecidas pelo professor Gabriel Vieira Soares) com a mesma estrutura GIS para tratamento em plasma de  $O_2$  e medições de propriedades elétricas, seguindo o mesmo protocolo usado no primeiro grupo de amostras. Na segunda parte do trabalho uma estrutura FET de grafeno foi bombardeada com íons de hidrogênio e a evolução da resistência da amostra foi estudada.

#### 3.1 Crescimento do grafeno por CVD

O grafeno utilizado neste trabalho foi crescido no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, no Instituto de Física da UFRGS, utilizando a técnica de CVD sobre substrato de  $Cu$ . O crescimento foi feito em um reator aquecido a  $1000^\circ C$  utilizando fluxo de  $H_2$  e  $CH_4$ .

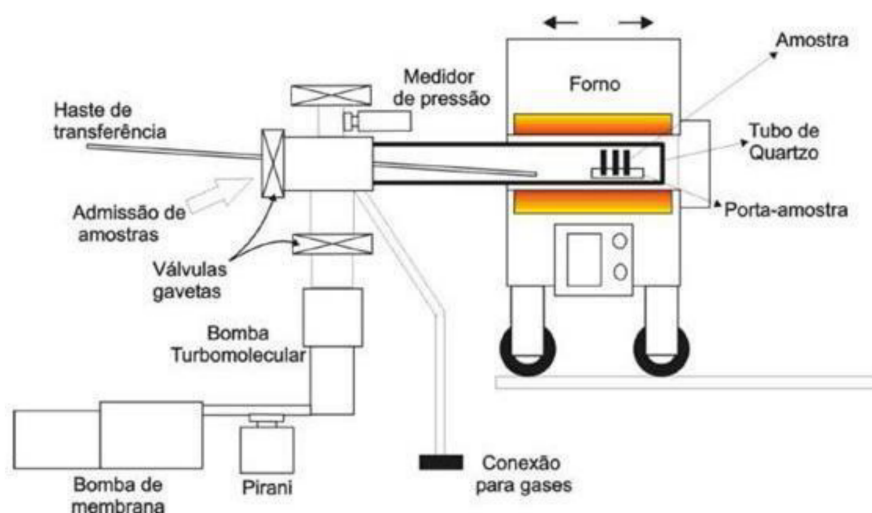


Figura 10 – Esquemático do reator utilizado para crescimento do grafeno. Retirado de [32].

O substrato de  $Cu$  foi inserido no reator usando um porta amostras de quartzo. A câmara foi bombeada até uma pressão de  $70\text{ mTorr}$ , e então foi iniciada a rampa de

aquecimento (até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), durante a qual o  $H_2$  foi bombeado usando um controlador de fluxo de massa (MFC, do inglês *Mass Flow Controller*).

Após a temperatura atingir  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o substrato de  $Cu$  foi tratado termicamente em atmosfera de  $H_2$  por 60 minutos, a fim de remover o óxido nativo da superfície e aumentar o contorno de grão do substrato. Em seguida iniciou-se a etapa de crescimento do grafeno, através do bombeamento de  $CH_4$  para dentro da câmara (também usando um MFC). O fluxo de  $CH_4$  foi mantido durante 60 minutos.

Após o crescimento do grafeno foi preciso fazer a transferência do substrato de  $Cu$  para um substrato de  $SiO_2/Si$ , formando assim a estrutura GIS. O processo adotado foi o de transferência úmida descrito por Ghoneim et al. [33] As etapas estão descritas na figura abaixo (retirada de [32]).

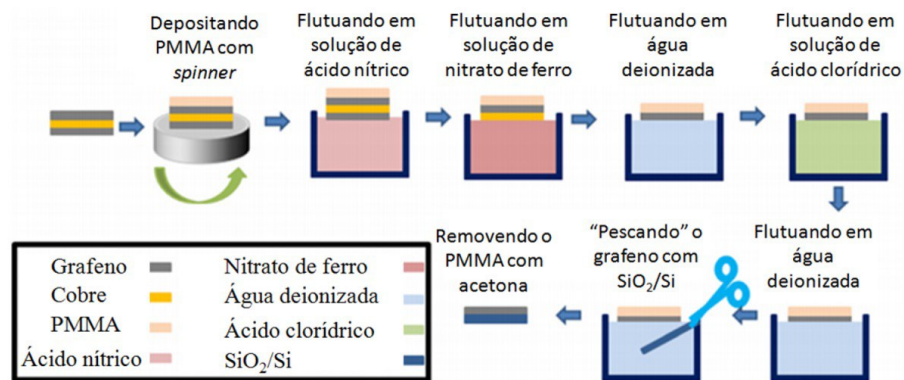


Figura 11 – Etapas do processo de transferência úmida do grafeno. Retirado de [32].

Uma vez removido o PMMA, a estrutura GIS estava pronta. Foram então colocados 4 contatos de  $In$  nos cantos da amostra, sobre o grafeno, para que pudessem ser feitas as medidas elétricas posteriormente.

Os contatos de todas as amostras foram numerados conforme ilustrado na figura abaixo. Durante a realização das medidas das resistências entre os contatos, as medidas foram nomeadas conforme a numeração do contatos medidos (por exemplo, a medida de resistência entre os contatos 1 e 2 foi nomeada C12).

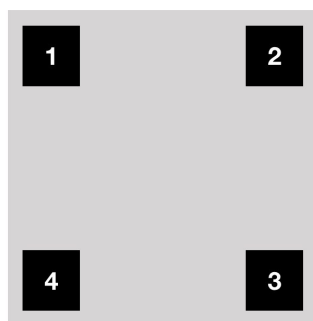


Figura 12 – Ilustração da numeração utilizada para identificar os contatos nas amostras utilizadas neste trabalho.

A amostra foi recozida em um prato quente a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  por cerca de 2 minutos para melhoria dos contatos. A figura abaixo mostra uma visão lateral (A) e uma visão superior (B) da configuração da amostra.

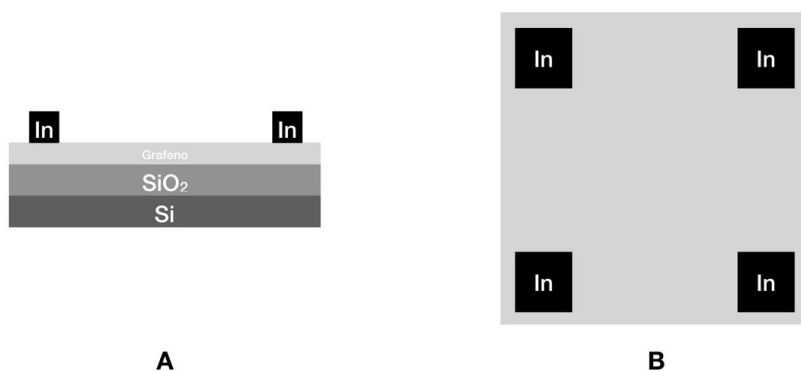


Figura 13 – Vista lateral (A) e superior (B) da configuração da amostra.

## 3.2 Medidas elétricas

Foram feitas medidas preliminares de resistências das amostras, com um multímetro comum, e medidas de efeito Hall para a obtenção dos valores da mobilidade de portadores de carga e determinação do tipo de portadores (lacunas ou elétrons).

O Sistema de Medidas Hall do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS foi utilizado para obter os valores de resistência de folha, concentração, mobilidade e tipo de portadores da amostra. A técnica utilizada pelo sistema é a de Van der Pauw, que consiste em utilizar uma amostra com formato arbitrário (no caso deste trabalho são utilizadas amostras quadradas, conforme ilustrado na figura 13) e sem falhas (i.e. sem partes não condutoras ou buracos) com 4 contatos ôhmicos nas bordas.

Na técnica de Van der Pauw, uma medida de resistividade ( $\rho$ ) é usada para determinar a resistência de folha da amostra, utilizando a equação abaixo resolvida numericamente para  $R_S$ :

$$e^{-\frac{\rho R_A}{R_S}} + e^{-\frac{\rho R_B}{R_S}} = 1 \quad (3.1)$$

Na equação 3.1,  $R_A$  e  $R_B$  são resistências características associadas aos contatos da amostra. Para uma amostra com a configuração da figura 14 abaixo,  $R_A$  é obtida aplicando uma corrente  $I$  entre os contatos 1 e 2 e medindo a tensão entre os contatos 4 e 3.  $R_B$  é obtida de forma análoga, aplicando uma corrente entre 2 e 3 e medindo a tensão entre 1 e 4.

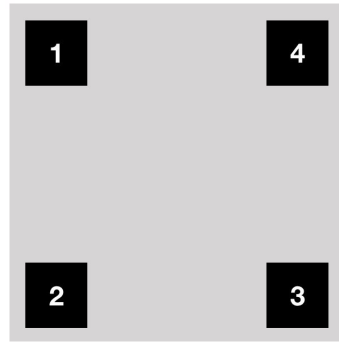


Figura 14 – Configuração para uma amostra hipotética.

$R_A$  e  $R_B$  são dados pelas duas equações abaixo:

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad (3.2)$$

$$R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (3.3)$$

Para essa mesma configuração de amostra, a medida de efeito Hall é feita passando uma corrente entre os contatos 1 e 3 (que estão diagonalmente opostos) e medindo a diferença de potencial entre 2 e 4, que dá a tensão Hall ( $V_H$ ). A densidade de portadores de carga é calculada usando a equação:

$$n_s = \frac{IB}{q|V_H|} \quad (3.4)$$

Na equação 3.4,  $I$  é a corrente usada,  $B$  é o campo magnético e  $q$  é a carga elementar.

A mobilidade pode ser calculada a partir do valor do coeficiente Hall ( $R_H$ ), segundo a equação:

$$\mu = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (3.5)$$

$R_H$  é dado pela equação a seguir e assume valores positivos para lacunas e negativos para elétrons. Na equação abaixo,  $r$  é o fator de espalhamento Hall, e depende do mecanismo de espalhamento predominante no material e da sua estrutura de bandas. Como normalmente este valor é desconhecido, é convenção utilizar o valor  $r = 1$ . [34]

$$R_H = \pm r \mu \rho \quad (3.6)$$

### 3.3 Tratamento com plasma de $O_2$

Depois de feitas as investigações preliminares, as amostras foram tratadas em plasma de  $O_2$  utilizando o sistema de plasma de baixa pressão PE-50 XL da Plasma Etch. Os tratamentos foram feitos em ciclos, nos quais as amostras foram colocadas dentro da câmara do equipamento e expostas ao plasma de  $O_2$  por tempos de até 60 segundos. Entre os ciclos foram variados os tempos de exposição e a potência RF utilizada. Após cada ciclo foram feitas medidas de resistências das amostras. Caso estas medidas apresentassem uma variação significativa (1 ordem de grandeza geralmente), eram feitas medidas de efeito Hall. Para as amostras comerciais foi realizado o mesmo procedimento de realização de medidas preliminares seguidas de tratamentos em plasma de  $O_2$  intercalados com medidas elétricas.

### 3.4 Análise por PIXE

PIXE, do inglês *Particle Induced X-Ray Emission* é uma técnica não destrutiva de análise de materiais que permite a identificação dos elementos que compõem uma amostra assim como a determinação das suas concentrações. No PIXE o material é bombardeado com um feixe de partículas (prótons ou  $He^+$ ) com energia suficiente para causar a excitação de um elétron em uma camada interna dos átomos da amostra. Este elétron excitado é ejetado e deixa para trás uma vacância, que é ocupada por um elétron de uma camada mais externa do átomo. Para que possa ocupar a vacância, este elétron mais externo precisa perder energia ao fazer a transição. No caso do PIXE, a energia é liberada na forma de um raio-X característico, que permite a identificação dos elementos da amostra. A concentração dos elementos é determinada pela intensidade das suas linhas de emissão.

A análise por PIXE foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. A medida foi feita em duas amostras, uma tratada em plasma e outra sem tratamento, com o objetivo de identificar a possível presença de In sobre a superfície da amostra.

### 3.5 Fabricação das amostras para tratamento com hidrogênio

Grafeno foi crescido por CVD no Instituto de Engenharia Física da Universidade Tecnológica de Brno, na República Tcheca, através de um procedimento similar ao utilizado no crescimento do grafeno no IF - UFRGS. O substrato para as amostras de grafeno foi preparado utilizando um *wafer* de Si com uma camada de 280 nm de  $SiO_2$ . O *wafer* foi coberto em *photoresist* (AR-P 3540) via *spin coating*, exposto em um sistema de litografia a laser (UV Direct Write Laser System) e revelado por 60 s (AR 300-47 misturado com água deionizada em proporção 1:1). Os resíduos de *photoresist* foram removidos utilizando plasma de oxigênio (Diener Plasma Cleaner). O *wafer* foi então coberto com uma camada adesiva de Ti com espessura de 3 nm e com uma camada de 100 nm de Au utilizando uma evaporadora por feixe de íons (BESTEC). Após realização do *lift-off* (com AR 300-76) em uma máquina de ultrassom, o *wafer* foi coberto em PMMA e cortado em amostras individuais. A transferência do grafeno para a amostra foi feita em um procedimento similar ao utilizado no IF - UFRGS.

As amostras foram então fixadas à expansores cerâmicos (SEANT) utilizando um adesivo condutivo (H22 EPO-TEK). Os expansores foram utilizados para melhorar e facilitar a conexão, e podem ser utilizados em temperaturas de até 800 °C. *Wire Bonding* (Wire Bonder TPT HB 16) foi utilizado para conectar os contatos de Au das amostras aos contatos de Ag do expansor cerâmico utilizando fios de Au. A figura a seguir mostra o layout da amostra.

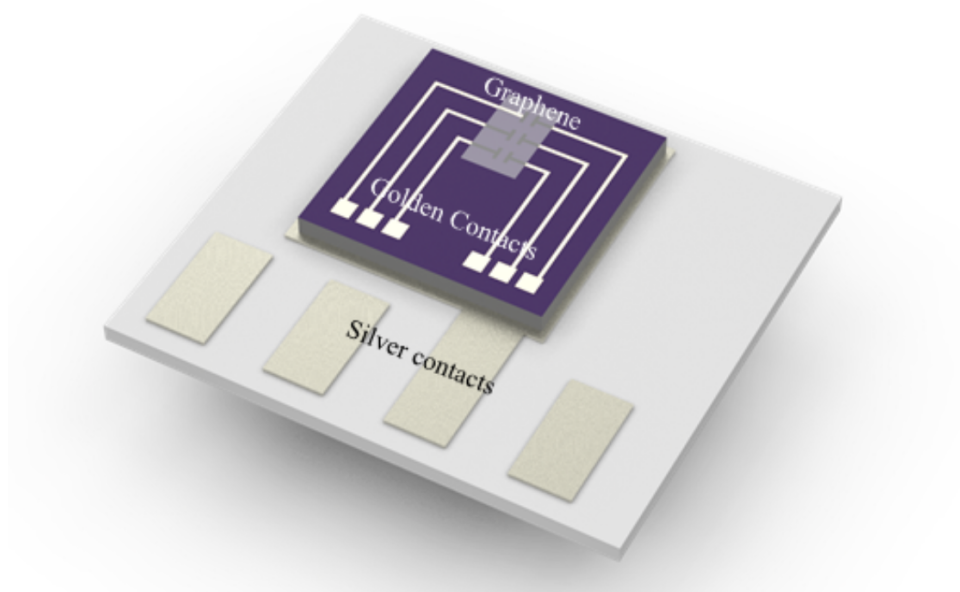


Figura 15 – Layout final da amostra.

### 3.6 Tratamento com hidrogênio e medidas elétricas

As medidas elétricas da estrutura de grafeno foram realizadas usando uma das câmaras em um sistema de Ultra Alto Vácuo fabricado no próprio Instituto de Engenharia Física. A câmara usa um sistema *load lock* (também fabricado no Instituto de Engenharia Física) no qual os contatos da amostra são conectados a contatos elétricos exteriores à câmara. O sistema *load lock* é mostrado na figura 16.

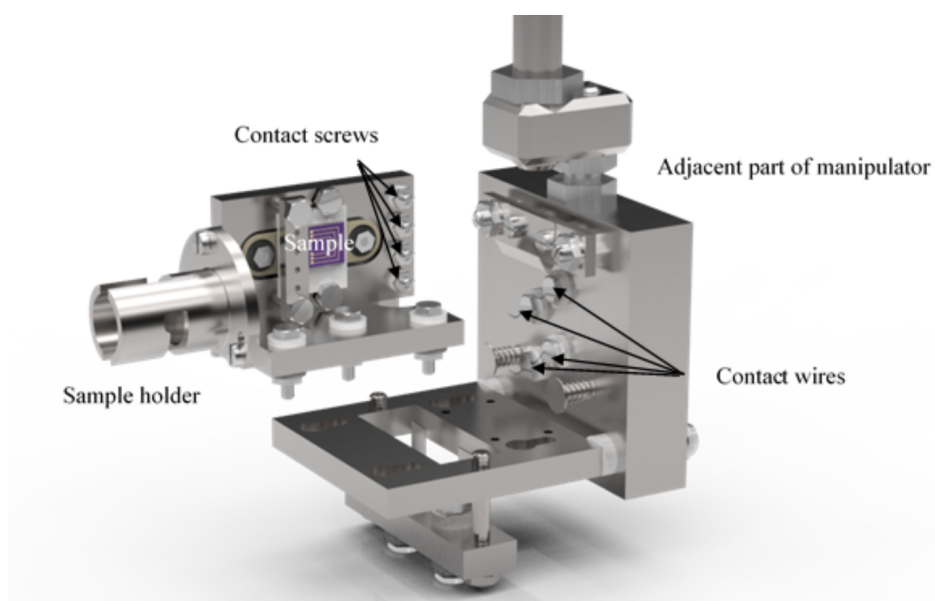


Figura 16 – Estrutura do sistema *load lock*.

Uma célula de efusão foi utilizada para depositar o hidrogênio na superfície do grafeno. A célula decompõe moléculas de hidrogênio utilizando um capilar com alto campo elétrico que acelera elétrons nas moléculas de hidrogênio, assim as decompondo em átomos. A figura 17 trás um esquemático da célula de efusão.

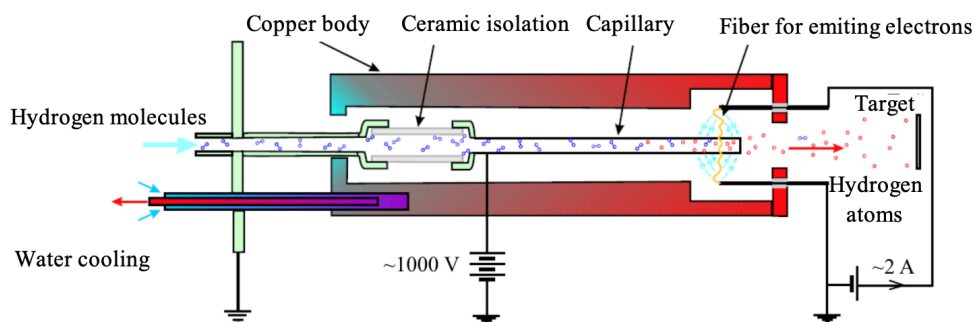


Figura 17 – Estrutura da célula de efusão.

Para realizar as medidas elétricas foi utilizada uma geometria FET. Os contatos na superfície da amostra são fonte e dreno e, entre eles, há uma corrente elétrica que flui através da camada de grafeno. No substrato de Si há a tensão do gate, que influencia nas propriedades elétricas da camada, e.g., concentração de portadores de carga. Ao alterar a tensão no gate pode-se melhorar a condutividade da camada de grafeno. Antes da realização das medidas a amostra passou por *annealing* a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos depois a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 10 minutos a fim de decompor qualquer resíduo remanescente de PMMA e reconstruir a estrutura da camada de grafeno. Após o *annealing* a câmara é preenchida com moléculas de hidrogênio até  $4,5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ . A fibra na fonte de hidrogênio é aquecida pela corrente elétrica e os elétrons são acelerados no capilar. Então um compartimento é aberto e começa a deposição.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são discutidos os resultados obtidos neste trabalho e, à título de comparação, são trazidos resultados de trabalhos similares.

### 4.1 Tratamento com plasma de $O_2$

Quatro amostras ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  e  $A_4$ ) foram fabricadas em laboratório, utilizando o procedimento descrito na seção anterior. As tabelas abaixo mostram os resultados das medidas de efeito Hall feitas nestas amostras antes do primeiro ciclo de tratamento em plasma de  $O_2$ . A amostra  $A_3$  apresentou resistências entre os contatos muito elevadas, o que impediu a realização da medida Hall preliminar.

Tabela 1 – Medidas Hall preliminares para amostra  $A_1$ .  $I_1$  é a corrente sem a presença de campo magnético,  $I_2$  é a corrente com a presença de campo magnético,  $R_S$  é a resistência de folha, A/B é a razão entre medidas vizinhas, f é o fator geométrico,  $R_{HS}$  é o coeficiente Hall,  $p_S$  é a concentração dos portadores e  $\mu$  é a mobilidade dos portadores.

$I_1$ (A)	$I_2$ (A)	$R_S$ ( $\Omega$ )	A/B	f	$R_{HS}$ ( $cm^2 A^{-1} s^{-1}$ )	$p_S$ ( $cm^{-2}$ )	$\mu$ ( $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ )
1 $\mu$	1 $\mu$	7274	13,454	0,655	1,26E+06	4,95E+12	173
5 $\mu$	5 $\mu$	7259	13,326	0,656	1,18E+06	5,27E+12	163
10 $\mu$	10 $\mu$	7249	13,191	0,658	1,21E+06	5,12E+12	168

Tabela 2 – Medidas Hall preliminares para amostra  $A_2$ .  $I_1$  é a corrente sem a presença de campo magnético,  $I_2$  é a corrente com a presença de campo magnético,  $R_S$  é a resistência de folha, A/B é a razão entre medidas vizinhas, f é o fator geométrico,  $R_{HS}$  é o coeficiente Hall,  $p_S$  é a concentração dos portadores e  $\mu$  é a mobilidade dos portadores.

$I_1$ (A)	$I_2$ (A)	$R_S$ ( $\Omega$ )	A/B	f	$R_{HS}$ ( $cm^2 A^{-1} s^{-1}$ )	$p_S$ ( $cm^{-2}$ )	$\mu$ ( $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ )
1 $\mu A$	1 $\mu A$	3947	103,85	0,4	706748	8,83E+12	179
5 $\mu A$	5 $\mu A$	3942	103,7	0,4	701181	8,90E+12	177
10 $\mu A$	10 $\mu A$	3943	103,6	0,4	69704	8,95E+12	176

Tabela 3 – Medidas Hall preliminares para amostra A<sub>4</sub>. I<sub>1</sub> é a corrente sem a presença de campo magnético, I<sub>2</sub> é a corrente com a presença de campo magnético, R<sub>S</sub> é a resistência de folha, A/B é a razão entre medidas vizinhas, f é o fator geométrico, R<sub>HS</sub> é o coeficiente Hall, p<sub>S</sub> é a concentração dos portadores e μ é a mobilidade dos portadores.

I <sub>1</sub> (A)	I <sub>2</sub> (A)	R <sub>S</sub> (Ω)	A/B	f	R <sub>HS</sub> (cm <sup>2</sup> A <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	p <sub>S</sub> (cm <sup>-2</sup> )	μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
1 μ	1 μ	2402	11,61	0,68	1,09E+06	5,68E+12	457
5 μ	5 μ	2399	11,62	0,68	1,10E+06	5,65E+12	460
10 μ	10 μ	2398	11,63	0,68	1,10E+06	5,65E+12	460

Os valores de mobilidade de portadores medidos para as amostras fabricadas A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>4</sub> ficaram significativamente abaixo dos valores reportados na literatura para estruturas similares, conforme pode ser visto nas tabelas acima.

Após as medidas preliminares foi dado início ao tratamento das amostras. Os contatos das amostras A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> estragaram logo nos primeiros ciclos de plasma e não foi possível realizar mais medidas nelas. Os dois gráficos a seguir trazem a evolução das resistências entre os contatos para as amostras A<sub>3</sub> e A<sub>4</sub>.

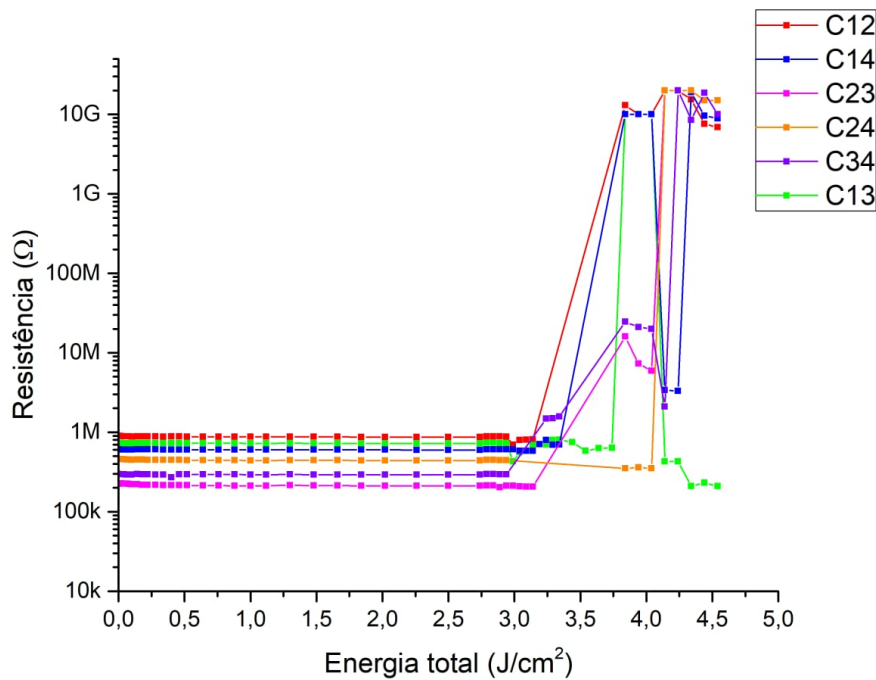


Figura 18 – Evolução das resistências da amostra fabricada 3. Na legenda estão identificadas as cores utilizadas para cada par de contatos, conforme nomenclatura descrita na sessão 3.1.

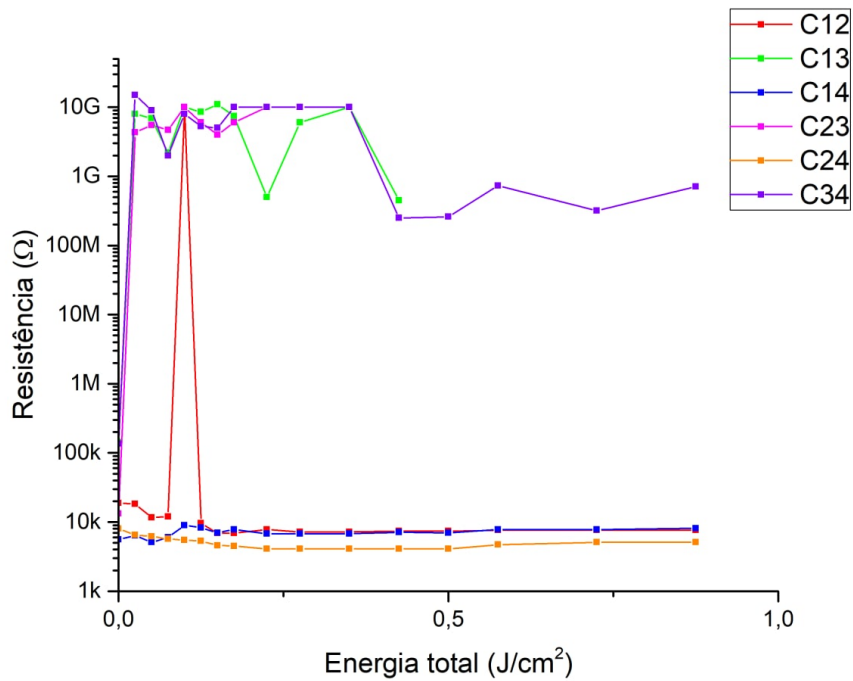


Figura 19 – Evolução das resistências da amostra fabricada 4. Na legenda estão identificadas as cores utilizadas para cada par de contatos, conforme nomenclatura descrita na sessão 3.1.

Como pode ser observado nos gráficos, para vários dos contatos em ambas as amostras o aumento da resistência ocorreu de maneira abrupta, e para alguns contatos este aumento nem mesmo ocorreu. Desta forma, não foi possível realizar novas medidas de efeito Hall nestas amostras para verificar se houve ou não mudança na mobilidade dos portadores.

Este comportamento fora do esperado apresentado pelas amostras fabricadas em laboratório foi atribuído a problemas no crescimento e na transferência do grafeno. A imagem 20 a seguir é uma foto feita em um microscópio óptico de um dos contatos em uma das amostras fabricadas no laboratório. Na imagem é possível ver manchas coloridas (tons esverdeados e amarelados). Estas manchas são resquícios de PMMA que não foram completamente removidos durante o processo de transferência.

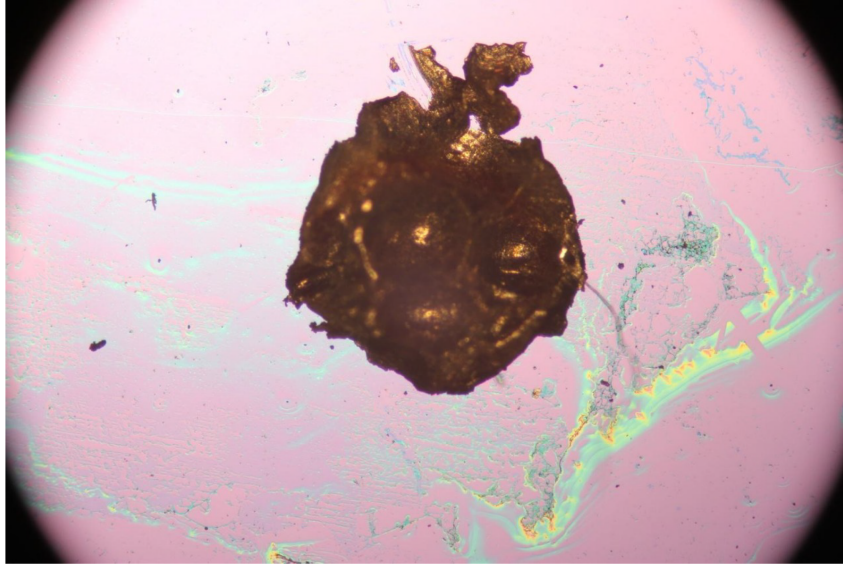


Figura 20 – Foto em microscópio de um dos contatos das amostras fabricadas.

A presença de resíduos de PMMA na superfície da amostra faz com que, durante o tratamento, o plasma não atinja uniformemente o grafeno. Com isso, partes diferentes do material recebem quantidades diferentes de plasma e algumas nem sequer recebem, pois foi observado que mesmo após vários ciclos de plasma ainda há resquícios de PMMA. Concluiu-se então que isso seria uma das possíveis causas do mau funcionamento das amostras fabricadas. Outro possível problema seria a danificação do grafeno durante a transferência ou crescimento. Por ser um material de monocamada, o grafeno é bastante delicado. É possível que ao transferir o conjunto PMMA-grafeno (conforme processo ilustrado na figura 11), o filme tenha sofrido pequenas rupturas, o que certamente poderia comprometer a integridade e funcionamento do dispositivo

Além das amostras fabricadas em laboratório, foram estudadas duas amostras comerciais ( $AC_1$  e  $AC_2$ ). A tabela abaixo mostra os resultados da medida de efeito Hall realizada antes do início dos tratamentos em plasma na amostra  $AC_1$ . Esta amostra apresenta valores de mobilidade de portadores consideravelmente maiores que os valores encontrados para as amostras fabricadas em laboratório

Tabela 4 – Medidas Hall preliminares para a amostra  $AC_1$ .  $I_1$  é a corrente sem a presença de campo magnético,  $I_2$  é a corrente com a presença de campo magnético,  $R_S$  é a resistência de folha,  $A/B$  é a razão entre medidas vizinhas,  $f$  é o fator geométrico,  $R_{HS}$  é o coeficiente Hall,  $p_S$  é a concentração dos portadores e  $\mu$  é a mobilidade dos portadores.

$I_1$ (A)	$I_2$ (A)	$R_S$ ( $\Omega$ )	A/B	f	$R_{HS}$ ( $cm^2 A^{-1} s^{-1}$ )	$p_S$ ( $cm^{-2}$ )	$\mu$ ( $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ )
1 $\mu$	1 $\mu$	1318	1,0373	1	2,13E+06	2,92E+12	1616
5 $\mu$	5 $\mu$	969	1,9009	0,96	1,57E+06	3,95E+12	1630
10 $\mu$	10 $\mu$	962	2,09	0,97	1,54E+06	4,03E+12	1606

Após as medidas preliminares foram iniciados os tratamentos em plasma de  $O_2$ . A amostra  $AC_1$  foi submetida a um total de 47 ciclos de plasma, ao final dos quais a amostra havia sido exposta a  $5,36 J/cm^2$ . Após a amostra ter sido tratada em aproximadamente  $3,25 J/cm^2$  de plasma de  $O_2$  foi feita uma segunda medida de efeito Hall, cujos resultados estão mostrados na tabela abaixo.

Tabela 5 – Medida de efeito Hall feita após o equivalente a  $3,25 J/cm^2$  durante o tratamento.  $I_1$  é a corrente sem a presença de campo magnético,  $I_2$  é a corrente com a presença de campo magnético,  $R_S$  é a resistência de folha, A/B é a razão entre medidas vizinhas, f é o fator geométrico,  $R_{HS}$  é o coeficiente Hall,  $p_S$  é a concentração dos portadores e  $\mu$  é a mobilidade dos portadores.

$I_1$ (A)	$I_2$ (A)	$R_S$ ( $\Omega$ )	A/B	f	$R_{HS}$ ( $cm^2 A^{-1} s^{-1}$ )	$p_S$ ( $cm^{-2}$ )	$\mu$ ( $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ )
$5 \mu$	$5 \mu$	89344	319,37	0,32	2,74E+06	2,27E+12	31

A figura abaixo mostra a evolução das resistências entre os contatos na amostra  $AC_1$ . Entre os ciclos 4 e 25 os contatos da amostra foram gradualmente entrando em curto circuito. Após o ciclo 25, como o problema persistia, decidiu-se remover todo o In da amostra e refazer os contatos. Antes de prosseguir com o tratamento foram feitas medidas de resistências entre os contatos e verificou-se que os curtos circuitos haviam sido resolvidos.

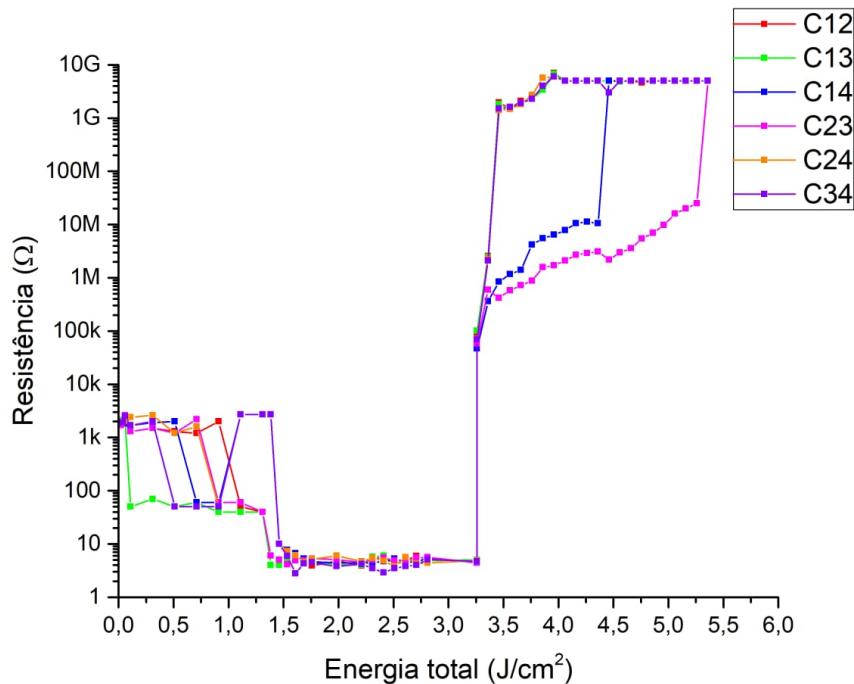


Figura 21 – Evolução das resistências da amostra comercial 1. Na legenda estão identificadas as cores utilizadas para cada par de contatos, conforme nomenclatura descrita na sessão 3.1.

Comparando os dados das duas medidas de efeito Hall da amostra  $AC_1$  (apresentados nas tabelas 4 e 5 e resumidos na tabela 6) observa-se que a resistência de folha aumenta e a mobilidade de portadores diminui, o que indica que, de fato, houve criação de defeitos. Porém, a concentração de portadores não tem uma mudança significativa, o que descarta a possibilidade de formação de armadilhas (neste caso a concentração sofreria uma diminuição notável). Desta forma, como os defeitos criados não interferiram na concentração de portadores, concluiu-se que foram criados centros coulombianos. Este tipo de defeito atua causando o espalhamento do portador de carga, alterando sua trajetória. O aumento do número de defeitos causa uma diminuição do caminho livre médio do portador, o que, conseqüentemente, diminui a sua mobilidade no material. A tabela 6 resume estas informações relevantes.

Os resultados obtidos para esta amostra, e resumidos na tabela 6 estão de acordo com a literatura. Nourbakhsh et al. ([7]) mostra que o tratamento do com plasma de  $O_2$  causa comportamento tipo p bastante perceptível no grafeno. Liang et al. ([29]) reporta uma redução na mobilidade dos portadores de carga majoritários (lacunas) para o grafeno tratado em plasma de  $O_2$ .

Observando-se o aumento nas resistências entre contatos (mostrado no gráfico anterior) e a variação da resistência de folha, concentração e mobilidade dos portadores de carga (mostrada na tabela 6), pode-se concluir que o tratamento com plasma causa a formação de defeitos no material.

Tabela 6 – Resumo dos resultados obtidos para a amostra comercial ( $AC_1$ ) antes e após tratamento.  $R_S$  é a resistência de folha,  $p_S$  é a concentração dos portadores e  $\mu$  é a mobilidade dos portadores.

	$R_S$ ( $\Omega$ )	$p_S$ ( $cm^{-2}$ )	$\mu$ ( $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ )
Sem tratamento	969	3,95E+12	1630
3,25 $J/cm^2$	89344	2,27E+12	31

A tabela abaixo mostra os resultados da medida de efeito Hall realizada antes do início dos tratamentos em plasma na amostra  $AC_2$ . Esta amostra, assim como a amostra  $AC_1$ , apresenta valores de mobilidade de portadores consideravelmente maiores que os valores encontrados para as amostras fabricadas em laboratório.

Tabela 7 – Medidas Hall preliminares para amostra  $AC_2$ .  $I_1$  é a corrente sem a presença de campo magnético,  $I_2$  é a corrente com a presença de campo magnético,  $R_S$  é a resistência de folha, A/B é a razão entre medidas vizinhas, f é o fator geométrico,  $R_{HS}$  é o coeficiente Hall,  $p_S$  é a concentração dos portadores e  $\mu$  é a mobilidade dos portadores.

$I_1$ (A)	$I_2$ (A)	$R_S$ ( $\Omega$ )	A/B	f	$R_{HS}$ ( $cm^2 A^{-1} s^{-1}$ )	$p_S$ ( $cm^{-2}$ )	$\mu$ ( $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ )
$1 \mu$	$1 \mu$	3109	7,70	0,75	3,20E+6	1,94E+12	1032
$5 \mu$	$5 \mu$	2655	7,50	0,75	9,79E+6	6,37E+11	3689
$10 \mu$	$10 \mu$	1703	60,24	0,45	1,73E+6	3,5E+12	1021

A amostra  $AC_2$  foi submetida a 12 ciclos de plasma, que totalizaram uma densidade de energia de  $1,2 J/cm^2$ . O gráfico abaixo mostra a evolução das resistências entre os contatos da amostra  $AC_2$ .

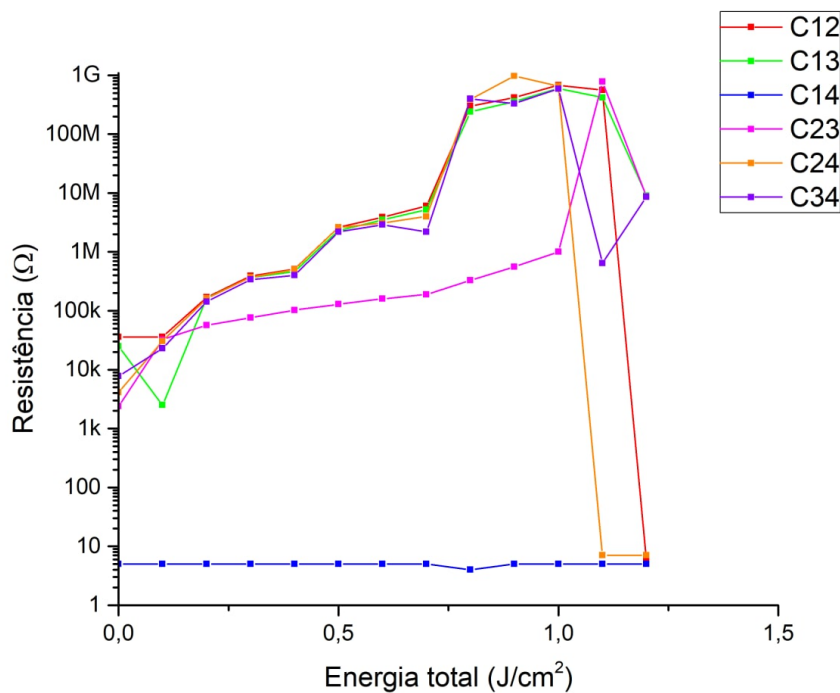


Figura 22 – Evolução das resistências da amostra comercial 2. Na legenda estão identificadas as cores utilizadas para cada par de contatos, conforme nomenclatura descrita na sessão 3.1.

Não foi possível realizar medidas de efeito Hall após o tratamento com plasma nesta amostra. No entanto, como mostra o gráfico, a amostra se comportou dentro de esperado com exceção do par de contatos 1-4, que desde o início estava em curto. Não foi possível consertar esse curto circuito e, como pode ser observado no gráfico, ao final das medidas mais dois pares de contatos entraram em curto (1-2 e 2-4).

Com exceção do curto circuito entre os contatos 1-4 da  $AC_2$ , que ocorreu desde o início das medidas após o primeiro ciclo de plasma, os demais curtos circuitos (entre os contatos 1-2 e 2-4) apenas começaram a ocorrer após a amostra ter sido exposta a alguma quantidade de plasma de  $O_2$ . Criou-se então a hipótese de que a exposição ao plasma fazia com o que o In dos contatos reagisse com o  $O_2$ , formando  $In_2O_3$  que então sofria sputtering e acabava depositado sobre o restante da superfície da amostra, causando o curto circuito, porque este óxido é bastante condutivo.

Para testar esta hipótese, duas amostras foram submetidas a análise por PIXE: uma amostra que não havia passado por nenhum tratamento em plasma (amostra 1) e uma amostra que já havia sido tratada em plasma de  $O_2$  (amostra 2). O objetivo da análise era verificar se haviam picos que indicassem a presença de In na superfície da amostra 2. A imagem abaixo mostra o resultado da análise.

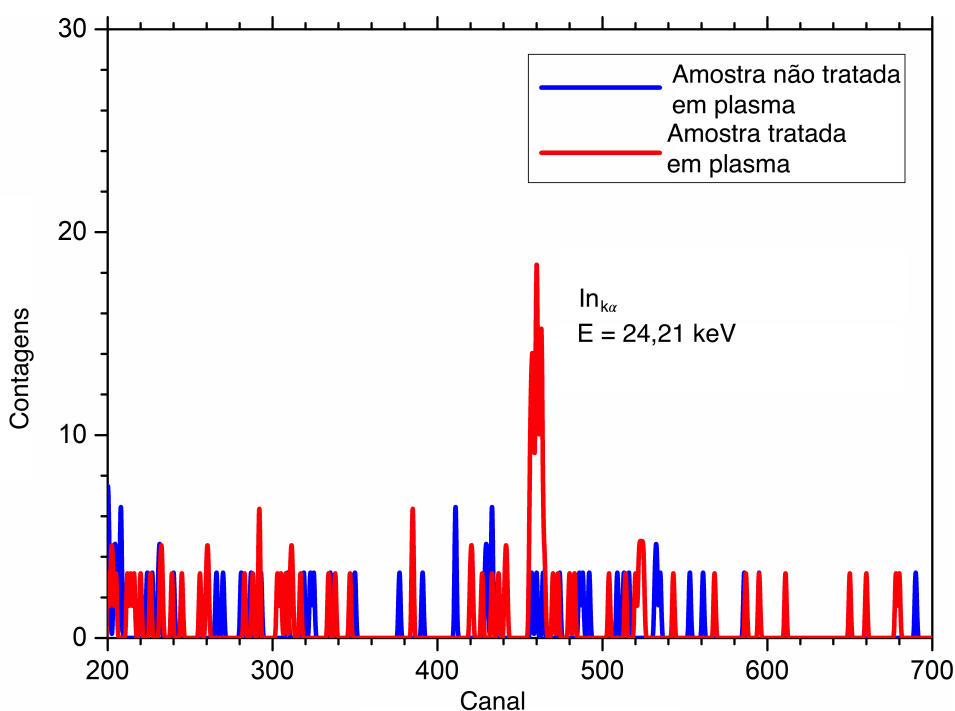


Figura 23 – Resultado da análise por PIXE.

Como pode ser visto, a amostra 2 apresenta um pico correspondente à transição  $K_{\alpha}$  do In. Assim, fica estabelecido que, após o tratamento em plasma, de fato é observada a presença de traços de In sobre a superfície da amostra.

## 4.2 Bombardeamento com Íons

A segunda parte do trabalho foi realizada no Instituto de Engenharia Física da Universidade Tecnológica de Brno, na República Tcheca. No referido estudo, cuja



metodologia foi descrita na seção anterior, uma estrutura FET de Grafeno foi bombardeada com íons de hidrogênio. Uma célula de efusão foi utilizada para gerar o hidrogênio. Medidas elétricas foram realizadas para investigar a evolução da resistência da amostra. As figuras abaixo trazem o resultado obtido para a amostra tratada com íons de hidrogênio com energia de 80 eV (figura 24) e 150 eV (figura 25) na sequência.

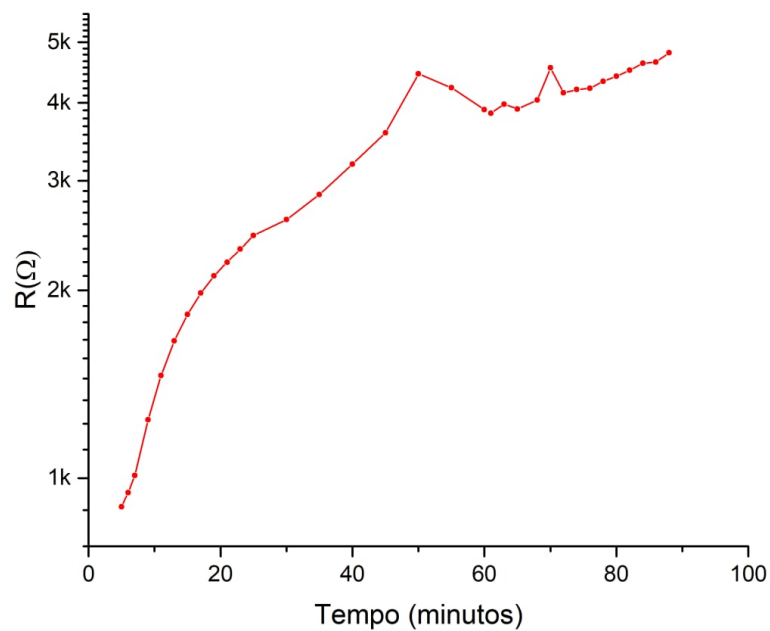


Figura 24 – Resultado da amostra tratada com hidrogênio gerado por elétrons com energia de 80 eV.

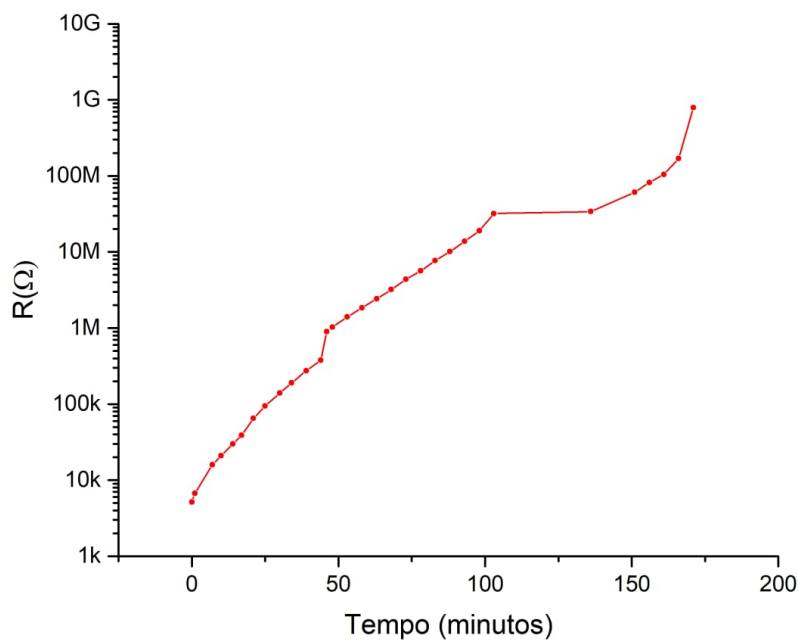


Figura 25 – Resultado da amostra tratada com hidrogênio gerado por elétrons com energia de 150 eV.

Para ambas as energias foi observado um aumento na resistência durante os tratamentos. Porém, como pode ser visto na figura 24 a mudança gerada não foi significativa. Para o tratamento mostrado na figura 25 no entanto a mudança observada é similar àquela observada para as amostras  $AC_1$  e  $AC_2$  estudadas neste trabalho.

A título de comparação, foram observados os resultados obtidos em outro trabalho realizado pelo laboratório [31], no qual Nanocamadas de grafeno foram irradiadas com íons  $Ne^+$  com energia de 100 keV. A figura abaixo mostra a evolução da resistência de uma amostra de Nanocamada de grafeno conforme o aumento da fluência de  $Ne^+$  incidida sobre ela.

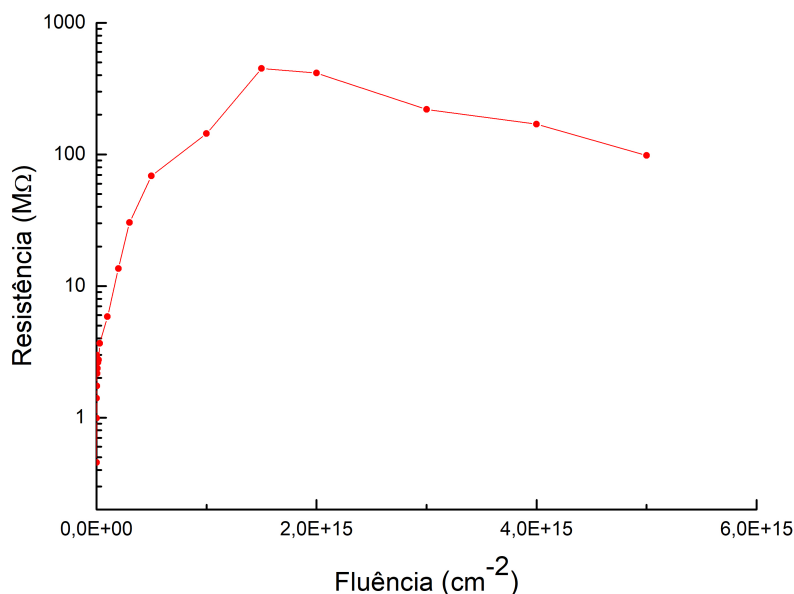


Figura 26 – Resultado da irradiação da amostra de Nanocamada de grafeno com  $Ne^+$  com energia de 100 keV.

Como pode ser observado no gráfico, a resistência da amostra aumenta até atingir um pico na fluência de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Após esse pico observa-se uma consequente diminuição da resistência da amostra. Este decréscimo na resistência é causado pelo fenômeno de condução hopping, descrito na seção 2.4.2.

Ao se observar os resultados obtidos para as amostras comerciais  $AC_1$  e  $AC_2$  (figuras 21 e 22), no entanto, percebe-se que este comportamento de eventual decréscimo da resistência não foi observado. Isso nos leva a crer que os defeitos que surgem no grafeno como efeito do tratamento com plasma atuam de forma diferente nas características elétricas no material e não induzem o mesmo fenômeno de condução hopping.

Além das medidas experimentais, foram feitos cálculos utilizando o software TRIM para tentar estimar a energia depositada por cada tipo de tratamento. Abaixo, temos as curvas das energias de ionização depositadas por íon. Para os cálculos foram simuladas amostras de carbono com espessura de 100 Å e energias de 80 eV para o hidrogênio, 200 eV para o oxigênio e 100 keV para o neônio.

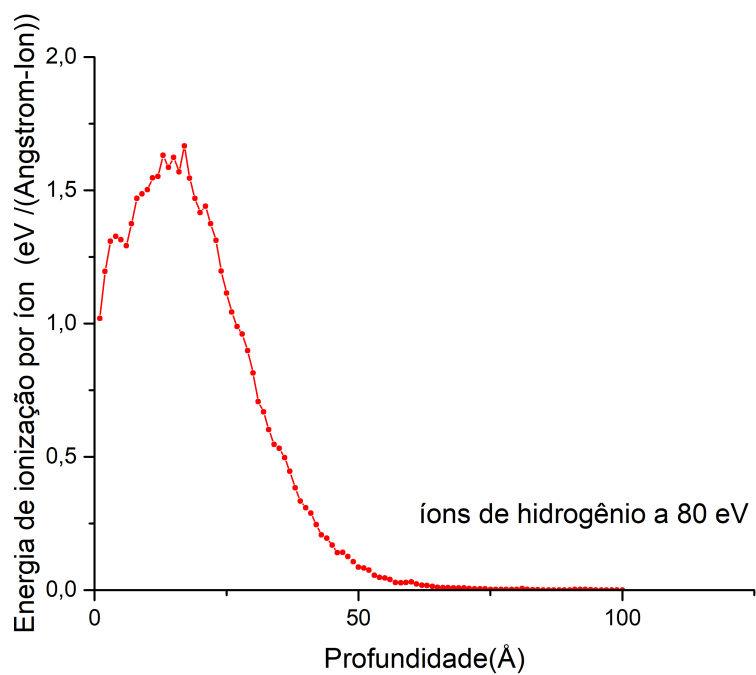


Figura 27 – Simulação da energia de ionização depositada por íons de hidrogênio com energia de 80 eV em uma camada de 100 nm de C.

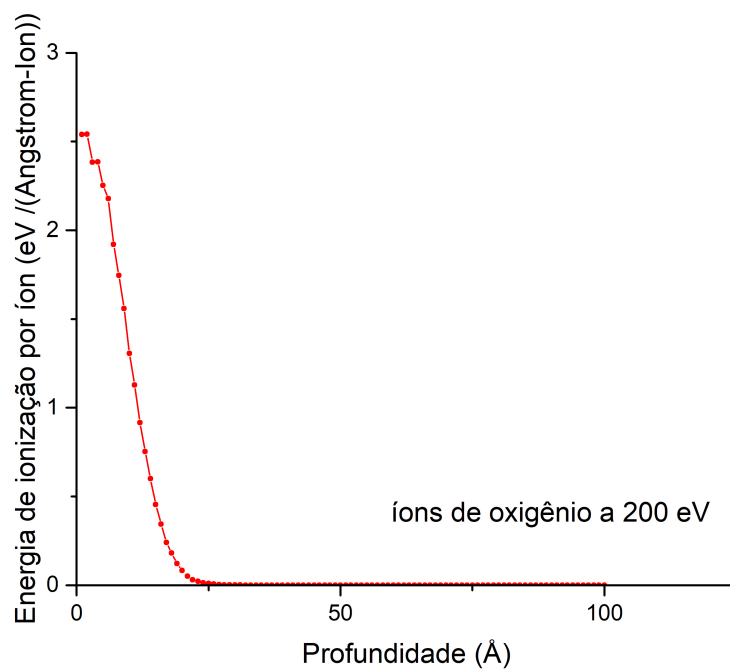


Figura 28 – Simulação da energia de ionização depositada por íons de oxigênio com energia de 200 eV em uma camada de 100 nm de C.

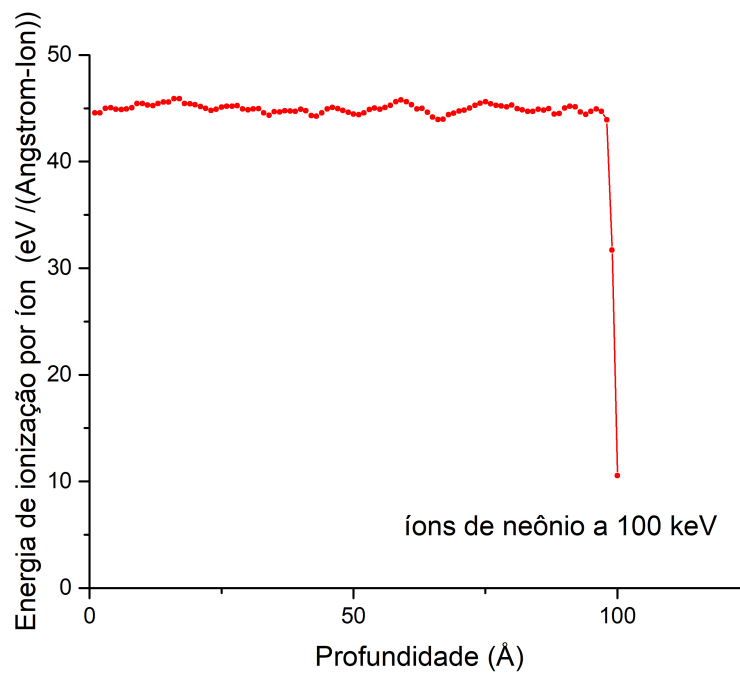


Figura 29 – Simulação da energia de ionização depositada por íons de neônio com energia de 100 keV em uma camada de 100 nm de C.

Considerando que as camadas de grafeno são muito finas o importante é a deposição de energia nos primeiros angstroms, que para  $Ne^+$  é  $45 eV/\text{Å}$ , para  $O^+$  é  $2,5 eV/\text{Å}$  e para o  $H^+$  é  $1,0 eV/\text{Å}$ . Como para o caso do Ne a energia depositada é muito maior, os defeitos sendo criados são armadilhas, que capturam e soltam os portadores, e isso efetivamente diminui a mobilidade.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O possível desenvolvimento de nano dispositivos baseados em grafeno e a aplicação comercial dos mesmos depende fortemente do entendimento das propriedades deste material e da habilidade de adaptá-las à aplicação desejada. Neste sentido, o estudo dos efeitos do tratamento em plasma e dos efeitos do bombardeamento com íons em camadas de grafeno possibilitou uma melhor compreensão do comportamento das propriedades elétricas do material.

Os resultados dos estudos apresentados neste trabalho são de grande relevância, pois baseiam-se em técnicas já bem estabelecidas e incorporadas à atual tecnologia de semicondutores, e demonstram a sua viabilidade para uso como formas de manipulação de características elétricas do grafeno, como mobilidade de portadores. Além disso, a comparação entre os resultados obtidos para o tratamento com plasma de oxigênio e os resultados obtidos para o bombardeamento com íons permite entender as peculiaridades de cada método: foi observada a indução do fenômeno de condução hopping quando o grafeno é bombardeado com íons, enquanto que quando o material é tratado em plasma isso não é observado.

Ao longo do trabalho foi ainda possível aprender mais sobre efeitos colaterais da manipulação e tratamento do grafeno, aos quais é necessário ter atenção. A presença de resquícios de PMMA nas amostras de grafeno fabricadas em laboratório mostra que, após o processo de transferência do mesmo do substrato em que foi crescido para o substrato das amostras, é essencial um processo de limpeza minuciosa, pois estes resíduos podem prejudicar o funcionamento das estruturas. É preciso ter cuidado também com como são feitos os contatos para amostras tratadas em plasma, pois, como demonstrou a análise por PIXE, o metal utilizado nos contatos acaba reagindo com o plasma de  $O_2$  e sofrendo *sputtering*, podendo acabar depositado sobre a superfície da amostra, causando, assim, curto circuito.

Portanto, em futuros estudos que utilizem amostras fabricadas em laboratório é preciso aprimorar o processo de remoção da camada de PMMA após a transferência. É interessante, também, estudar a utilização de outras estruturas com grafeno, nas quais os contatos metálicos não fiquem expostos diretamente ao plasma.

## REFERÊNCIAS

- [1] Jian Hao Chen, Chaun Jang, Shudong Xiao, Masa Ishigami, and Michael S. Fuhrer. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>. *Nature Nanotechnology*, 3(4):206–209, 2008.
- [2] Raghunath Murali, Yinxiao Yang, Kevin Brenner, Thomas Beck, and James D. Meindl. Breakdown current density of graphene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, 94(24), 2009.
- [3] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [4] J. H. Los, K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson, and Annalisa Fasolino. Melting temperature of graphene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 91(4):1–6, 2015.
- [5] Pi Guey Su and Chuang Fu Chiou. Electrical and humidity-sensing properties of reduced graphene oxide thin film fabricated by layer-by-layer with covalent anchoring on flexible substrate. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 200:9–18, 2014.
- [6] S. J. Pearton. Ion implantation for isolation of III-V semiconductors. *Materials Science Reports*, 4(6):313–363, 1990.
- [7] Amirhasan Nourbakhsh, Mirco Cantoro, Tom Vosch, Geoffrey Pourtois, Francesca Clemente, Marleen H. Van Der Veen, Johan Hofkens, Marc M. Heyns, Stefan De Gendt, and Bert F. Sels. Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene. *Nanotechnology*, 21(43), 2010.
- [8] F. Molitor, J. Güttinger, C. Stampfer, S. Dröscher, A. Jacobsen, T. Ihn, and K. Ensslin. Electronic properties of graphene nanostructures. *Journal of Physics Condensed Matter*, 23(24), 2011.
- [9] A. Di Bartolomeo, S. Santandrea, F. Giubileo, F. Romeo, M. Petrosino, R. Citro, P. Barbara, G. Lupina, T. Schroeder, and A. Rubino. Effect of back-gate on contact resistance and on channel conductance in graphene-based field-effect transistors. *Diamond and Related Materials*, 38:19–23, 2013.
- [10] S. Sonde, F. Giannazzo, V. Raineri, R. Yakimova, J. R. Huntzinger, A. Tiberj, and J. Camassel. Electrical properties of the graphene/ 4H-SiC (0001) interface probed by

- scanning current spectroscopy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80(24):4–7, 2009.
- [11] Chun Chung Chen, Mehmet Aykol, Chia Chi Chang, A. F.J. Levi, and Stephen B. Cronin. Graphene-silicon Schottky diodes. *Nano Letters*, 11(5):1863–1867, 2011.
- [12] S. Tongay, M. Lemaitre, X. Miao, B. Gila, B. R. Appleton, and A. F. Hebard. Rectification at graphene-semiconductor interfaces: Zero-gap semiconductor-based diodes. *Physical Review X*, 2(1):1–10, 2012.
- [13] Daniel R. Cooper, Benjamin D’Anjou, Nageswara Ghattamaneni, Benjamin Harack, Michael Hilke, Alexandre Horth, Norberto Majlis, Mathieu Massicotte, Leron Vandsburger, Eric Whiteway, and Victor Yu. Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012:1–56, 2012.
- [14] Mark Lundstrom. Near-equilibrium Transport : Fundamentals and Applications. *Electrochemical Methods, 2nd ed.; Wiley: New York*, (July), 2011.
- [15] Jian Hao Chen, W. G. Cullen, C. Jang, M. S. Fuhrer, and E. D. Williams. Defect scattering in graphene. *Physical Review Letters*, 102(23):1–4, 2009.
- [16] Jong Sik Oh, Kyong Nam Kim, and Geun Young Yeom. Graphene doping methods and device applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(2):1120–1133, 2014.
- [17] Young-Jun Yu, Yue Zhao, Sunmin Ryu, Louis E Brus, Kwang S Kim, and Philip Kim. Tuning the graphene work function by electric field effect. Supplementary Information. *Nano letters*, 9(10):3430–4, 2009.
- [18] K. S. Novoselov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669, oct 2004.
- [19] Wataru Norimatsu and Michiko Kusunoki. Epitaxial graphene on SiC{0001}: Advances and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(8):3501–3511, 2014.
- [20] C. Riedl, C. Coletti, and U. Starke. Structural and electronic properties of epitaxial Graphene on SiC(0001): A review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(37), 2010.
- [21] Luigi Colombo, Robert M. Wallace, and Rodney S. Ruoff. Graphene growth and device integration. *Proceedings of the IEEE*, 101(7):1536–1556, 2013.
- [22] Yi Zhang, Luyao Zhang, and Chongwu Zhou. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of Chemical Research*, 46(10):2329–2339, 2013.



- [23] Xiaohong An, Fangze Liu, Yung Joon Jung, and Swastik Kar. Tunable Graphene–Silicon Heterojunctions for Ultrasensitive Photodetection. *Nano Letters*, 13(3):909–916, mar 2013.
- [24] Xinming Li, Hongwei Zhu, Kunlin Wang, Anyuan Cao, Jinqun Wei, Chunyan Li, Yi Jia, Zhen Li, Xiao Li, and Dehai Wu. Graphene-on-silicon schottky junction solar cells. *Advanced Materials*, 22(25):2743–2748, 2010.
- [25] Xiaochang Miao, Sefaattin Tongay, Maureen K Petterson, Kara Berke, Andrew G Rinzler, Bill R Appleton, and Arthur F Hebard. High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. *Nano Letters*, 12(6):2745–2750, jun 2012.
- [26] Xiao Li, Pengzhan Sun, Lili Fan, Miao Zhu, Kunlin Wang, Minlin Zhong, Jinqun Wei, Dehai Wu, Yao Cheng, and Hongwei Zhu. Multifunctional graphene woven fabrics. *Scientific Reports*, 2(i):1–8, 2012.
- [27] Hye Young Kim, Kangho Lee, Niall McEvoy, Chanyoung Yim, and Georg S. Duesberg. Chemically modulated graphene diodes. *Nano Letters*, 13(5):2182–2188, 2013.
- [28] Dong Chul Kim, Dae Young Jeon, Hyun Jong Chung, Yunsung Woo, Jai Kwang Shin, and Sunae Seo. The structural and electrical evolution of graphene by oxygen plasma-induced disorder. *Nanotechnology*, 20(37), 2009.
- [29] Xiaogan Liang, Zengli Fu, and Stephen Y. Chou. Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device active-areas on large wafer. *Nano Letters*, 7(12):3840–3844, 2007.
- [30] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Nemes-Incze, G. Vertesy, Ph. Lambin, and L. P. Biró. Tuning the electronic structure of graphene by ion irradiation. *Physical Review B*, 78(23):1–4, 2008.
- [31] ANTÔNIO EUDÓCIO POZO DE MATTOS. *Efeitos da irradiação de íons sobre as propriedades elétricas de nanotubos de carbono e nanocamadas de grafeno*. PhD thesis, 2010.
- [32] Tais Feijó. *CRESCIMENTO DE GRAFENO POR CVD E SUA INTERAÇÃO FÍSICO- QUÍMICA COM HIDROGÊNIO*. PhD thesis, 2017.
- [33] Mohamed T. Ghoneim, Casey E. Smith, and Muhammad M. Hussain. Simplistic graphene transfer process and its impact on contact resistance. *Applied Physics Letters*, 102(18), 2013.
- [34] Florian Werner. Hall measurements on low-mobility thin films. *Journal of Applied Physics*, 122(13), 2017.