

5 *Interfaces de Semicondutores 2D com Grafeno*

"O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são"

Aristóteles

No final dos anos 90 foi sintetizado experimentalmente o grafeno, folha de átomos de carbono com espessura de um átomo. O grafeno é depositado em uma superfície de óxido de silício por clivagem micromecânica a partir de grafite de alta qualidade (NOVOSELOV et al., 2004). As folhas de grafeno têm dimensões na ordem de micrômetros e são grãos suficientemente grandes para formar contatos e assim construir transistores de efeito de campo (FETs). A mobilidade eletrônica no grafeno é cerca de $10000 \text{ cm}^2/Vs$, valor dez vezes maior que a mobilidade das pastilhas de silício utilizadas em microprocessadores (NOVOSELOV et al., 2004, 2005; ZHANG et al., 2005).

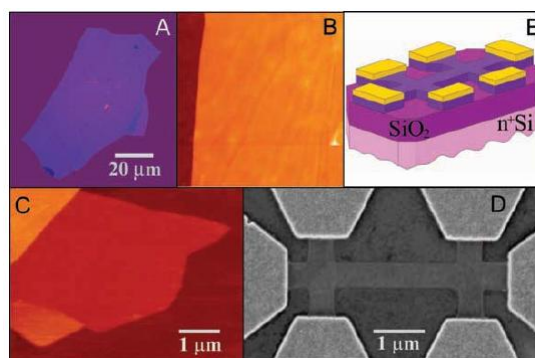


Figura 5.1: Filmes de Grafeno. (A) fotografia (em luz branca normal) de uma lâmina relativamente grande com espessura de $\sim 3 \text{ nm}$ de multicamadas de grafeno no topo de uma pastilha de Si oxidado. (B) Imagem de microscopia de força atômica (AFM) de $2 \mu\text{m}$ por $2 \mu\text{m}$ de área próxima a borda dessa lâmina. (C) Imagem de (AFM) de uma única camada de grafeno. (D) Imagem de microscópio eletrônico de varredura de um dos dispositivos experimentais preparados a partir de poucas camadas de grafeno. (E) Figura esquemática de (D). Figura extraída de (NOVOSELOV et al., 2004)

O grafeno puro é um semiconductor de *gap* nulo, com uma dispersão linear da banda nos pontos k no espaço recíproco. Isso resulta em quasepartículas sem massa efetiva, chamadas de fermions de Dirac. Para energias próximas ao ponto k , os estados eletrônicos formam perfeitos cones de Dirac como apresentados na figura 5.2. A ausência de *gap* no grafeno pode ser um impecilho para aplicações em dispositivos eletrônicos devido aos fermions de Dirac sem massa (GEIM; NOVOSELOV, 2007). No entanto, há de outro modo o interesse imperativo de se obter estruturas baseadas no grafeno que mantem alta mobilidade dos elétrons, que é intrínseca a este material. Sabemos que a presença do campo do substrato induz a abertura do *gap* no ponto k na estrutura da banda do grafeno (ZHOU et al., 2007). Cálculos mostram que o substrato de nitreto de boro hexagonal, *h*-BN com uma camada de grafeno no topo, possuem *gaps* na ordem de dezenas de meV nos pontos de Dirac (GIOVANNETTI et al., 2007).

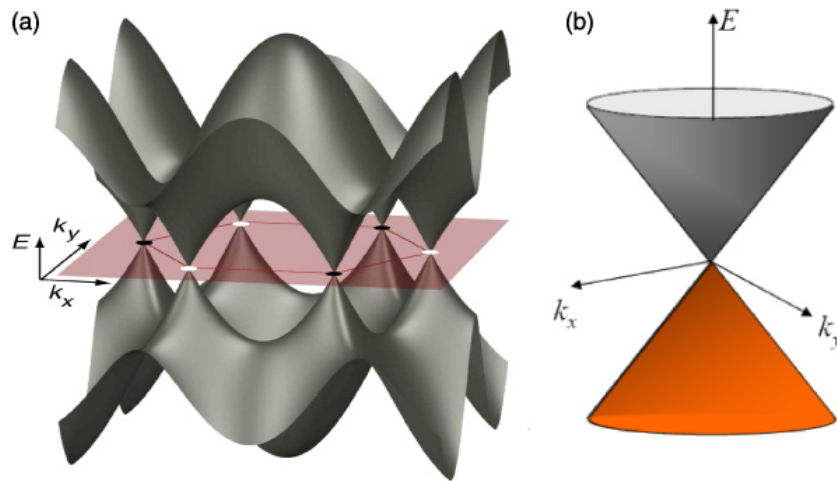


Figura 5.2: Representação da estrutura de banda do grafeno em função das direções no espaço recíproco k_x e k_y (a) e representação de um cone de Dirac (b) transcritos de (ANDREI; LI; DU, 2012)

Freeman *et al.* (FREEMAN et al., 2006) mostraram que filmes ultrafinos com espessura de poucas camadas atômicas dos compostos semicondutores AlN, SiC e ZnO dentre outros, são termodinamicamente estáveis na estrutura plana tipo-BN. O *bulk* 3D desses compostos é mais estável na estrutura cristalina wurtzita. Assim, tais semicondutores, por apresentarem estruturas hexagonais planas para poucas camadas atômicas, se tornam potenciais para construção de hetero-estruturas baseadas em grafeno por ter possíveis concordâncias na rede. Isso nos motivou a estudar as propriedades eletrônicas e estruturais desses compostos III-V e II-VI quando formam interfaces com o grafeno. A questão principal que temos aqui é: o que ocorre com a estrutura de banda do grafeno, bem como com a cone de Dirac, no ponto K quando o grafeno é empilhado epitaxialmente a mono e dupla-camadas dos compostos *h*-BN, AlN, SiC e ZnO? Para investigar essa questão, a partir do nosso método, otimizamos a energia total desses semicondutores tipo-BN e do grafeno. A Tabela 5.1, mostra os valores dos *gaps* dos semicondutores

Tabela 5.1: GAPS em eV das Mono-Camadas (MC) e Dupla-Camadas (DC) dos semicondutores planos tipo-grafite suspensos em vácuo de $40\text{\AA}$

	ZnO	AlN	BN	SiC
MC	1.89	3.50	4.65	2.43
DC	1.67	4.40	4.39	1.92

estudados utilizando nossa metodologia. De posse das estruturas construímos as interfaces de mono e duplacamada de semicondutor com grafeno suspensa no vácuo $2D$ e multi-camadas intercaladas $3D$ da mesma combinação de materiais como representado na Figura 5.3.

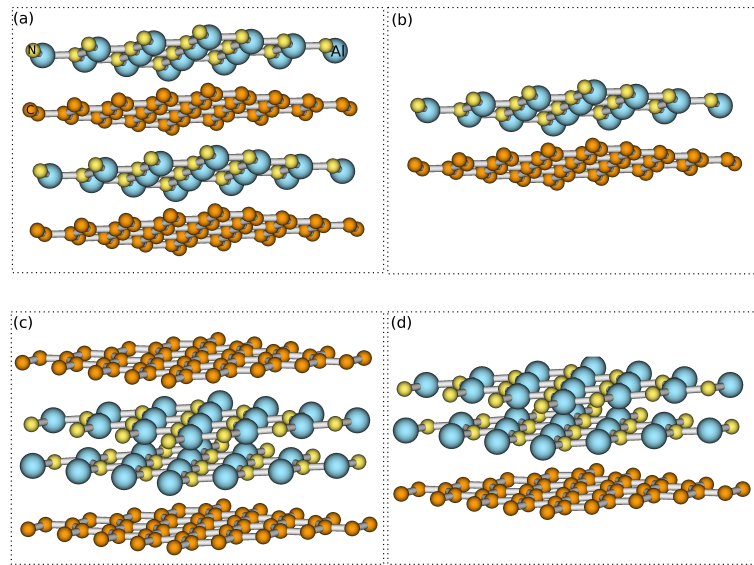


Figura 5.3: Representação das heteroestruturas (II-VI e III-V)/grafeno, (a) Monocamada de $AlN/C_{grafeno} - 3D$; (b) a mesma estrutura em (a) mas com confinamento $2D$, com vácuo acima de $25\text{\AA}$; (c) Duplacamada como no caso (a) e (d) Duplacamada como em (b). Os átomos de cor laranja são carbonos; azuis e amarelos são os átomos do semicondutor

5.1 Folhas de Óxido de Zinco (ZnO) adsorvidas em Grafeno

Descrevemos no capítulo anterior o acoplamento magnético de MT em folhas de ZnO adsorvidas em grafeno e grafite. A menor discordância, $0,7\%$, entre as periodicidades é formada por 3 unidades de parâmetro de rede para a folha de ZnO e 4 para o grafeno, 3×4 ZnO/C. Na relaxação atômica as folhas se mantiveram bem planas não apresentando corrugosidade significativa, com variação da coordenada atômica Z , antes e após a relaxação, menor que $0,1\text{\AA}$. A energia de adsorção, da mono e duplacamada de ZnO é de $-0,13$ e $-0,17$ eV/par(ZnO) respectivamente. Para as folhas suspensas no vácuo, o *gap* obtido em nosso cálculo é de $1,89$ eV para monocamada e $1,67$ eV para duplacamada de ZnO, como visto na Tabela 5.1.

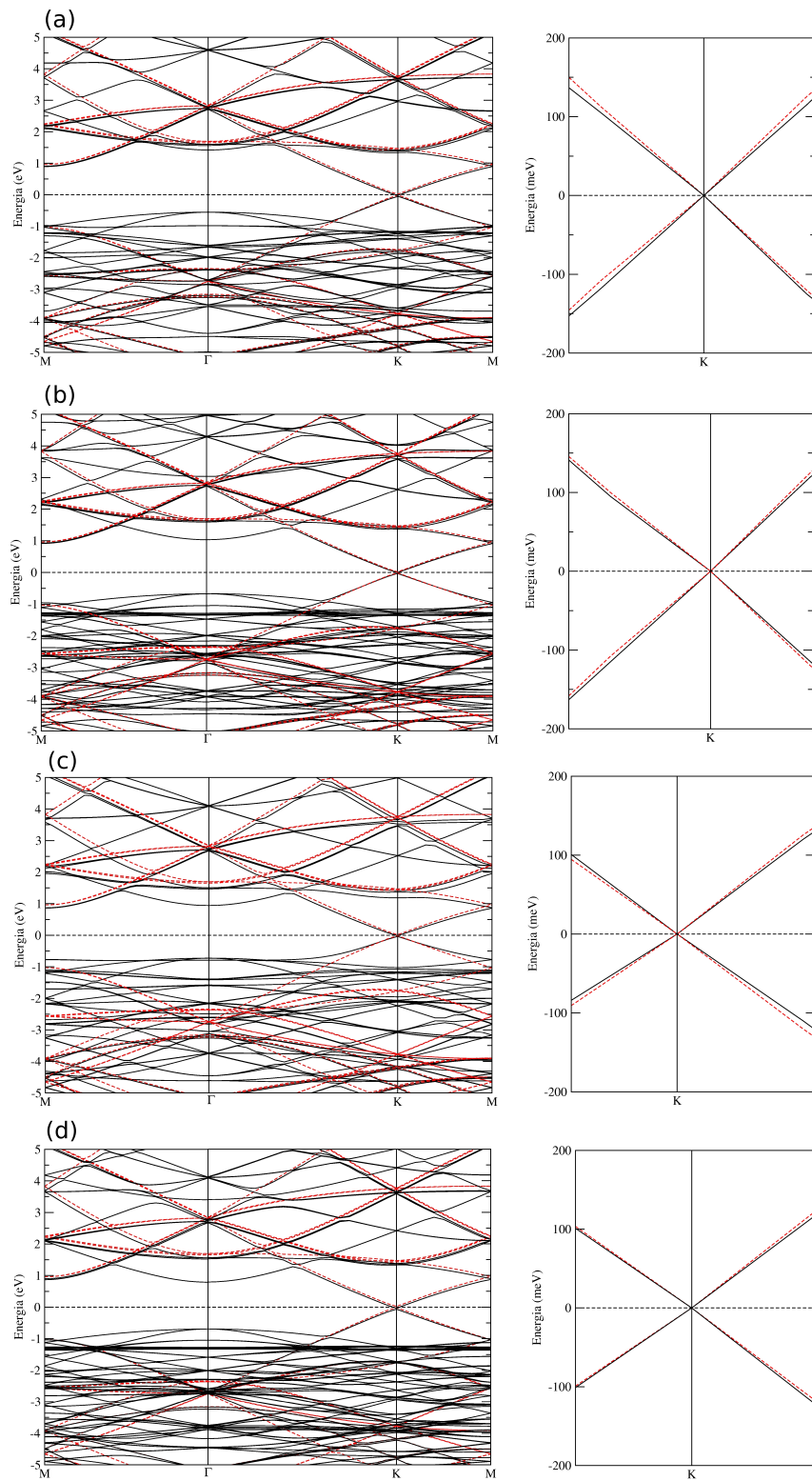


Figura 5.4: Estrutura de bandas: (a) monocamada de ZnO adsorvida em grafeno (sistema suspenso no vácuo); (b) duplacamada de ZnO adsorvida em grafeno (sistema suspenso no vácuo); monocamada de ZnO sanduichada pelas folhas de grafeno 3D (c); (d) duplacamada de ZnO sanduichada pelas folhas de grafeno 3D. As linhas vermelhas tracejadas são as bandas da folha de grafeno suspença no vácuo. O zero na energia é o nível de Fermi

Da Figura 5.4 podemos observar que a inclusão dos estados de ZnO tanto da mono como na duplacamada de ZnO não afeta os estados do grafeno logo abaixo do nível de Fermi, não alterando a simetria próxima ao ponto k . Notamos também que a dispersão linear próxima ao ponto k se mantém e que não ocorre abertura de *gap*. Os estados do ZnO e do grafeno localizados acima de -6 eV até -1 eV em relação ao nível de Fermi não afeta a simetria próxima ao ponto k .

5.2 Folhas de Nitreto de Alumínio (AlN) adsorvidas em Grafeno

O AlN possui uma série de aplicações de considerável interesse tecnológico (TANIYASU; KASU; MAKIMOTO, 2006). Tais LEDs são utilizados na fabricação de tecnologias aplicadas na microeletrônica e na ciências ambientais. Assim como os nitretos dos compostos III-V, o AlN dentre os semicondutores do grupo, é um material que pode ser utilizado na confecção de LEDs e lasers de diodo na faixa do ultravioleta (SCHUBERT; KIM, 2005),(AKASAKI; AMANO, 1997). Ultimamente, Zhao et al.,(ZHAO et al., 2014) investigaram propriedades de transporte eletrônico em heteroestruturas de AlN/NiFe/AlN. Como vimos anteriormente, (FREEMAN et al., 2006), estudos previram que nanofilmes de AlN, wurtzita em *bulk*, se estabilizam como estrutura hexagonal plana tipo-grafite 2D para poucas camadas atômicas. Nosso foco aqui, é estritamente investigar o que ocorre com a mobilidade eletrônica do grafeno quando sanduichado ou quando adsorvido em mono e duplacamadas de AlN.

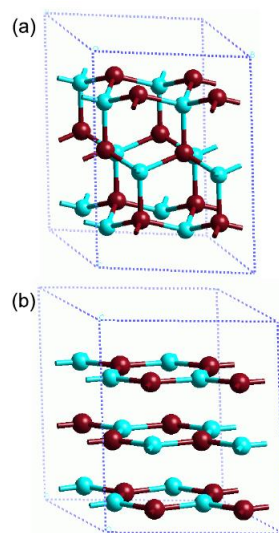


Figura 5.5: Estrutura de um nanofilme: (a) estrutura wurtzita, (b) estrutura tipo grafite, onde o filme é otimizado em 3 camadas. Figura extraída da referência (FREEMAN et al., 2006)

Simulamos monocamadas e duplacamadas de AlN adsorvidas ou sanduichadas em folha de grafeno. A interface entre o AlN e o grafeno formada com 4 células de AlN, com parâmetro