

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Física

Programa de pós-graduação em Física

Magneto-transporte e magnetização em sistemas de carbono: filmes de diamante CVD dopado com boro e grafite HOPG implantado com Na.

Rafael Fernando Pires

Dissertação realizada sob orientação do Dr. Paulo Pureur Neto e da Dra. Naira Maria Balzarette, apresentada ao Programa de pós-graduação em Física da UFRGS, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Porto Alegre, RS - novembro de 2009

Aos meus pais (Lauro e Maria de Fátima- por quererem me ver feliz a qualquer custo. Daria a minha vida por vocês). Aos meus irmãos (por fazerem parte de toda minha história-quando eu cheguei vocês já estavam. Tivemos que nascer adultos e por isso seremos crianças pra sempre). Aos meus entes queridos (avós, tios e padrinho-in memoriam-não esquecemos os que amamos). Aos amigos e colegas de Bocaiúva-MG (que não puderam chegar aqui por falta de oportunidades). A minha amada E.E.Zinha Meira e seus professores (não sei onde posso chegar, mas jamais poderia sonhar se não fosse o apoio de vocês. Jamais poderei agradecer). A Bruno Felipe e Ronne Herberth Cruz (amigos para sempre. Vocês sabem quem eu sou). Ao Zumbi (para sempre comigo-queria muito que estivesse aqui). À linda Lidiane (minha inspiração, pela preocupação, apoio e torcida nestes longos anos de minha vida).



Agradecimentos

Aos orientadores Dr. Paulo Pureur Neto e a Dra. Naira Maria Balzaretti, pelos ensinamentos, paciência e dedicação. Tenho certeza que não foi uma tarefa fácil. Agradeço a Livia e Jorge pelo auxílio, principalmente na preparação das amostras. Aos laboratórios de Resistividade e de Altas Pressões, onde pude aprender muito. Ao CNPq por ter pago minhas contas. Ao Defis UFOP. À Dra. Marcia Barbosa por ter me acolhido tão bem quando cheguei e pela atenção dada. Ao Dr. Luis F. Zibell pela dedicação ao lecionar (agora minha referência de aula). Ao restaurante universitário pela refeição. Ao senhor Otelo pelas lições de vida. Aos colegas da sala M207, onde vivi momentos incríveis- aprendi muito. Agradeço a Kelen por me inserir no grupo de futebol feminino onde dei muitas risadas. Foi muito bom mesmo. Agradeço ao pessoal que me apresentou ao mar. Foi fantástico. Águeda e Jadna, amizade e simplicidade (humildade), pelas conversas nos dias de caos. Pablo (o cara do churrasco), pelo seu jeito simples de ver a vida- poucas pessoas são tão autênticas tal como ele é. A Azambuja pelos serviços prestados. Ao Otoniel e Saulo, por terem convivido comigo durante este tempo. Às várias conversas, os conselhos sábios, os momentos certos. Ambos, juntamente com Águeda, levaram-me de encontro ao amor da minha vida. Jamais esquecerei isso. Agradeço a Deus, meu pai, minha mãe (meu cachorro Zumbi, meus tios e meus avós- *in memoriam*) e minha família pelo apoio incondicional. Aos professores e amigos da **Escola Estadual Zinha Meira**, onde estudei por onze anos- devo muito a vocês. A Bruno Felipe, Ronne H. Cruz e amigos de minha querida Bocaiúva-MG pela torcida. Agradeço a Ronan Ferreira e Marcos Vinícius pelos conselhos. À Lidiane pela preocupação, pelas conversas, por ter me ensinado a valorizar minha família. Por me ensinar a amar. É isso.

A Busca

”Quando um soldado vai à guerra ele sabe que a morte o espera”. Vai à guerra por causas que ele julga válidas, e lá luta por seus compatriotas. Os que ficam e fazem deboches, são os que irão fertilizar nossas mulheres e sempre nos chamarão de idiotas ou de cães-de-guerra. E seu nome existirá apenas em memorial de praça que se visita no domingo. Os adolescentes dizendo ’...milico tolo que perdeu a vida por nada...’, adolescente filhinho de papai que usa cocaína a tarde toda e ainda não sabe como tem tanta violência na sua cidade. *Será que alguém consegue ver o que o texto acima tem?* Acredito que você não viu o que o mensageiro deixou. Todos podemos ser soldados, que a cada dia luta como em uma guerra, e mesmo sabendo de todas as dificuldades que o espera, não desiste jamais. Mesmo sabendo que ninguém entenderá seus motivos e não terá nenhum reconhecimento, sabe muito bem que seus motivos já bastam e lutar bravamente pelos seus ideais é a melhor busca. Pode ser que não tenha filhos e mesmo assim terá muito a ensinar para as crianças. Aprenderá que quando se deseja ajudar alguém, fará mesmo que pessoas que não mereçam sejam beneficiadas. Entenderá cedo ou tarde que o maior culpado é aquele que se exime de culpa. **De certa forma todo regresso pode ser uma ida, mas nem toda ida pode ter regresso. Estenda suas mãos às pessoas boas, aos amigos ajude-os a usar as próprias. Nunca espere um abraço, mas dê todos que desejar. Se as pessoas não sabem quem você é, você é um desconhecido, se você não sabe, você não é ninguém. Aprenda valorizar o que você tem, caso contrário pare de lutar independentemente de qual seja sua causa.** *”A vida se constrói a cada dia, mas se vive apenas agora”.* Nunca perca tempo procurando as pessoas melhores que você, mas seja sempre incansável buscando o melhor de você. Sábios não são os que escrevem os livros, mas sim os que lêem. Minha mãe se chama Bocaiúva-MG, minha amante República Bastilha e meu pai Brasil. É isso.

Às pessoas que lutaram e lutam bravamente pela vida no Brasil.

*”Meus pais me entregaram as pernas;
meus professores me ensinaram andar
e eu decidirei como usá-las e onde pisar.” RFP*

Resumo

As propriedades magnéticas e de magneto-transporte de filmes finos de diamante dopado com boro e de amostras massivas de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) implantado com sódio foram estudadas experimentalmente em função da temperatura, do campo magnético aplicado e da concentração de impurezas. Os filmes de diamante foram produzidos com a técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD). Os filmes foram crescidos sobre substrato de ZrO_2 e são auto-sustentáveis. Fonte sólida de boro foi usada para o processo de dopagem. A introdução de boro produz uma banda de impurezas que domina o transporte elétrico nestes materiais. O mecanismo de condução eletrônica é do tipo salto de alcance variável na presença de um *gap* de Coulomb. Para uma certa concentração de boro, uma transição metal/isolante induzida pela temperatura foi observada. Nesta amostra, medidas de coeficiente Hall indicam que a concentração é devida a portadores de tipo elétron e de tipo lacuna.

A concentração de Na nas amostras de grafite HOPG alcançou 1 e 2 at % na região implantada. Medidas magnéticas nas amostras HOPG mostram a presença de uma fraca contribuição ferromagnética, que se manifesta na configuração de campo magnético aplicado paralelamente aos planos de grafeno. A magnetização de saturação correspondente a essa resposta é significativamente maior nas amostras implantadas que no sistema puro. Oscilações de Schubnikov-de Haas são observadas nas medidas de magneto-resistência efetuadas neste sistema. A partir da dependência em temperatura do fator de Lifchitz-Kosevich foram obtidas as massas efetivas dos portadores de carga relevantes, as quais não dependem da quantidade de impurezas de Na presentes nas amostras.

Abstract

Magnetic and magneto-transport properties of boron doped-diamond thin films and bulk samples of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) were studied as functions of temperature, applied magnetic field and impurity content. Self-sustained diamond films were prepared by chemical vapor deposition (CVD). Doping was obtained from a solid boron source. Electrical transport in these films is dominated by a variable range hopping process in the presence of a Coulomb gap. For a given boron concentration, a temperature induced metal-insulator transition was observed. Measurements of the Hall coefficient in this sample revealed that electron-like and hole-like carriers are present.

The Na concentrations in the implanted-HOPG samples attain 1 and 2 at % in the implanted region. Magnetic measurements in the HOPG samples revealed the occurrence of a weak ferromagnetic response when the field is applied parallel to the graphene sheets. The saturation magnetization of the implanted samples is significantly larger than that of the undoped HOPG system. Schubnikov-de Haas oscillations are observed in magneto-resistance measurements. From the temperature dependence of the Lifshitz-Kosevich factor, the effective masses of the relevant carriers in HOPG are determined. These masses do not depend on the presence of the Na impurities.

Sumário

1	Introdução.	9
2	Propriedades Físicas do Grafite e do Diamante.	12
2.1	Diamante	12
2.2	Grafite	14
3	Propriedades de Transporte	17
3.1	Resistividade, Efeito Hall e Magneto-resistência.	17
3.1.1	Resistividade	17
3.1.2	Efeito Hall	18
3.1.3	Magneto-resistência	19
3.2	Transição metal/isolante em semicondutores	19
3.3	Condução eletrônica por saltos (hopping)	21
3.4	Transporte na presença de campos magnéticos fortes	22
3.5	Fenômenos físicos no grafite.	23
4	Métodos Experimentais.	25
4.1	Filmes de diamante CVD dopados com boro.	25
4.1.1	Sistema CVD.	25
4.1.2	Preparação das amostras.	30
4.2	Grafite HOPG dopado com Na.	32
4.2.1	Magnetômetro de SQUID.	33
4.2.2	O equipamento de medidas de transporte-PPMS	34
4.2.3	Medidas de efeito Hall e magneto-resistência	36

5	Resultados em Filmes de Diamante CVD dopado com Boro.	37
5.1	Diamante CVD	37
5.2	Filme Dia-A: fracamente dopado com boro.	38
5.3	Filme Dia-B: alta concentração de boro.	41
5.3.1	Discussão de resultados	45
6	Resultados em Grafite HOPG: puro e implantado com Na.	49
6.1	Medidas magnéticas	49
6.1.1	Susceptibilidade em função da temperatura.	49
6.1.2	Anisotropia de susceptibilidade	50
6.1.3	Magnetização	51
6.2	Resultados de magneto-transporte.	54
6.2.1	Resistividade em função da temperatura.	55
6.2.2	Efeitos quânticos em campos magnéticos elevados	56
7	Conclusões.	67
7.1	Diamante	67
7.2	Grafite HOPG	68
	Referências Bibliográficas	70

1 Introdução.

É difícil pensar na Natureza sem considerar o papel fundamental desempenhado pelos compostos de carbono [1]. Na forma sólida, o carbono se manifesta em diversas estruturas (grafite, carbono amorfo, diamante, fulerenos, grafeno, etc). Por outro lado, desde a constituição dos seres vivos e como carvão mineral até os dispositivos de áreas tecnológicas sofisticadas, são incontáveis os compostos de carbono existentes. O fato do carbono ser um elemento que pode assumir três tipos de hibridizações confere-lhe a possibilidade de formar compostos e estruturas distintas, com propriedades físicas variadas.

Nesta dissertação, os sistemas de interesse formados por carbono são o grafite pirolítico altamente orientado e o diamante na forma de filme fino dopado com boro crescido por CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Estes dois materiais, apesar de serem constituídos basicamente por carbono, possuem propriedades físicas muito distintas. Por exemplo, do ponto de vista elétrico, o grafite é condutor (nos planos de grafeno) e o diamante é isolante (com *gap* de 5,5 eV). Do ponto de vista mecânico, o diamante é extremamente duro, enquanto o grafite é utilizado como lubrificante.

Percebe-se que a produção de diamante, considerando apenas as informações do diagrama de fases da Figura 1.1, necessita de pressões elevadas. Porém, o diamante também pode ser produzido em baixa pressão [2], em condições fora do equilíbrio termodinâmico, através da técnica de deposição química a partir do vapor (CVD). Esta técnica foi usada neste trabalho para crescer os filmes de diamante dopados com boro.

Parte desta dissertação é dedicada ao estudo do transporte elétrico em filmes de diamante crescidos em substratos de ZrO_2 . Neste caso o filme se desprende do substrato e medidas elétricas e magnéticas podem ser realizadas sem interferência do substrato. Recentemente foi relatado na literatura que a incorporação de boro em grandes quantidades na estrutura do diamante (dopagem do diamante) provoca uma transição isolante/metal. De acordo com os dados publicados, esta transição ocorre numa concentração de dopante na ordem de $n_B \sim 3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [3]. Em alguns casos foi observada uma transição para uma fase supercondutora em temperaturas muito baixas [4-6]. A temperatura crítica depende da concentração de boro, tendo valor máximo de 7 K [7-11]. Pela técnica de es-

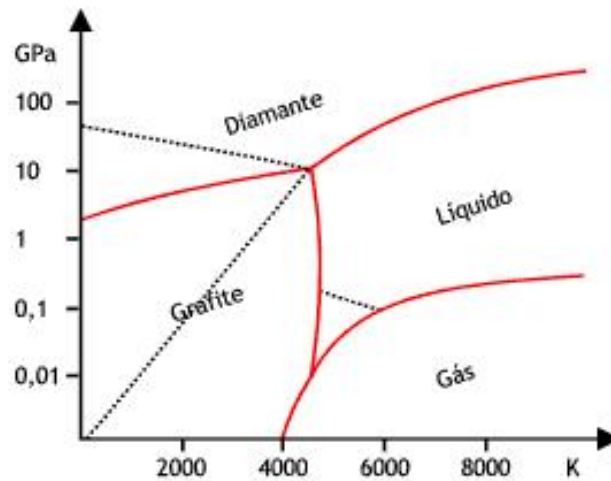


Figura 1.1: Diagrama de fases do carbono, retirado do endereço [http : //www.mspc.eng.br/quim1](http://www.mspc.eng.br/quim1) em 27/04/2009 20:14 h.

pectroscopia de massa de íons secundários (SIMS) foram medidas concentrações de boro da ordem de 10^{21} cm^{-3} em amostras supercondutoras [3].

A perspectiva de obtenção de filmes de diamante dopados com características de transporte interessantes foi uma das motivações deste trabalho. O diamante sintético é usado em diversas áreas. Filmes finos dopados com boro podem ser usados em eletroquímica. Semicondutores do tipo-p (caso do diamante dopado com boro) são empregados em microeletrônica. No estudo deste sistema, a preocupação central é conhecer os efeitos da dopagem no transporte eletrônico e seu comportamento na presença de campo magnético.

Também foram estudadas propriedades de transporte, magneto-transporte e magnetização no grafite altamente orientado, puro e implantado com Na. O grafite é basicamente composto por um empilhamento de planos atômicos de carbono organizados na forma de uma rede cristalina hexagonal. Estes planos, conhecidos como grafenos, são muito resistentes mecanicamente e apresentam mobilidade eletrônica da ordem de $10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [14]. Estudos recentes [12, 13] sugerem que a mobilidade do grafeno pode alcançar valores uma ordem de grandeza maiores que a reportada na referência [14]. A literatura [15] mostra que o grafite pode apresentar uma fase supercondutora, quando os grafenos são intercalados com metais alcalinos.

O grafite possui comportamento fortemente diamagnético quando submetido

a um campo magnético aplicado na direção perpendicular aos planos de grafeno. Quando o campo é aplicado paralelamente aos planos, observa-se, na região de baixos campos, um comportamento fracamente ferromagnético [16], que é superposto à resposta diamagnética.

As propriedades eletrônicas do grafite têm motivado a realização de um intenso esforço de pesquisa depois da descoberta de que, nas proximidades do nível de Fermi, parte dos elétrons no grafeno se comporta como partículas de massa efetiva nula. A relação de dispersão da energia em função do momento linear destes elétrons é do tipo $E = \nu_F P$. Por esta razão, estas partículas são denominadas de Férmions de Dirac, já que possuem uma dinâmica análoga à de partículas relativísticas. Esses elétrons se propagam com a velocidade de Fermi, $\nu_F \approx \frac{c}{300}$.

O grafite HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) possui condutividades elétrica e térmica muito maiores na direção paralela aos planos de grafeno (plano ab) do que ao longo do eixo c. Medidas de magneto-resistência em amostras de grafite HOPG mostram a ocorrência de transição metal/isolante induzida pelo campo magnético e ainda oscilações de tipo Shubnikov-de Haas na condutividade elétrica em função do campo magnético [17]. Este comportamento ocorre em baixas temperaturas, quando o campo aplicado é elevado e os portadores de cargas envolvidos, apresentam uma pequena massa efetiva. Assim, uma física nova descreve o comportamento dos elétrons em estruturas de grafite, colocando este material no foco da atualidade científica e despertando interesse na potencialidade de sua aplicação em materiais e inovações tecnológicas para dispositivos eletrônicos.

Este trabalho foi organizado da seguinte maneira. Inicialmente é apresentada uma breve revisão das propriedades físicas do diamante e do grafite relevantes para esta dissertação. Posteriormente são apresentados os métodos experimentais empregados, incluindo os processos de preparação das amostras de diamante CVD dopados com boro e a implantação de Na no grafite HOPG. A seguir, resultados de magnetização e de magneto-transporte são apresentados e discutidos. Por fim, conclusões são apresentadas.

2 Propriedades Físicas do Grafite e do Diamante.

2.1 Diamante

O carbono na forma de diamante possui estrutura cristalina cúbica, composta por oito átomos organizados em arranjos tetraédricos, como pode ser visto na Figura 2.1. O parâmetro de rede é $a_0 = 3,567 \text{ \AA}$ [18]. O diamante, por se conformar em hibridização sp^3 , onde um átomo de carbono se liga a quatro outros carbonos por ligação covalente, possui uma estrutura cristalina muito rígida. O diamante possui uma grande variedade de propriedades físicas interessantes, principalmente elétricas, mecânicas, ópticas e térmicas e, por esta razão, é um material de enorme interesse científico e tecnológico [1]. Na tabe-

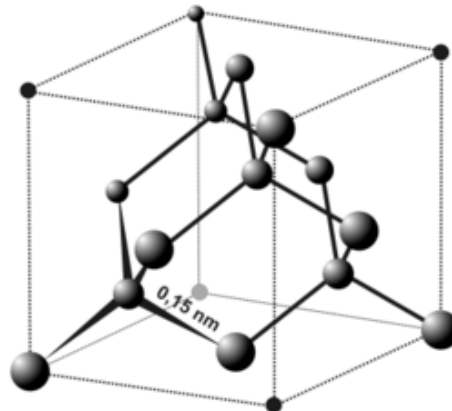


Figura 2.1: Estrutura cristalina do diamante, com parâmetro de rede $a=3,567 \text{ \AA}$ [18].

la (2.1), são mostradas algumas propriedades físicas do diamante em temperatura ambiente.

Do ponto de vista mecânico, o diamante tem a maior dureza conhecida, sendo desta forma muito utilizado como ferramenta de corte. Por suas características elétricas é descrito como um material semicondutor, sendo que o intervalo de energia proibida é da ordem de 5.5 eV. Do ponto de vista prático, ele é visto como isolante, de tal forma que ele é exemplo de mau condutor elétrico. Porém, o diamante é um excelente condutor térmico. A condução térmica é feita por fônons, sendo que esta propriedade é explorada em

sistemas eletrônicos. Do ponto de vista das propriedades magnéticas, o diamante mostra comportamento diamagnético [19]. Sua susceptibilidade é muito pequena conforme mostra a Tabela 2.1.

O diamante é uma fase metaestável do carbono nas condições normais de temperatura e pressão. Na natureza ele se forma sob alta pressão e temperatura. Imitando a formação natural do diamante, o processo de alta pressão/alta temperatura (high-pressure/ high-temperature, sigla HPHT) foi desenvolvido na década de 50 pela *General Electric* [8].

Resistividade Elétrica em 300 K ($\Omega \cdot m$)	10^7 - 10^{10}
<i>gap</i> (eV)	5,47
Constante Dielétrica em T=300 K	5.7 ± 0.05
densidade (g/cm^3)	3.52
densidade atômica (cm^{-3})	$1,77 \times 10^{23}$
cond. térmica em T=293 K ($W/m \cdot K$)	600-1000
susceptibilidade (cm^3/g)	-0.55×10^{-6}
Mobilidade de cargas ($cm^2/V \cdot s$)	elétrons:2200 buracos:1600

Tabela 2.1: Algumas propriedades do diamante (adaptada das referências [1, 18]).

O diamante também pode ser sintetizado pelo método de deposição química a partir do vapor. Os dois processos são comumente utilizados, sendo que o último foi usado neste trabalho para confecção dos filmes estudados.

Filmes de diamante são fabricados pela técnica CVD, e quando convenientemente dopados, podem ser usados em dispositivos eletrônicos. A dopagem com nitrogênio produz um semicondutor do tipo-n, enquanto a dopagem com boro produz um semicondutor do tipo-p. Espera-se que dispositivos eletrônicos que aliem boas propriedades elétricas às excelentes propriedades mecânicas e térmicas do diamante possam vir a ser utilizados em larga escala [20].

2.2 Grafite

Do ponto de vista das propriedades elétricas, o grafite é considerado um semi-metal, sendo a banda de condução separada da banda de valência por aproximadamente 36 meV [1]. Um semi-metal possui uma banda de condução muito estreita, quando comparada com a de um metal. Por esta razão, um semi-metal possui resistividade significativamente maior que um metal. O grafite pode ser encontrado naturalmente ou sintetizado, por exemplo, por processo de dissociação de hidrocarbonetos (pirólises). Na atualidade, o grafite pirolítico altamente orientado, (HOPG-Highly Oriented Pyrolytic Graphite), é um material que possui uma boa cristalinidade, tanto planar como vertical [21]. O grafite HOPG é tratado termicamente à temperatura de 2700 °C com objetivo de diminuir as tensões superficiais bem como proporcionar um reordenamento de sua estrutura [1]. Este reordenamento confere ao grafite HOPG uma estrutura muito bem organizada, com ordenamento superior ao de amostras monocristalinas. As principais propriedades do grafite HOPG são mostradas na Tabela 2.2. Sua cristalinidade planar estende-se a distâncias da ordem de 1 μm , em orientações paralelas aos planos de grafeno, e de aproximadamente 0,1 μm ao longo do eixo c [18].

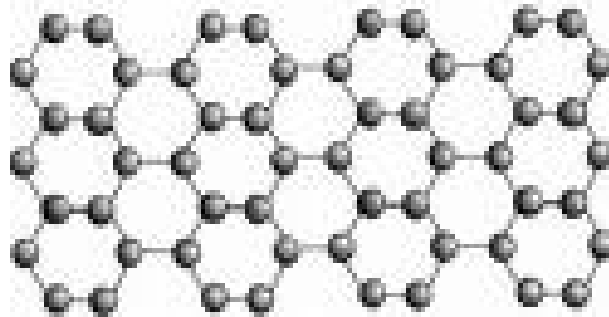


Figura 2.2: Esquema da estrutura de uma folha de grafite conhecida como grafeno. A grafite é constituída do empilhamento de folhas de grafeno.

O grafite é uma forma alotrópica do carbono constituída de um empilhamento de planos atômicos hexagonais, visto na Figura 2.2, onde cada átomo se liga a outros três em razão da hibridização sp^2 . Estes planos são dispostos uns sobre os outros, de tal forma que um átomo do hexágono superior fica acima do centro do hexágono inferior, tal como mostra a Figura 2.3. Entre dois planos atômicos adjacentes têm-se interação do tipo Van der Waals, que é fraca. Daí o fato de que o grafite é um bom lubrificante sólido. O grafite é um material fortemente anisotrópico, como se observa na Tabela 2.2.

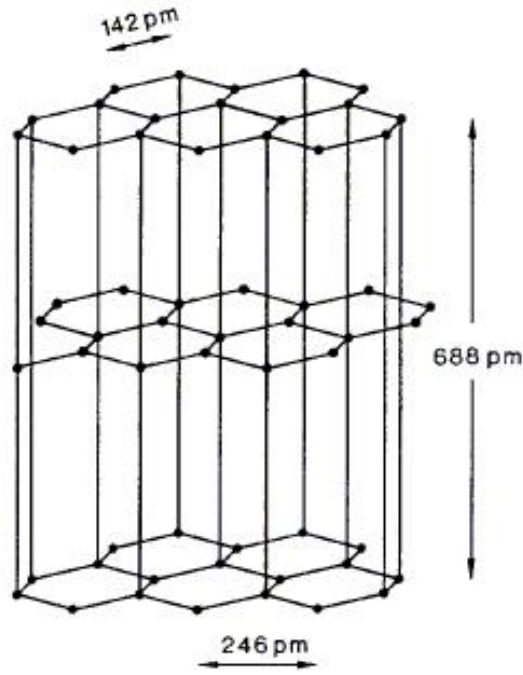


Figura 2.3: Esquema da estrutura cristalina do grafite.

Densidade (g/cm^3)	2,10 - 2,24	
Módulo de Yong (GPa)	28- 31	
Condutividade Térmica ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	direção c	1 - 3
	direção ab	190 - 390
Expansão Térmica $0- 100\text{ }^\circ\text{C}, \times 10^{-6}/\text{m}\cdot\text{K}$	direção c	15 - 25
	direção ab	-1 a 1
Resistividade Elétrica ($\mu\Omega \cdot \text{m}$), $T=25\text{ }^\circ\text{C}$	direção c	1000 - 3000
	direção ab	4- 5

Tabela 2.2: Propriedades Físicas do Grafite Pirolítico Altamente Orientado (adaptada de [1, 18]).

Estudos no grafite pirolítico HOPG mostram que este sistema possui propriedades físicas muito interessantes [12-17]. Quando intercalado com metais, potássio por exemplo, ele pode adquirir um comportamento supercondutor [15]. Uma transição metal/isolante é induzida por campo magnético no HOPG puro para correntes paralelas aos planos de grafeno. Na orientação perpendicular aos planos hexagonais, a condutividade do grafite HOPG é típica de isolante [15]. Em medidas de magneto-resistência, observa-se oscilações em função do campo magnético (Efeito Shubnikov-de Haas), que

são consequência da quantização dos estados de energia dos elétrons pela aplicação de campo magnético (quantização em níveis de Landau). Alguns estudos de magnetização também mostram oscilações em função do campo magnético (efeito de Haas-van Alphen) [22]. Recentemente foi verificado que o HOPG possui comportamento fracamente ferromagnético para medidas com campo magnético aplicado paralelamente aos planos de grafeno. Este efeito ferromagnético, que se manifesta em baixos campos aplicados, se superpõe à resposta predominantemente diamagnética. Para medidas ao longo do eixo c , o comportamento é do tipo diamagnético. Do ponto de vista elétrico, a densidade de portadores é relativamente baixa nos planos, porém a mobilidade eletrônica é muito elevada. Este fato confere ao grafite uma condutividade elétrica planar elevada, comparável à de sistemas metálicos. Estudos mostram que nos planos de grafite os elétrons (de baixa energia) têm uma dinâmica semelhante a de fótons, com energias proporcionais ao seu vetor de onda: são estes os Férmions de Dirac. A diferença entre partículas genuinamente relativísticas e os Férmions de Dirac é que os últimos se propagam com a velocidade de Fermi.

3 Propriedades de Transporte

3.1 Resistividade, Efeito Hall e Magneto-resistência.

3.1.1 Resistividade

Em sistemas metálicos sob influência de um vetor campo elétrico \mathbf{E} ocorre um deslocamento de cargas. Este fenômeno é descrito pela lei de Ohm,

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E}, \quad (3.1)$$

onde $\boldsymbol{\sigma}$ é o tensor condutividade elétrica e \mathbf{J} é a densidade de corrente, dada por $\mathbf{J} = ne\mathbf{v}_d$ [23], onde n é a densidade de portadores e \mathbf{v}_d é sua velocidade de deriva. Em sistemas isotrópicos na ausência de campos magnéticos, o tensor condutividade $\boldsymbol{\sigma}$ se transforma em um escalar. Isso acontece para o caso do diamante, estudado nesta dissertação, que possui estrutura cristalina cúbica. O mesmo não ocorre para o grafite que possui estrutura hexagonal. Para o sistema de grafite, o comportamento é de um sistema isotrópico nos planos de grafeno. Porém, na direção ortogonal aos grafenos, a condutividade é quantitativamente muito diferente. Desta forma, as componentes não nulas do tensor condutividade no grafite são $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ e σ_{zz} , referentes ao transporte nos planos e perpendicularmente a eles, respectivamente.

O tensor resistividade é definido como o inverso da condutividade $\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\sigma}^{-1}$. Segundo a descrição clássica de Drude para o transporte elétrico a resistividade é dada por [24]

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau}, \quad (3.2)$$

onde m^* é a massa efetiva dos portadores de carga, n é densidade de portadores, $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C é a carga elementar e τ é o tempo médio entre duas colisões do portador com as imperfeições (dinâmicas ou estáticas) da rede cristalina, conhecido como tempo de relaxação.

A densidade de portadores em metais é essencialmente constante, de tal forma que a resistividade tem uma dependência forte com o tempo de relaxação. A dependência com a temperatura está ligada ao valor de τ . O aumento de temperatura proporciona

um aumento das vibrações atômicas (fônons) e desta forma a probabilidade de espalhamento dos elétrons aumenta. Desta maneira τ decresce com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, a resistividade dada pela Eq(3.1.1) aumenta [25].

Nos materiais semicondutores, a densidade de portadores tem dependência forte com a temperatura. Para semicondutores intrínsecos e extrínsecos a densidade de portadores (elétrons na banda de valência e lacunas na banda de condução) é proporcional ao fator de Boltzmann

$$n \sim e^{\frac{-\Delta}{kT}}, \quad (3.3)$$

onde Δ é a energia envolvida no processo. No caso dos semicondutores intrínsecos, Δ é a largura do *gap* e para o caso de semicondutores extrínsecos (dopados), Δ representa a energia de ionização dos níveis de impureza. Por esta razão, nos semicondutores a resistividade diminui com o aumento da temperatura.

Para estes sistemas a resistividade é comumente escrita como [26]

$$\rho = e(n\mu_e + p\mu_l), \quad (3.4)$$

onde $\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*}$ e $\mu_l = \frac{e\tau_l}{m_l^*}$ são as mobilidades para elétrons e lacunas, respectivamente. As grandezas n , τ_e , m_e^* , p , τ_l e m_l^* são as densidades, tempos de relaxação e massas efetivas de elétrons e buracos, respectivamente.

3.1.2 Efeito Hall

Quando se aplica um campo elétrico em um condutor, tem-se uma corrente que se move na direção do campo, de acordo a Lei de Ohm. Na presença de campo magnético, componentes não diagonais do tensor resistividade terão valores não nulos, mesmo para materiais isotrópicos. Essas componentes não-diagonais são conhecidas como *resistividade de Hall*.

Uma carga elétrica em movimento em presença de um campo magnético fica sujeita à força de Lorentz, $\mathbf{F} = q \cdot [\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}]$. As cargas, defletidas pela força magnética, geram um campo elétrico dado por

$$\mathbf{E}_H = \mathbf{B} \times \mathbf{v}_d, \quad (3.5)$$

onde \mathbf{E}_H é o campo elétrico de Hall, \mathbf{v}_d é a velocidade de deriva da carga e \mathbf{B} é o vetor indução magnética. O campo de Hall é transversal à corrente e à indução magnética. Ao

campo elétrico de Hall pode-se associar uma resistividade de Hall dada por

$$\rho_H = \frac{|\mathbf{E}_H|}{|\mathbf{J}|} = R_H B, \quad (3.6)$$

onde \mathbf{J} é a densidade de corrente longitudinal e R_H é denominado coeficiente de Hall. Para a situação em que a condução é devida a apenas uma banda, o coeficiente de Hall é dado por

$$R_H = \frac{1}{nq}, \quad (3.7)$$

sendo que $q = \pm e$ é a carga de uma lacuna ou de um elétron, respectivamente.

Desta forma, medidas de efeito Hall permitem determinar a densidade de portadores, bem como o sinal dos mesmos. Essa descrição é válida para sistemas não magnéticos de banda única. Para sistemas magnéticos, uma contribuição adicional aparece, denominada de efeito Hall extraordinário, ou anômalo [25].

3.1.3 Magneto-resistência

A resistividade longitudinal (medida na direção da corrente) é modificada devido à presença de campo magnético. Sob ação de campo magnético transversal ao sentido da corrente, as cargas em um condutor sofrem desvios em sua trajetória. A magneto-resistência é definida como

$$\Delta\rho(B, T) = \rho(B, T) - \rho(0, T), \quad (3.8)$$

onde $\rho(B, T)$ é a resistividade medida na presença de \mathbf{B} e em uma temperatura T . Comumente, a magneto-resistência é expressa em forma percentual, ou seja, $\Delta R = \frac{\Delta\rho(B)}{\rho(0)}$. Para sistemas metálicos não magnéticos, a magneto-resistência é provocada pela força de Lorentz, assumindo a forma $\Delta\rho \sim B^2$ [26, 25]. De acordo com esta concepção, deveria existir magneto-resistência apenas quando o campo magnético fosse aplicado perpendicularmente à corrente (magneto-resistência transversal). No entanto, mesmo que mais fraco, um efeito magneto-resistivo é observado mesmo quando o campo é aplicado no sentido da corrente (magneto-resistência longitudinal) [26].

3.2 Transição metal/isolante em semicondutores

A transição metal/isolante é atribuída a três mecanismos distintos. Normalmente, um destes processos é dominante. Na transição controlada pela desordem (transição

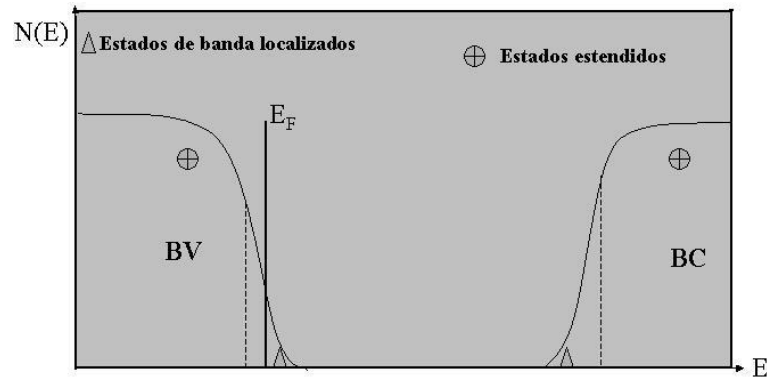


Figura 3.1: Esquema da densidade de estados em um sistema desordenado. Se o nível de Fermi desloca para a região de estados localizados, o sistema sofre uma transição metal/isolante induzida por desordem. BV e BC são as bandas de valência e condução, respectivamente.

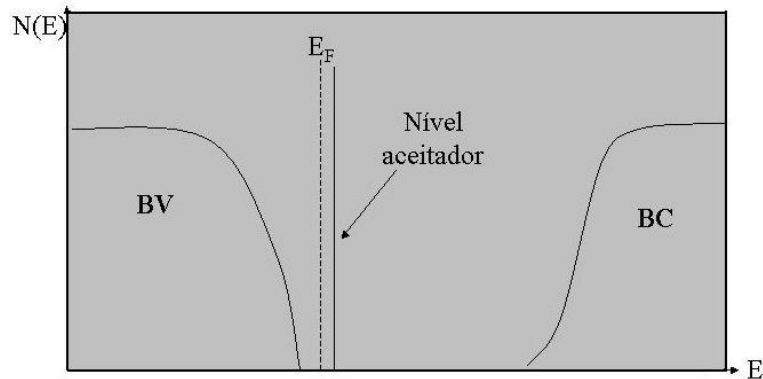


Figura 3.2: Esquema da densidade de estados em um sistema semiconductor extrínseco do tipo-p.

de Anderson), estados localizados se concentram na região superior da banda de valência e na base inferior da banda de condução de acordo com a Figura 3.1.

Se o nível de Fermi estiver numa região em que os estados são estendidos, o comportamento do sistema é metálico. No entanto, se a energia de Fermi se deslocar para uma região de estados localizados, conforme esquematizado na Figura 3.1, o comportamento é de isolante. Ocorre, assim, a transição metal/isolante. Devido ao aumento da desordem, o livre caminho médio, $\lambda = v_F \tau$, dos elétrons que se movem com velocidade de Fermi, v_F , diminui. Quando λ atinge dimensões da ordem das distâncias interatômicas o tratamento clássico do modelo de Drude não descreve bem o sistema e a condutividade metálica desaparece. A literatura [27] mostra que o limite de condutividade metálica é

dado por

$$\sigma_{min} \simeq 0,026 \frac{e^2}{\hbar a}, \quad (3.9)$$

onde a é distância mínima entre os átomos e σ_{min} é condutividade mínima de Mott.

A transição isolante/metal também pode ocorrer em semicondutores altamente dopados. Em semicondutores extrínsecos, o nível de Fermi desloca-se para a proximidade do nível de impurezas. A Figura 3.2 mostra o esquema da densidade de estados para um semicondutor do tipo-p. Quando o semicondutor é altamente dopado, de forma que as esferas de Bohr correspondentes aos níveis de impurezas se sobrepõem significativamente, condução metálica pode ocorrer. A condutividade mínima pode ser estimada fazendo uso da Eq (3.9), onde a deve indicar a distância média entre os dopantes.

Em bandas constituídas de elétrons fortemente correlacionados, a repulsão coulombiana em um mesmo sítio dificulta a propagação eletrônica na rede, por desfavorecer a ocupação dupla do sítio em questão. Um *gap* de banda é originado pela repulsão coulombiana no mesmo sítio. Desta forma, um sistema com fortes correlações coulombianas se constitui num isolante de Mott-Hubbard se a banda estiver preenchida pela metade. O comportamento metálico pode ser atingido se este isolante tiver a ocupação de bandas alterada, por exemplo, por dopagem.

3.3 Condução eletrônica por saltos (hopping)

Em sistemas desordenados, o transporte eletrônico está fortemente ligado à localização do nível de Fermi com relação aos estados de energia dos portadores de carga. Considerando o nível de Fermi em meio ao domínio de estados localizados, o transporte acontecerá por saltos quânticos que são termicamente assistidos. Segundo este processo, a condutividade é dada por [27]

$$\sigma = \sigma_0 \exp [(-T_0/T)^\mu], \quad (3.10)$$

onde σ_0 é uma constante, T_0 está relacionada à energia de ativação do processo, μ assume tipicamente os valores $1, \frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$, dependendo do mecanismo de condução.

Para um isolante de Mott-Hubbard, quando a energia térmica é capaz de promover saltos entre primeiros vizinhos, a Eq (3.3) com expoente $\mu = 1$ descreve a

condutividade. Neste caso, kT_0 é a energia envolvida no processo, sendo esta ligada à repulsão coulombiana intra-sítio. Esta expressão também descreve a condutividade de semicondutores intrínsecos ou extrínsecos. Nesse caso, a energia do *gap*, ou a energia de ionização dos níveis de impurezas.

Para baixas temperaturas, em regimes de baixas energias térmicas, o mecanismo de condução se dá por saltos de alcance variado [28, 27]. Neste regime de condução, os portadores saltam para estados que possuem energias semelhantes e não necessariamente estão próximos espacialmente. Desta forma, na Eq (3.3) o expoente assume o valor $\mu = \frac{1}{4}$, sendo este modelo originalmente proposto por Mott [27]. Este é um processo de salto de alcance variado (VRH-Variable range Hopping). No caso em que é considerada a repulsão coulombiana entre os dois sítios correspondentes a um salto, o expoente μ da Eq (3.3) assume valor $\frac{1}{2}$ segundo Efros-Schkolovski [29].

As propriedades de transporte de filmes de diamante dopados com boro foram estudadas, sendo que a condução por saltos é verificada [30-33]. Os filmes de diamante dopados com boro aqui estudados também apresentam condução por saltos, como está discutido no Capítulo 5.

3.4 Transporte na presença de campos magnéticos fortes

Do ponto de vista da mecânica quântica, o movimento de uma partícula livre carregada sob ação de um campo magnético externo é descrito pelo operador Hamiltoniano

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - \mathbf{A})^2, \quad (3.11)$$

onde \mathbf{p} é o operador momento linear e \mathbf{A} é o potencial vetor que descreve a presença da indução magnética ($\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$). A solução da equação de *Schrödinger* para uma partícula livre nos planos ortogonais à direção de \mathbf{B} define níveis de energia quantizados, com energia $E = \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2})$, denominados *níveis de Landau* [34]. A frequência de ciclotron para um elétron de massa efetiva m^* é $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$.

A quantização em níveis de Landau se torna possível se for satisfeita a condição $\hbar\omega_c \geq kT$, ou seja, se o campo magnético for suficientemente forte para vencer a perturbação térmica [35]. Em casos reais, sabe-se que parte dos elétrons de condução ficam

presos nos níveis de Landau quando submetidos à ação de campos fortes em temperaturas muito baixas. Com o aumento do campo magnético, o número de níveis de Landau dentro da superfície de Fermi aumenta. Conseqüentemente, a ocupação desses estados provoca oscilações em propriedades físicas, que são observadas em metais e semimetais. Oscilações na susceptibilidade magnética são denominadas de efeito Haas-van Alphen. As oscilações em magneto-transporte são denominado efeito Schubnikov-de Haas. Recentemente estas oscilações foram observadas em medidas de magneto-resistência no grafite HOPG [17, 22].

3.5 Fenômenos físicos no grafite.

Como já foi dito, o grafite é constituído por empilhamento de grafenos. O grafeno possui a superfície de Fermi reduzida a seis pontos do espaço recíproco dentro da primeira zona de Brillouin como visto na Figura 3.3.

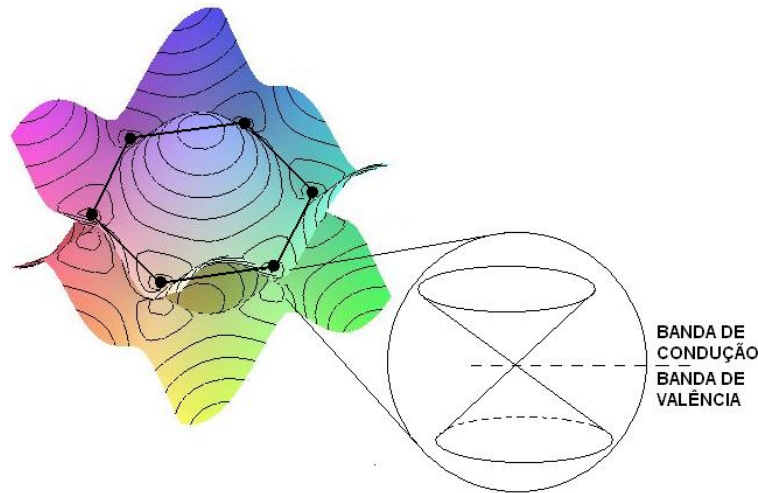


Figura 3.3: Esquema da superfície de Fermi distribuída em seis pontos da zona de Brillouin bem como a banda de condução e valência do grafeno (adaptada de [14]).

Com densidade de elétrons de um elétron por átomo de carbono, a relação de dispersão em torno da superfície de Fermi é $E = \pm \nu_F \hbar k$ (onde k é o número de onda e $\nu_F \approx \frac{c}{300}$), definindo um cone no espaço recíproco. A região superior deste cone define a banda de condução e a inferior, a banda de valência, como visto na Figura 3.3. O comportamento linear da energia com o momentum linear do elétron é similar à relação de dispersão de uma partícula relativística, descrita pela equação de Dirac. Por este comportamento, estes elétrons são denominados de *Férmions de Dirac* [36, 37]. As propriedades

físicas do grafite são relacionadas com o grafeno. Férmions de Dirac já foram observados em grafite (HOPG) [17].

Vários resultados na literatura mostram a riqueza de efeitos físicos no HOPG. Exemplos são a transição metal/isolante por efeito de campo magnético [15, 22], o comportamento ferromagnético em baixos campos aplicados paralelamente ao plano ab, supercondutividade [16], efeito Schubnikov-de Haas e efeito Hall Quântico [17, 22].

4 Métodos Experimentais.

4.1 Filmes de diamante CVD dopados com boro.

A produção de filmes finos de diamante dopados com boro bem como suas propriedades têm sido reportada na literatura [9, 33]. O processo usado é o CVD e os filmes em geral são fabricados através de uso de uma fonte de boro gasosa. Esses filmes são em sua maioria depositados sobre substrato de silício. Este é retirado posteriormente via ataque ácido. Na busca de novos substratos para deposição de filmes de diamante, a ZrO_2 tem se destacado como uma alternativa muito interessante [2]. Este substrato, que é constituído por uma pastilha de zircônia parcialmente estabilizada, possibilita reutilização, uma vez que o filme se desprende por completo. Visando a incorporação de boro por fonte sólida, foi iniciado um trabalho de mestrado. Este trabalho é desenvolvido pela aluna de pós-graduação L.E.V.S.Brandão nas instalações do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF-UFRGS-LAPMA. Aqui, nosso objetivo é fazer um estudo das propriedades de transporte e magneto-transporte desses filmes.

4.1.1 Sistema CVD.

O método de deposição química a partir do vapor (CVD) se baseia na formação de um filme a partir de uma atmosfera contendo os elementos favoráveis a uma determinada reação e com energia disponível suficiente para que ela aconteça. Na formação de diamante, temos condições termodinâmicas metaestáveis, uma pressão moderada, atmosfera rica em hidrogênio e uma fonte de carbono (metano por exemplo). A presença de hidrogênio molecular H_2 deve ser predominante para que no decorrer da deposição seja favorecido o crescimento do grão de diamante. Essa atmosfera é aquecida, até configurar um plasma, sendo que existem algumas fontes de energia que podem ser usadas neste procedimento.

O substrato é imerso no reator CVD para a formação do filme. A Figura 4.1 mostra um filme de diamante crescido sobre substrato de ZrO_2 . O filme cresce sob a ação de hidrogênio atômico, que arranca continuamente o hidrogênio ligado ao carbono

(inicialmente do metano), favorecendo assim a configuração sp^3 . Para facilitar a formação dos grãos de diamante (nucleação), o substrato é polido com uma pasta diamantada. Pequenos grãos de diamante restantes do polimento desempenham o papel de semente para crescer os filmes que podem ser visualizados na Figura 4.1.

O sistema utilizado para a deposição química a partir da fase vapor foi o de plasma ativado por microondas. Neste sistema, as espécies gasosas, metano (CH_4) e gás hidrogênio (H_2), são estimuladas por uma fonte de microondas, criando assim a condição de plasma. Um pirômetro, instalado na câmara onde se encontra a mistura gasosa, permite a leitura e o controle da temperatura na superfície da amostra, que normalmente deve atingir aproximadamente $900\text{ }^\circ\text{C}$.

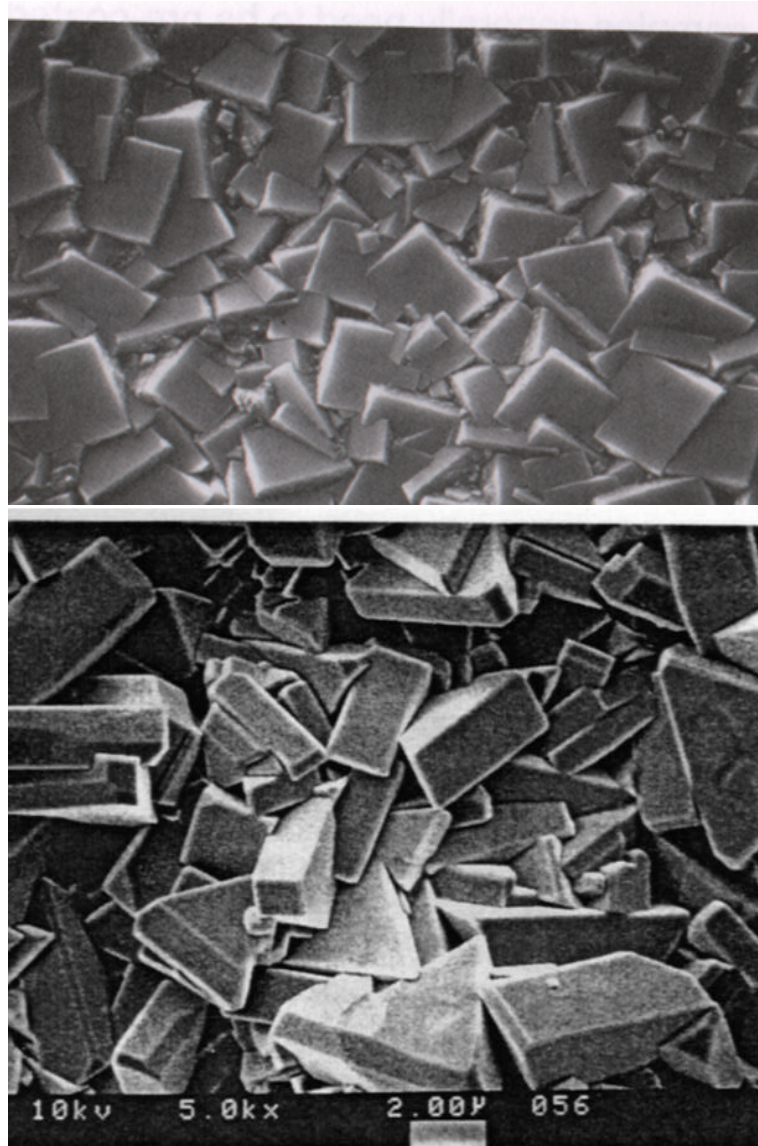


Figura 4.1: Microestrutura de um filme de diamante confeccionado pela técnica CVD com uso de substrato de ZrO_2 . O filme foi produzido no LAPMA-IF/UFRGS.

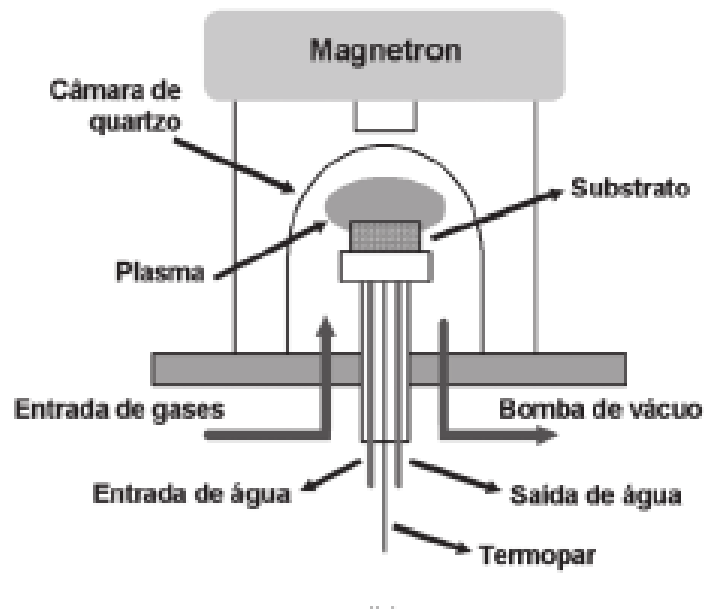


Figura 4.2: Esquema físico do reator utilizado para deposição química de filmes de diamante pela técnica CVD (Chemical Vapor Deposition) [8].

Um substrato previamente escolhido, no nosso caso a ZrO_2 parcialmente estabilizada [2], em formato de disco, de aproximadamente 20 mm de diâmetro e 1,6 mm de espessura [2], é colocado sobre um porta-amostra de molibdênio, previamente limpo com acetona. O porta-amostra é introduzido na câmara do reator onde se faz vácuo de 10^{-6} Torr com ajuda de uma bomba difusora. Feito o vácuo, o gás hidrogênio é introduzido e a fonte de microondas é acionada.

O porta-amostra de molibdênio contendo o substrato é colocado na região central interna do reator de tal forma que o seu posicionamento pode ser regulado em relação à região de plasma. O sistema é refrigerado por água corrente a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para controlar a temperatura do porta-amostra. As espécies gasosas têm fluxo controlado eletronicamente, garantindo assim a pressão favorável à deposição. A temperatura do porta-amostra é medida por um termopar e este resultado, juntamente com a medida do pirômetro, são arquivados em um sistema computacional. As respectivas temperaturas são visualizadas em graus celsius durante todo o processo de deposição. A Figura 4.2 mostra um esquema do reator utilizado.

Quando a fonte de microondas é acionada, o feixe de radiação é direcionado por um sistema de lentes, incidindo sobre uma janela de quartzo que limita a região onde

se encontra a mistura de gases. Este feixe é capaz de ionizar as moléculas do gás presente (até este momento apenas o H_2) configurando assim o plasma. Pela janela lateral observa-se a localização do plasma, cuidando para que este se encontre exatamente ao centro do reator. Um sistema eletrônico permite saber o quanto de energia é refletido pelo plasma para a janela de quartzo, sendo que até um valor de 10 W a situação está dentro dos padrões de operação. Caso o plasma não se encontre no centro do reator e ainda se tenha uma potência de luz refletida igual ou inferior a 10 W, o sistema de lentes que controla a direção do feixe pode ser reajustado, obtendo-se, conseqüentemente, o re-posicionamento central do plasma. Apenas quando se tem o plasma na posição correta a potência da fonte é aumentada, bem como a pressão dentro do reator. No decorrer deste processo, a posição do plasma é monitorada visualmente pela janela lateral e as temperaturas aqui mencionadas são inspecionadas no visor eletrônico. Quando se atingem as condições de deposição, por volta dos $900^\circ C$ e pressão de 70 Torr, a fonte de carbono (no nosso caso, o metano) é adicionada. A dissociação do metano na presença de hidrogênio atômico acaba nucleando em torno de grãos de diamante já existentes no substrato, formando um filme que cresce numa taxa de aproximadamente $5 \mu m/hora$.

Um esquema do processo químico CVD é mostrado na Figura 4.3. A Figura 4.4 mostra, para o caso da deposição de diamante puro, um esquema detalhado do processo de dissociação do CH_4 e do H_2 , bem como mostra as ligações químicas que ocorrem em cada etapa da reação. O processo global fica melhor exemplificado comparando-se as Figura 4.3 e Figura 4.4.

Os filmes de diamante dopados com boro são, em sua maioria, semicondutores. Segundo alguns autores, para uma concentração da ordem de $2 \times 10^{20} cm^{-3}$ de dopante ocorre uma transição isolante/metal [6, 38, 10]. No estado metálico, para a concentração de boro $n_B = 2,6 \times 10^{21} cm^{-3}$, uma transição supercondutora em $T_c = 2 K$ foi observada [38]. Porém o valor exato da concentração de boro para produzir a transição isolante/metal e o estado fundamental supercondutor está em discussão [4, 38, 3]. Na maioria dos trabalhos reportados na literatura, a dopagem de diamante com boro pelo método de CVD é feita pela adição deste elemento nas espécies que são constituintes do plasma. Normalmente isto é feito mediante a adição de gases à base de boro.

O interesse no estudo das propriedades de transporte dos filmes de diamante dopados com boro está em parte relacionado ao entendimento da configuração que o boro assume dentro da estrutura do diamante. A concentração de boro é um fator crítico nas

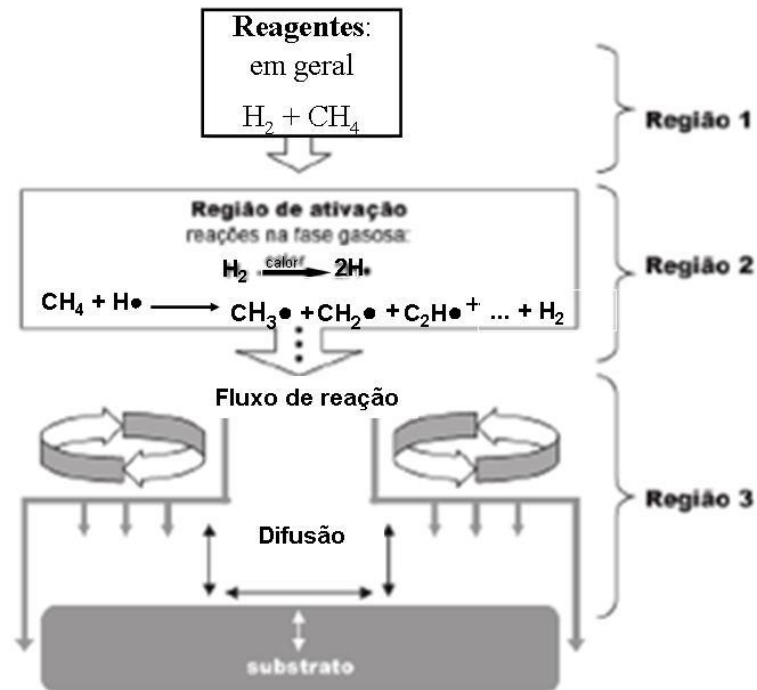


Figura 4.3: Esquema das reações químicas que ocorrem dentro do reator CVD no processo de deposição química a partir da fase vapor [8].

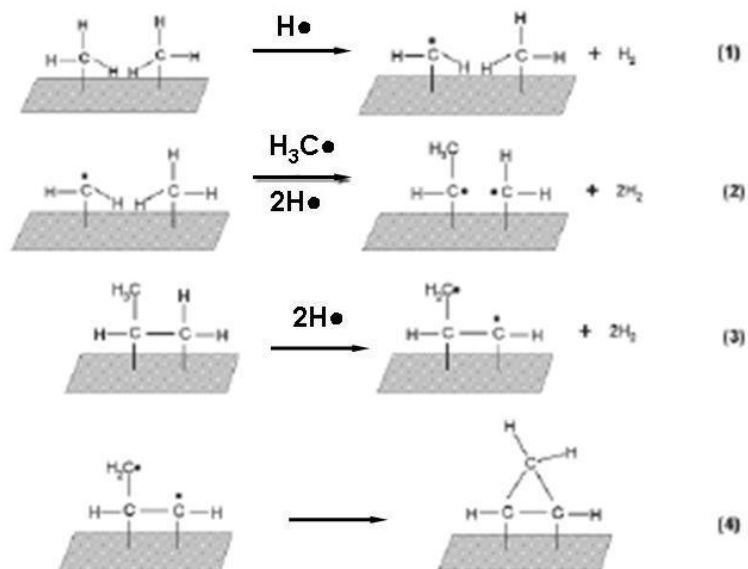


Figura 4.4: Esquema das reações intermediárias que ocorrem no processo de deposição de filmes de diamante pelo processo CVD [8].

propriedades elétricas do diamante CVD pela sua função substitucional na estrutura. Para o caso de dopagem em concentração moderada, o filme deve apresentar comportamento de semicondutor tipo-p [20, 10]. O aumento da dopagem produz uma transição a um estado metálico em razão da estabilização de uma banda de impurezas receptoras [10].

4.1.2 Preparação das amostras.

Para confecção dos filmes de diamante por CVD utilizamos dois substratos:

1. Zircônia (ZrO_2);
2. Grafite policristalino

No caso 1, uma pastilha de zircônia parcialmente estabilizada serviu de suporte para a deposição do filme. Esta peça cerâmica foi colocada dentro do reator, devidamente polida com pasta de diamante. Boro em forma de pó amorfo foi colocado ao redor da pastilha já posicionada no reator. A câmara do reator foi devidamente lacrada e evacuada. Após a admissão de um fluxo de gás hidrogênio, a fonte de microwaves é acionada, inicialmente com uma potência de 500 W. O valor máximo normalmente utilizado é 2500 W, ainda que o equipamento possa oferecer 5000 W. A pastilha é confeccionada a partir de pó de Zircônia parcialmente estabilizada. Após conformada, a peça é levada a um tratamento térmico de 1000 °C por uma hora, onde os ligantes usados para conformação são retirados. Posteriormente, uma sinterização em 1600 °C por duas horas garante a união entre as partículas da pastilha [2].

No caso 2 o boro é adicionado ao grafite no ato da confecção da pastilha. Escolhendo-se um percentual em massa desejado, a mistura de boro/grafite em pó é colocada em um molde e é devidamente compactada para uma pressão interna de 0,3 Gpa. As proporções em massa usadas nas mistura grafite/boro foram de 2, 5, 10 % de boro. A pastilha do compósito de grafite/boro é polida com pasta de diamante no intuito de favorecer a nucleação do filme de diamante. O processo ocorre praticamente como no caso da zircônia, salvo pela potência necessária para atingir condições de crescimento de filme. Neste caso usa-se 1000 W na radiação de microondas para produzir o filme. O filme resultante fica aderido ao substrato.

Do ponto de vista de preparação das amostras, os dois métodos praticamente são equivalentes. Porém, os filmes têm qualidades distintas. No caso 1, o filme será muito

fino e frágil, mas auto-sustentado. A espessura depende do tempo de deposição e nos filmes deste trabalho as espessuras, normalmente, estão entre 14 e 20 μm . Estes filmes são de difícil manipulação, pois fraturam facilmente e podem apresentar uma quantidade apreciável de microtrincas. Por outro lado, a não aderência ao substrato é positiva pois se pode obter as propriedades do filme isoladamente.

Para o caso em que é o substrato é o grafite, uma certa quantidade de carbono amorfo é incorporada ao filme de diamante. Ademais, devido à forte aderência do filme ao substrato, é difícil separar as propriedades elétricas e magnéticas de ambos. No caso do filme crescido em grafite, realiza-se um ataque químico, feito com ácido sulfúrico e dicromato de potássio. A concentração adequada da solução de ataque é de 4,4 (g/l), e para nosso caso, o volume utilizado não ultrapassou 20 ml. Este ataque visa a remoção do grafite. Em um recipiente de vidro (becker) é colocado 20 ml de ácido sulfúrico e 88 mg de dicromato de potássio, sendo que esta solução é levemente aquecida. A temperatura indicada para fazer o ataque varia entre 45-60 °C, sendo que, dependendo do tamanho da amostra, a taxa de limpeza é modificada. De forma geral, o tempo gasto para um ataque, após iniciado, é de aproximadamente 35 min. Inicialmente a solução possui coloração alaranjada. Quando esta adquire uma coloração esverdeada, a reação terá chegado ao fim. Um outro ataque com uma nova solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico, geralmente com 5 ml de ácido, é feito, de forma que se possa garantir a remoção completa do grafite do filme. No final deste processo, teremos o filme de diamante livre, com espessura da ordem de aproximadamente (2-15 μm).

Em ambos os casos de fabricação, foram feitas tentativas de produção de filmes com diferentes concentrações de boro. Porém, não foi possível controlar exatamente, a priori, a quantidade de boro incorporado ao diamante.

Medidas de magneto-transporte em todos os filmes preparados foram realizadas numa plataforma PPMS (Physical Property Measurement System), fabricada pela empresa Quantum Design, USA. As dimensões das amostras foram cuidadosamente medidas. A espessura dos filmes foi medida com o auxílio de um microscópio óptico, sendo que geralmente se obtém valores entre 2 e 15 μm . Estes valores dependem do tempo de deposição. Em razão da pequena massa das amostras, medidas magnéticas foram realizadas apenas para uma caracterização geral, sem o intuito de fazer um estudo sistemático.

4.2 Grafite HOPG dopado com Na.

Um monolito de grafite HOPG de 1 cm² e de 5 mm de espessura, fornecido pela empresa *SPI Supplies-USA*, nos foi gentilmente cedido pelo prof. YaKov Kopelevich, do Instituto "Gleb Wataghin" da UNICAMP. Esta amostra foi separada em 4 pedaços com 0,5 × 0,5 cm e cada um desses pedaços foi dividido ao meio, produzindo oito amostras com dimensões aproximadas de 5 × 5 × 2,5 mm. Duas amostras de grafite foram implantadas com Na no Laboratório de Implantação Iônica-IF/UFRGS. As condições de implantação permitiram a incorporação de 1 e 2 at % Na na região implantada. A profundidade atingida pelos íons de Na é de aproximadamente 1800 Å, com uma meia-largura gaussiana em torno de 200 Å. A densidade de íons implantados a uma profundidade x é dada por [18]

$$n(x) = \frac{\phi}{\sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\sigma_p^2} \right], \quad (4.1)$$

sendo que a profundidade x é determinada pela aceleração dos íons por aplicação de campo elétrico. O fluxo de íons que se chocam com a superfície, por unidade de área, é dado pelo valor de ϕ e o parâmetro R_p dá a penetração do íon. A Tabela 4.1 mostra as condições gerais de implantação de Na nas amostras de HOPG.

parâmetros de implantação	GNa 1	GNa 2
energia (keV)	120	120
corrente (nA)	50	80
dose ($\times 10^{16}$ ions/cm ²)	1	2
tempo (horas)	10	13
temperatura de implantação (°C)	~30	~30
profundidade média de implantação (Å)	1800	1800
largura (Gaussiana) da região implantada (Å)	400	400
Concentração na região implantada (at % Na)	1	2

Tabela 4.1: Principais parâmetros da implantação de Na.

As amostras implantadas, bem como uma amostra pura, tiveram suas massas determinadas e foram submetidas à medidas de susceptibilidade e histerese nas configurações de $H \parallel c$ e $H \parallel ab$, respectivamente. Estas amostras foram instaladas em porta-amostras de silício. Na sequência, as mesmas amostras foram submetidas às medidas de magneto-transporte. A configuração usada foi a da técnica de quatro-pontas, sendo

que uma corrente de $500\mu\text{A}$ passa pela amostra e a diferença de potencial V é medida. A resistência $R = \frac{V}{I}$ é medida em função da temperatura pelo equipamento PPMS. A magneto-resistência $\frac{\Delta\rho(H)}{\rho(0)}$ também é medida em diversas temperaturas fixas.

Nas medidas de susceptibilidade, realizadas num magnetômetro de SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), os campos magnéticos utilizados foram de 100 e 1000 Oe, sendo que o último foi aplicado apenas para o HOPG puro, no intervalo de temperaturas entre 2 a 300 K. As medidas de histerese magnética foram feitas em temperatura fixa de 30 K, para campos de -2500 até 2500 Oe.

As amostras são denominadas como HOPG-P, G1Na e G2Na (grafite puro, HOPG dopado em 1 e 2 at % Na, respectivamente). Os contatos elétricos para medidas de magneto-transporte são feitos com fios de cobre. A conexão entre a amostra e o fio é feita com cola-prata. Os fios são previamente desencapados com uso de uma lixa, para se ter certeza que toda sua superfície pode fazer um contato elétrico e ainda são estanhados com solda, para melhorar o contato. Após instalação num suporte metálico, isolado eletricamente com papel de cigarro, a amostra é posicionada e eletricamente conectada a um porta-amostras do PPMS, conforme mostra a Figura 4.6-B.

Os contatos com o porta-amostra do PPMS foram soldados com estanho. Uma vez a amostra instalada, foram feitas medidas de resistividade em campo nulo e em temperaturas entre 2 K e 300 K. As medidas de magneto-resistência foram feitas em temperaturas previamente estabelecidas e sempre em ordem crescente de temperatura. Medidas de resistividade com campo magnético aplicado também foram realizadas entre 2 e 100 K. Foram aplicados campos baixos, da ordem de 1000 Oe, intermediário de 5000 Oe e alto, acima de 10000 Oe. Medidas de magneto-resistência em temperaturas fixas de 2 K, 5 K, 15 K e 50 K foram realizadas em campos entre 0 e 90000 Oe.

4.2.1 Magnetômetro de SQUID.

As medidas magnéticas foram feitas em um magnetômetro SQUID-MPMS ("Magnetic Property Measurement System"), visto na Figura 4.5, o qual foi produzido pela empresa Quantum Design. Esse equipamento permite medidas de magnetização com variação de temperatura entre 1,9 e 400 K e campos magnéticos entre -50000 e 50000 Oe. O magnetômetro é constituído de um criostato no qual está inserido o sistema, mostrado na Figura 4.5. Todas as funções do magnetômetro são controladas por computador, com

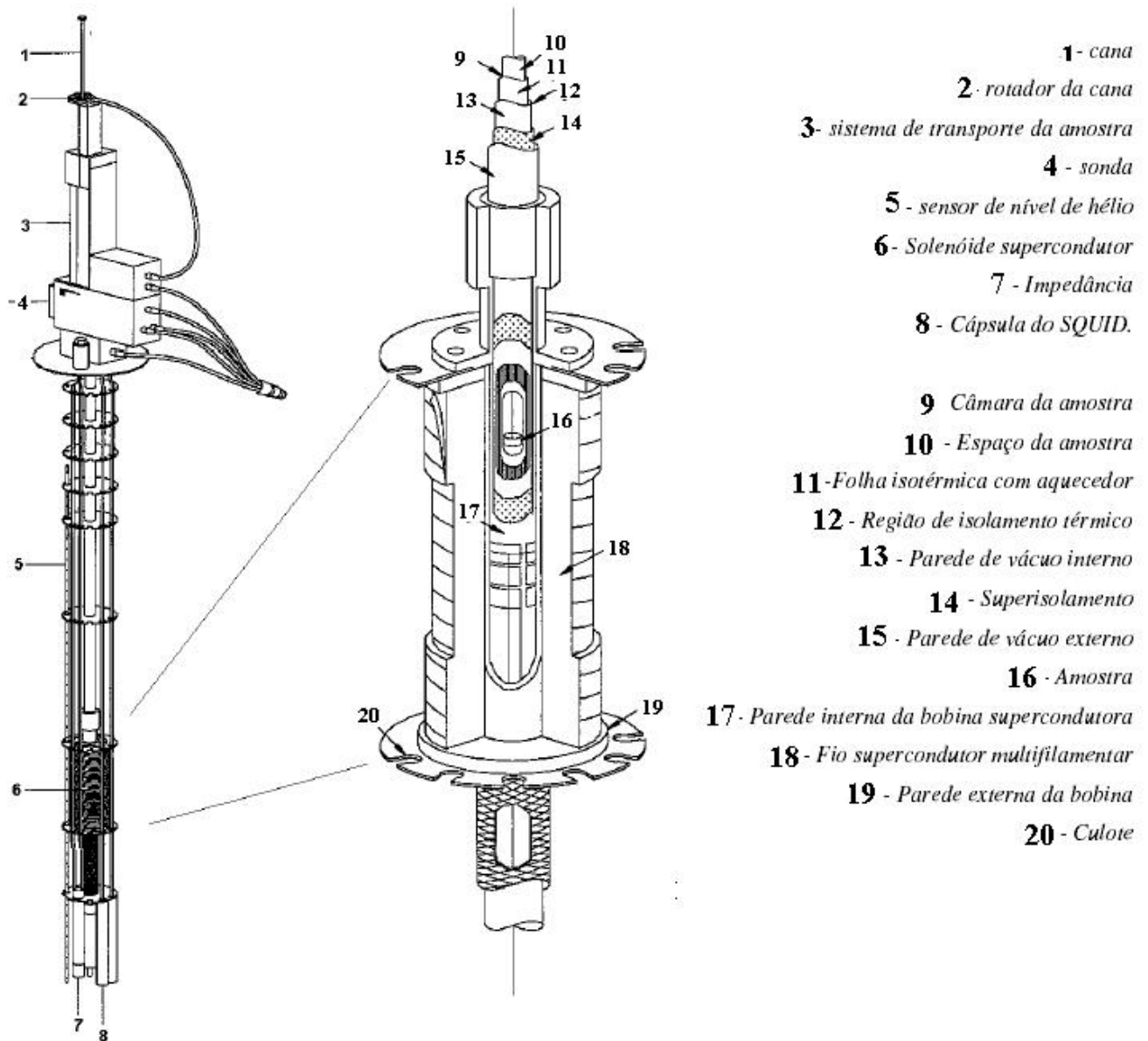


Figura 4.5: Visão da parte interna do Magnetômetro SQUID.

programa desenvolvido pelo fabricante.

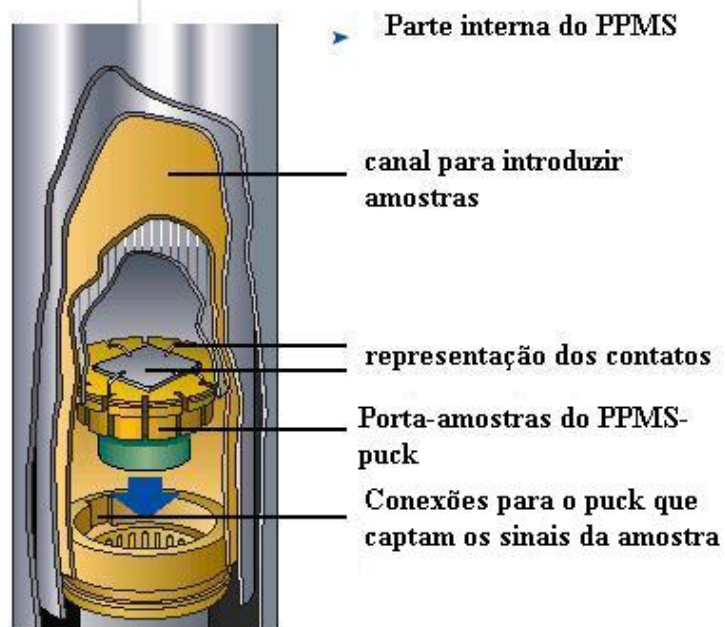
4.2.2 O equipamento de medidas de transporte-PPMS

O equipamento PPMS-Quantum Design Model 6000 (Physical Property Measurement System) é uma plataforma de medidas de propriedades físicas, que para nosso caso, pode operar para medidas de resistividade, efeito Hall e magneto-resistência. O equipamento possui uma bobina supercondutora que permite a aplicação de induções magnéticas entre 0 e ± 9 T na amostra instalada num suporte apropriado (puck). O sis-

tema possui criogenia à base de hélio líquido, permitindo medidas em temperatura entre 1,9 e 400 K. O equipamento permite a medida de 3 amostras ao mesmo tempo, sendo que se pode fazer em cada uma 4 conexões elétricas. Pode-se operar com corrente contínua ou alternada.



(a)



(b)

Figura 4.6: Visão do equipamento de PPMS.

4.2.3 Medidas de efeito Hall e magneto-resistência

A magneto-resistência é uma função par da indução magnética B , sendo que o efeito Hall é uma função ímpar de B . As medidas de magneto-transporte que foram usadas neste trabalho, permitem avaliar tais contribuições separadamente, feitas sob as mesmas condições.

De acordo com a Figura 4.7 o sinal coletado pelo equipamento tem contribuições do efeito Hall e da magneto-resistência. Isso acontecerá quando os contatos Hall não estiverem exatamente alinhados. Sendo as medidas efetuadas em campos $\pm H$, a contribuição ímpar em H será o efeito Hall e a contribuição par será a magneto-resistência, ou seja,

$$\rho_{Hall}(H) = \frac{\rho(H) - \rho(-H)}{2} \quad \rho_{Mag}(H) = \frac{\rho(H) + \rho(-H)}{2}, \quad (4.2)$$

onde $\rho(H)$ indica a medida de resistividade quando um campo H é aplicado perpendicularmente à superfície da amostra onde passa a corrente I . A resistividade medida num certo campo aplicado H será dado por $\rho(H) = \frac{V}{I} \cdot d$, onde V é a diferença de potencial entre as linhas tracejadas mostradas na Figura 4.7, I é a corrente aplicada na amostra de espessura d .

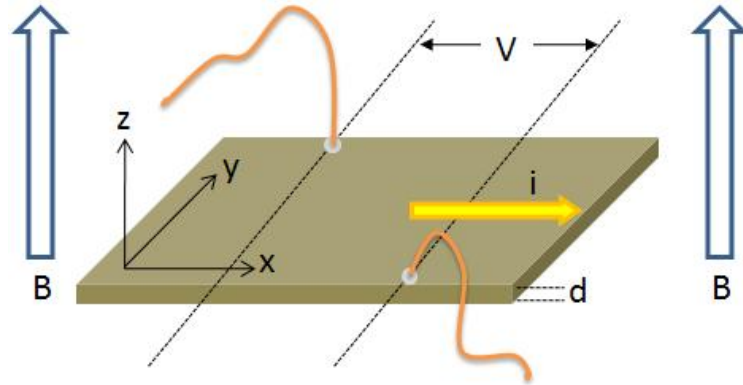


Figura 4.7: Esquema das medidas de magneto-transporte. A resistividade tem contribuição do efeito Hall e da magneto-resistência (transversal).

5 Resultados em Filmes de Diamante CVD dopado com Boro.

Neste trabalho foram estudadas as propriedades de magneto-transporte de três amostras representativas de filmes de diamante CVD. Dois desses filmes foram dopados com boro de acordo a descrição da seção (4.1.1). Algumas características físicas destes filmes são mostradas na Tabela 5.1. Os filmes são rotulados como Dia-P (diamante CVD puro), Dia-A (diamante CVD dopado com boro, com concentração moderada) e Dia-B (diamante CVD dopado com boro com concentração no limiar da transição isolante/metal).

Amostra	Dia-P	Dia-A	Dia-B
Espessura ($\mu\text{ m}$)	20	1	14
Tempo de deposição CVD (h)	3	2	8
Resistividade em T=300 K ($\Omega \cdot\text{m}$)	$3,48 \times 10^3$	$1,32 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-4}$
Concentração de portadores (cm^{-3})	$9,1 \times 10^{10}$	$1,1 \times 10^{18}$	$1,1 \times 10^{20}$

Tabela 5.1: Propriedades físicas dos filmes de diamante estudados. Os valores das concentrações de portadores foram obtidos por meio de medidas de efeito Hall.

5.1 Diamante CVD

Para o filme puro (Dia-P) foi medida a resistividade em função da temperatura mostrada na Figura 5.1. O comportamento é de um isolante. Medidas em temperaturas inferiores a 250 K não puderam ser feitas devido à limitação do equipamento para medidas de resistividades elevadas.

A concentração de portadores em temperatura ambiente (T=290 K) foi estimada por meio de medidas de efeito Hall em $n \simeq 9,1 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$.

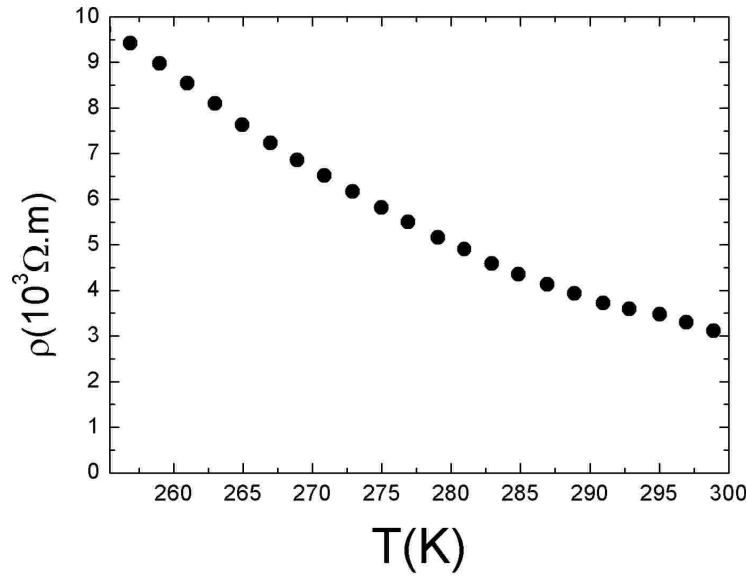


Figura 5.1: Curva de resistividade em função da temperatura de filme de diamante CVD puro, crescido sobre substrato de ZrO_2 .

5.2 Filme Dia-A: fracamente dopado com boro.

A medida de resistividade em função da temperatura, para um filme fracamente dopado com boro (Dia-A), mostrada na Figura 5.2, indica comportamento semicondutor. O valor da resistividade em temperatura ambiente, diminui em seis ordens de grandeza, comparado com o diamante puro da Figura 5.1. Essa diminuição indica que no filme Dia-A a condução é dominada pelos portadores devidos à incorporação de boro.

A curva da Figura 5.2, para baixas temperaturas, pode ser ajustada pela expressão

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (5.1)$$

onde ρ_0 e T_0 são constantes características. Na Figura 5.3 é mostrada a curva de $\ln(\rho)$ em função de $\sqrt{\frac{1}{T}}$. A região que se ajusta linearmente é descrita pela Eq (5.1).

Como foi visto na seção (3.2), a Eq (5.1) corresponde à condução por saltos de alcance variado (VRH) onde a interação coulombiana é considerada explicitamente. Esta interação ocorre entre o sítio abandonado pelo elétron e o sítio disponível para o salto. Esse é o modelo proposto por Efros-Schoklovskii [29, 38]. Os parâmetros obtidos do ajuste são mostrados na Tabela 5.2.

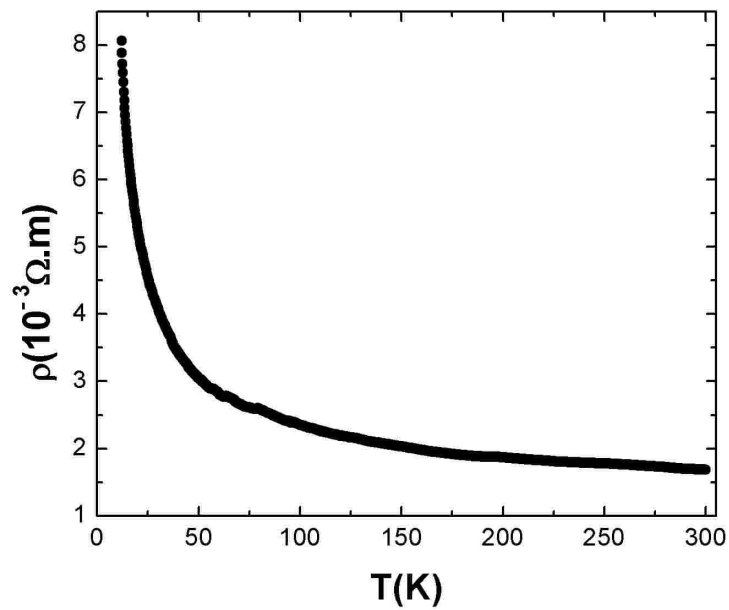


Figura 5.2: Curva de resistividade em filme levemente dopado com boro (Dia-A) onde o comportamento é tipicamente semicondutor.

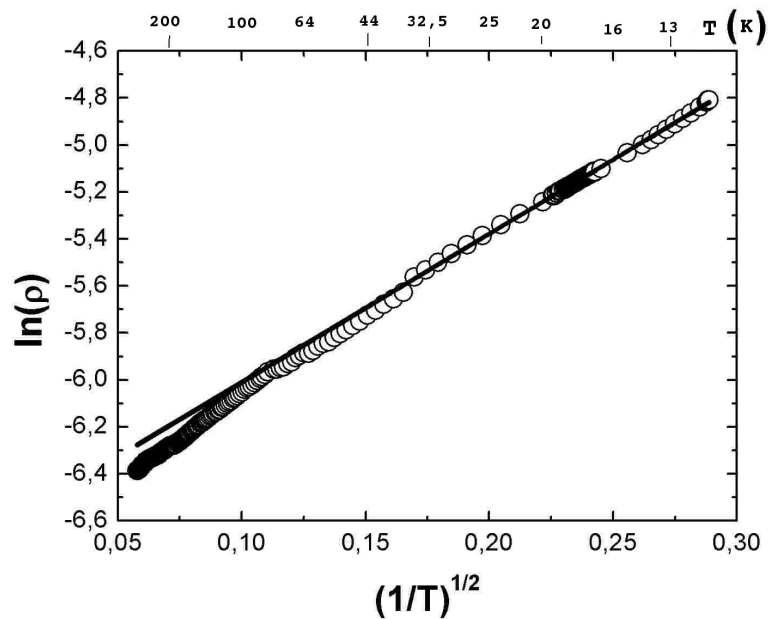


Figura 5.3: Curva do logaritmo da resistividade da amostra Dia-A em função de $\sqrt{\frac{1}{T}}$. Os parâmetros de ajuste linear são mostrados na Tabela 5.2.

O valor $\Delta \sim 3,4$ meV é o valor de energia de ativação (referente à temperatura T_0) para o processo de condução por saltos. Este resultado indica que a condução não

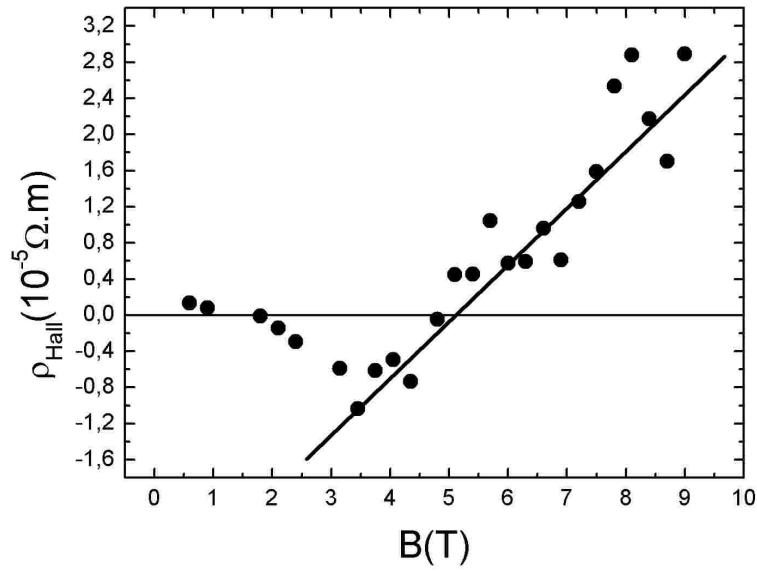


Figura 5.4: Curva de resistividade de Hall do filme Dia-A em $T=10$ K.

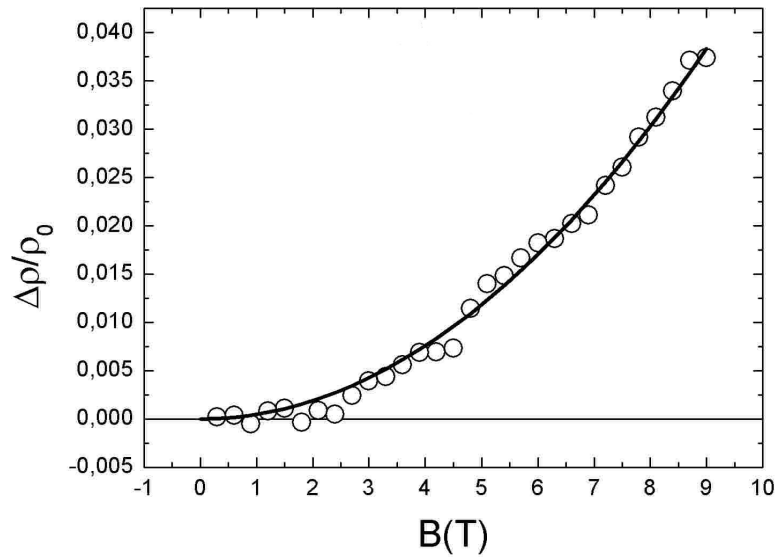


Figura 5.5: Curva de magneto-resistência do filme da Figura 5.2, medidas em $T=10$ K.

μ	T_0 (K)	$\Delta = k_B T_0$ (meV)	ρ_0 (m Ω .m)	ΔT para ajuste (K)	α (T^{-2})
1/2	40	3,44	1,31	$12 < T < 36,5$	$4,73 \times 10^{-4}$

Tabela 5.2: Parâmetros de ajuste de resistividade de amostra Dia-A com a Eq (5.1). O coeficiente α é devido a magneto-resistência dada pela Eq (5.2).

se dá por estados de lacuna na banda de valência do diamante, visto que a energia de ionização para os níveis aceitadores de boro é 0,37 eV [39, 20, 33]. Com isso, a condução no filme Dia-A é dada por saltos de estados de lacunas localizados na banda de impurezas.

Para este filme foram feitas medidas de efeito Hall em $T=10$ K, entre 0 e 9 T, mostradas na Figura 5.4. De acordo com estas medidas, a condução parece ser dada por dois tipos de portadores. Em campos baixos dominam portadores do tipo elétron. Para $B \gtrsim 4$ T a resistividade de Hall mostra um comportamento linear com B sendo que a inclinação positiva indica que a condução é feita por lacunas. A constante de Hall obtida de ajuste linear é $R_H = 5,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{C}$. Admitindo-se válida a relação $R_H = \frac{1}{n_h e}$ (discutida na seção 3.1.2) a densidade efetiva de lacunas é $n_h \simeq 1,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

A Figura 5.5 mostra a magneto-resistência (para o filme Dia-A) medida sob as mesmas condições que a medida de resistividade de Hall. Estas medidas de magneto-resistência transversal (campo perpendicular à corrente) e efeito Hall são feitas de acordo a descrição da seção (4.2.3). O ajuste dos pontos à expressão

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \alpha B^2, \quad (5.2)$$

indica que a magneto-resistência é devida à força de Lorentz, onde o coeficiente α é mostrado na Tabela 5.2.

5.3 Filme Dia-B: alta concentração de boro.

A Figura 5.6 mostra a resistividade em função da temperatura para o filme Dia-B. Para este filme, a resistividade em temperatura ambiente ($T \simeq 290$ K) é $\rho \simeq 3,35 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, sendo esta significativamente menor que a resistividade da amostra Dia-A. Este resultado evidencia que na amostra Dia-B a concentração de boro é maior que na amostra Dia-A.

n	T_0 (K)	$\Delta = k_B T_0$ (meV)	ρ_0 (m $\Omega \cdot \text{m}$)	ΔT para ajuste (K)
1/2	1,4	0,12	0,446	$4 < T < 12$

Tabela 5.3: Parâmetros extraídos do ajuste dos resultados da Figura 5.8 à Eq (5.1).

O resultado da Figura 5.6 mostra uma transição isolante/metal, induzida por variação de temperatura. A análise feita nos dados da Figura 5.6 mostra que a temperatura que divide os dois regimes é $T \simeq 170$ K. Para valores de temperatura inferiores a

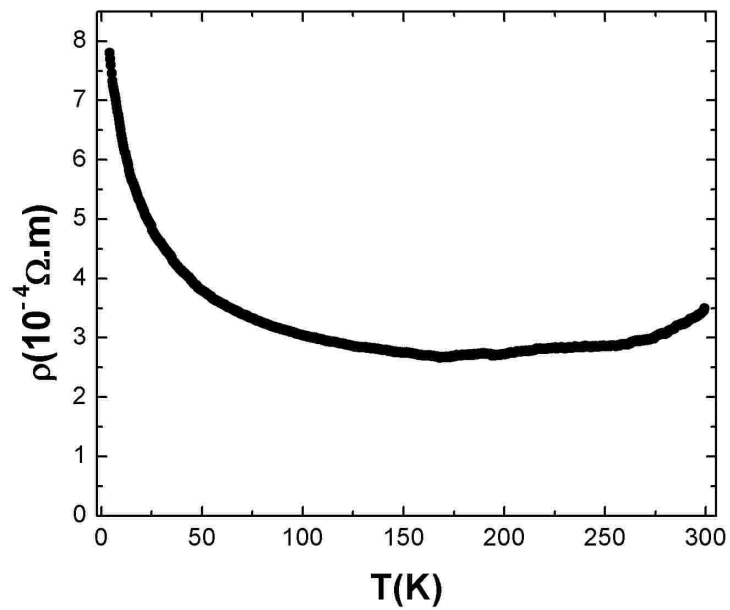


Figura 5.6: Curva de resistividade em filme de diamante dopado com boro via fonte sólida pela técnica CVD, onde é visto comportamentos semicondutor em baixas temperaturas e metálico em temperaturas superiores a 170 K.

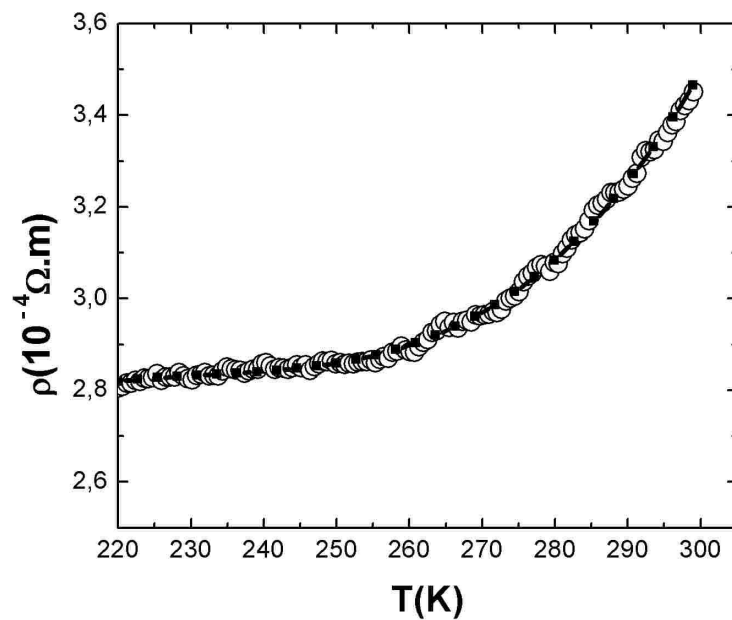


Figura 5.7: Curva de resistividade da amostra Dia-B na região metálica da Figura 5.6. A curva tracejada é um guia para os olhos.

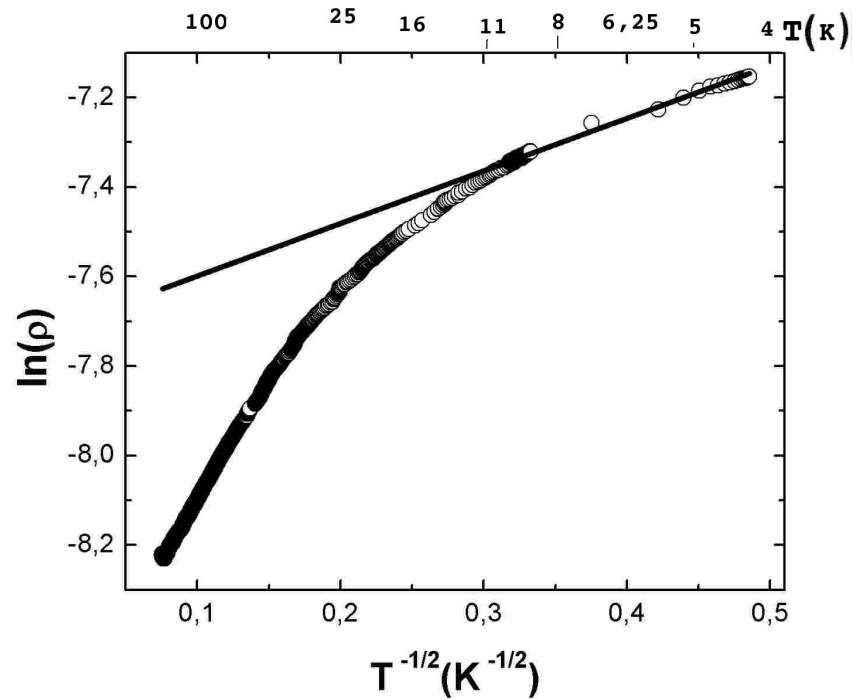


Figura 5.8: Curva do logaritmo da resistividade em função de $\sqrt{\frac{1}{T}}$ para a região semicondutora da Figura 5.6.

170 K o comportamento de $\rho(T)$ é de semicondutor e para valores maiores, o comportamento é metálico.

O comportamento metálico é destacado na Figura 5.7. A dependência de resistividade com a temperatura indica a presença de espalhamento elétron-elétron que é proporcional a T^2 . Desta forma, a resistividade na região metálica sugere que fortes efeitos de correlação eletrônica ocorrem na banda de impurezas formada por boro.

Para temperaturas muito baixas, na região semicondutora da curva da Figura 5.6, fez-se uma representação de $\ln(\rho)$ em função de $\sqrt{\frac{1}{T}}$, que é mostrada na Figura 5.8. No intervalo $4 \text{ K} < T < 12 \text{ K}$ a resistividade é descrita pela Eq (5.1). Os dados extraídos do ajuste estão reunidos da Tabela 5.3. O valor muito pequeno da energia de ativação Δ mostra que o sistema se encontra no limiar da transição isolante/metal.

Medidas de magneto-transporte foram realizadas em temperaturas de 250 K, 200 K, 150 K e 35 K segundo o procedimento descrito na seção (4.2.3). Para estas medidas, apenas para $T=35 \text{ K}$ foi percebida contribuição da magneto-resistência (devida apenas à força de Lorentz) no sinal de resistividade. Nas demais temperaturas as medidas indicam um efeito dominado pelo efeito Hall. Para as temperaturas superiores à $T=35$

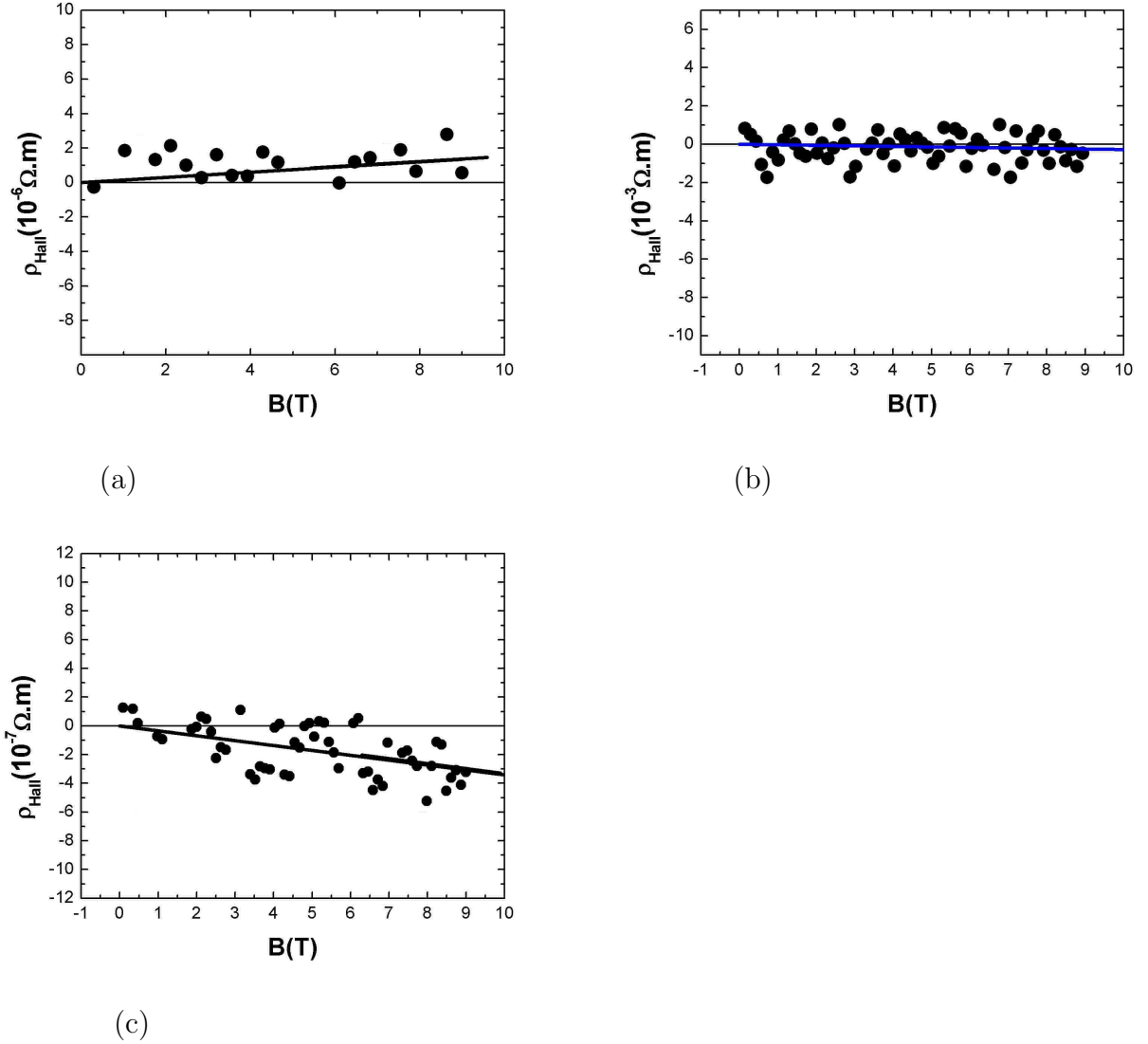


Figura 5.9: Curva de resistividade de Hall em (a)250 K, (b) 200 K e em (c)150 K na amostra da Figura 5.6.

K a magneto-resistência é anulada pela energia térmica. Desta forma, o efeito Hall foi medido diretamente. Estes resultados são mostrados na Figura 5.9.

Na fase metálica, em $T=250$ K, a resistividade de Hall mostrada na Figura 5.9(a), mostra comportamento típico de lacunas. A constante de Hall é ($R_H = 1,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{C}$), conduz a uma concentração efetiva de portadores $n_h \simeq 4,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Para $T=200$ K o efeito Hall é nulo, dentro da precisão de equipamento. Para a região de comportamento semicondutor, a resistividade de Hall em $T=150$ K é compatível com portadores de tipo elétrons. A constante de Hall obtida nesta temperatura ($R_H = -5,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{C}$) permite calcular uma concentração efetiva de portadores $n_e \simeq 1,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Em $T=35$ K, a constante de Hall permanece negativa

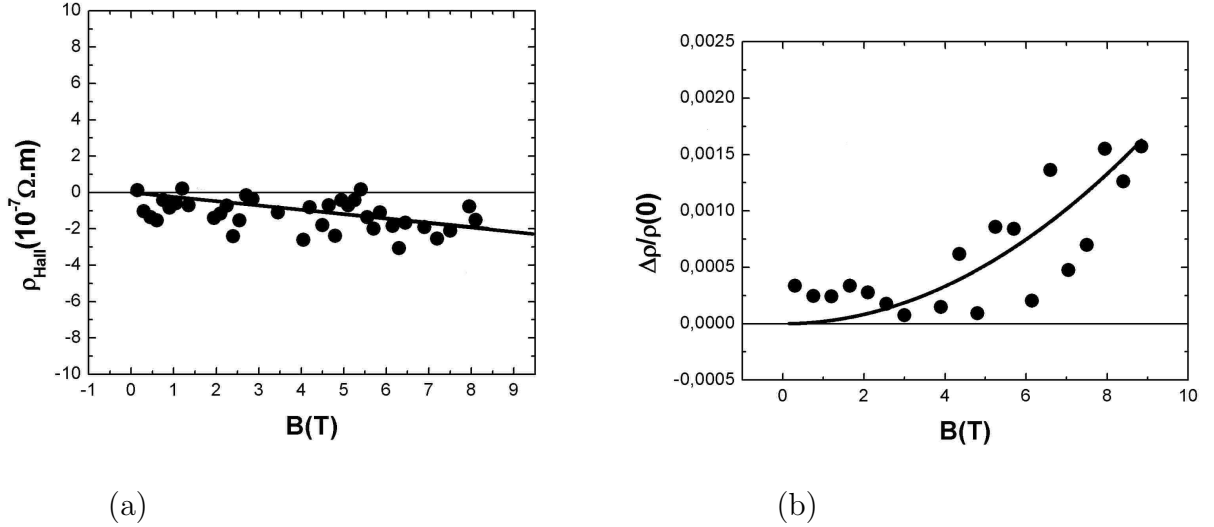


Figura 5.10: Em (a) curva de resistividade de Hall em função do campo magnético e em (b) magneto-resistência na amostra Dia-B em $T=35$ K.

($R_H = -2,4 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{C}$). Deste valor se obtém que a densidade efetiva de elétrons é $n_e \simeq 2,6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, próxima do valor obtido para $T=150$ K.

Para $T=35$ K, foi possível obter a magneto-resistência, mostrada na Figura 5.10(b). Na figura é mostrado um ajuste com a expressão quadrática $\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} \simeq \alpha B^2$ ($\alpha = 2 \times 10^{-5} T^{-2}$), que descreve a magneto-resistência de Lorentz. Esse resultado indica que tanto na amostra Dia-A (discutida na seção 5.2) quanto na amostra Dia-B, os efeitos de magneto-transporte são dominados pela força de Lorentz no regime isolante.

5.3.1 Discussão de resultados

Os resultados de magneto-transporte nas amostras Dia-A e Dia-B (filmes de diamante CVD dopados com boro) mostram que o cenário da transição metal/isolante é mais complexo do que descrito na literatura [38]. Efeitos de correlação eletrônica têm grande importância e influenciam bastante as propriedades de magneto-transporte. Particularmente, para a amostra Dia-B, foi observada uma transição isolante/metal induzida por temperatura. Na região metálica (em alta temperatura) a resistividade desta amostra mostra comportamento sugestivo de um líquido de Fermi fortemente correlacionado [40]. A constante de Hall efetiva nesta região indica que a condução ocorre por lacunas, com densidade efetiva de portadores relativamente pequena. O decréscimo de tempera-

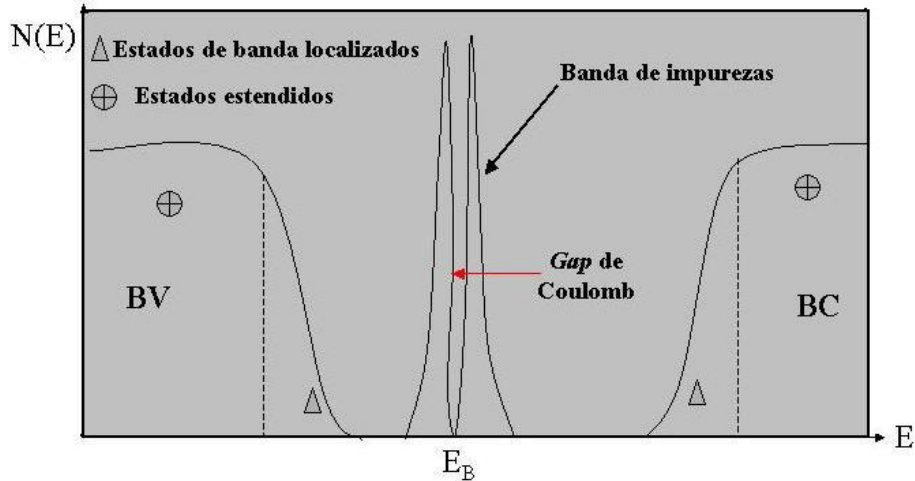


Figura 5.11: Densidade de estados modelo para o diamante CVD dopado com boro. Obs: esboço feito com o eixo de energias fora de escala.

tura provoca uma inversão do sinal da constante de Hall, indicando fortemente que a condução é feita por meio de duas bandas. Na região de comportamento isolante, surge um pequeno *gap de Coulomb* devido às correlações eletrônicas. Na amostra menos dopada (Dia-A), com comportamento isolante por todo intervalo de temperatura estudado, este *gap* se alarga. Provavelmente, a variação do nível de Fermi (potencial químico) com a temperatura também deve ser considerada na descrição do transporte eletrônico nos filmes de diamante dopados com boro.

Uma possibilidade para descrever as propriedades de magneto-transporte nas amostras estudadas é admitir que os estados de impurezas formam uma banda estreita que é responsável pela condução eletrônica. A banda de impurezas é separada em duas sub-bandas por um *gap de Coulomb*, como sugerem as medidas de resistividade em baixas temperaturas. A Figura 5.11 apresenta uma visão esquemática do espectro eletrônico, proposto para descrever os filmes de diamante CVD dopados com boro. O *gap* de mobilidade $E_c - E_v$, (como mencionado no capítulo 1) é aproximadamente 5,5 eV [41]. A banda de impureza está centrada em aproximadamente 0,37 eV (energia de ionização do boro, $E_B - E_c = 0,37$ eV) acima do topo da banda de valência. Como mencionado na seção (3.2), os estados localizados decorrentes dos efeitos de desordem, alargam as bandas de valência e de condução do diamante.

No caso da amostra Dia-A (comportamento semiconductor), o *gap de Coulomb* é de aproximadamente 3,4 meV. Em baixas temperaturas, o nível de Fermi está localizado

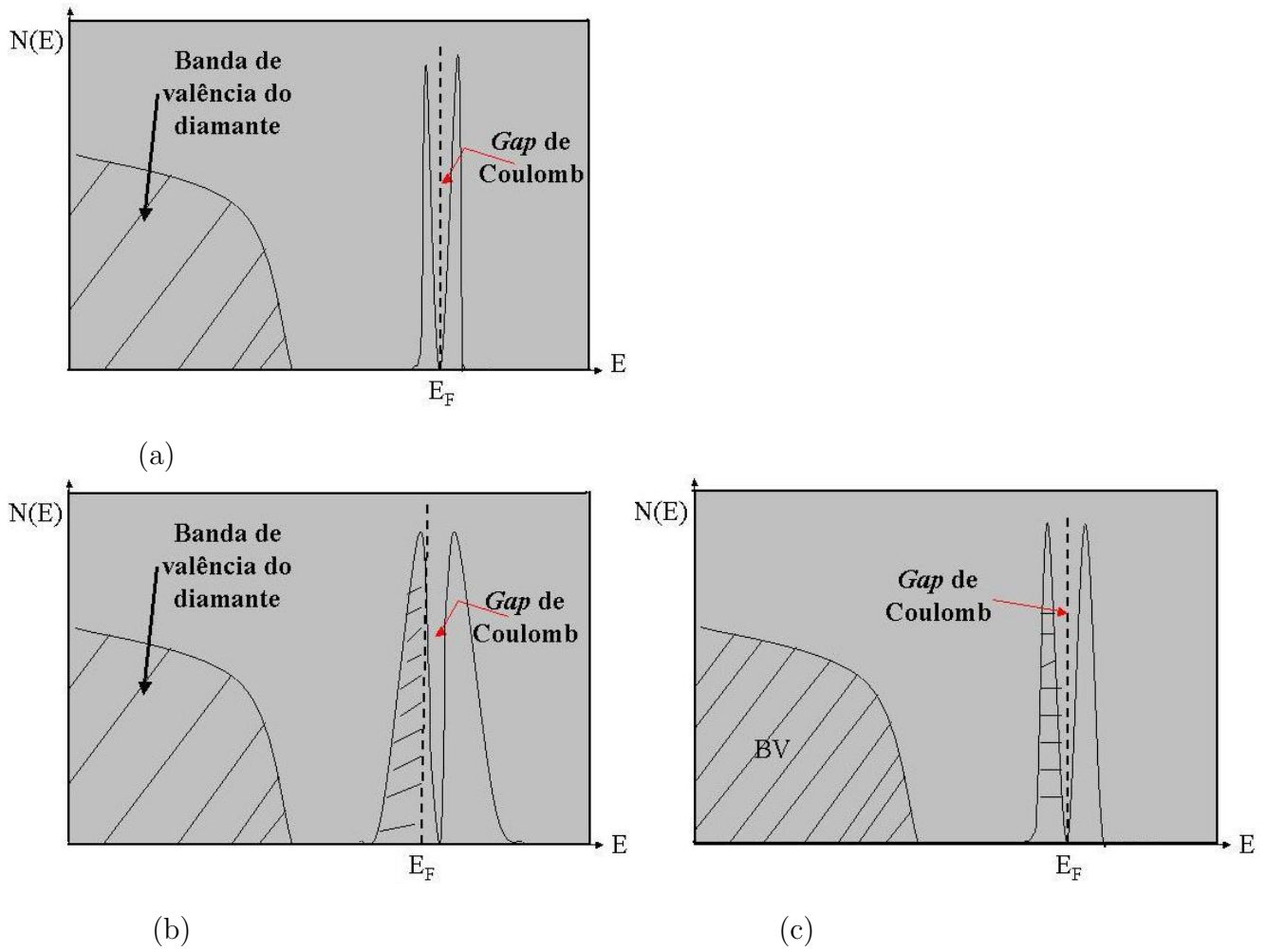


Figura 5.12: Densidade de estados para a banda de impurezas das amostras Dia-A (a) e Dia-B [em altas temperaturas (b) e em baixas temperaturas (c)].

no centro deste *gap*, como pode ser visto na Figura 5.12 (a). A condução ocorre por lacunas na sub-banda de impurezas inferior e por elétrons excitados na sub-banda superior. Para condução por duas bandas, a constante de Hall é dada por [26]

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2}, \quad (5.3)$$

onde n_h é a densidade de lacunas, n_e é a densidade de elétrons, μ_h é a mobilidade relativa às lacunas e μ_e é a mobilidade dos elétrons. Sendo a constante de Hall positiva, infere-se que a mobilidade de lacunas na sub-banda inferior é maior que a mobilidade de elétrons na sub-banda superior. Na Figura 5.4 para a resistividade de Hall da amostra Dia-A em $T=10$ K, uma pequena contribuição negativa em campos baixos é um indicativo de contribuição eletrônica à mobilidade total. O fato de n_h deduzido dos resultados da Figura 5.4 ser relativamente baixo, sugere que o modelo de banda única não é adequado para descrever as propriedades de magneto-transporte na amostra Dia-A.

Na amostra Dia-B, a banda de impurezas é mais alargada e populada. O *gap de Coulomb* torna-se muito mais estreito, conforme esquema dado pela Figura 5.12(b). Em altas temperaturas, o nível de Fermi desloca-se para o interior da sub-banda inferior, favorecendo a condução por estados estendidos. Predomina, então, uma condutividade tipo metálica realizada por lacunas. A condução por elétrons excitados através do *gap de Coulomb* para a sub-banda superior ocorre em paralelo e é responsável pelo pequeno valor da constante de Hall deduzida dos resultados da Figura 5.9. Em baixas temperaturas o nível de Fermi volta ao centro do *gap de Coulomb*, como visto na Figura 5.12 (c) e o sistema passa a ter um comportamento de isolante. Devido à inversão de sinal da constante de Hall, infere-se que o produto $n_e \mu_e^2$ é maior que o termo correspondente às lacunas em baixas temperaturas. Supondo-se que as densidades para ambos os portadores são iguais, deduz-se que a mobilidade dos elétrons (dada na seção 3.1.1 na sub-banda superior é maior que a mobilidade das lacunas na sub-banda inferior no domínio de baixas temperaturas.

6 Resultados em Grafite HOPG: puro e implantado com Na.

Neste trabalho, estudam-se as propriedades magnéticas e de magneto-transporte de uma amostra pura de grafite pirolítico altamente orientado, denominada HOPG-P, e duas amostras do mesmo material implantado com Na. Tal como descrito na seção 4.2, a implantação foi realizada numa das superfícies das amostras, a uma profundidade média de 1800 Å. A largura à meia-altura do perfil gaussiano da distribuição de átomos implantados é de 400 Å. Na amostra denominada G1Na, a concentração de Na na região implantada é 1 at %, enquanto na amostra G2Na, esta concentração é de 2 at %. Os objetivos do processo de implantação são dois. Por um lado, procura-se produzir danos que, supostamente, influenciam as propriedades magnéticas do grafite [42]. Por outro lado, espera-se que a dopagem dos planos de grafeno com íons monovalentes possa produzir modificações significativas nas propriedades eletrônicas do grafite [22].

6.1 Medidas magnéticas

6.1.1 Susceptibilidade em função da temperatura.

Na Figura 6.1 é mostrada a susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para as amostras HOPG-P e G2Na realizadas em $H=100$ Oe aplicado paralelamente ao eixo c . Os resultados evidenciam o forte diamagnetismo do grafite na orientação paralela ao eixo c e mostram que a implantação de Na não modifica sensivelmente a susceptibilidade global medida. Porém, considerando-se o pequeno volume de região implantada, o aumento observado na magnitude da susceptibilidade da amostra implantada (cerca de 5 % do valor da susceptibilidade da amostra HOPG-P em baixas temperaturas) pode significar que as propriedades eletrônicas da região implantada são significativamente alteradas.

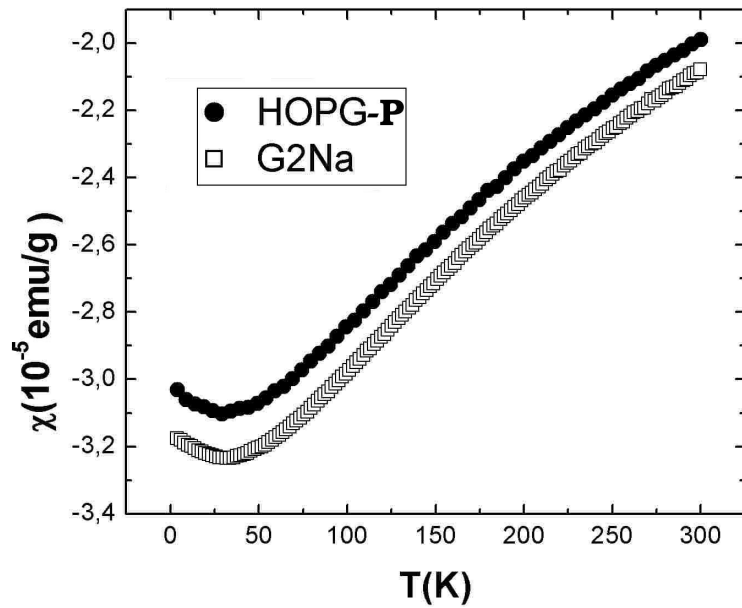


Figura 6.1: Susceptibilidade magnética das amostras HOPG-P e G2Na medida em $H=100$ Oe aplicado paralelamente ao eixo c .

6.1.2 Anisotropia de susceptibilidade

Medidas de magnetização em $T=30$ K em campos aplicados variando no intervalo -20 kOe $<H< 20$ kOe são mostrados na Figura 6.2. No painel (a) os resultados

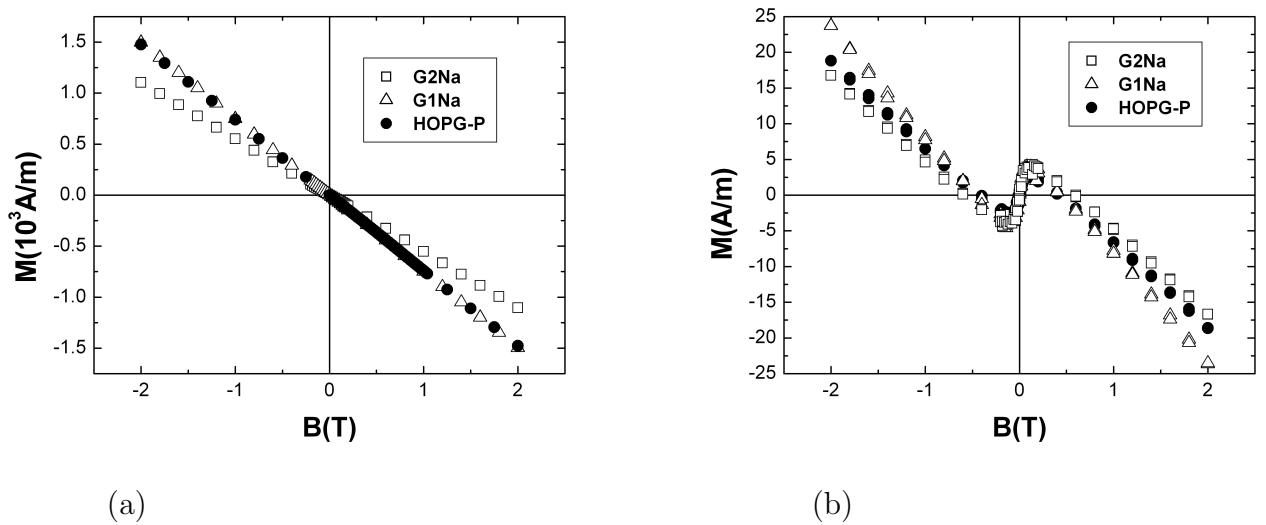


Figura 6.2: Magnetização em função de B em $T=30$ K. Em (a), os resultados referem-se a orientação $B \parallel c$; em (b), as medidas são obtidas para $B \parallel ab$.

referem-se a campo aplicado paralelamente ao eixo c ($H \parallel c$) enquanto que no painel (b) são mostrados os resultados quando H é aplicado paralelamente aos planos de grafeno ($H \parallel ab$).

Amostra	χ_c ($10^{-5} \frac{emu}{g}$)(SI)	χ_{ab} ($10^{-7} \frac{emu}{g}$)(SI)	γ	M_{sat} ($10^{-3} \frac{emu}{g}$)($\frac{A}{m}$)	H_c (Oe)
HOPG-P	-3,26 -0,74	-5,08 -1,15	64,2	2,314 5,23	77
G1Na	-3,31 -0,75	-6,86 -1,55	48,3	3,23 7,3	74
G2Na	-2,44 -0,55	-5,18 -1,17	47,2	3,075 6,95	74

Tabela 6.1: Propriedades magnéticas das amostras de grafite estudadas em T=30 K. Obs: densidade usada para o grafite: $\rho = 2,26 \frac{g}{cm^3}$. χ_c e χ_{ab} correspondem às susceptibilidades nas configurações $H \parallel c$ e $H \parallel ab$, respectivamente; γ é a anisotropia $\frac{\chi_c}{\chi_{ab}}$; M_{sat} é a magnetização de saturação da componente ferromagnética presente na configuração H_{ab} e H_c é o campo coercivo desta componente ferromagnética.

Na Tabela 6.1 são listados os valores da susceptibilidade diamagnética DC, $\chi = M/H$, extraída da Figura 6.2 para as três amostras estudadas. Também está listada a anisotropia $\gamma = \chi_c/\chi_{ab}$, onde χ_c e χ_{ab} referem-se às componentes de susceptibilidade ao longo do eixo c e paralelas aos planos de grafeno, respectivamente.

Na Figura 6.3 está esquematizada a variação das susceptibilidades diamagnéticas χ_c e χ_{ab} das três amostras estudadas. Observa-se que os valores absolutos das componentes χ_c e χ_{ab} são maiores para a amostra G1Na. Porém a anisotropia $\gamma = \chi_c/\chi_{ab}$ decai sensivelmente nas amostras implantadas com relação ao sistema puro. Isto é indicativo de presença da desordem estrutural produzida pelo processo de implantação.

6.1.3 Magnetização

Na Figura 6.2 observa-se, na região de baixos campos aplicados, a superposição de um fraco sinal ferromagnético à resposta diamagnética na configuração em que o campo magnético é aplicado paralelamente aos planos de grafeno. Este efeito foi estudado em diversas amostras de grafite orientado [43]. Sua origem ainda é discutida [44], porém acredita-se que o efeito é intrínseco.

Nas figuras 6.4, 6.5 e 6.6 são mostrados os sinais ferromagnéticos extraídos das medidas de magnetização na geometria $B \parallel ab$ para as três amostras estudadas. Na parte

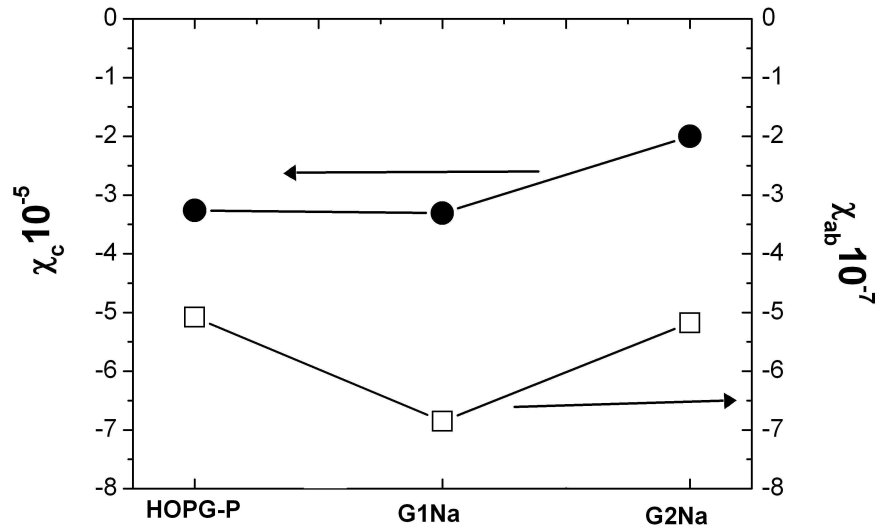


Figura 6.3: Variação das componentes de susceptibilidade diamagnética para a série de amostras HOPG estudadas em $T=30\text{K}$. As unidades de χ são (emu/g), conforme Tabela 6.1.

(b) das figuras, as histereses são detalhadas na região de campos baixos. Observa-se que os valores obtidos da magnetização de saturação, M_{sat} , é de ordem de alguns A/m em todas as amostras. A saturação M_{sat} é alcançada em campos aplicados em torno de 5000 Oe o que é consistente com resultados da literatura [43]. Os campos coercivos medidos nas três amostras ($H_c \sim 75$ Oe) em $T=30$ K são menores que os determinados em $T=10$ K na maioria das amostras investigadas na literatura [43].

A magnetização de saturação para a amostra HOPG-P, $M_{sat} = 5,23$ A/m, corresponde a um momento magnético por átomo de carbono de $\mu_c = 4,75 \times 10^{-29}$ A·m², ou seja, $\mu_c = 5,17 \times 10^{-6} \mu_B$. Este pequeno momento magnético sugere que apenas uma pequena fração dos átomos do grafite são magnéticos. Medidas de PIXE (particle induced x-ray emission) em nossa amostra HOPG-P revelam que a concentração de impurezas de Fe é de 12 ppm. Portanto, se cerca de 20 % destes átomos estivessem precipitados na forma de grãos metálicos (supondo $2,2 \mu_B/\text{átomo de Fe}$), o valor observado para o momento μ_c poderia ser explicado. Porém, diversas investigações mostram que a resposta ferromagnética no grafite tem outra origem. Por exemplo, irradiação do grafite com prótons induz ordenamento ferro ou ferrimagnético [45, 44]. Uma possibilidade é que a desordem topológica nos planos de grafeno aumenta localmente a densidade de estados

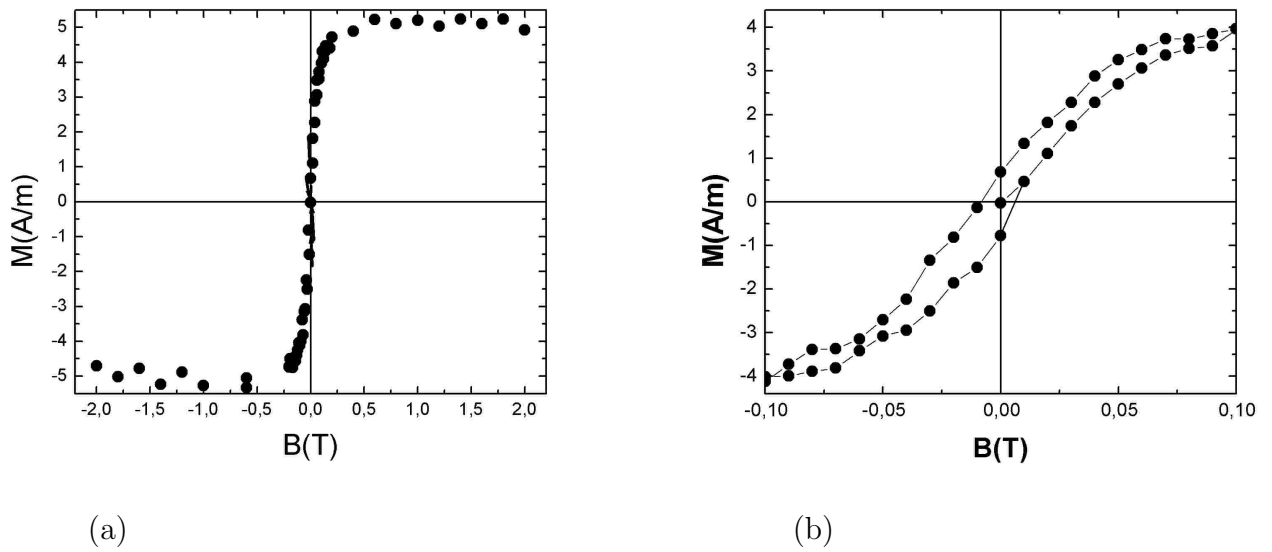


Figura 6.4: (a) Magnetização da amostra HOPG-P em $T=30$ K na configuração $H \parallel ab$. (b) Histerese em baixos campos para a mesma amostra obtida de uma visão expandida dos resultados em(a).

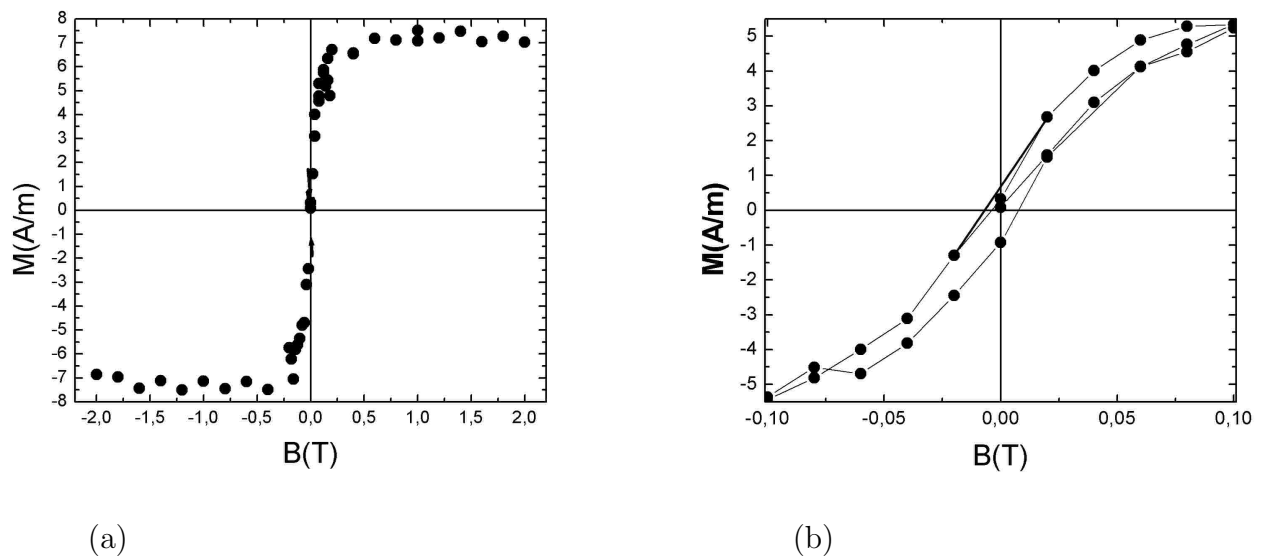


Figura 6.5: (a) Magnetização da amostra G1Na entre -2 T e 2 T em $T=30$ K na geometria $H \parallel ab$ (b) Histerese em baixos campos obtida da ampliação dos resultados em baixos campos.

eletrônicos induzindo correlações ferromagnéticas [43].

Nossos resultados nas amostras implantadas são consistentes com esta hipótese.

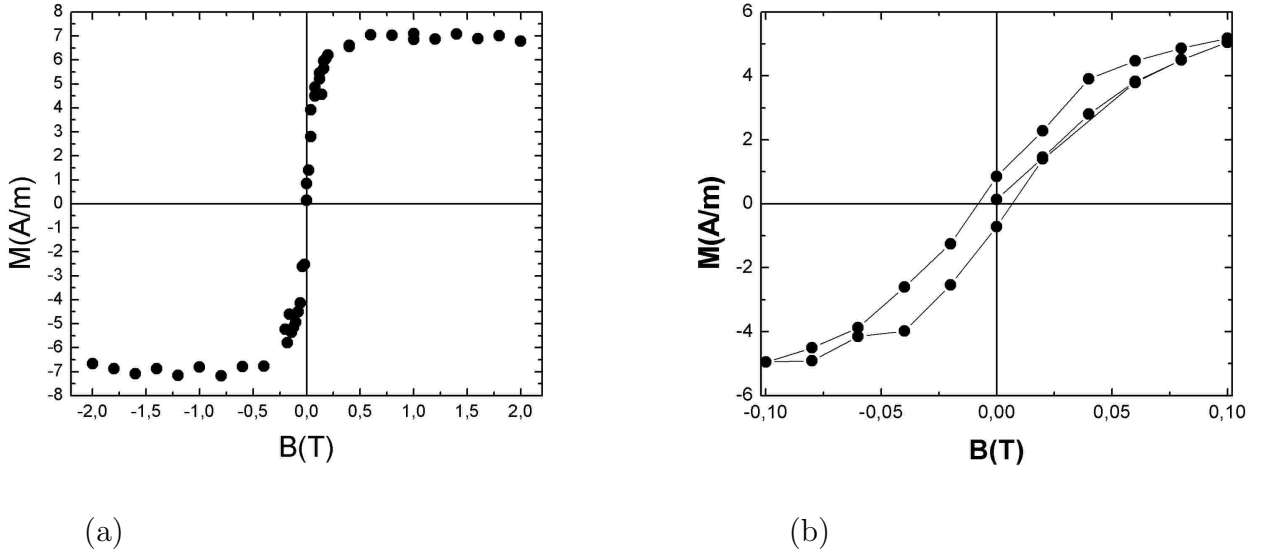


Figura 6.6: (a) Magnetização da amostra G2Na entre -2 T e 2 T em $T=30$ K na geometria $H \parallel ab$ (b) Histerese em baixos campos obtida da ampliação dos resultados em baixos campos.

De fato, nas amostras G1Na e G2Na, M_{sat} aumenta entre 36 e 40 % em relação ao sistema puro (ver Tabela 6.1). Como o aumento da M_{sat} parece ser independente de concentração de Na, pode-se presumir que defeitos locais causados pela implantação são os principais responsáveis pelo efeito.

6.2 Resultados de magneto-transporte.

Medidas de resistividade e magneto-resistência foram realizadas nas três amostras de grafite pirolítico estudadas. Nestas medidas, a corrente foi aplicada paralelamente aos planos de grafeno (plano ab). O campo magnético foi sempre orientado perpendicularmente a estes planos atômicos. Como a região implantada nas amostras G1Na e G2Na resume-se a uma fina camada centrada a uma profundidade de 180 nm sob uma de suas superfícies, utilizou-se a configuração de contatos elétricos representada na Figura 6.7. Os contatos são colocados sobre a superfície implantada, sendo os contatos de corrente dispostos nas extremidades da amostra que tem a forma de um paralelepípedo. Em razão de forte anisotropia planar do grafite ($\frac{\rho_c}{\rho_{ab}} \sim 10^4$), a distribuição de corrente resultante se concentra nas proximidades da superfície implantada, tal como esquematizado na

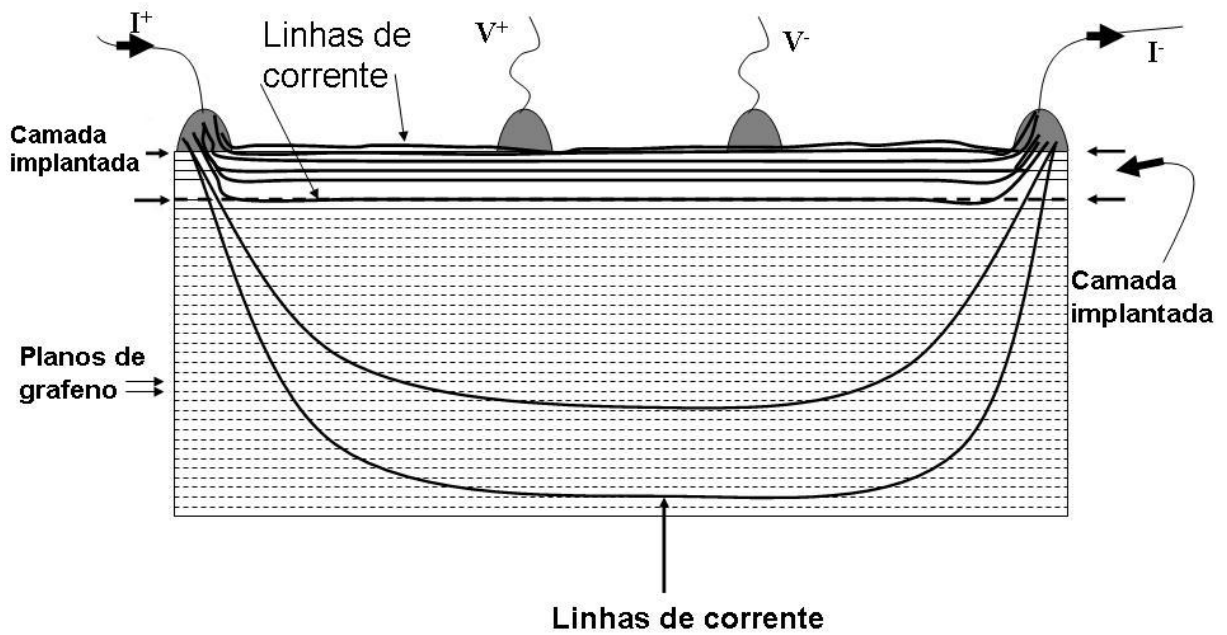


Figura 6.7: Configuração de contatos elétricos nas amostras de grafite HOPG para medida da resistividade na orientação paralela ao plano ab .

Figura 6.7. Por outro lado, como a distribuição de corrente não é homogênea, a determinação do valor absoluto da resistividade medida torna-se sujeita a grandes erros. Por esta razão, os resultados de resistividade discutidos nesta seção são sempre normalizados em relação ao valor medido em temperatura ambiente. Os resultados de magneto-resistência em temperatura fixa são normalizados com relação ao valor de resistividade medida em campo nulo na mesma temperatura.

6.2.1 Resistividade em função da temperatura.

Na Figura 6.8 é mostrada a resistividade planar em baixas temperaturas para as 3 amostras. A forma geral das curvas é similar para as três amostras, sendo que a resistividade cresce significativamente com o decréscimo da temperatura. Este é um comportamento característico de semi-metal e revela a ocorrência de um efeito de localização eletrônica em baixas temperaturas. A adição de Na por implantação produz uma diminuição sistemática da resistividade normalizada, o que pode indicar um aumento de metalicidade induzida por implantação.

Em temperaturas muito baixas (em torno de 20 K) observa-se a ocorrência de um máximo em todas as amostras estudadas. O subsequente decréscimo de $\rho_{ab}(T)$

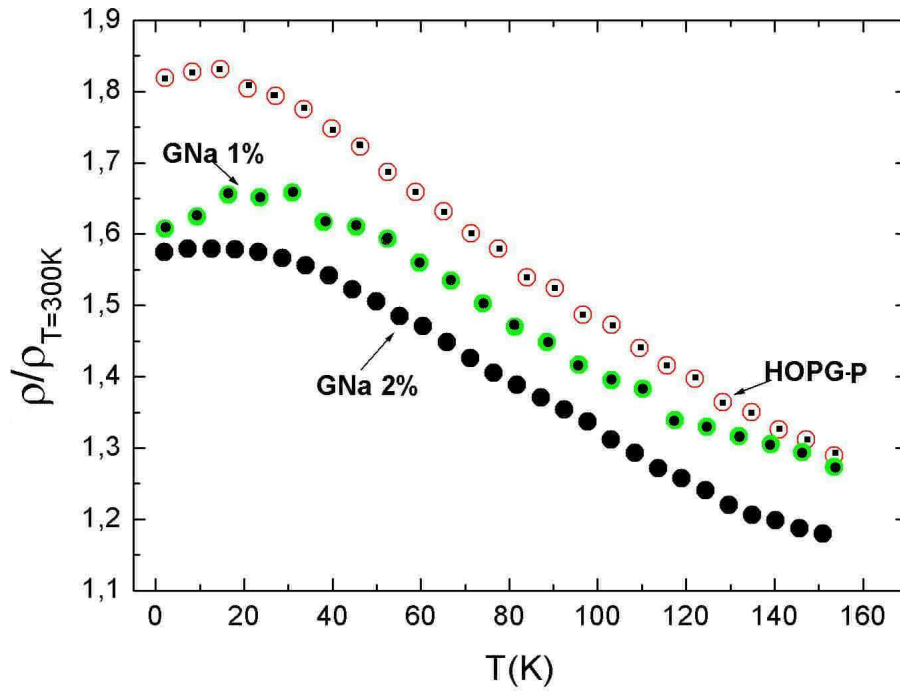


Figura 6.8: Resistividade normalizada na orientação paralela ao plano ab, medida na ausência de campo magnético, para as amostras HOPG-P, G1Na e G2Na.

em temperaturas inferiores à 20 K sugere que estados eletrônicos estendidos, de caráter metálico, podem se estabilizar neste domínio de temperatura. A referência [46] mostra que a aplicação de um campo magnético perpendicular ao plano ab produz um notável aumento do máximo em $\rho_{ab}(T)$, realçando a re-entrância para um comportamento tipo metálico em baixas temperaturas. Em nossas amostras, no entanto, este efeito não é observado. Mesmo em campos magnéticos elevados, o comportamento de $\rho(T)$ em baixas temperaturas não é significativamente alterado.

6.2.2 Efeitos quânticos em campos magnéticos elevados

Magneto-resistência

Na Figura 6.9 são mostrados resultados de magneto-resistência na orientação dos planos de grafeno para as três amostras estudadas. As medidas foram realizadas em $T=2$ K, em campos variando no intervalo de -9 T $< B < 9$ T. As medidas são registradas

como

$$\frac{\Delta\rho_{ab}}{\rho_{ab}} = \frac{\rho_{ab}(B) - \rho_{ab}(0)}{\rho_{ab}(0)}, \quad (6.1)$$

observa-se que o efeito magneto-resistivo é positivo e extremamente forte no grafite HOPG. Apenas para termos de comparação, a magneto-resistência em $B=5$ T alcança mais de 1000 % na amostra G1Na, enquanto que a GMR (Giant Magnetoresistance) nas multicamadas magnéticas alcança cerca de 50 % no mesmo campo [47] e a magneto-resistência colossal dos manganitas alcança pouco mais de 400 % nas proximidades da transição metal/isolante [48]. Observa-se que a magneto-resistência das amostras implantadas é

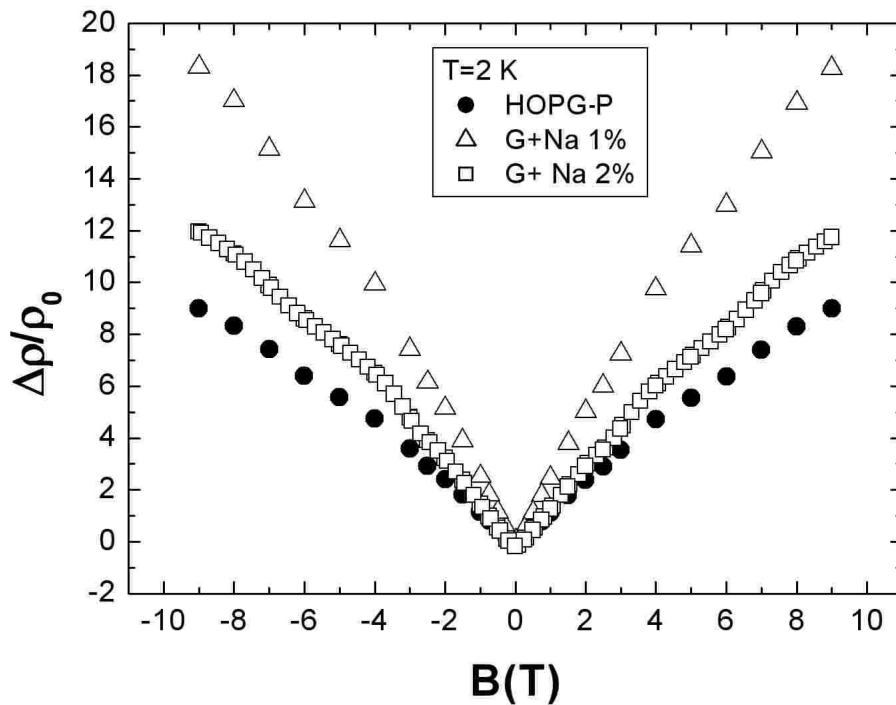
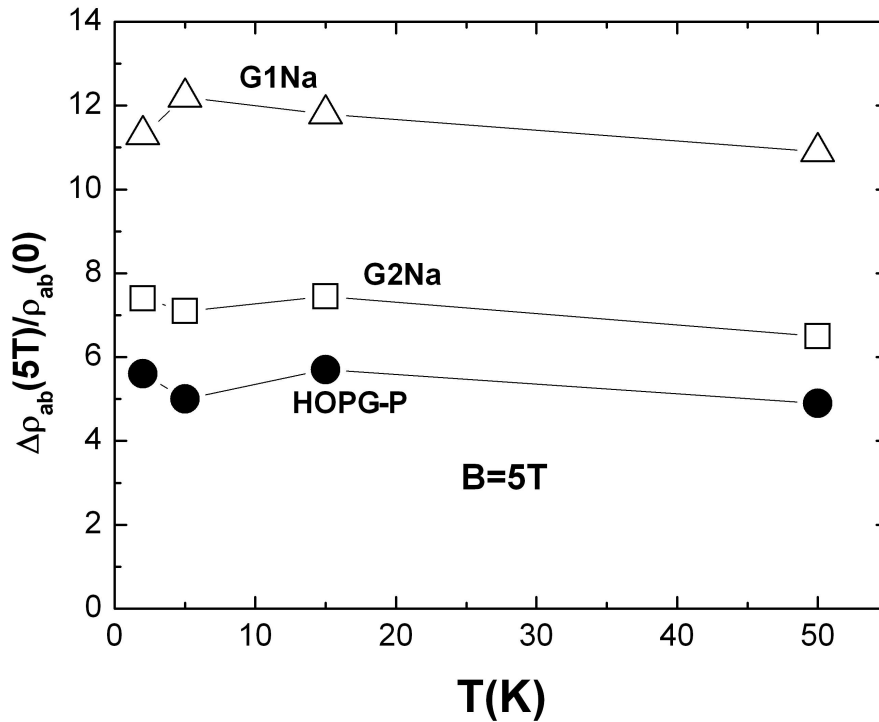


Figura 6.9: Magneto-resistência planar para as amostras de HOPG estudadas em $T=2$ K.

significativamente maior que na amostra HOPG pura. A magneto-resistência é máxima para a amostra com menor concentração de Na implantado. O aumento do efeito magneto-resistivo sugere a ocorrência de modificações não-triviais no aspecto eletrônico do grafite induzidas pela implantação. O simples efeito de desordem, de acordo com a regra de Kohler, tenderia a produzir uma diminuição da magneto-resistência positiva. Não é simples, porém, identificar a origem de forte magneto-resistência planar positiva no grafite. Também não é fácil interpretar o efeito produzido pela implantação de Na. O confinamento dos elétrons de condução em órbitas ciclotrônicas e a quantização dos estados

eletrônicos em níveis de Landau certamente são importantes para explicar os resultados da Figura 6.9. Além disso, não se pode ignorar o papel dos Férmions de Dirac que caracterizam o transporte eletrônico do grafeno. Sabe-se teoricamente que em semi-metais com relação de dispersão do tipo Dirac, vários tipos de ordem, tais como onda-de-densidade de carga, isolante excitônico, antiferromagnetismo e outros podem ser estabilizados mediante pequenas perturbações ao estado fundamental de Dirac [49]. Assim, é possível que a aplicação de campo magnético favoreça um estado isolante nos planos de grafeno (e no grafite HOPG) [50], dando origem à forte magneto-resistência observada.

Experiências similares àsquelas mostradas na Figura 6.9 foram realizadas nas temperaturas de $T=5$ K, 15 K e 50 K. É remarcável que a magnitude da magneto-resistência planar, para as três amostras estudadas, permanece praticamente inalterada em função da temperatura, conforme mostra a Figura 6.10.



(b)

Figura 6.10: Magnitude de magneto-resistência planar em $B=5$ T para as amostras HOPG-P, G1Na e G2Na no intervalo de temperaturas entre 2 K e 50 K.

Oscilações de Shubnikov-de Haas

Nos resultados da Figura 6.9 são claramente observadas oscilações da magneto-resistência em torno de um comportamento monotônico médio. Tais oscilações em função do campo magnético aplicado se denominam de efeito Shubnikov-de Haas (SdH) que são diretamente relacionadas ao efeito de Haas-van Alphen. Ambos os efeitos são produzidos por oscilações na densidade de estados geradas pela quantização dos estados eletrônicos em níveis de Landau na presença de um campo magnético. As oscilações de Shubnikov-de Haas são periódicas em B^{-1} e são inversamente proporcionais à área extrema (máxima ou mínima) da seção transversal da superfície de Fermi na orientação perpendicular ao campo magnético aplicado. Assim, o estudo do efeito SdH permite a determinação parcial da superfície de Fermi. A periodicidade das oscilações SdH é dada por [26]

$$\Delta_i\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar A_i}, \quad (6.2)$$

onde A_i é a área extrema da superfície de Fermi na orientação normal a B para o tipo de portador i . A quantidade $\Delta_i\left(\frac{1}{B}\right)$ deve ser interpretada como a periodicidade $\frac{1}{B_n} - \frac{1}{B_{n+1}}$ correspondente às oscilações SdH. Denomina-se a quantidade $f_i = \Delta_i^{-1}$ de frequência das oscilações SdH, a qual é medida em Teslas.

As oscilações SdH foram estudadas detalhadamente no grafite com o objetivo da determinação da superfície de Fermi neste sistema [51]. O efeito de Haas-van Alphen também foi estudado com a mesma motivação [52]. Estes estudos revelam que a superfície de Fermi para o grafite é constituída principalmente por pequenos bolsões (pockets) para elétrons e lacunas que se alternam ao longo das arestas verticais HKH da zona de Brillouin hexagonal mostrada na Figura 6.11.

Mais recentemente, na literatura [22] foi reportado um estudo do efeito SdH no grafite HOPG com o objetivo de identificar efeitos dos férmions de Dirac. Os autores obtiveram que a singularidade de Dirac ocorre no espectro dos portadores do tipo lacuna.

Com o objetivo de estudar as oscilações SdH em nossas amostras, polinômios do tipo $f(B) = a \cdot B + b \cdot B^2$ foram ajustados às curvas de magneto-resistência. A subtração entre os dados experimentais e o polinômio contínuo permite que as oscilações SdH sejam realçadas. Um exemplo está mostrado na Figura 6.12 para a amostra G1Na, onde as oscilações SdH em $T=2$ K são mostradas em função de $1/B$. Na figura estão assinaladas as posições de $1/B$ correspondentes aos máximos e mínimos das oscilações

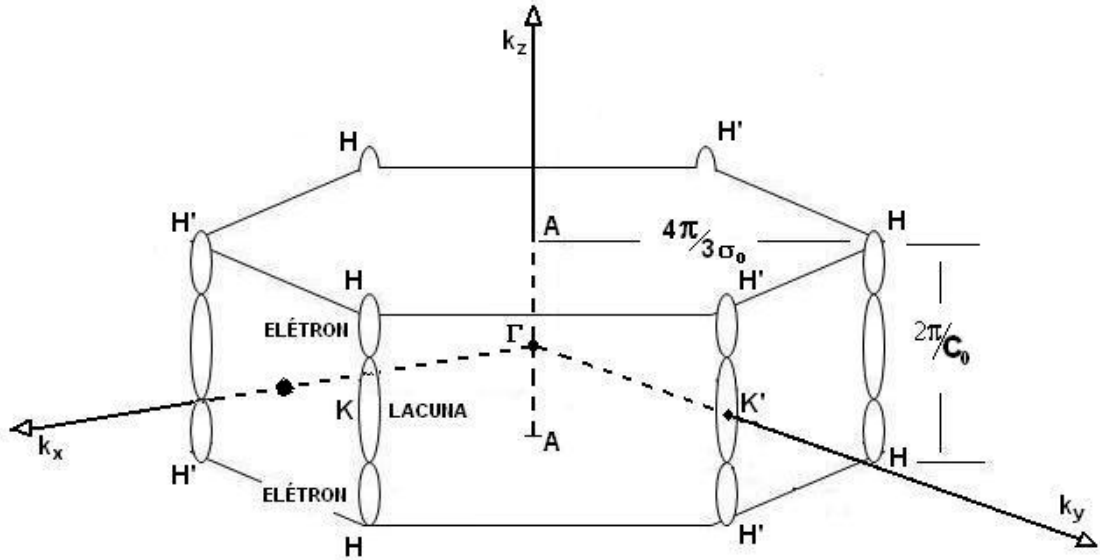


Figura 6.11: Zona de Brillouin para o grafite. Bolsões de elétrons e lacunas formados por bandas do tipo π se alternam ao longo das arestas verticais [52]

SdH. As oscilações visíveis são numeradas com algarismos romanos (máximos) e arábicos (mínimos).

Na Figura 6.13 (a),(b) e (c) são mostradas as oscilações SdH para as amostras HOPG-P, G2Na e G1Na, respectivamente, nas temperaturas $T=2$ K, $T=5$ K e $T=15$ K.

Os resultados nas figuras 6.12 e 6.13 sugerem que ao menos duas frequências para as oscilações SdH estão presentes. Uma delas domina na região de baixos campos ($B < 2$ T), enquanto que a outra é evidenciada na região de campos superiores a 2 T. Na Tabela 6.2 estão listados os dados extraídos da análise das frequências nas temperaturas de 2 K e 5 K para as três amostras. As áreas extremas são calculadas com a Eq (6.2) e o valor máximo de número de onda de Fermi correspondente é estimado supondo que $A_i = \pi[k_F^i]^2$.

Os valores para as frequências são extraídos através de médias dos períodos identificados através dos máximos e dos mínimos, tal como exemplificado no resultado da Figura 6.12. A menor frequência, $f_e \simeq 4,3 - 4,8T$, é identificada com órbitas tipo-elétron. A maior frequência, $f_h \simeq 6,2 - 6,8T$, deve-se aos bolsões tipo lacuna. Usando uma análise de Fourier especialmente desenvolvida por Igor A. Luk'yanchuk e Yakov Kopelevich, [22] identificam as frequências $f_e = 4,7T$ e $f_h = 6,4T$ no grafite HOPG. São valores muito próximos aos que obtivemos. Como já referido, estes autores

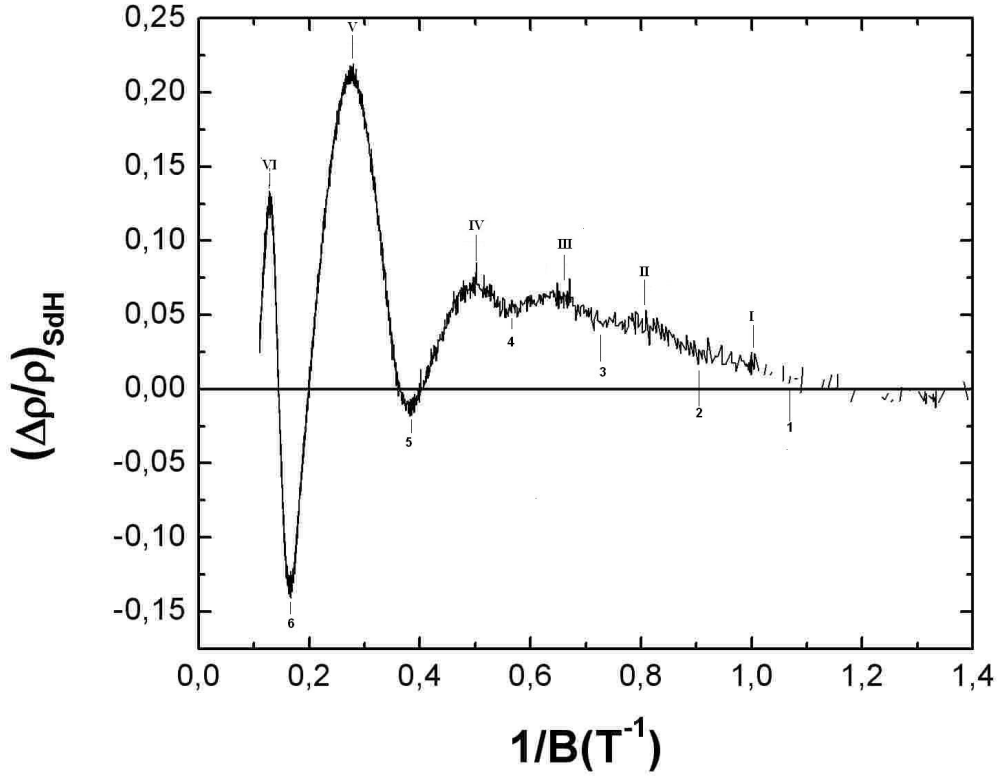
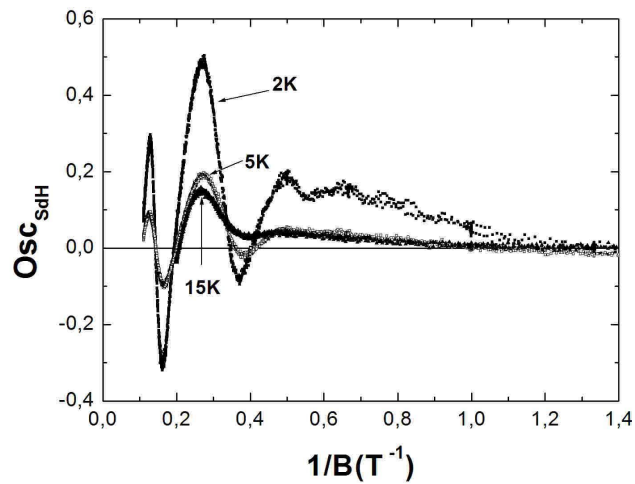


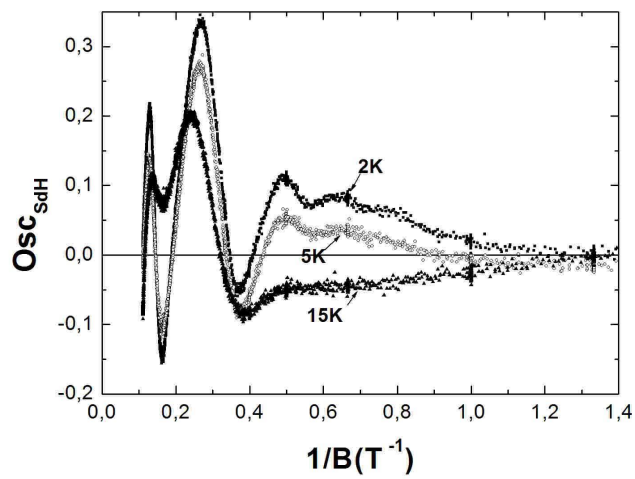
Figura 6.12: Oscilações Shubnikov -de Haas na magneto-resistência da amostra G1Na em $T=2$ K. As posições dos máximos e mínimos estão assinaladas.

amostra	T (K)	Δ_h (T^{-1})	f_h (T)	A_h ($10^{16}m^{-2}$)	k_F^h (10^8m^{-1})	Δ_e (T^{-1})	f_e (T)	A_e ($10^{16}m^{-2}$)	k_F^e (10^8m^{-1})
HOPG-P	2	0,16	6,2	5,9	1,37	0,23	4,3	4,1	1,14
	5	0,16	6,2	5,9	1,37	0,22	4,5	4,3	1,17
G1Na	2	0,15	6,7	6,4	1,43	0,21	4,8	4,6	1,21
	5	0,15	6,7	6,4	1,43	0,21	4,8	4,6	1,21
G2Na	2	0,15	6,7	6,4	1,43	0,21	4,8	4,6	1,21
	5	0,15	6,7	6,4	1,43	0,21	4,8	4,6	1,21

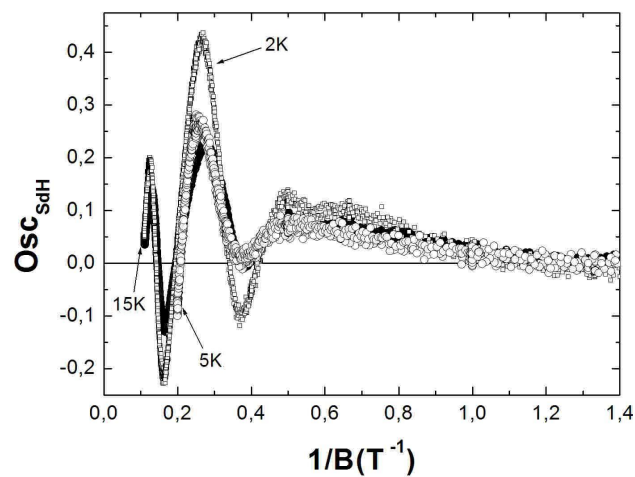
Tabela 6.2: Períodos, frequências, áreas extremas e valor máximo de número de onda de Fermi extraídos das oscilações quânticas no grafite HOPG. Obs: os valores reportados para Δ_i e f_i são médias tomadas entre as várias oscilações observadas para cada temperatura, tal como mostrado na Figura 6.12.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.13: Oscilações Shubnikov -de Haas para as amostras (a) HOPG-P, (b) G2Na e (c) G1Na nas temperaturas $T=2$ K, $T=5$ K e $T=15$ K.

caracterizaram os portadores tipo-lacuna como férmions de Dirac.

Os resultados da Tabela 6.2 não permitem afirmar com certeza que a implantação de Na altera as superfícies de Fermi do grafite. A variação nos valores deduzidos para as áreas A_e e A_h ao longo da série de amostras é menor que 10 % e está, praticamente, no limite de resolução da técnica de análise do espectro SdH aqui empregada. Portanto, o efeito de dopagem dos planos de grafeno com Na, se ocorre, é pequeno. Os pequenos aumentos de k_F^e e k_F^h com a implantação, se genuínos, indicam que ocorrem modificações na estrutura de bandas de grafite. No entanto, o aumento simultâneo de k_F^e e k_F^h sugere que o número total de elétrons de banda no grafite HOPG não se altera significativamente com a implantação de Na. Este resultado, portanto, é consistente com a inexistência de dopagem dos planos de grafeno através do processo de implantação.

A amplitude das oscilações SdH varia com a temperatura e a intensidade do campo magnético de acordo com o fator de Lifchitz-Kosevitch, que é dado por

$$F_{LK} = \frac{\Gamma T}{\sinh(\Gamma T)} \quad \Gamma = \frac{2\pi^2 k_B}{\hbar \omega_c}, \quad (6.3)$$

onde $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ e m^* é a massa efetiva dos portadores de carga.

A evolução em temperatura do espectro SdH para as três amostras estudadas está mostrada na Figura 6.13. Um acompanhamento quantitativo aproximado pode ser feito para os picos V, IV e III, enumerados segundo a convenção da Figura 6.12.

A amplitude de cada um destes picos, δR , é estimada a partir da média entre as distâncias verticais medidas entre o máximo da oscilação e seus dois mínimos laterais. Na Tabela 6.3 estão registrados os valores de δR , $\frac{\delta R}{T}$ e $\frac{1}{B}$ para os picos V, IV e III das três amostras estudadas.

Os dados da Tabela 6.3 são ajustados ao fator de Lifchitz-Kosevitch, Eq (6.3), através de equações do tipo

$$\frac{\delta_2}{\delta_1} = \frac{\sinh(\Gamma T_1)}{\sinh(\Gamma T_2)} = \frac{e^{\Gamma T_2} - e^{-\Gamma T_2}}{e^{\Gamma T_1} - e^{-\Gamma T_1}}, \quad \delta_i = \frac{\delta R}{T_i} (i = 1, 2), \quad (6.4)$$

onde Γ é dado pela Eq (6.3).

Para os picos V e IV, há resultados para três temperaturas. Portanto, para cada um destes picos é possível resolver três equações do tipo (6.4) e obter o valor correspondente para Γ a partir de cada uma delas. Nestes casos, o valor médio de Γ é determinado para os picos V e IV de cada uma das amostras. Estes valores médios são

amostra	pico	T(K)	δR	$\frac{\delta R}{T}$ (K^{-1})	$\frac{1}{B}$ (T^{-1})
HOPG-P	V	2	0,28	0,14	0,27
		5	0,25	0,050	0,27
		15	0,14	0,0093	0,26
	IV	2	0,05	0,025	0,51
		5	0,035	0,0070	0,49
		15	0,01	0,0007	0,49
	III	2	0,02	0,01	0,65
		5	0,01	0,002	0,65
G1Na	V	2	0,66	0,33	0,27
		5	0,58	0,12	0,27
		15	0,32	0,021	0,25
	IV	2	0,16	0,08	0,49
		5	0,13	0,026	0,5
		15	0,04	0,0027	0,49
	III	2	0,03	0,015	0,65
		5	0,01	0,002	0,65
G2Na	V	2	0,43	0,215	0,27
		5	0,37	0,074	0,27
		15	0,21	0,014	0,24
	IV	2	0,10	0,05	0,5
		5	0,075	0,015	0,5
		15	0,025	0,0017	0,5
	III	2	0,02	0,01	0,65
		5	0,010	0,0020	0,65

Tabela 6.3: Amplitude das oscilações SdH correspondentes aos picos V,IV e III.

listados na Tabela 6.4. No caso do pico III, cuja amplitude é muito pequena, há dados apenas para as duas temperaturas mais baixas. Para este pico, portanto, apenas uma equação do tipo (6.4) pode ser escrita.

Observa-se, nos dados da Tabela 6.4, que não há influência sistemática da implantação nos parâmetros que caracterizam a atenuação das oscilações SdH com o aumento da temperatura. Assim, para cada pico, valores médios únicos para Γ , ω_c e m^* foram de-

pico	amostra	Γ	$\omega_c(10^{13}S^{-1})$	B(T)	$\frac{m^*}{m}$
V	HOPG-P	$0,16 \pm 0,02$	1,62	3,70	0,040
	G1Na	$0,16 \pm 0,01$	1,62		0,040
	G2Na	$0,17 \pm 0,04$	1,53		0,043
	média	$0,16 \pm 0,01$	$1,59 \pm 0,05$		$0,041 \pm 0,002$
IV	HOPG-P	$0,26 \pm 0,06$	1,00	2	0,035
	G1Na	$0,23 \pm 0,02$	1,13		0,031
	G2Na	$0,24 \pm 0,05$	1,08		0,033
	média	$0,24 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,06$		$0,033 \pm 0,002$
III	HOPG-P	0,49	0,53	1,54	0,051
	G1Na	0,65	0,40		0,067
	G2Na	0,49	0,53		0,051
	média	$0,54 \pm 0,09$	$0,49 \pm 0,08$		$0,056 \pm 0,009$

Tabela 6.4: Frequências de ciclotron e massas efetivas dos portadores correspondentes aos picos V,IV e III do espectro SdH das amostras HOPG.

terminados, independentemente de amostra. Estes valores médios estão reportados na Tabela 6.4.

O fato de que o fator de Lifshitz-Kosevitch independe da amostra reforça a conclusão de que o processo de incorporação de Na ao grafite por implantação não produz dopagem dos planos de grafeno.

Embora a simplicidade de análise aqui realizada sobre a atenuação das oscilações SdH por efeito de temperatura, as massas efetivas são obtidas com razoável precisão. Como exemplo deste fato, na Figura 6.14 é mostrada a qualidade do ajuste da amplitude do pico V da amostra G1Na com a Eq (6.3). A curva teórica é calculada com os parâmetros médios da Tabela 6.4.

A massa efetiva correspondente ao pico V, $\frac{m_e^*}{m} = 0,041 \pm 0,002$ é identificada com portadores do tipo elétron. Usando uma análise bem mais sofisticada, os autores em [51] obtiveram o valor $\frac{m_e^*}{m} = 0,039 \pm 0,001$ para estes portadores. Os portadores correspondentes ao pico IV não são identificados na referência [51]. Este pico está associado à frequência dos portadores tipo lacuna, segundo o estudo de Luk'yanchuk e Kopelevich [22]. Assim, sugerimos que sua pequena massa efetiva, $\frac{m_{h1}^*}{m} = 0,033 \pm 0,002$,

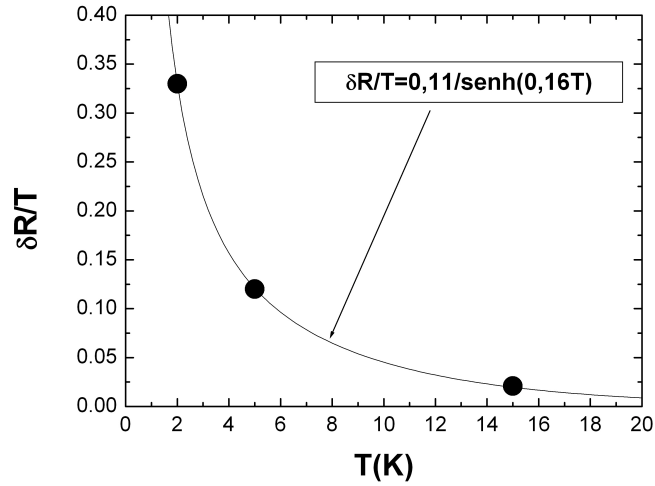


Figura 6.14: Ajuste da amplitude do pico V das oscilações SdH para a amostra G1Na com a Eq (6.3).

esteja associada à banda de lacunas tipo Dirac. A massa efetiva correspondente ao pico III, $\frac{m_{h2}^*}{m} = 0,056 \pm 0,009$, possivelmente também está associada a portadores do tipo lacuna. Soule e colaboradores [51] reportam o valor $\frac{m^*}{m} = 0,057 \pm 0,002$ para portadores majoritários tipo-lacuna em grafite monocristalino.

7 Conclusões.

Neste trabalho foram estudadas propriedades magnéticas e de magneto-transporte de materiais à base de carbono. Especificamente, foram estudados filmes de diamante dopados com boro e amostras de grafite pirolítico altamente orientado implantado com sódio.

7.1 Diamante

Os filmes de diamante foram preparados pela técnica CVD. O método empregado para a dopagem com boro não é convencional. A incorporação de boro foi feita por meio de fonte sólida usando substrato de ZrO_2 . A concentração de boro foi controlada através do tempo de deposição. O presente estudo concentrou-se em duas amostras dopadas, além do sistema puro. Nessas amostras foram estudadas a resistividade elétrica em função da temperatura, o efeito Hall e a magneto-resistência medidos em função do campo magnético em diferentes temperaturas.

O filme com menor dopagem apresenta condutividade elétrica típica de semicondutor. O valor absoluto de sua resistividade em temperatura ambiente é seis ordens de grandeza menor que a resistividade do diamante CVD puro. A concentração de portadores neste filme, estimada a partir de medidas de efeito Hall em baixas temperaturas, é $n_h \simeq 1,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Os portadores são do tipo lacuna. As medidas de resistividade elétrica em baixas temperaturas mostram que a condução se dá pelo processo de saltos de alcance variado, no qual um *gap* de Coulomb tem papel relevante. Estimou-se que a largura do *gap* de Coulomb para a amostra com menor dopagem com boro é $\Delta \simeq 3,44 \text{ meV}$.

No filme com maior dopagem de boro foi observada uma transição isolante/metal induzida pela temperatura. Na região de baixas temperaturas a condução também se dá pelo mecanismo de saltos de alcance variável, com *gap* Coulomb de $\Delta \simeq 0,12 \text{ meV}$. Medidas de efeito Hall realizadas em temperaturas correspondentes aos dois regimes de comportamentos distintos (semicondutor em baixas temperaturas e metálico

para temperaturas altas) evidenciam condução por duas bandas, com portadores tipo elétrons e lacunas. O modelo de duas bandas, possivelmente, também é relevante para o caso em que o filme tem dopagem intermediária, com comportamento semicondutor.

Espera-se que o aumento de concentração de boro nos filmes de diamante CVD leve à estabilização de uma fase supercondutora em baixas temperaturas, conforme relatado em [7-11].

7.2 Grafite HOPG

Foram estudadas a magnetização, susceptibilidade magnética, resistividade elétrica e magneto-resistividade de três amostras de grafite HOPG. Uma das amostras é pura (HOPG-P) e em duas outras foi realizada implantação de Na numa das superfícies. O perfil de implantação é do tipo Gaussiano, centrado em 1800 Å abaixo da superfície irradiada. Na região implantada, concentrações de 1 at % Na (amostra G1Na) e de 2 at % Na (amostra G2Na) foram obtidas.

As medidas de susceptibilidade revelaram forte comportamento diamagnético, que é reforçado com o decréscimo de temperatura. A anisotropia das susceptibilidades (ao longo do eixo c e nos planos de grafeno) é $\gamma = \frac{\chi_c}{\chi_{ab}} \simeq 60$ para a amostra HOPG-P. Este valor diminui para $\gamma = \frac{\chi_c}{\chi_{ab}} \simeq 47$ nas amostras implantadas, revelando que efeitos de desordem local são produzidos pela implantação.

A magnetização na orientação dos planos de grafeno mostrou, em baixos campos, uma fraca componente ferromagnética que pode ser separada da contribuição diamagnética. A magnetização de saturação obtida na amostra de HOPG-P (por átomo de carbono) é $M_s \simeq 5,17 \times 10^{-6} \mu_B$. Este valor aumentou cerca de 40 % nas amostras implantadas, mostrando novamente a ocorrência de efeitos de desordem local, produzidos pela implantação.

As medidas de resistividade planar em função da temperatura mostraram indícios de aumento de metalicidade em temperaturas inferiores à 20 K, em todas as amostras. Este efeito se manifesta na reversão da derivada $\frac{d\rho}{dT}$, que é negativa em todo o intervalo de temperaturas maiores que $\sim 20K$.

Foram realizadas medidas de magneto-transporte (na orientação paralela aos planos de grafeno) e valores superiores 1000 % foram obtidos em 9 T. Esta forte magneto-

resistência se deve ao confinamento de portadores de pequena massa efetiva em níveis de Landau.

Oscilações de Schubnikov-de Haas (SdH) foram observados nas medidas de magneto-resistência em baixas temperaturas nas três amostras estudadas. Verificou-se a ocorrência de 3 frequências de oscilação, o que é compatível com resultados de literatura [51, 52]. A partir do fator de Lifchitz-Kosevitch foi possível determinar as pequenas massas efetivas dos portadores de carga correspondentes às três frequências observadas. De acordo com a literatura, um destes três portadores é do tipo-elétron e os demais são do tipo-lacuna. A massa efetiva dos portadores do tipo-elétron é $\frac{m_e^*}{m} = 0,041 \pm 0,002$ e os dois portadores do tipo-lacuna tem massas efetivas $\frac{m_{h1}^*}{m} = 0,033 \pm 0,002$ e $\frac{m_{h2}^*}{m} = 0,056 \pm 0,009$. Observou-se que tanto as frequências SdH como as massas efetivas dos portadores não dependem da implantação de Na. Isto significa que o processo de implantação de Na não produz dopagem dos planos de grafeno.

Como conclusão final podemos dizer que ambos os sistemas à base de carbono estudados neste trabalho comportam-se como sistemas modelo para o estudo de efeitos quânticos nas propriedades eletrônicas de sólidos. Nos filmes de diamante dopados com boro destaca-se a ocorrência de uma transição isolante/metal relacionada à fortes correlações eletrônicas. No grafite HOPG destaca-se a quantização dos estados eletrônicos em níveis de Landau na presença de fortes campos magnéticos. Esta quantização se manifesta na forma de oscilações do tipo Schubnikov-de Haas na magneto-resistência. Isto é consequência da massa efetiva extremamente pequena dos portadores de carga neste sistema, para os quais é relevante a dinâmica de férmions de Dirac.

Referências Bibliográficas

- [1] Hung O. Pierson; *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A (1993);
- [2] Márcia Maria Lucchese; *Nucleação e Crescimento de Filmes de Diamante em Substratos de Zircônia Parcialmente Estabilizada.*, Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (2006).
- [3] H.Mukuda, T.Tsuchida, A.Harada, Y.Kitaoka, T.Takenouchi, Y.Takano, M.Nagao, I.Sakaguchi, T.Oguchi and H.Kawarada; **Microscopic evidence for evolution of superconducting by effective carrier doping in boron-doped diamond: B-NMR study**, Phys. Rev. B 75, 033301 (2007).
- [4] E.A.Ekimov, V.A. Sidorov, E.D.Bauer, N.N, Mel'nik, N.J.Curro, J.D.Thompson, S.M. Stishov; **Superconductivity in diamond.**, Nature 428, 542-545, (2004).
- [5] T.yokoya, T.Nakamura, T.Matsushita, T.Muro, Y.Takano, M.Nagao, T.Takenouchi, H.Kawarada, T.Oguchi; **Origin of the metallic properties of heavily boron-doped superconducting diamond.**, Nature 438, 647-650, (2005).
- [6] V.V.Brazhkin, E.A.Ekimov, A.G.Lyapin, S.V.Popova, A.V.Rakhmanina, S.M.Stishov, V.M.Lebedev, Y.Katayama and K.Kato; **Lattice parameters and thermal expansion of superconducting boron-doped diamonds.**, Phys. Rev. B 74, 140502(R) (2006).
- [7] **Lawrence S. Pan**(Sadia National Laboratories) and **Don R.Kania**(Lawrence Livermore National Laboratories); *Diamond: electronic properties and applications*, Kluwer Academic Publishers (1995).
- [8] Rita de Cássia Mendes de Barros, Mauro Celso Ribeiro, Paulo Teng An-Sumodjo, Murilo Sérgio da Silva Julião* e Sílvia Helena Pires Serrano(Instituto de Química-USP), Neidenêi Gomes Ferreira(Divisão de Materiais-Centro Técnico Aeroespacial), (*Universidade Estadual Vale do Acaraú); **Filmes de Diamante CVD Dopado**

- com Boro. **Parte I. Histórico, Produção e Caracterização.**, Quím. Nova vol.28 no.2 São Paulo Mar./Apr. (2005).
- [9] E.Bustarret, J.Kačmarčík, C.Marcenat, E.Gheeraer, C.Cytermann, J.Marcus, and T.Klein; **Dependence of the Superconducting Transition Temperature on the Level in Single-Crystalline Diamond Films**, PRL **93**, 237005 (2004).
- [10] K.Ishizaka,¹ R.Eguchi,² S.Tsuda,¹ T.Yokoya,³ A.Chainani,² T.Kiss,⁴ T.Shimajima,¹ T.Togashi,² S. Watanabe,¹ C.T.Chen,⁵ C.Q.Zhang, Y. Takano,⁶ M.Nagao⁶, I.Sakaguchi,⁶ T.Takenouchi,⁷ H.Kawarada,⁷ and S. Shin ^{1,2} et. al.; **Observation of Superconducting *Gap* in Boron-Doped Diamond by laser- Exited Photoemission Spectroscopy**, Phys.Rev.Lett **98**,47003 (2007);
- [11] Yoahihiko *Takano*^a, Masanori Nagao, Isao Sakaguchi, Minoru Tachiki and Takeshi Hatano (National Institute for Materials Science-Japan), Kensaku Kobayashi, Hitoshi Umezawa, and Hiroshi Kawarada (School of Science and Engineering, Waseda University-Tokyo); **Superconductivity in Diamond thin films well above liquid helium temperature.**, App.Phys.Lett **85**, N:14 (2004).
- [12] J.C.González, M.Muñoz, and N.García; **Sample-size Effects in the Magnetoresistance of Graphite.**, Phys. Rev. Lett. 99, 216601 (2007).
- [13] B.Andrei Bernevig, Taylor L.Hughes, Srinivas Raghu, and Daniel P. Arovas; **Theory of the Three-Dimensional Quantum Effect in Graphite.**, Phys. Rev. Lett. 99, 146804 (2007).
- [14] S.Banerjee, M.Sardar, N.Gayathri, A.K.Tyagi, and Baldev Raj; **Conductivity landscape oriented pyrolytic graphite surfaces ribbons and edges.**, Phys. Rev. B 72, 075418 (2005).
- [15] Edited by S.Tanuma - H.Kamimura; *Graphite Intercalation Compounds*, Progress of Research in Japan, (1985).
- [16] Y.Kopelevich, P.Esquinazi, J.H.S. Torres, and S.Moehlecke; **Ferromagnetic-and superconducting-like behavior of Graphite.**, Journal of low Temperature Physics, vol 119, Ns 5/6, (2000);

- [17] Igor A.Luk'yanchuk and Yakov Kopelevich; **Dirac and normal Fermions in Graphite and Graphene: Implications of the Quantum Hall Effect.**, Phys Rev Lett,97(25):256801 (2006).
- [18] M.S.Dresselhaus, R.Kalish; *Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials*, Springer-Verlag (1992).
- [19] A.P. Yelisseyev, V.P. Afanasiev, V.N. Ikorsky;**Magnetic Susceptibility of Natural Diamonds**, Doklady Earth Science, 425, n° 2 (2009).
- [20] A.T. Collins; **Diamond electronic devices - a critical appraisal**, Semicond. Sci. Technol.4 605-611, (1989).
- [21] T.Tokumoto, E.jobiliong, E.S.Choi, Y.Oshima, J.S.Brooks; **Electric and thermoelectric transport probes of metal-insulator and two-band magnetotransport behavior in graphite.**, Solid State Communications**129**,599-604, (2004).
- [22] Igor A. Luk'yanchuk and Yakov Kopelevich; **Phase Analysis of Quantum Oscillations in Graphite.**, Phys. Rev. Lett. 93, 166402 (2004).
- [23] N. W. Aschcroft e N. D. Mermin; *Solid State Physics*, Sounders College (1976);
- [24] Rolf E.Hummel; *Electronic Properties of Materials*,Springer-Verlag 2nd ed, (1934).
- [25] Frank J.Blatt; *Physics of Eletronic Conduction in Solids*, McGraw-Hill Book Company, (1968).
- [26] J.M.Ziman; *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, (1965).
- [27] N.F.Mott; *Metal insulator Transitions*, London: Taylor & Francis, (1974).
- [28] Florian Gebhard; *The Mott Metal-Insulator Transition-Models and Methods*, Springer Tracts in Modern Physics ,(1998).
- [29] Yigal Meir; **Universal crossover between Efros-Shklovskii and Mott Variable-Range-Hopping Regimes.**, Phys. Rev. Lett. 77, 5265 - 5267, (1996).
- [30] W.B.Wilson; **Evidence for Hopping Transport in Boron-Doped Diamond**, Phys. Rev. 127, 1549-1550, (1962).
- [31] A.W.S. Williams, E.C.Lightowlers, A.T.Collins; **Impurity conduction in synthetic semiconducting diamond**,J.Phys.C: Solid St.Phys vol. 3, 1727-1735,(1970).

- [32] B.Massarani, J.C. Bourgoin, R.M.Chrenko; **Hopping conduction in semiconducting diamond**, Phys. Rev. B vol.17 ,1758-1769, (1978).
- [33] Rinat.F.Mamin, Takashi Inushima; **Conductivity in boron-doped diamond**, Phys. Rev. B **63**, 033201, (2001).
- [34] Claude Weisbuch, Borge Vinter; *Quantum Semiconductor Structures-Fundamentals and Applications.*, Academic Press(1991). K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, M.I.Katsnelson, I.V.Grigorieva, S.V.Dubonos & A.A.Firsov; **Two-dimensions gas of massless Dirac fermions in graphene**, Nature 438, 197-200, 2005.
- [35] Colin M.Hurd; *The Effect Hall in Metals and Alloys*, Plenum Press-New York, (1972).
- [36] K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, M.I.Katsnelson, I.V.Grigorieva, S.V.Dubonos & A.A.Firsov; **Two-dimensions gas of massless Dirac fermions in graphene**, Nature 438, 197-200, 2005.
- [37] Mikhail I.Katsnelson; **Graphene:carbon in two dimensions**, Materials Today, vol.10, (2007).
- [38] T.Klein, P.Achatz, J.Kacmarcik, C.Marcenat, F.Gustafsson, J.Marcus, E.Bustarret, J.Pernot, F.Omnes, Bo E.Sernelius, C. Persson, A. Ferreira da Silva, and C.Cytermann; **Metal-insulator transition and superconducting in boron-doped diamond.**, Phys. Rev. B 75, 165313 (2007).
- [39] R.Locher, J.Wagner, F.Fuchs, C.Wild, P.Hiesinger, P.Gonon, P.Koidl; **Boron doped diamond: electrical and optical characterization and the effect of compensating nitrogen**, Materials Science and Engineering B, vol.**29**, 211-215, (1995).
- [40] H.E.Hall; *Solid State Physics* , John Wiley & Sons Ltda, (1978).
- [41] C.E.Nebel; **Electronic properties of CVD diamond.**, Semicond. Sci. Technol.18 no 3, (2003)S1-S11.
- [42] Oleg V. Yazyev; **Magnetism in Disordered Graphene and Irradiated Graphite**, Phys. Rev. Lett. 101, 037203 (2008).

- [43] P. Esquinazi, A. Setzer, R. Höhne, C. Semmelhack, Y. Kopelevich, D. Spemann, T. Butz, B. Kohlstrunk, M. Lösche; **Ferromagnetism in oriented graphite samples.**, Physical Review B 66, 024429, (2002).
- [44] Kyu Won Lee, Cheol Eui Lee; **Electron Spin Resonance of Proton-Irradiated Graphite**, Phys. Rev. Lett. 97, 137206, (2006);
- [45] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.H. Han, T. Butz; **Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite**, Phys. Rev. Lett. 91, 227201, (2003).
- [46] Y. Kopelevich, J. H. S. Torres, R. R. da Silva, F. Mrowka, H. Kempa, P. Esquinazi; **Reentrant Metallic Behavior of Graphite in the Quantum Limit.**, Phys. Rev. Lett. 90, 156402, (2003).
- [47] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas; **Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices**, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 - 2475, (1988).
- [48] P. Matl, N. P. Ong, Y. F. Yan, Y. Q. Li, D. Studebaker, T. Baum, G. Doubinina; **Hall effect of the colossal magnetoresistance manganite $La_{1-x}Ca_xMnO_3$** , Phys. Rev. B 57, 10248 -10251, (1998).
- [49] Pavan Hosur, Shinsei Ryu and Ashvin Vishwanath; **'Chiral' Topological Insulators, Superconductors and other competing orders in three dimensions**, arXiv:0908.2691, (2009).
- [50] D. V. Khveshchenko; **Ghost Excitonic Insulator Transition in Layered Graphite**, Phys. Rev. Lett. 87, 246802 (2001).
- [51] D. E. Soule, J. W. McClure, L. B. Smith; **Study of the Shubnikov-de Haas Effect. Determination of the Fermi Surfaces in Graphite**, Phys. Rev. 134, A453 - A470 (1964).
- [52] S.J. Williamson, S. Foner, M.S. Dresselhaus; **de Haas-van Alphen Effect in Pyrolytic and Single-Crystal Graphite**, Phys. Rev. 140, A1429 -A1447 (1965).