

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

**Propriedades de Magneto-Transporte em Grafite Modificada
por Implantação de Íons**

Ramón Ferreira de Jesus

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Paulo Pureur Neto e do Prof. Dr. Miguel A. C. Gusmão, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, Novembro de 2016

*Esta Tese é dedicada à minha mãe,
Adízula, ao meu pai, João, e ao meu
irmão Diego.*

Resumo

Medidas de resistividade elétrica, magnetorresistência e efeito Hall em amostras de grafite modificadas por implantação iônica são apresentadas e discutidas nesta Tese. As experiências de resistividade foram realizadas em função da temperatura com corrente aplicada paralelamente aos planos de grafeno. Medidas de magneto-transporte, na orientação planar, foram realizadas no limite de baixas temperaturas, em campos magnéticos de amplitude $-9\text{ T} < B < 9\text{ T}$ aplicados perpendicularmente aos planos de grafeno. Amostras de grafite de diferentes origens foram estudadas. Em conformidade com o fornecedor, tais amostras são eventualmente denominadas GW, ZYA, SPi-I, Kish e Natural. As três primeiras são grafites pirolíticas altamente orientadas (HOPG) e as duas últimas são monocristalinas. Nestas amostras foram feitas implantações com Al, P, Na, Ga e As em até três fluências distintas. Na primeira etapa deste trabalho, foram implantados, em diferentes amostras de grafite SPi-I, íons de alumínio, fósforo e sódio. Diferentes fluências foram empregadas. Medidas de magneto-transporte foram realizadas nesta etapa em cinco temperaturas fixas: $T = 2\text{ K}, 4\text{ K}, 8\text{ K}, 12\text{ K}$ e 25 K . Na segunda etapa do trabalho, amostras de todas as grafites foram submetidas à implantação de Ga e As. As medidas de magneto-transporte foram executadas nas temperaturas fixas de $T = 2\text{ K}, 3\text{ K}, 5\text{ K}, 7\text{ K}$ e 10 K . Oscilações de Shubnikov-de Haas (SdH) foram observadas tanto nas medidas de magnetorresistência quanto nas medidas de resistividade Hall. Análises desses resultados por meio de transformações de Fourier levaram à obtenção das frequências fundamentais de oscilação e das massas efetivas para elétrons e lacunas tanto no estado puro quanto nos estados implantados de todas as amostras investigadas. As oscilações SdH observadas não revelam efeitos notáveis produzidos por implantação em nenhum dos casos investigados. Medidas de resistividade Hall mostraram variações significativas por efeito de implantação nas amostras: (i) SPi-I irradiadas com Al e P, (ii) GW irradiadas com Ga e As e (iii) Grafite Natural irradiada com As. Em baixos campos magnéticos, efeitos sistemáticos foram observados na resistividade Hall da grafite SPi-I implantada com Al e da grafite GW implantada com As. Para interpretação destes resultados foi proposto um modelo de condução por duas correntes em que a implantação modifica as mobilidades de elétrons e lacunas. A resistividade Hall das amostras GW e ZYA mostra uma reversão de sinal, passando de negativa para positiva em altos campos aplicados.

Abstract

An experimental study of electrical resistivity, magnetoresistance and Hall Effect in graphite samples modified by ionic implantation is presented in this Thesis. The resistivity measurements were carried out as a function of the temperature with current applied parallel to the graphene sheets. The magneto transport measurements were performed at low temperatures in magnetic fields in the interval $-9 \text{ T} < B < 9 \text{ T}$ applied perpendicular to the graphene sheets. Graphite samples from different sources were studied. In accordance to the supplier, these samples are named GW, ZYA, SPi-I, Kish and Natural. The first three samples are highly oriented pyrolytic graphites (HOPG) and the last ones are monocrystalline. In these samples were carried out implantations with Al, P, Na, Ga and As in three different fluences at most. In the first part of this study, aluminum, phosphorous and sodium were implanted in SPi-I graphite samples. Magneto transport measurements were then performed at five fixed temperature, $T = 2 \text{ K}, 4 \text{ K}, 8 \text{ K}, 12 \text{ K}$ e 25 K . In the second part, the HOPG, Kish and Natural graphite samples were investigated. All of them were submitted to Ga and As implantation. Magnetotransport experiments were carried out in five fixed temperatures, $T = 2 \text{ K}, 3 \text{ K}, 5 \text{ K}, 7 \text{ K}$ e 10 K . Shubnikov-de Haas oscillations (SdH) were observed in the magnetoresistance as well as in Hall resistivity measurements. Results were analyzed using fast Fourier Transform. Quantum fundamental frequencies and effective masses for electrons and holes were obtained in the pure and implanted states of all investigated samples. The SdH oscillations didn't reveal significant effects from implantation in all investigated samples. Hall resistivity measurements showed a significative variation upon irradiation in: (i) SPi-I graphite irradiated with Al and P, (ii) GW samples irradiated with Ga and As and (iii) Natural graphite irradiated with As. Systematic effects could be seen in the low field Hall resistivity of SPi-I graphite irradiated with Al and GW irradiated with As. These results were described by a simple two-band model where implantation modifies the electron and hole mobilities. The Hall resistivity of the HOPG GW and ZYA samples revealed a signal reversal in high applied fields.

Agradecimentos

Ao longo desses anos tive o privilégio de conhecer, conviver com pessoas maravilhosas, as quais me ensinaram, me ajudaram, tive momentos de descontração, dentre outros. Gostaria de deixar aqui os mais sinceros agradecimentos que tenho a essas pessoas, sem as quais eu não teria sido possível o desenvolvimento desta Tese.

Primeiramente, agradeço aos meus pais e ao meu irmão por todo o apoio que me deram durante todo o processo.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Pureur Neto e ao Prof. Dr. Miguel A. C. Gusmão pela orientação, pela dedicação, pelas discussões, pela paciência ao longo do doutorado, e pela amizade.

Agradeço ao Prof. Dr. Mario Baibich pelas contribuições, esclarecimento de dúvidas, pelos momentos de conversas no cotidiano.

Ao Laboratório de Materiais e Dispositivos, bem como ao Prof. Dr. Yakov Kopelevich pela imensa ajuda e discussões desenvolvidas neste trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Microeletrônica, bem como o Prof. Dr. Henri Boudinov pelas conversas e esclarecimento de dúvidas.

Ao Laboratório de Implantação Iônica, bem como ao Prof. Dr. Moni Behar pelas discussões. Ao técnico Clodomiro Castello e ao engenheiro Agostinho Bulla pela imensa ajuda no processo de implantação iônica.

Aos amigos que eu conquistei: Marlon Hneda, Rovam Lopes, Lutiene Lopes, Fabiano Mesquita, Luciano Berchon, Graziela Farinela, Jorge Pimentel, Paula de Azambuja, Saulo Cordeiro, Moisés Leonardi, Milton Tumelero, Pedro Henrique Orsi, Jully Paola, Bruno Sonza, Bárbara Canto, Bruno Cury Camargo e Robson Ricardo da Silva que fiz durante o processo de doutoramento. Agradeço a eles também pelos ótimos momentos de conversa, descontração, discussão científica e suas contribuições.

Agradeço também a Fernanda Gonçalves e Julia Iankoski pela amizade, pela convivência e momentos compartilhados ao longo desse anos.

Sumário

Resumo	iii
Abstract	iv
1 – Introdução	1
2 – Propriedades de Transporte Elétrico	5
2.1 – Propriedades de um Gás de Elétrons Unidimensional, Bidimensional e Tridimensional	5
2.2 – A Equação de Transporte de Boltzmann	7
2.3 – Elétrons na Presença de Baixos Campos Magnéticos ($\omega\tau \ll 1$)	10
2.4 – Condução Elétrica no Modelo de Duas Bandas	12
2.5 – Elétrons na Presença de Altos Campos Magnéticos: Efeitos Quânticos ---	15
2.6 – Quantização Orbital	17
2.7 – Oscilações na Densidade de Estados	18
2.8 – Oscilações Quânticas nas Propriedades Físicas	20
2.8.1 – Oscilações de de Haas-van Alphen	20
2.8.2 – Oscilações de Shubnikov-de Haas	22
3 – Propriedades Físicas da Grafite	24
3.1 – Carbonização-Grafitização	24
3.2 – Grafeno	27
3.3 - Estrutura Cristalina da Grafite	28
3.4 – Estrutura de Banda Eletrônica da Grafite	30
3.4.1 – Modelo quase 2D (Wallace)	30

3.4.2 – Modelo do Slonczewski, Weiss e McClure (SWMcC) -----	31
3.5 – Superfície de Fermi da Grafite -----	34
3.6 – Propriedades elétricas e magnéticas da grafite -----	34
3.7 – Férmions de Dirac na Grafite -----	39
4 – Implantação Iônica e Procedimento Experimental -----	42
4.1 – Conceitos Básicos de Implantação Iônica -----	42
4.2 – SRIM -----	44
4.3 – Processo de Implantação Iônica -----	45
4.4 – Grafite Implantada -----	46
4.5 - Formação de Defeitos pelo processo de Implantação Iônica -----	49
4.6 – Medidas de Transporte Elétrico -----	50
4.7 – Medidas de Magnetorresistência e Efeito Hall -----	52
4.8 – Condução Anisotrópica na Grafite -----	53
5 – Resultados e Discussão -----	55
5.1 – Grafite Pura -----	56
5.1.1 – Caracterização das Amostras de Grafite por Difractometria de Raios-X -----	56
5.1.2 – Transporte Elétrico na Grafite Pura -----	58
5.1.2.1 – Resistência Longitudinal -----	58
5.1.2.2 – Magnetorresistência -----	60
5.1.2.3 – Efeito Hall -----	63
5.2 – Grafite implantada com Al, P e Na -----	65
5.2.1 – Resistividade Longitudinal -----	65

5.2.2 – Medidas de magnetorresistência -----	66
5.2.3 – Oscilações de Shubnikov-de Haas na Resistência Longitudinal --	67
5.2.4 – Análise das Oscilações SdH -----	68
5.2.5 – Análise das FFT e da Fase em $T = 2\text{K}$ -----	69
5.2.6 – Dependência da Amplitude das Oscilações com a Temperatura -	71
5.2.7 – Medidas de Efeito Hall -----	75
5.2.8 – Coeficiente de Hall -----	77
5.3 – Grafite Implantada com Ga e As -----	82
5.3.1 – Resistência Longitudinal -----	83
5.3.2 – Magnetorresistência -----	86
5.3.3 - Oscilações SdH e análise da FFT em $T = 2\text{ K}$ -----	90
5.3.4 – Dependência da Amplitude das Oscilações SdH com a Temperatura ----	94
5.3.5 – Medidas de Efeito Hall -----	98
5.3.6 – Análise das Oscilações Quânticas na Resistividade Hall -----	100
5.3.7 – Coeficiente de Hall -----	102
6 – Conclusões -----	107
Referências -----	111

1 – Introdução

Apresentando diferentes formas alotrópicas, o carbono sólido é um dos materiais mais estudados em razão da variabilidade e complexidade de suas propriedades físicas, bem como seu grande potencial para desenvolvimentos tecnológicos. No diamante, o carbono tem hibridização sp^3 , formando uma estrutura tridimensional com geometria tetraédrica. Este sólido possui alta pureza e é um isolante elétrico. Já a grafite é formada por uma estrutura que pode ser descrita como um sistema lamelar constituído de um empilhamento de planos atômicos conhecidos como grafeno [1]. Nesses planos, as ligações carbono-carbono (C-C) formam um arranjo de simetria hexagonal, com duas sub-redes triangulares interpenetradas, e hibridização sp^2 [2]. Nessa hibridização, os átomos de carbono são conectados por fortes ligações covalentes tipo σ no plano e tipo π fora do plano. A grafite pode ser encontrada naturalmente ou através de processos que fazem uso de tratamentos térmicos chamados de grafitação [3]. Nesses processos, carbono sob alta pressão e altas temperaturas dá origem à grafite pirolítica altamente orientada (do inglês HOPG), que mostra um alto alinhamento dos cristalitos lamelares empilhados seguindo orientação perpendicular ao eixo-c [4]. A grafite possui forte anisotropia, pois as ligações entre os planos são governadas por interações de Van der Waals. A forma intercalada mais estável é a sequência ABA, conhecida como grafite Bernal [5], possuindo quatro átomos por célula unitária que pertence ao grupo espacial $D_{6H}^4 - P6_3/mmc$ [6].

Do ponto de vista teórico, os primeiros trabalhos em estruturas lamelares de carbono foram propostos em 1947 por Wallace [7], mostrando que um sistema 2D de carbono em geometria hexagonal possui dispersão linear e pode ser visto como um semicondutor de gap zero. Em 1957, Slonczewski-Weiss [8] e McClure [9], generalizando os cálculos de Wallace para a estrutura 3D da grafite, mostraram que a dispersão de bandas para elétrons e buracos é parabólica, revelando que esse sistema tem caráter semimetálico.

Do ponto de vista experimental, após a obtenção do grafeno em forma isolada por Geim e Novoselov em 2004 [10] (trabalho que motivou a concessão do prêmio Nobel de Física em 2010) esse material tem atraído muito interesse, tanto em aspectos fundamentais quanto tecnológicos devido as suas muitas particularidades como, por exemplo, a presença de

portadores de carga tipo Dirac (não massivos), efeito Hall quântico, dentre outros. Contudo, em 2003, estudos pioneiros de magneto-transporte realizados por Yakov Kopelevich em amostras milimétricas de grafite dos tipos HOPG e Kish mostraram que não só o grafeno, mas também grafites apresentam efeito Hall quântico [11] e outras propriedades características de transporte quântico.

Devido à fraca interação interplanar e alto alinhamento ao longo do eixo-*c*, a grafite é considerada um sistema quase-bidimensional com uma pequena superfície de Fermi e baixa densidade de portadores com pequena massa efetiva. A grafite é um bom condutor elétrico e térmico em orientações paralelas aos planos de grafeno. Porém, a alta anisotropia faz com que a razão das condutividades elétricas em orientação perpendicular e paralela nos planos de grafeno alcance valores da ordem de $\sigma_{ab}/\sigma_c \sim 10^5$ em grafites de alta qualidade [12]. Esses fatores fazem com que a grafite apresente alta mobilidade em orientação paralela ao plano, levando a elevados valores de magnetorresistência ordinária [13] ao ser aplicado um campo magnético ao longo do eixo-*c*. Em temperaturas suficientemente baixas, oscilações quânticas de Shubnikov-de Haas (SdH) são observadas na magnetorresistência em campos relativamente baixos quando comparado naqueles necessários para produzir efeito em materiais metálicos usuais. Devido à pequena seção transversal de suas superfícies de Fermi para elétrons e lacunas, a grafite atinge o limite quântico em baixos valores de campo magnético aplicado ($B \sim 8T$).

Tentativas de se produzir efeitos de dopagem na grafite são baseados em processos químicos. Porém, estes se revelam ineficientes em produzir dopagem substitucional devido à alta estabilidade das ligações covalentes C-C. Outra estratégia é a dopagem eletrostática por meio de aplicação de potencial de gate. Essa via tem se mostrado bastante promissora em grafeno [14]. Contudo, em amostras mesoscópicas de grafite essa técnica se mostra ineficaz devido à alta densidade de portadores ($\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$). Uma importante ferramenta que produz mudanças em propriedades físicas e químicas em materiais por meio de introdução de impurezas de forma controlada é a implantação iônica. Essa técnica produz mudanças estruturais superficiais já que o alcance do íon implantado dentro do material é da ordem de micrometros [15]. A implantação tem se revelado eficaz, por exemplo, em aplicações tecnológicas tais como dopagens tipo-*p* e tipo-*n* em semicondutores [16,17]. Na grafite, medidas de magnetização mostram que os defeitos gerados pela implantação em diferentes fluências e energias induzem um aumento na resposta ferromagnética [18-24] e na

magnetorressistência [24-26]. Análises de bombardeamento por nêutrons e prótons [27,28] sugerem que esses defeitos poderiam atuar como armadilhas ou fontes de elétrons, podendo modificar as frequências fundamentais de oscilações quânticas SdH e de Haas-van Alphen (dHvA) [28].

O objetivo desta Tese é estudar os efeitos da implantação iônica nas propriedades de transporte elétrico de amostras de grafite de diferentes origens. Em particular, o estudo é focado nos estudos das oscilações de Shubnikov-de Haas na magnetorressistência e no efeito Hall. Assim, pretende-se entender o comportamento eletrônico deste sistema fortemente anisotrópico. Além desse Capítulo 1 de introdução e apresentação da motivação, o texto está organizado da seguinte forma:

- No capítulo 2 será feita uma revisão teórica a respeito de sistemas cristalinos bidimensionais e tridimensionais, mostrando como se dá o transporte elétrico na ausência e na presença de campo magnético. Serão discutidos também efeitos quânticos, como oscilações de Shubnikov-de Haas e oscilações de de Haas-van Alphen.

- No capítulo 3 será brevemente abordado o processo de carbonização-grafitização, será mostrada a estrutura cristalina do grafeno e da grafite, e discutida sua estrutura de bandas e sua superfície de Fermi com base no modelo de Slonczewski-Weiss-McClure (SWMcC). Além disso, serão apresentadas as propriedades elétricas e magnéticas da grafite.

- No capítulo 4 será discutido o processo de implantação iônica assim os critérios de escolha dos íons e os parâmetros utilizados neste trabalho. Também será relatado o preparo das amostras, incluindo a confecção dos contatos elétricos, e as técnicas de medida usadas neste trabalho.

- No capítulo 5 serão apresentados e discutidos os resultados desta Tese. O capítulo é subdividido em três seções principais.

- Na seção 5.1 é feita uma descrição geral da resistividade, magnetorressistência e efeito Hall das várias amostras de grafite estudadas. Tais amostras são procedentes de vários fornecedores. Dentre as grafites HOPG conta-se as amostras GW, ZYA e SPi-I. Além dessas, foram estudadas a grafite natural e a grafite Kish. Também é apresentada uma caracterização por difratometria de raios-X dessas grafites.

- Na seção 5.2 é apresentado um estudo comparativo das propriedades de magneto transporte de amostras SPi-I nos estados puro e implantados com Al e P, duas fluências foram empregadas.
- Na seção 5.3 são apresentados resultados de resistividade, magnetorresistência e efeito Hall em amostras de grafite provenientes de cinco fornecedores distintos. Trata-se de grafite GW, ZYA, SPi-I, Kish e Natural. Estas amostras foram implantadas com Ga e As. Neste estudo, as medidas de magneto transporte foram realizadas nas mesmas amostras, antes e após os processos de implantação.

Todos os resultados obtidos de resistividade, magnetorresistência e efeito Hall são analisados e discutidos com base nas teorias existentes e nos dados já reportados na literatura.

- O capítulo 6 contém as conclusões desta Tese.

2 – Propriedades de Transporte Elétrico

2.1 – Propriedades de um Gás de Elétrons Unidimensional, Bidimensional e Tridimensional

Na maioria dos sistemas sólidos, os portadores de carga podem mover-se livremente em qualquer direção. Por outro lado, há sistemas em que, devido a um potencial de confinamento em uma direção z , por exemplo, os portadores ficam confinados em uma superfície. Há ainda casos em que os portadores de carga são livres para se mover em apenas uma direção. Conhecendo-se um sistema formado em d dimensões ($d = 1, 2, 3$), ou seja, com “volume” $L^{(d)}$ e com condições de contorno periódicas, obtemos valores discretos para os vetores de onda, sendo que a cada ponto corresponde um volume $(2\pi/L)^d$ no espaço recíproco como mostra a figura 2.1 para o caso bidimensional.

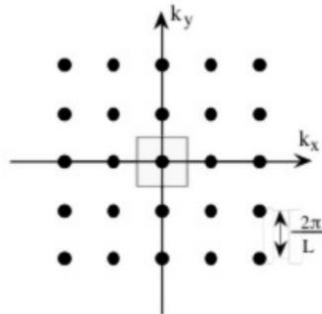


Figura 2.1: Espaço k para um sistema bidimensional [29].

Em um modelo do tipo elétrons livres, as energias obtidas, resolvendo-se a Hamiltoniana para portadores não interagentes, tem dispersão parabólica, ou seja, são dados por $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. O número de estados contidos numa “esfera” cujo raio é o vetor de onda de módulo k , é dado por,

$$n = 2 \frac{C^{(d)} k^{(d)}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^d}. \quad (2.1.1)$$

Na eq. (2.1.1), é introduzido o fator 2 devido à degenerescência de spin e $C^{(d)}$ é o fator apropriado em dimensão d para que $C^{(d)} k^{(d)}$ seja o “volume” correspondente à “esfera”

de raio k ($C^{(1)} = 1, C^{(2)} = \pi, C^{(3)} = 4\pi/3$). A densidade de estados eletrônicos $D(\varepsilon)$ é o número de estados por unidade de energia e por unidade de volume, sendo, portanto, dada por,

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{L^{(d)}} \frac{dn}{dk} \frac{dk}{d\varepsilon}, \quad (2.1.2)$$

onde n é dado pela eq. (2.1.1). Obtém-se, assim a densidade de estados para sistemas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, ou seja,

$$D_{1D}(\varepsilon) = \sqrt{\frac{m}{\hbar^2 \pi^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \quad \varepsilon \geq 0, \quad (2.1.3)$$

$$D_{2D}(\varepsilon) = \frac{m}{\hbar^2 \pi}; \quad \varepsilon \geq 0, \quad (2.1.4)$$

$$D_{3D}(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m^3}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\varepsilon}; \quad \varepsilon \geq 0. \quad (2.1.5)$$

Podemos observar que, para sistemas unidimensionais (eq. (2.1.3)) a densidade de estados decresce com o aumento da energia, ou seja, $D(\varepsilon) \propto 1/\sqrt{\varepsilon}$. Para sistemas bidimensionais (eq. (2.1.4)), a densidade de estados independe da energia ε . Por outro lado, para os sistemas tridimensionais (eq. (2.1.5)), a densidade de estados, cresce com o aumento da energia, ou seja, $D(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$. Essas dependências são representadas na figura 2.2.

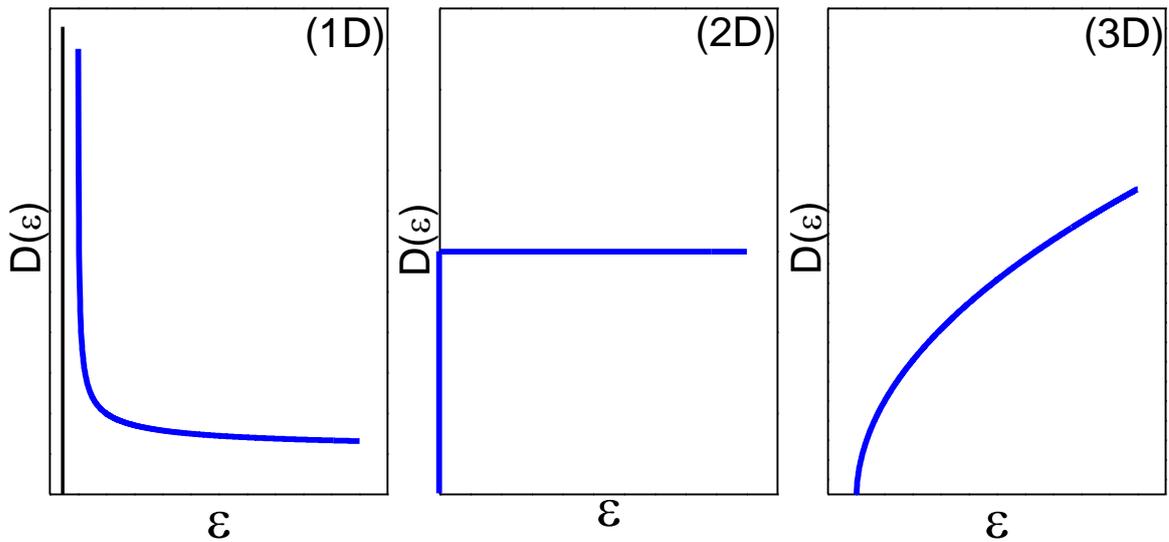


Figura 2.2: Densidades de estados esquematizado, para sistemas cristalinos (a) unidimensional, (b) bidimensional e (c) tridimensional.

Adiante veremos como a densidade de estados pode influenciar nas propriedades de transporte.

2.2 – A Equação de Transporte de Boltzmann

Sejam materiais metálicos ou semicondutores dopados, os fenômenos de transporte eletrônico, na maior parte dos casos, podem ser descritos por uma teoria fundamentada na equação de transporte de Boltzmann [30,31].

Quando se aplica um campo elétrico num determinado material condutor, os elétrons saem do equilíbrio termodinâmico e passam a mover-se, em média, numa orientação definida. Por outro lado, devido à interação com agentes espalhadores tais como impurezas, defeitos na rede ou vibrações da rede, os elétrons dissipam momento, estabelecendo um regime de corrente estacionária. Este regime leva a uma invariância na função de distribuição $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ que fornece uma medida de probabilidade de se encontrar um portador de carga numa determinada posição \vec{r} , com um momento $\hbar\vec{k}$ no instante de tempo t . A evolução temporal dessa função de distribuição obedece à equação de Boltzmann,

$$\left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} + \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial \vec{k}} + \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{col} \quad (2.2.1)$$

O termo $d\vec{k}/dt$ é proporcional à força \vec{F} que age sobre os portadores de carga, ou seja, $\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$; $d\vec{r}/dt$ é a taxa de variação temporal da posição, que é a própria velocidade \vec{v} . Introduzindo o efeito das colisões através da aproximação do tempo de relaxação, tem-se $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{col} = -\frac{f - f_0}{\tau} = -\frac{f_1}{\tau}$, onde τ é o tempo de relaxação e f_0 é a função de distribuição no equilíbrio térmico. Substituindo estas relações na eq. (2.2.1), temos,

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} + \frac{1}{\hbar} \cdot \vec{F} \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial \vec{k}} + \vec{v}_r \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial \vec{r}} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (2.2.2)$$

onde \vec{F} é a força exercida sobre o portador pelo campo externo, ou seja, $\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = \hbar d\vec{k}/dt$.

Para um sistema homogêneo no estado estacionário $\left(\frac{\partial f}{\partial t} = 0\right)$, na ausência de campo magnético e que não esteja submetido a um gradiente térmico, a função $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ perde sua dependência explícita em \vec{r} e em t passando a ser apenas uma função do vetor de onda \vec{k} . Neste caso, a eq. (2.2.2) fica simplificada como

$$\frac{f_1}{\tau} = \frac{e}{\hbar} \cdot \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f(\vec{k}). \quad (2.2.3)$$

Substituindo $f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + f_1(\vec{k})$, na eq. (2.2.3), onde f_0 é a função de distribuição de Fermi-Dirac, e levando em conta apenas o termo em primeira ordem na perturbação introduzida pelo campo elétrico independente do tempo, obtém-se,

$$f_1 = -e\tau\vec{E} \cdot \vec{v}_k \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (2.2.4)$$

Assim, a expressão para $f(\vec{k})$ torna-se:

$$f(\vec{k}) = f_0(\varepsilon_k) - e\tau\vec{E} \cdot \vec{v}_k \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (2.2.5)$$

Sabendo que a variação da energia devido às colisões quase elásticas na aproximação do tempo de relaxação é pequena ($\varepsilon_k \approx \varepsilon_k$), que $f_0(\varepsilon_k) \gg f_1(\varepsilon_k)$ e que $\vec{v}_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}}$, com base nas expressões (2.2.3), ou (2.2.5), a função distribuição de estado estacionário pode ser escrita em uma forma aproximada como:

$$f(\vec{k}) \cong f_0\left(\vec{k} - \frac{e\tau\vec{E}}{\hbar}\right) \cong f_0(\varepsilon_k - e\tau\vec{v}_k \cdot \vec{E}). \quad (2.2.6)$$

A relação (2.2.6) mostra que a aplicação do campo elétrico E produz uma variação no momento do elétron cuja relação com E passa a ser dada por:

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} - e\tau\vec{E}. \quad (2.2.7)$$

Tomando a primeira derivada temporal da eq. (2.2.7) e fazendo $\vec{E} = \frac{m^*}{e} \frac{d\vec{v}}{dt}$, chegamos na expressão:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{e\vec{E}}{m^*} - \frac{\vec{v}}{\tau}. \quad (2.2.8)$$

onde m^* é a massa efetiva de um elétron num material condutor (elétron de banda), e $-\vec{v}/\tau$ é a força dissipativa média que atua sobre os elétrons devido ao efeito das colisões. Resolvendo a equação diferencial acima para o estado estacionário, $\frac{d\vec{v}}{dt} = 0$, podemos obter uma velocidade de deriva média dada por,

$$\vec{v} = \frac{e\vec{E}}{m^*} \tau. \quad (2.2.9)$$

Sabendo que a densidade de corrente é $\vec{J} = ne\vec{v}$, onde n é a densidade de portadores de carga e , a partir da eq. (2.2.9), obtemos,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}. \quad (2.2.10)$$

Para uma estrutura de bandas qualquer, cujo nível de Fermi esteja próximo do máximo da banda de valência ou do mínimo da banda de condução, é razoável supor que a energia ε seja proporcional ao quadrado do vetor de onda k , ou seja, $\varepsilon \sim k^2$ (elétrons quase-livres). Assim, a massa efetiva m^* pode ser descrita como,

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(k)}{\partial k^2}. \quad (2.2.11)$$

Portanto, a magnitude da resposta à estímulos externos, como o campo elétrico \vec{E} , se manifesta na dependência da massa efetiva com a curvatura na estrutura das bandas do material, ou seja, $\partial^2 \varepsilon(k)/\partial k^2$.

A eq. (2.2.10), derivada a partir da teoria baseada na equação de Boltzmann, é também conhecida como condutividade elétrica de Drude [32]. O modelo de Drude é baseado na Teoria Cinética dos Gases tratando um metal como sendo um gás de elétrons quase-livres. Pode-se considerar tal modelo como uma versão simplificada da teoria fundamentada na equação de Boltzmann. Esse modelo leva em conta as colisões entre os elétrons e os íons do material utilizando tanto a aproximação de elétrons independentes quanto o conceito de tempo

de relaxação τ , que é o tempo médio entre duas colisões sucessivas. O significado de τ é o mesmo adotado na teoria baseada na equação de Boltzmann.

2.3 – Elétrons na Presença de Baixos Campos Magnéticos ($\omega\tau \ll 1$)

Na seção 2.2 foi visto que, no espaço real, ao aplicarmos um campo elétrico em uma determinada orientação, os elétrons de num material condutor homogêneo adquirem um movimento ordenado com uma velocidade de deriva paralela à direção do campo. Ao aplicarmos um campo magnético fraco ($\hbar\omega_c \ll k_B T$) e uniforme paralelamente a uma direção z (perpendicular a corrente), os elétrons de condução, na ausência de colisões, terão um movimento helicoidal devido à ação simultânea do campo elétrico e do campo magnético, com uma frequência ciclotrônica dada por

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}, \quad (2.3.1)$$

onde B é a indução magnética.

Podemos ver que existirão duas componentes de velocidade: uma referente ao movimento eletrônico no sentido da corrente aplicada e outra perpendicular a mesma devido à força exercida pelo campo magnético. Resolvendo a equação de movimento para um elétron de banda na presença de um campo magnético aplicado, dentro do espírito da aproximação de Drude (eq. 2.2.9), obteremos duas equações na forma,

$$-eE_x + \omega_c m^* v_y + \frac{m^* v_x}{\tau} = 0, \quad (2.3.2)$$

$$-eE_y - \omega_c m^* v_x + \frac{m^* v_y}{\tau} = 0. \quad (2.3.3)$$

Para a obtenção do par de equações acima, supõe-se que a força puramente elétrica $\vec{F} = e \cdot \vec{E}$ da equação (2.2.9) é generalizada para a força de Lorentz $\vec{F} = e \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$, com $\vec{B} = B\hat{z}$ e $\vec{E} = E\hat{x}$.

As eqs. (2.3.2) e (2.3.3) podem ser representadas na forma matricial através da relação $\vec{E} = \vec{\rho} \cdot \vec{J}$, ou seja,

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \frac{m^*}{n \cdot e^2 \cdot \tau} \cdot \begin{pmatrix} 1 & \omega_c \cdot \tau \\ -\omega_c \cdot \tau & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}. \quad (2.3.4)$$

Pode-se obter, através da eq. (2.3.4), as componentes do tensor resistividade, que são dadas por

$$\rho_{xx} = \rho_{yy} = \frac{m^*}{ne^2\tau} = \frac{1}{\sigma_0}, \quad (2.3.5)$$

$$\rho_{xy} = -\rho_{yx} = \frac{m^*}{ne^2\tau} \omega_c \tau = \frac{B}{ne}. \quad (2.3.6)$$

Nas eqs. (2.3.5) e (2.3.6), ρ_{xx} é a resistividade longitudinal, ρ_{xy} é a resistividade Hall e σ_0 simboliza a condutividade de Drude, na ausência de campo magnético.

Sabendo-se que a densidade de corrente relaciona-se com o tensor condutividade como $\vec{j} = \vec{\sigma} \cdot \vec{E}$, e fazendo-se $\omega_c \tau = \mu B$, onde a mobilidade μ é definida como $\mu = e \cdot \tau / m^*$, pode-se obter as condutividades longitudinal e transversal, ou seja,

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \frac{1}{1 + (\omega_c \tau)^2} = \frac{ne\mu}{1 + \mu^2 B^2}, \quad (2.3.7)$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{\sigma_0 \omega_c \tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \frac{\omega_c \tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} = \frac{ne\mu^2 B}{1 + \mu^2 B^2}. \quad (2.3.8)$$

Como a condutividade e a resistividade podem ser ligadas através da relação matricial $\vec{\sigma} \cdot \vec{\rho} = I$, onde I é a matriz identidade, obtêm-se as relações,

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}, \quad (2.3.9)$$

$$\rho_{xy} = -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}. \quad (2.3.10)$$

2.4 – Condução Elétrica no Modelo de Duas Bandas

As eq. (2.3.7) e (2.3.8) e as eq. (2.3.9) e (2.3.10) representam o comportamento da condutividade e a resistividade para um sistema de banda única, respectivamente. Contudo, há materiais que apresentam condução elétrica por portadores do tipo elétron e do tipo lacuna. Exemplos são os semicondutores e semimetais. Nesse caso, a condutividade elétrica será uma resultante da contribuição dos dois tipos de portadores. Assim, a forma matricial da relação $\vec{J} = \vec{\sigma} \cdot \vec{E}$ será dada por,

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \vec{\sigma} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = e \cdot \begin{pmatrix} \frac{n_e \mu_e}{1 + \mu_e^2 B^2} + \frac{n_h \mu_h}{1 + \mu_h^2 B^2} & \frac{n_e \mu_e^2 B}{1 + \mu_e^2 B^2} + \frac{n_h \mu_h^2 B}{1 + \mu_h^2 B^2} \\ -\left(\frac{n_e \mu_e^2 B}{1 + \mu_e^2 B^2} + \frac{n_h \mu_h^2 B}{1 + \mu_h^2 B^2} \right) & \frac{n_e \mu_e}{1 + \mu_e^2 B^2} + \frac{n_h \mu_h}{1 + \mu_h^2 B^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (2.4.1)$$

Pode-se obter, através da eq. (2.4.1), as componentes do tensor condutividade, que são dadas por [33]

$$\sigma_{xx} = \frac{n_e e \mu_e}{1 + \mu_e^2 B^2} + \frac{n_h e \mu_h}{1 + \mu_h^2 B^2} \quad (2.4.2)$$

e

$$\sigma_{xy} = -\frac{n_e e \mu_e^2 B}{1 + \mu_e^2 B^2} + \frac{n_h e \mu_h^2 B}{1 + \mu_h^2 B^2}. \quad (2.4.3)$$

onde μ_e e μ_h representam as mobilidades para elétrons e lacunas, respectivamente. As mobilidades são definidas como $\mu_i = e \tau_i / |m_i^*|$, onde $i = e, h$.

As equações (2.4.2) e (2.4.3) para as condutividades longitudinal e transversal se aplicam para qualquer valor de campo magnético.

O regime de baixos campos magnéticos corresponde a $\omega_c \tau_i \ll 1$. Isto significa que antes que o elétron (lacuna) realize uma órbita completa sob ação da força de Lorentz, a partícula é espalhada por impurezas ou por excitações da rede, tais como fônons. Este limite também pode ser escrito como $\mu_i B \ll 1$. Portanto, no limite de baixos campos as equações (2.4.2) e (2.4.3) podem ser escritas como:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \approx \frac{e(n_e \mu_e + n_h \mu_h) + e \mu_e \mu_h (n_e \mu_e + n_h \mu_h) B^2}{1 + (\mu_e^2 + \mu_h^2) B^2}, \quad (2.4.4)$$

$$\sigma_{xy} \approx \frac{e(n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2) B^2}{1 + (\mu_e^2 + \mu_h^2) B^2}. \quad (2.4.5)$$

Nas equações (2.4.4) e (2.4.3) são desprezados termos de ordem superior a $\mu_i^2 B^2$.

A resistividade longitudinal e a resistividade Hall são obtidas através do procedimento feito em (2.3.9) e (2.3.10), e se obtém

$$\rho_{xx} \approx \rho_{xx}(0) + \frac{n_e \mu_e^3 + n_h \mu_h^3}{e(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} B^2 \quad (2.4.6)$$

e

$$\rho_{xy} \approx \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2} B. \quad (2.4.7)$$

Na derivação das eq. (2.4.6) e (2.4.7) considera-se $\sigma_{xx} \gg \sigma_{xy}$ que nem sempre é uma aproximação válida. Na eq. (2.4.6), $\rho_{xx}(0) = \frac{1}{\sigma_{xx}(0)} = \frac{1}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)}$ e na equação (2.4.7) despreza-se os termos proporcionais a B^2 .

O resultado (2.4.6) mostra que no limite de baixos campos magnéticos, a magnetorresistência normalizada pela resistividade em campo nulo pode ser escrita como:

$$\frac{\Delta \rho_{xx}}{\rho_{xx}(0)} = \frac{\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)}{\rho_{xx}(0)} = \mu_{eff}^2 B^2. \quad (2.4.8)$$

onde a mobilidade efetiva quadrática é dada por:

$$\mu_{eff}^2 = \frac{n_e \mu_e^3 + n_h \mu_h^3}{n_e \mu_e + n_h \mu_h}. \quad (2.4.9)$$

No regime de altos campos magnéticos ($\omega_C \tau_i \gg 1$), pode-se tomar a aproximação $1 + \mu_{e,h}^2 B^2 \approx \mu_{e,h}^2 B^2$ nas equações (2.4.2) e (2.4.3) acima. Assim, a resistividade longitudinal ($\rho_{xx} \approx 1/\sigma_{xx}$), a resistividade Hall ($\rho_{xy} \approx -\sigma_{xy}/\sigma_{xx}^2$) e o coeficiente Hall ($R_H = \rho_{xy}/B$) para

sistemas com bandas compensadas ($n_e \approx n_h$) são determinados como mostram as equações a seguir:

$$\rho_{xx} = \frac{B^2}{ne} \left(\frac{\mu_e \mu_h}{\mu_e + \mu_h} \right), \quad (2.4.10)$$

$$\rho_{xy} = \frac{B}{en} \frac{\mu_h - \mu_e}{\mu_h + \mu_e}, \quad (2.4.11)$$

$$R_H = \frac{1}{en} \frac{\mu_h - \mu_e}{\mu_h + \mu_e}. \quad (2.4.12)$$

Para o caso de sistemas com bandas descompensadas ($n_e \neq n_h$), como no caso da grafite [33], a resistividade longitudinal depende das densidades de portadores e das mobilidade, ao passo que a resistividade Hall e o coeficiente Hall dependem do desbalanceamento da densidade de portadores ($N = n_h - n_e$) como mostram as equações abaixo:

$$\rho_{xx} = \frac{B^2}{e} \left(\frac{\mu_e \mu_h}{n_e \mu_e + n_h \mu_h} \right), \quad (2.4.13)$$

$$\rho_{xy} = \frac{B}{e(n_h - n_e)}, \quad (2.4.14)$$

$$R_H = \frac{1}{e(n_h - n_e)}. \quad (2.4.15)$$

No caso de campos elevados, a aproximação $\sigma_{xx} \gg \sigma_{xy}$ usada no cálculo da expressão (2.4.13) para a magnetorresistência pode não ser válida. Então, calculando-se ρ_{xx} de acordo com a prescrição dada pela eq. (2.3.9) obtém-se:

$$\rho_{xx} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\left(\frac{n_e}{\mu_e} + \frac{n_h}{\mu_h} \right) B^2}{\left(\frac{n_e}{\mu_e} + \frac{n_h}{\mu_h} \right)^2 + (n_h - n_e) B^2}. \quad (2.4.16)$$

2.5 – Elétrons na Presença de Altos Campos Magnéticos: Efeitos Quânticos

No regime de altos campos magnéticos, $\hbar\omega_c \gg k_B T$, os elétrons percorrem órbitas circulares concêntricas fechadas e perpendiculares a B . Na presença de um campo magnético uniforme e não considerando explicitamente o spin do elétron, a Hamiltoniana para um elétron pode ser escrita como [34]

$$\hat{H} = \frac{1}{2m^*} (\hat{p} + e\hat{A})^2, \quad (2.5.1)$$

onde $\hat{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$ é o operador momento linear e \hat{A} é o potencial vetor. Aplicando o campo B na direção z e adotando o calibre $\hat{A} = (0, Bx, 0)$ a equação de Schrödinger para um elétron livre com energia ε tornar-se-á

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} + eBx \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi = \varepsilon \varphi. \quad (2.5.2)$$

Uma vez que os momentos p_y e p_z comutam, o autovetor φ pode ser escolhido na forma

$$\varphi(x, y, z) = e^{ik_y \hat{y}} e^{ik_z \hat{z}} \phi(x). \quad (2.5.3)$$

Considerando uma banda parabólica, $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, substituindo a eq. (2.5.3) na eq. (2.5.2) e resolvendo a equação de Schrödinger, obtemos energias ε no plano xy na forma,

$$\varepsilon' = \left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c, \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (2.5.4)$$

onde N é o número quântico que denota os níveis de Landau. Como a energia total dos elétrons é $E = E' + E_z$, então,

$$\varepsilon = \left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}. \quad (2.5.5)$$

Para sistemas bidimensionais e tridimensionais, essas energias correspondem a trajetórias ou superfícies no espaço k como mostra a figura 2.3 a seguir

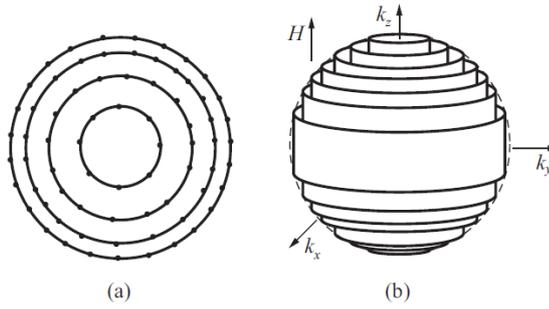


Figura 2.3: Quantização do gás de elétrons no espaço k na presença de um campo magnético para um sistema bidimensional (a) e tridimensional (b) [35].

Tanto a eq. (2.5.4) quanto a eq. (2.5.5), prevêm que a diferença de energia entre duas órbitas consecutivas é dada por

$$\varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N = \frac{\hbar e B}{m^*}. \quad (2.5.6)$$

E a área entre duas superfícies de energia constante é

$$\Delta A = A_{N+1} - A_N = \frac{2\pi e B}{\hbar}. \quad (2.5.7)$$

O efeito de altos campos magnéticos sobre o gás de elétrons é fazer com que as energias das órbitas ciclotrônicas passem a ser quantizadas no espaço k . Em sistemas bidimensionais, a energia quantizada obedece à eq. (2.5.4). Em sistemas tridimensionais, ela é quantizada unicamente no plano perpendicular à orientação do campo magnético já que o movimento eletrônico ao longo do eixo z não é afetado pelo campo fazendo com que sua energia total seja contínua, como mostra a eq. (2.5.5). Tal efeito foi estudado teoricamente em 1930 por L. Landau e aplicado à susceptibilidade diamagnética de metais através da resolução da equação de Schrödinger para o caso de uma partícula carregada na presença de campo magnético [36].

Levando-se em conta o spin do elétron, as equações (2.5.4) e (2.5.5) serão respectivamente

$$\varepsilon_{2D} = \left(N + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c \pm \frac{1}{2} \mu_B g B, \quad (2.5.8)$$

$$\varepsilon_{3D} = \left(N + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm \frac{1}{2} \mu_B g B, \quad (2.5.9)$$

onde μ_B é o magnéton de Bohr e g é o fator giromagnético.

2.6 – Quantização Orbital

Na seção 2.5, vimos que, para um gás de elétrons livres, a presença de campos magnéticos fortes e uniformes quantiza o movimento orbital, que fica confinado em orbitais com geometria tubular (tubos de Landau) como mostrado na figura 2.3 (b). As trajetórias eletrônicas descrevem áreas quantizadas na seção transversal de uma superfície de Fermi esférica. Menores áreas se referem a menores números quânticos N . Levando em conta um potencial periódico, que inclui efeitos de interações entre os elétrons e desses com os átomos da rede cristalina, pode-se obter outros formatos para a superfície de Fermi. Nesse caso, o movimento eletrônico para as órbitas permitidas obedecerá a quantização semiclássica de Bohr-Sommerfeld,

$$\oint \vec{p} \cdot d\vec{r} = 2\pi\hbar(N + \gamma), \quad (2.6.1)$$

onde N é um inteiro não-negativo, \vec{p} é o momento linear, \vec{r} é a posição orbital da partícula, que se desloca ao longo da uma trajetória extrema na superfície de Fermi, e γ é o fator de fase dado por

$$\gamma = \frac{1}{2} - \frac{\varphi}{2\pi}, \quad (2.6.2)$$

onde $\gamma = 1/2$ para portadores com dispersão parabólica (massivos) e $\gamma = 0$ para portadores com dispersão linear (não massivos) e φ é a fase de Berry [37,38]. Essa fase adicional, diferente de zero, aparecerá sempre que um portador de carga em um determinado sistema percorre uma órbita fechada cujo caminho cruza uma linha de contato perto de um ponto de degenerescência entre bandas de energia, como ocorre no grafeno e na grafite. Essa fase independe tanto da topologia da superfície de Fermi quanto do tamanho e do formato da órbita.

Integrando-se o momento linear canônico $\vec{p} = \hbar\vec{k} + e\vec{A}$, obtêm-se as áreas quantizadas

$$A_N = \frac{2\pi eB}{\hbar}(N + \gamma). \quad (2.6.3)$$

A diferença entre duas áreas consecutivas é dada por

$$\Delta A = A_{N+1} - A_N = \frac{2\pi e B}{\hbar}. \quad (2.6.4)$$

A eq. (2.6.3) mostra que as áreas das órbitas no espaço k também são quantizadas. Aumentando o valor de N , os tubos de Landau descritos na figura 2.3 (b) aumentam o diâmetro cruzando a superfície de Fermi até atingirem a área extrema com o aumentar do campo magnético B .

Podemos observar que a eq. (2.6.4) é a mesma equação apresentada para o gás de elétrons livres, eq. (2.5.7), e pode ser escrita na forma:

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar A_{ext}}, \quad (2.6.5)$$

onde A_{ext} é a área extrema da seção transversal perpendicular ao campo magnético e $\Delta(1/B)$ é a variação periódica do campo magnético. Essa relação é conhecida como relação de Lifshitz-Onsager [39] e mostra que apenas a área extrema da seção transversal da superfície de Fermi contribui para o período fundamental da oscilação [40].

2.7 – Oscilações na Densidade de Estados

Na ausência de campo magnético, $B = 0$, os estados eletrônicos em duas dimensões encontram-se no espaço k com densidade de estados contínua, como foi mostrado na figura 2.2 da seção 2.1. Ao aplicarmos um campo magnético intenso, a distribuição de energias para um gás de elétrons bidimensional irá colapsar e se tornará discreta, como mostra a figura 2.4 abaixo.

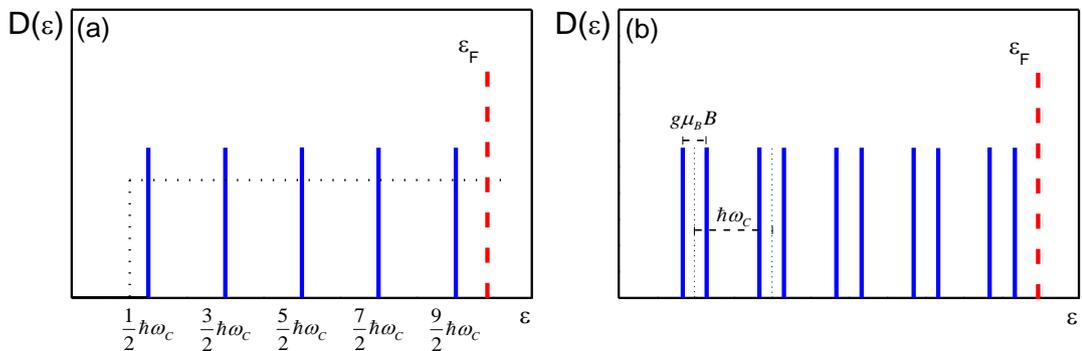


Figura 2.4: Densidades de estados para um gás de elétrons bidimensional. (a) Na ausência de campo magnético externo intenso (linha pontilhada) e na presença de campo (linhas verticais em azul). (b) Na presença de campo, considerando-se o spin para portadores massivos.

Na figura 2.4 (a), os segmentos de reta representam as energias discretas múltiplas de $\hbar\omega_C/2$, de acordo com a eq. (2.5.8). Se levarmos em conta o spin do elétron, a interação desse com o campo magnético externo levará ao desdobramento dos níveis de Landau pelo efeito Zeeman como mostra a figura 2.4 (b). Um dado nível de Landau será desdobrado e será separado energeticamente por $g\mu_B B$.

Para o gás de elétrons tridimensional na presença de um campo magnético e desconsiderando o desdobramento do spin, a eq. (2.1.4) para a densidade de estados assumirá a forma [35],

$$D(\varepsilon_F)_{3D} = \frac{1}{(4\pi)^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \hbar\omega_C \sum_N \left[\varepsilon_F - \left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_C \right]^{-1/2}, \quad (2.7.1)$$

onde ε_F é a energia de Fermi.

Para baixos campos magnéticos, a equação acima se reduz à eq. (2.1.4) já que $\hbar\omega_C \ll \varepsilon_F$. Diferentemente do caso bidimensional, para o caso tridimensional a densidade de estados sob ação do campo terá uma distribuição contínua no espaço k como mostra a figura 2.5

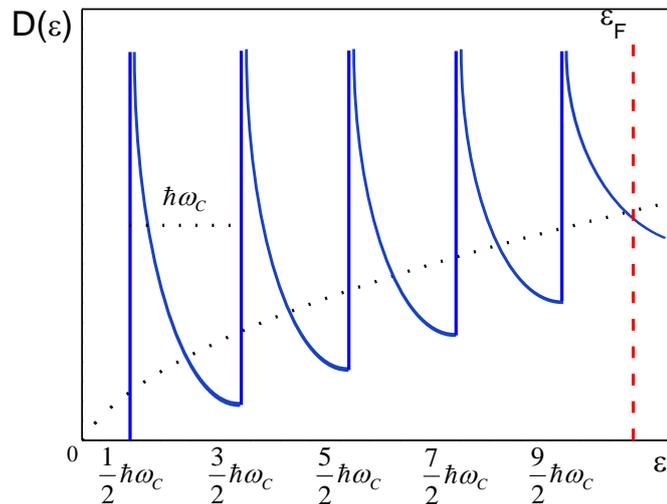


Figura 2.5: Densidade de estados para um gás de elétrons tridimensional na ausência de campo magnético (linha pontilhada) e na presença de campo magnético (linha contínua).

Toda vez que um nível de Landau coincidir com o nível de Fermi, a densidade de estados tenderá ao infinito dando origem a oscilações (na densidade de estados) com periodicidade $(N + 1/2)\hbar\omega_C = \varepsilon_F$.

Em alguns materiais, interações elétron-elétron, espalhamentos por impurezas, desordem e flutuações podem alargar os níveis de Landau produzindo desvios da periodicidade ideal. Isto é de fundamental importância para o efeito Hall Quântico [41].

2.8 – Oscilações Quânticas nas Propriedades Físicas

O espaçamento entre os níveis de Landau depende da frequência ciclotrônica, como mostrado nas figuras 2.4 e 2.5. Com o aumento de B , os picos na densidade de estados se afastam uns dos outros e um a um cruzam o nível de Fermi ε_F (ou o potencial químico μ , para $T \neq 0K$), depopulando o sistema de estado em estado até alcançar o nível de Landau mais baixo, correspondente à $N = 0$. Tal efeito produz comportamentos oscilatórios nas grandezas físicas que depende da densidade de estados.

2.8.1 – Oscilações de de Haas-van Alphen

A primeira observação do comportamento oscilatório na magnetização foi feita em 1930 pelos físicos Wander Johannes de Haas e Paul Miller van Alphen, que estudavam amostras ultrapuras do semimetal bismuto em altos campos magnéticos à $T = 14.2 K$ [42]. Os resultados obtidos são mostrados na figura 2.6. Esses pesquisadores observaram que a susceptibilidade magnética, M/B , apresenta um comportamento oscilatório periódico quando expressa em função de $1/B$, sendo essa a primeira evidência experimental da quantização de Landau.

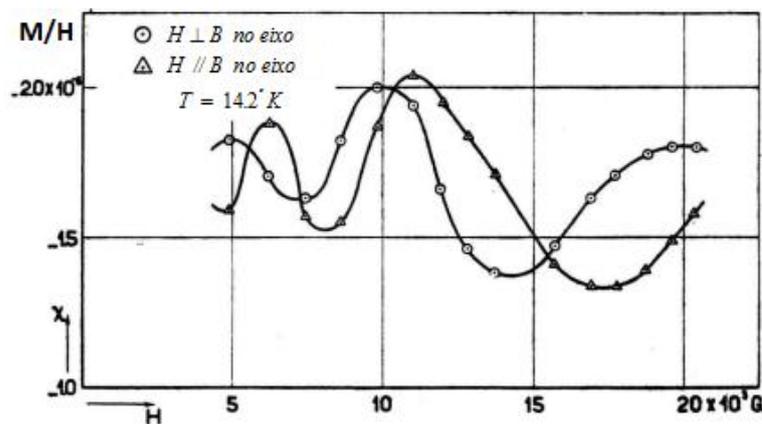


Figura 2.6: Medida da susceptibilidade magnética de uma amostra de bismuto em $T = 14.2 K$ [Adaptada da referência 42].

Em 1956, Lifshitz e Kosevich [43] descreveram teoricamente as oscilações de Haas-van Alphen calculando a magnetização através da minimização do potencial termodinâmico $\Omega = F - \mu N$ à $T = 0 K$ obtiveram a relação

$$M_{osc} \propto \frac{eFk_B TV}{\sqrt{2\pi B \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial k_z^2}}} \sum_{p=1}^{\infty} p^{-3/2} R_T(p) R_D(p) R_S(p) \cdot \text{sen} \left[2\pi p \left(\frac{F}{B} - \frac{1}{2} \right) \pm \frac{\pi}{4} \right], \quad (2.8.1.1)$$

onde e é a carga do elétron, F é a frequência fundamental da oscilação, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, B é a indução magnética, $\partial^2 A / \partial k_z^2$ é a curvatura na área extrema da superfície de Fermi e p é um número inteiro. Para oscilações suaves, é razoável tomar a aproximação em que apenas o modo fundamental de oscilação ($p = 1$), é relevante. O termo $R_T(p)$ descreve o efeito da temperatura sobre a amplitude das oscilações e é dado por

$$R_T(p) = \frac{\kappa \frac{m^* T}{m_e B}}{\text{senh} \left(\kappa p \frac{m^* T}{m_e B} \right)}, \quad (2.8.1.2)$$

onde $\kappa = \frac{2\pi^2 k_B m_e}{\hbar e} = 14.69 T/K$, sendo m_e a massa de repouso do elétron e \hbar a constante de Planck. A expressão (2.8.1.2) mostra que é necessário baixas temperaturas para que as oscilações quânticas sejam observadas, ou seja, $\hbar \omega_c \gg k_B T$.

O termo $R_D(p)$ na eq. (2.8.1.1) é o fator de Dingle que mostra como a amplitude das oscilações varia com o campo magnético B e com o espalhamento eletrônico [44], ou seja,

$$R_D(p) = \exp \left(- \kappa p \frac{m^* T_D}{m_e B} \right), \quad (2.8.1.3)$$

onde $T_D = \frac{\hbar}{2\pi k_B \tau}$ é a temperatura de Dingle e τ é o tempo de relaxação. Conclui-se que T_D é um parâmetro que é dependente das imperfeições da amostra.

O termo $R_S(p)$ na eq. (2.8.1.1) é o fator de spin devido ao efeito Zeeman, dado por

$$R_S(p) = \cos \left(\frac{1}{2} \pi p g \frac{m^*}{m_e} \right), \quad (2.8.1.4)$$

onde g é o fator giromagnético. A frequência fundamental de oscilação F é descrita pelo inverso da eq. (2.6.5), ou seja,

$$F = \frac{\hbar}{2\pi e} A_{ext}. \quad (2.8.1.5)$$

Através de ajuste dessas expressões aos dados experimentais, pode-se obter informações importantes como, por exemplo, o tempo de relaxação através da temperatura de Dingle e a massa efetiva dos portadores de carga através do fator $R_T(p)$ dado pela eq. (2.8.1.2). Esses são obtidos representando-se o logaritmo da amplitude das oscilações em função do inverso do campo e da massa efetiva, respectivamente.

2.8.2 – Oscilações de Shubnikov-de Haas

Também em 1930, Lev Vasilievich Shubnikov e Wander Johannes de Haas [45] observaram, através de medidas de transporte, que não só a magnetização possuía uma dependência oscilatória com o campo magnético aplicado, mas também a condutividade elétrica (eq. (2.2.9)). Essa propriedade também depende diretamente da densidade de estados, a qual oscilará devido ao alto campo magnético. Os autores executaram medidas em amostras de bismuto nas mesmas condições em que foram feitas as experiências de magnetização e observaram igual comportamento oscilatório periódico em I/B .

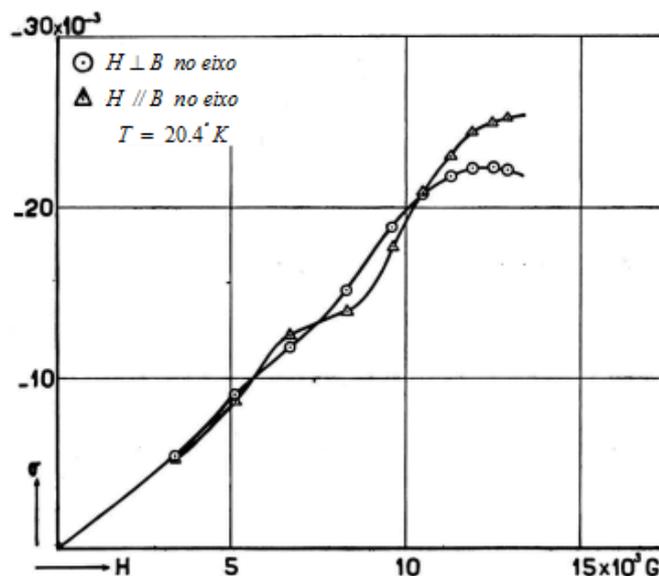


Figura 2.7: Medida de condutividade elétrica em função do campo magnético para uma amostra de bismuto em $T = 20.4 \text{ K}$ [Adaptado da referência 45].

Adams e Holstein propuseram uma teoria para as oscilações de Shubnikov-de Haas em sistemas tridimensionais [46]. A parte oscilatória para a condutividade é descrita de forma semelhante à magnetização da teoria de Lifshitz-Kosevich, ou seja,

$$\frac{\Delta\sigma_{osc}}{\sigma} \propto \left(\frac{\pi\omega_C}{2\varepsilon_F}\right)^{1/2} \sum_{p=1}^{\infty} p^{-1/2} R_T(p)R_D(p)R_S(p) \cdot \cos\left[2\pi p\left(\frac{F}{B} - \frac{1}{2}\right) \pm \frac{\pi}{4}\right], \quad (2.8.2.1)$$

onde os símbolos e funções são os mesmos anteriormente definidos em (2.8.1.1) e equações subsequentes.

Anos depois da descoberta das oscilações de de Haas-van Alphen (dHvA) e de Shubnikov-de Haas (SdH), verificou-se que elas são de fundamental importância para mapear a superfície de Fermi de metais através de medidas de magnetização e/ou magnetorresistência em diferentes ângulos entre a orientação do campo magnético e as direções cristalinas, o que permite a obtenção de diferentes áreas extremas. A variação da área extrema acarreta variações em F , segundo se conclui da eq. (2.6.5).

3 – Propriedades Físicas da Grafite

3.1 – Carbonização-Grafitização

A grafite pode ser formada naturalmente em processos geológicos ou pode ser obtida sinteticamente através da grafitização. Esse último é o termo dado à obtenção da grafite por meio de processos químicos e tratamentos térmicos. Desta forma se pode obter arranjos desordenados até estruturas altamente orientadas como podemos ver na figura 3.1.

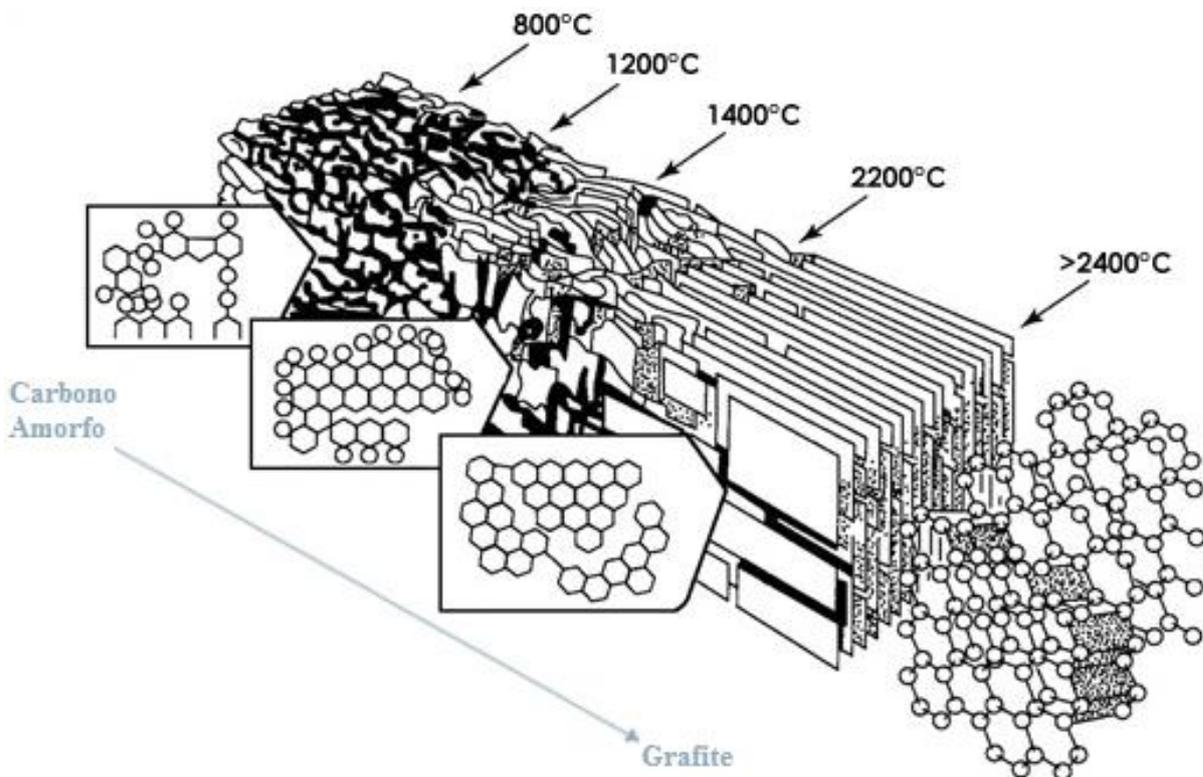


Figura 3.1: Ilustração do processo de crescimento da estrutura planar da grafite realizado segundo tratamentos térmicos em diferentes temperaturas de recozimento [Adaptado da referência 48].

Como pode ser visto na figura 3.1, através de diferentes tratamentos térmicos, pode-se obter grafites com diferentes qualidades. Propriedades tais como mosaicidade (desalinhamento entre planos), rugosidade, defeitos extensos, vacâncias, concentração de impurezas e outras podem variar substancialmente de uma amostra para outra [49]. A figura 3.2 ilustra a relação entre o aumento do tamanho do cristalito da grafite e a evolução da distância entre as camadas com o aumento da temperatura.

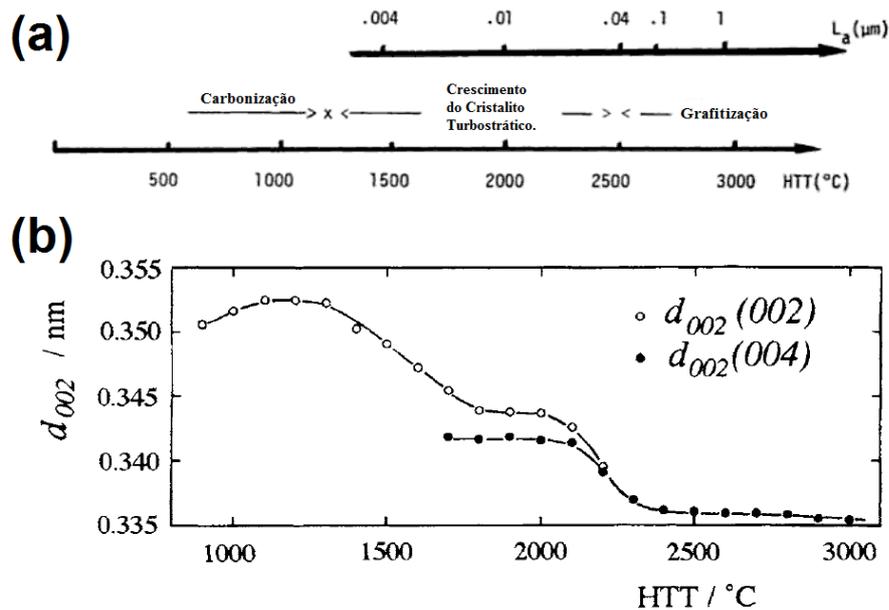


Figura 3.2: (a) Evolução da estrutura cristalina no processo de carbonização-grafitização com o tratamento térmico. O aumento do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura de tratamento é apresentado [adaptada da referência 50]. (b) Variação do espaçamento interplanar no processo de carbonização-grafitização obtido através de DRX em filmes finos de grafite [4].

Em temperaturas suficientemente altas ($T \geq 2500^{\circ}\text{C}$), como podemos ver nas figuras 3.1 e 3.2, o processo atinge a grafitização. Ou seja, o empilhamento dos planos começará a formar uma estrutura tridimensional e regular com sequência ABA como veremos mais adiante. Como exemplo desse processo, temos a grafite pirolítica altamente orientada, HOPG. Essa é obtida por pirólise depositada sobre um substrato, em altas pressões (30-50MPa) e altas temperaturas (2800-3000°C), induzindo um crescimento numa direção preferencial. O processo é seguido de um recozimento à 3600°C [4,51]. Por outro lado, nem toda grafite obtida em altas temperaturas possui uma alta cristalinidade. Um exemplo é a grafite tipo Kish, formada por precipitação de carbono contido em ferro fundido. Devido à alta temperatura do ferro (~3000°C), essa grafite possui qualidade semelhante a da grafite natural, ou seja, a concentração de defeitos pontuais e estendidos é maior que na grafite HOPG [4].

As grafites natural e Kish apresentam formatos aleatórios e tamanhos diversos. Entretanto, as grafites sintéticas apresentam formatos bem regulares e definidos, e podem ser crescidas em tamanhos maiores que os flakes que caracterizam o formato das grafites natural e Kish, como mostra a figura 3.3. Esse fator faz com que a grafite HOPG possua aplicabilidades tecnológicas.

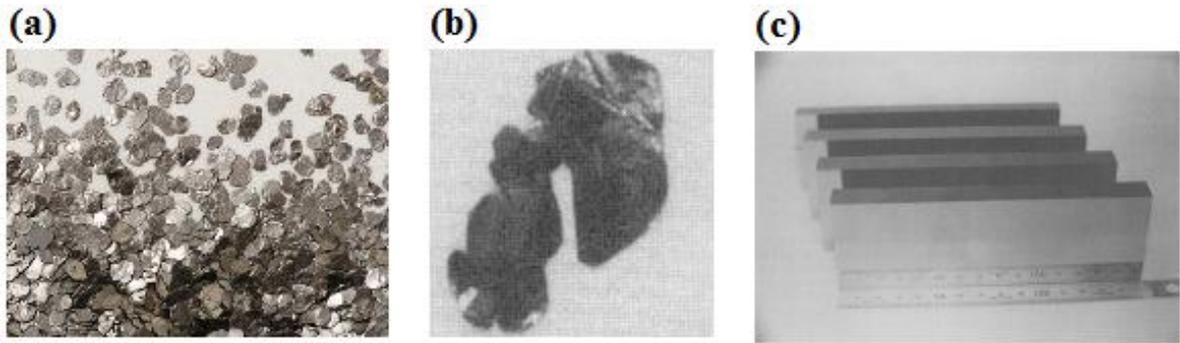


Figura 3.3: Figura ilustrativa mostrando (a) flakes de grafite natural [52], (b) flake de grafite Kish e (c) grafite HOPG [Adaptado da referência 4].

Os flakes de grafite Kish e Natural, e as grafite HOPG apresentam uma alta orientação ao longo do eixo c. Medidas de canalização de elétrons mostram que grafites HOPG são formadas por grãos (ou cristalitos) (fig. 3.4 (d)) em diversos tamanhos e com diferentes orientações no eixo a (fig. 3.4 (c)). Os diferentes contrastes em (d) representam a magnitude do desalinhamento dos cristalitos com relação ao plano horizontal. Esse desalinhamento, em correlação com a mosaicidade geram distorções no espectro de canalização de elétrons, como se pode ver em (c). Tal espectro pode ser comparado com a situação idealizada para um cristal de grafite, mostrada em (a). Por outro lado, em (b), o espectro para grafite Kish não apresenta essas distorções. Isso indica os cristalitos nessa grafite apresentam uma orientação preferencial, nos planos de grafeno, diferindo da HOPG.

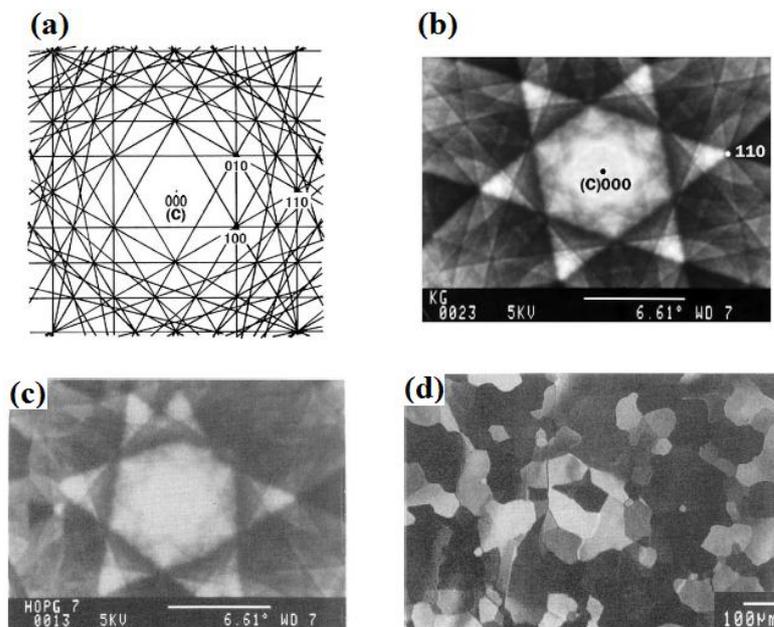


Figura 3.4: (a) Idealização da canalização de elétrons para um cristal de grafite. Resultados experimentais de canalização de elétrons para (b) a grafite Kish e (c) para a grafite HOPG. (d) imagem de cristalitos obtidos para a grafite HOPG. [Adaptado das referências 4, 53].

3.2 – Grafeno

Um plano atômico isolado de grafite constitui-se na estrutura bidimensional (2D) denominado grafeno. Esta estrutura básica pode evoluir de várias formas, segundo ilustrado na figura 3.5:

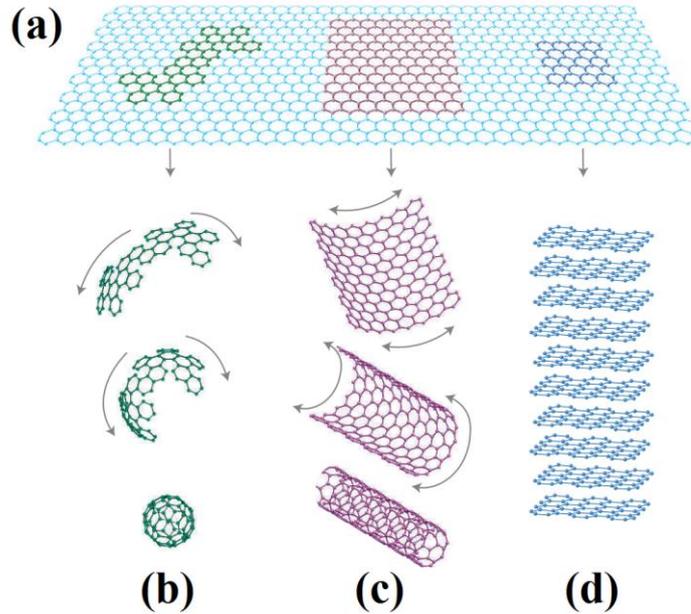


Figura 3.5: (a) Plano de Grafeno (2D), (b) fullereno – C_{60} (0D), (c) nanotubo de carbono (1D) e (d) grafite (3D) [54].

A célula unitária e os vetores geradores da rede para o grafeno são mostrados na figura 3.6 (a). A primeira zona de Brillouin está mostrada na figura 3.6 (b). No espaço recíproco, a estrutura é rotacionada em 90° com relação ao espaço real e formada pelos pontos K e K' pertencentes à primeira zona de Brillouin.

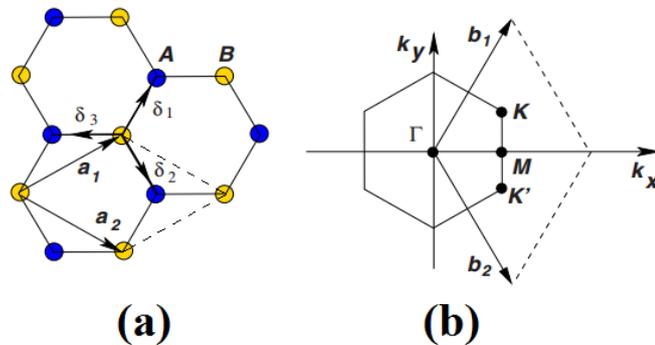


Figura 3.6: (a) Estrutura cristalina do grafeno com seus vetores unitários, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . As posições dos primeiros vizinhos são dados pelos vetores $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$. Átomos em amarelo e azul formam as duas redes triangulares interpenetradas. (b) Rede recíproca da estrutura em (a) e sua primeira zona de Brillouin, formada pelos vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 [55].

Devido a suas propriedades de simetria, a estrutura hexagonal do grafeno é caracterizada por duas subredes triangulares, formadas pelos sítios em azul e em amarelo, interpenetradas no espaço real com dois pontos de rede, A e B, por célula unitária conforme mostra a figura 3.6 (a) Os vetores da rede real e da rede recíproca podem ser definidos como

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (3.2.1)$$

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \vec{\delta}_3 = -a(1, 0) \quad (3.2.2)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (3.2.3)$$

3.3 - Estrutura Cristalina da Grafite

Conforme a sequência do empilhamento dos planos de grafeno, há três formas estruturais da grafite: a hexagonal simples [56], com sequência AAA, Bernal [5], com sequência ABA e a romboédrica [57], com sequência ABC. Essas estruturas são mostradas na figura 3.7 abaixo:

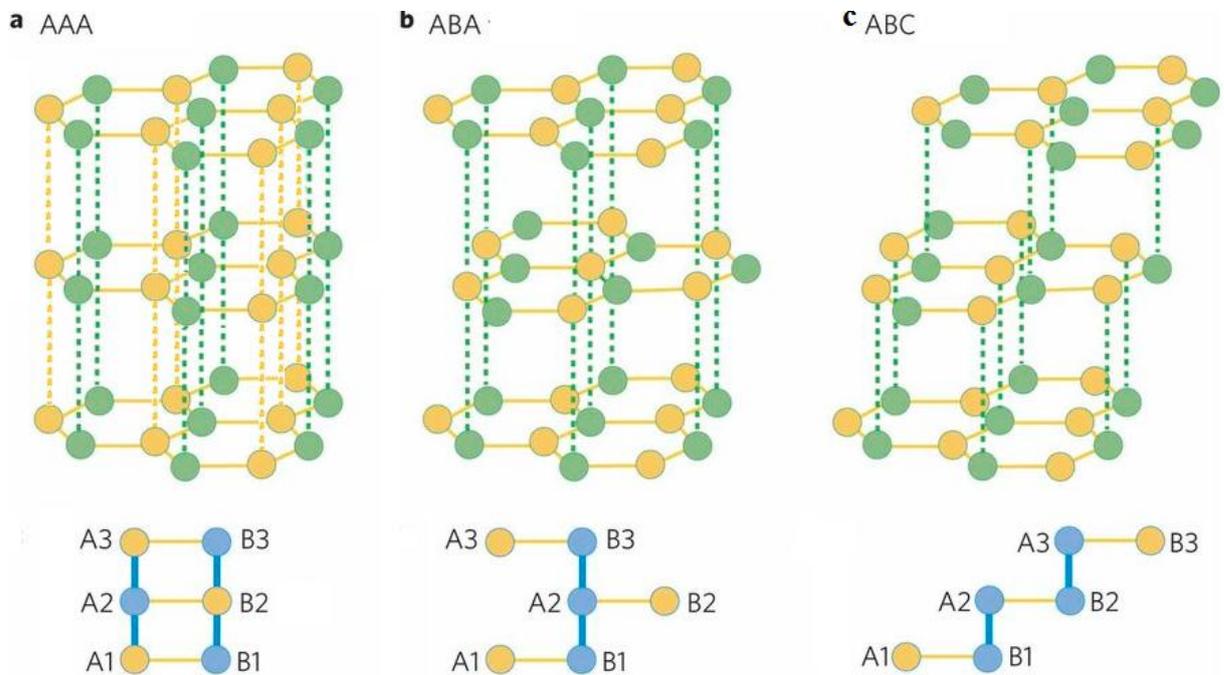


Figura 3.7: Estruturas cristalinas da grafite: (a) hexagonal simples, (b) Bernal e (c) romboédrica [Adaptado da referência 58].

As três sequências de empilhamento diferem nos deslocamentos das camadas. Para o ordenamento AAA, todos os átomos de uma camada estão conectados diretamente com as camadas adjacentes. Para a estrutura ABA, a camada B é deslocada em $1,42\text{\AA}$ com relação às vizinhas.

O empilhamento ABA (Bernal) é a forma mais comum da grafite [57,59]. A célula unitária e os respectivos parâmetros de rede para a grafite Bernal são mostrados na figura 3.8 abaixo.

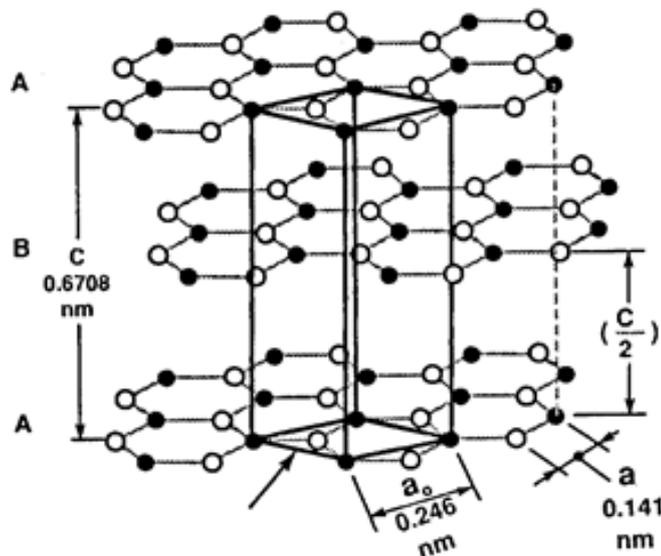


Figura 3.8: Estrutura cristalina para a grafite Bernal e sua célula unitária [Adaptado da referência 2].

A célula unitária para a grafite ABA possui quatro átomos de carbono, conforme representado na figura 3.8, e seus parâmetros da rede são: $c = 0,6708\text{nm}$ e $a_0 = 0,246\text{nm}$. A grafite Bernal possui densidade de $2,26\text{g}/\text{cm}^3$ em 300K e seu grupo espacial é D_{6H}^4 na notação de Schönflies, ou $P6_3/mmc$ na notação internacional [2].

Na grafite, o átomo de carbono tem hibridização sp^2 na qual cada átomo liga-se a três outros formando um ângulo de 120° no plano através de ligações covalentes, tipo- σ (ligação forte) com distância atômica de $1,42\text{\AA}$. Os planos de grafeno adjacentes ligam-se entre si por forças de Van der Waals (ligação fraca) através do elétron delocalizado no orbital π a uma distância de $3,35\text{\AA}$. Devido à natureza delocalizada, os elétrons $2p_z$ contribuem para o transporte elétrico [6,60].

3.4 – Estrutura de Banda Eletrônica da Grafite

3.4.1 – Modelo quase 2D (Wallace)

Devido ao empilhamento lamelar, a grafite apresenta alta anisotropia planar, já que as ligações são mais fortes no plano do que entre os planos. Levando em conta as propriedades de simetria da rede e o fraco acoplamento interplanar, em 1947 Wallace [7] propôs um modelo tipo “tight binding” que descreve o espectro de energia dos elétrons levando em conta apenas as interações entre orbitais π , tratando a grafite como um sistema quase bidimensional. Em primeira aproximação, foi obtida a expressão para a energia de banda

$$\varepsilon = H_0 \pm \frac{\gamma_1 \Gamma}{2} \pm \left(\frac{\gamma_1^2 \Gamma^2}{4} + v_F^2 p^2 \right)^{1/2}, \quad (3.4.1)$$

onde H_0 é a Hamiltoniana para um átomo de carbono isolado, $\Gamma = 2\cos(\pi k_z c)$, k_z é o componente do vetor de onda perpendicular aos planos de grafeno e γ_1 é o parâmetro de *hopping* entre átomos ligados diretamente em planos diferentes (ver figura 3.7 (b)). No interior do parênteses, v_F é a velocidade de Fermi e p é o momento linear do elétron. Desconsiderando a interação entre as camadas ($\gamma_1 = 0$), ou seja, considerando a grafite como um empilhamento de grafenos independentes, obtém-se a expressão:

$$\varepsilon = \pm v_F p \quad (3.4.2)$$

Nessa aproximação, a estrutura de banda para o grafeno apresenta uma dispersão linear em energia, com o nível de Fermi localizado no ponto K. Trata-se de um caso singular em que a superfície de Fermi reduz-se a dois pontos (k e k') no espaço recíproco. As bandas de valência e de condução tocam-se nos vértices K e K' da primeira zona de Brillouin como mostra a figura 3.9:

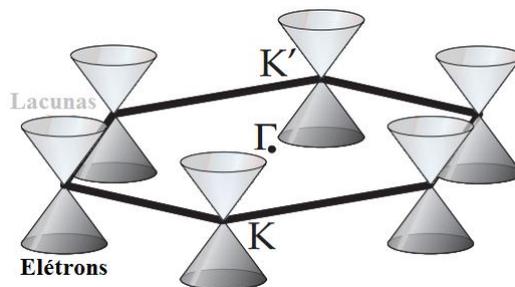


Figura 3.9: Estrutura de banda do grafeno na vizinhança do nível de Fermi [Adaptado da referência 47].

Através de seus cálculos, Wallace [7] mostrou que a condução é planar e passa a ser descrita por uma rede com simetria hexagonal. Os únicos elétrons que contribuem para a condução são os que estão no orbital $2p_z$ e que o sistema pode ser descrito como um semicondutor de gap zero.

3.4.2 – Modelo do Slonczewski, Weiss e McClure (SWMcC)

Nos anos 50, Slonczewski e Weiss (SW) [8] e mais tarde McClure [9], considerando as propriedades de simetria da rede para um empilhamento ABA, desenvolveram um modelo fenomenológico baseado no método $k \cdot p$, com a qual descreveram a dispersão em energia dos elétrons nos vértices da primeira zona de Brillouin da grafite levando em conta não só as interações dos átomos nas camadas de grafeno como também entre camadas através de uma perturbação. Esse modelo é baseado em sete parâmetros de *hopping* ajustáveis. As interações representadas pelos parâmetros $\gamma_0 \dots \gamma_5$ são mostradas na figura 3.10 abaixo:

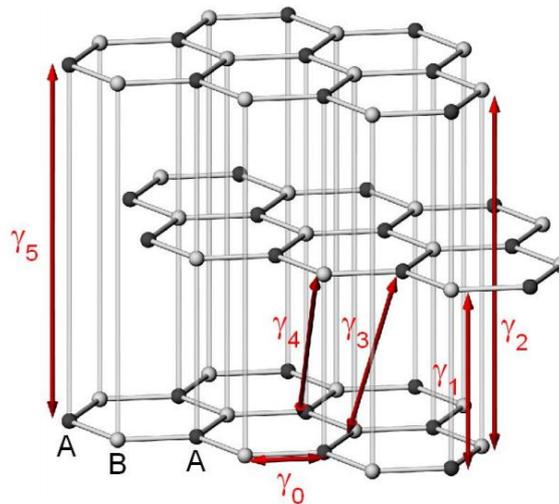


Figura 3.10: Parâmetros de *hopping* entre os átomos de carbono para a estrutura cristalina da grafite, segundo o modelo SWMcC [61].

Segundo o modelo SWMcC o parâmetro γ_0 descreve a interação entre os átomos A e B na mesma camada. Como as ligações na camada são mais fortes, γ_0 é o parâmetro de maior magnitude. Esse está associado ao *hopping* planar B-A.

O parâmetro γ_1 descreve a interação entre os átomos A e B das camadas mais próximas. Dentre os parâmetro interplanares, esse apresenta o maior valor. Na tentativa de explicar o comportamento experimental quase bidimensional da grafite, Haering e Wallace [59] adotaram o valor $\gamma_1 = 0.005eV$. Por outro lado, McClure [62] explicou a forte

susceptibilidade diamagnética da grafite, dentro da teoria de Slonczewski-Weiss, supondo $\gamma_1 = 0.27eV$

Os parâmetros γ_2 e γ_5 descrevem a interação B-B e A-A nas camadas do mesmo tipo respectivamente, como mostra a figura 3.10.

Os parâmetros γ_3 e γ_4 descrevem as interações entre os átomos B e A entre átomos A e B situados em camadas próximas.

O parâmetro $\gamma_6 \equiv \Delta$ descreve a diferença de potencial entre os átomos A e átomos B quando estes deslocam-se de suas posições de equilíbrio. Esse parâmetro é responsável pelo deslocamento do nível de Fermi.

Através dos dados obtidos por Shoenberg [63] de oscilações de de Haas-van Alphen na grafite e baseando-se no modelo SW, McClure [9] propôs o modelo que é conhecido como Hamiltoniana de massa efetiva de Slonczewski-Weiss-McClure (SWMcC), que está descrita na eq. 3.2.1 abaixo:

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & H_{13} & H_{13}^* \\ 0 & E_2 & H_{23} & -H_{23}^* \\ H_{13}^* & H_{23}^* & E_3 & H_{33} \\ H_{13} & -H_{23} & H_{33}^* & E_3 \end{pmatrix}, \quad (3.2.1)$$

onde

$$E_1 = \Delta + \gamma_1\Gamma + \frac{1}{2}\gamma_5\Gamma^2; \quad E_2 = \Delta - \gamma_1\Gamma + \frac{1}{2}\gamma_5\Gamma^2; \quad E_3 = \frac{1}{2}\gamma_2\Gamma^2$$

$$H_{13} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\gamma_0 + \gamma_4\Gamma)\sigma e^{i\alpha}; \quad H_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_0 + \gamma_4\Gamma)\sigma e^{i\alpha}; \quad H_{33} = \gamma_3\Gamma\sigma e^{i\alpha} \quad (3.2.2)$$

$$\Gamma = 2 \cos\left(\pi \frac{k_z c_0}{2}\right)$$

As quantidades $\sigma = \frac{1}{2}\sqrt{3}a_0|k|$ e $\alpha = \tan^{-1}(-k_x/k_y)$ são variáveis adimensionais.

A partir do modelo de SWMcC, obtém-se bandas de energia nas proximidades dos vértices da primeira zona de Brillouin como mostra a figura 3.11:

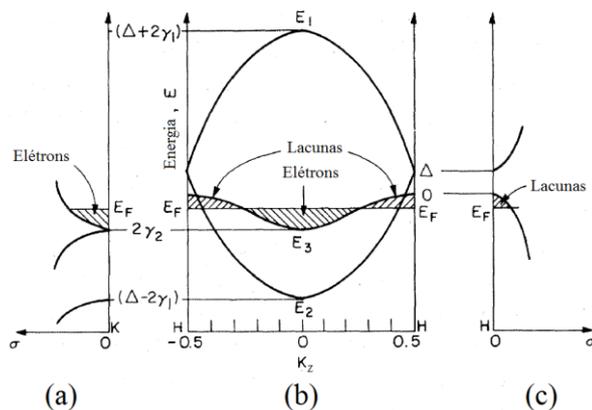


Figura 3.11: Representação esquemática das bandas eletrônicas da grafite ao longo dos vértices HKH da primeira zona de Brillouin [Adaptada da referência 64].

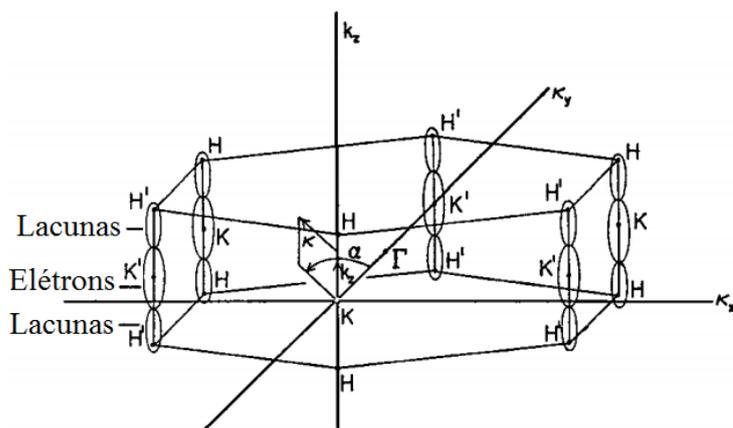


Figura 3.12: Primeira zona de Brillouin da grafite [Adaptado da referência 6].

Na figura 3.11 (b), podemos ver a presença das três bandas, E_1 , E_2 e E_3 , e a degenerescência das duas primeiras no vértice H da primeira zona de Brillouin, como mostra a figura 3.12. A banda E_1 está totalmente acima do nível de Fermi, ε_F , e é vazia. A banda E_2 está quase cheia e define uma relação de dispersão linear nas proximidades de $k_z \approx 0.5$, ponto H . A banda E_3 está localizada nas proximidades do nível de Fermi apresentando duas regiões vazias e simétricas (acima de ε_F) entre $\pm 0.25 \leq k_z \leq \pm 0.5$ e outra cheia (abaixo de ε_F) entre $-0.25 \leq k_z \leq 0.25$. Os painéis (a) e (c) da figura 3.11 mostram a dispersão parabólica para $k_z = 0$, no meio da banda (ponto k), e para $k_z \approx 0.5$ (ponto H) respectivamente.

O fato de apresentar um pequeno recobrimento entre as bandas de valência e de condução faz com que a grafite seja considerado um semimetal, segundo o modelo SWMcC.. Ou seja, um material com baixa densidade de portadores. Duas regiões do tipo lacuna e uma do tipo elétron, como mostra as figuras 3.11 e 3.12.

3.5 – Superfície de Fermi da Grafite

A superfície de Fermi da grafite, segundo o modelo SWMcC, consiste em 3 bolsões localizados ao longo dos vértices $H-K-H$ da primeira zona de Brillouin (ver figuras 3.11 e 3.12), duas superfícies de buracos majoritários localizados em torno do ponto H e uma de elétrons majoritários nas proximidades do ponto K .

As superfícies de elétrons e de buracos são conectadas por quatro pernas (*legs*) onde uma, central, está conectada diretamente ao longo do eixo k_z e as outras três são paralelas a esse, formando um ângulo de 120° entre elas conforme se observa na figura 3.13.

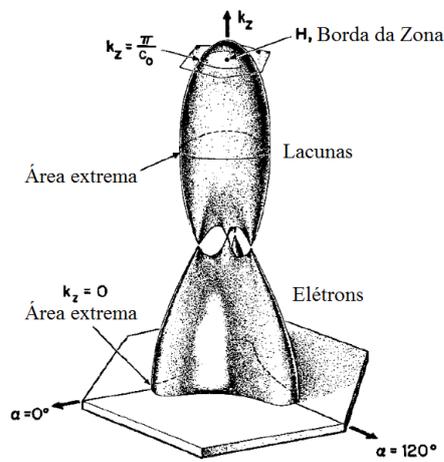


Figura 3.13: Superfície de Fermi da grafite centrada ao longo do eixo HKH da zona de Brillouin, representado na região $0 \leq k_z \leq 0.5$. Os bolsões de elétrons e lacunas, e suas respectivas áreas extremas são representados [Adaptado da referência 6].

3.6 – Propriedades elétricas e magnéticas da grafite

De acordo com o modelo SWMcC, a grafite é um semimetal. McClure [9] mostrou que ocorre um pequeno overlap em torno de 0.03 eV entre as bandas de valência e de condução, cujos portadores tem baixa massa efetiva, ou seja, $m_e \sim 0.06m_0$ e $m_h \sim 0.03m_0$ para elétrons e lacunas, respectivamente. Por outro lado, tanto grafites naturais quanto sintéticas fornecidas por empresas como Advanced Ceramic, Union Carbide, Spi-Supplies, Great Wall Graphite, (SPi-I, SPi-II, SPi-III, ZYA, ZYB, ZYC, GW), apresentam diferentes qualidades. Fatores como defeitos intersticiais, vacâncias, desordem estrutural, mosaicidade (desalinhamento entre planos) e rugosidade estão presentes em grafites “reais” em razão das variações no processo de grafitação. Em 1971, Mrozowski propôs um modelo mostrando a evolução da estrutura de banda para o carbono no processo de carbonização-grafitação em função da temperatura de recozimento [65]. Esquematicamente, esse modelo é mostrado na

figura 3.14. Nesta figura pode-se ver que para temperaturas acima de 2500°C a grafite já apresenta um caráter semimetálico.

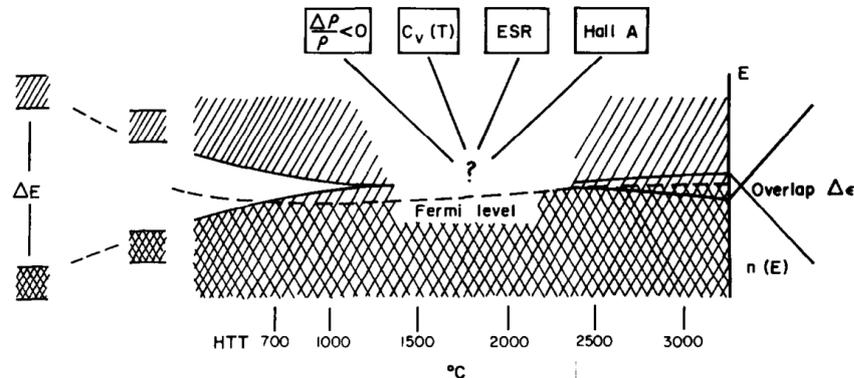


Figura 3.14: Estrutura de bandas esquemática para o carbono no processo de carbonização-grafitização [65]. No extremo esquerdo, representa a fase do carbono amorfo. Região central, grafite desordenado. Extremo direito, grafite ordenado.

Os fatores estruturais citados influenciam fortemente a resposta que a grafite apresenta quando submetida a diferentes estímulos. Dentre estas, uma das propriedades mais sensíveis às características estruturais da grafite é a resistividade elétrica em função da temperatura. Em seu livro [66], B. T. Kelly mostrou que grafites submetidas a diferentes temperaturas de crescimento podem ter comportamento tipo semiconductor ou tipo metálico como mostra a figura 3.15.

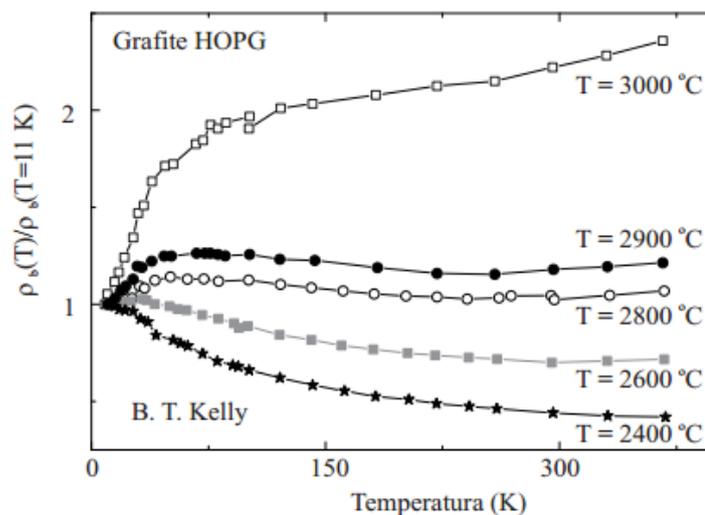


Figura 3.15: Resistividade elétrica da grafite HOPG normalizada em $T = 11 \text{ K}$ para diferentes temperaturas de recozimento [67].

Na literatura, a resistividade elétrica normalizada tem sido utilizada como um importante fator para medir a qualidade em amostras de grafite. Dependendo do tratamento

térmico a qual a grafite foi submetida, diferentes valores de $\rho_{xx}(300\text{ K})/\rho_{xx}(4.2\text{ K})$ podem ser obtidos. Quanto maior essa relação, maior a qualidade da grafite. Como consequência, a amplitude da magnetorresistência em $B = 1\text{ T}$ e $T = 77\text{ K}$ também aumentará como é mostrado na tabela 1 para diversas amostras de grafite Kish e HOPG.

Amostra	$\rho_{300K}/\rho_{4.2K}$	$(\Delta\rho/\rho)_{\max} (\%)$	Amostra	$\rho_{300K}/\rho_{4.2K}$	$(\Delta\rho/\rho)_{\max} (\%)$
KG12	47.6	3880	HOPG 3600-1	4.50	1210
KG13	35.7	3680	HOPG 3600-2	4.03	1110
KG3	35.6	3460	HOPG 3600-3	2.83	812
KG18	34.5	3510	HOPG 3200-2	1.60	356
KG100	30.2	3450	HOPG 3300	1.35	416
KG836	29.6	3250	HOPG 3100T-1	1.17	284
KG6	28.8	2900	HOPG 3200-1	1.14	304
KG31	26.8	2840	HOPG 3100T-2	1.13	296
KG30	20.9	3000	HOPG 3100E	1.06	254
KG15	20.0	2410	HOPG 2760E-1	0.798	118
KG17	19.2	2580	HOPG 2760E-2	0.709	101
KG1	19.1	2550	HOPG 2800T-1	0.546	16.2
KG692	18.9	2550	HOPG 2800T-2	0.502	8.92
KG127	12.7	2200			
KG4	11.9	2000			
KG40	9.01	1860			
KG5	8.86	1900			
KG2	7.96	1380			
KG11	7.63	1410			
KG9	7.52	1280			
KG20	6.62	1260			
KG60	6.21	1120			
KG19	5.95	1000			
KG8	4.81	1250			
KG835	4.71	781			

Tabela 1: Resistividade elétrica normalizada em baixas temperaturas $\rho_{xx}(300\text{ K})/\rho_{xx}(4.2\text{ K})$ e magnetorresistência para $B = 1\text{ T}$ em $T = 77\text{ K}$ para diversas amostras de grafite Kish (lado direito) e grafite HOPG (lado esquerdo) [Adaptada da referência 4].

O caráter quase bidimensional da grafite, a baixa densidade de portadores, $N_e \approx N_b \approx 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, o livre caminho médio grande, a alta mobilidade e a pequena seção transversal da superfície de Fermi, faz com que, em temperaturas suficientemente baixas, ao se aplicar um campo magnético paralelo ao eixo c (perpendicular aos planos hexagonais), a condição de quantização ($\hbar\omega_b \gg k_B T$) seja satisfeita. Assim, a grafite atinge o limite quântico (último nível de Landau populado) em campos relativamente baixos ($B \sim 8\text{ T}$) [68].

Medidas de magnetização na grafite têm mostrado uma forte resposta diamagnética devido ao diamagnetismo de Landau quando o campo é aplicado paralelamente ao eixo c . Associado ao comportamento diamagnético monotônico mostrado na figura 3.16, observa-se a presença das oscilações de de Haas-van Alphen [33,69-71].

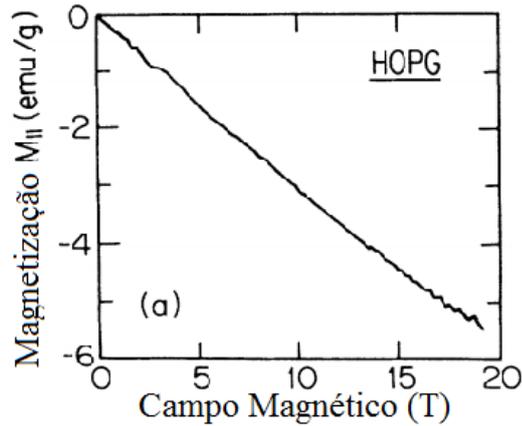


Figura 3.16: Oscilações de de Haas-van Alphen na curva de magnetização da grafite com o campo magnético aplicado ao longo do eixo-c [Adaptado da referência 71].

Um pequeno sinal ferromagnético também é observado na grafite ao se aplicar o campo magnético paralelamente aos planos de grafeno [24,72]. Medidas realizadas após irradiação com prótons e nêutrons tem demonstrado uma forte correlação entre a variação do sinal ferromagnético e os defeitos produzidos pelo bombardeamento (figura 3.17). Yang [73] atribui tal efeito à formação de estados eletrônicos nas proximidades do nível de Fermi que podem induzir polarização de spin na densidade de estados. Com a diminuição das distâncias entre os defeitos, ou seja, o aumento do número desses, a magnetização de saturação diminui devido à redução das correlações de longo alcance em razão da possível amorfização do material [74-76].

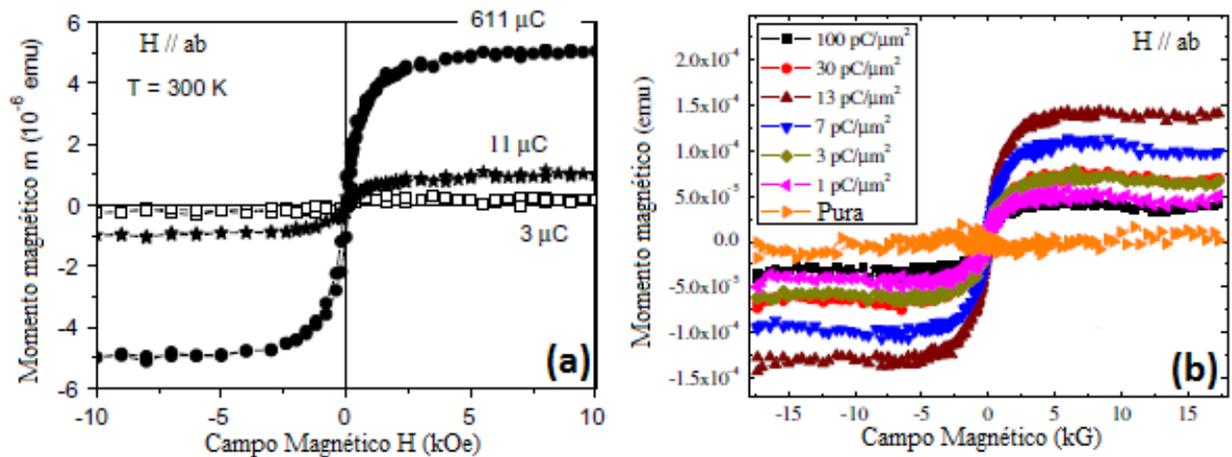


Figura 3.17: Histerese ferromagnética da grafite HOPG irradiada com (a) prótons [Adaptado da referência 77] e (b) implantada com carbono [Adaptado da referência 25]. O campo é aplicado paralelamente aos planos de grafeno.

Em razão do fraco acoplamento interplanar, a grafite apresenta uma forte anisotropia na condutividade, sendo σ_a/σ_c da ordem de 10^3 à 10^5 nas amostras HOPG de mais alta

qualidade [6]. Medidas de resistividade em função da temperatura sugerem a ocorrência de uma transição Metal-Isolante quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente aos planos de grafeno [78-80] (figura 3.18). Khveshchenko e colaboradores [79] interpretam esse efeito supondo que ocorre uma abertura de gap excitônico no espectro linear dos férmions de Dirac. Segundo estes autores, o gap excitônicos é induzido por campo magnético criando centros de densidade de carga.

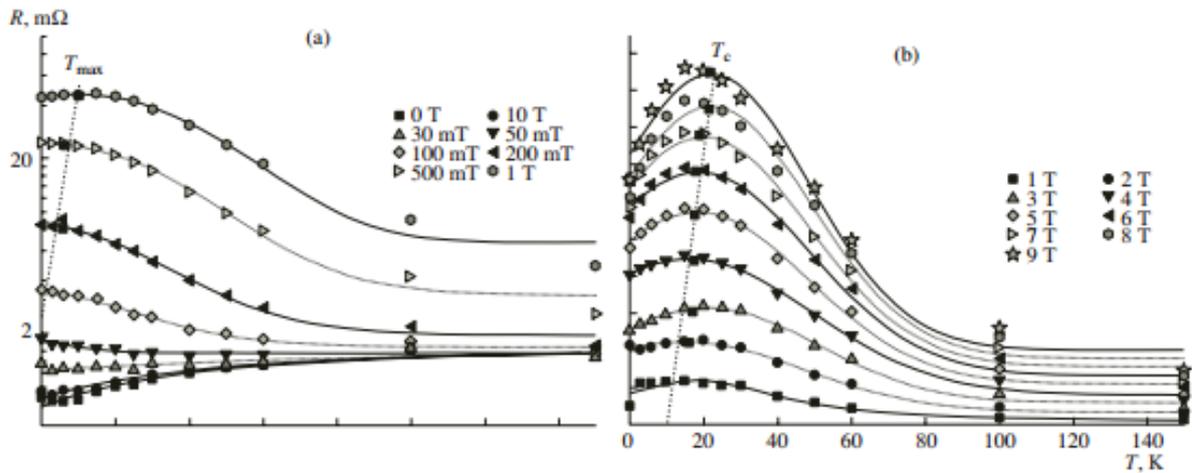


Figura 3.18: Dependência da resistência elétrica da grafite HOPG com a temperatura para diversos campos magnéticos aplicados [80].

Oscilações de Shubnikov-de Haas são observadas na magnetorresistência e no efeito Hall [33,81]. Tais oscilações fornecem informações importantes como as frequências fundamentais de oscilação correspondentes às áreas extremas da superfície de Fermi e suas respectivas massas efetivas [33, ver tabela na referência 51]. Tais efeitos são mostrados na figura 3.19.

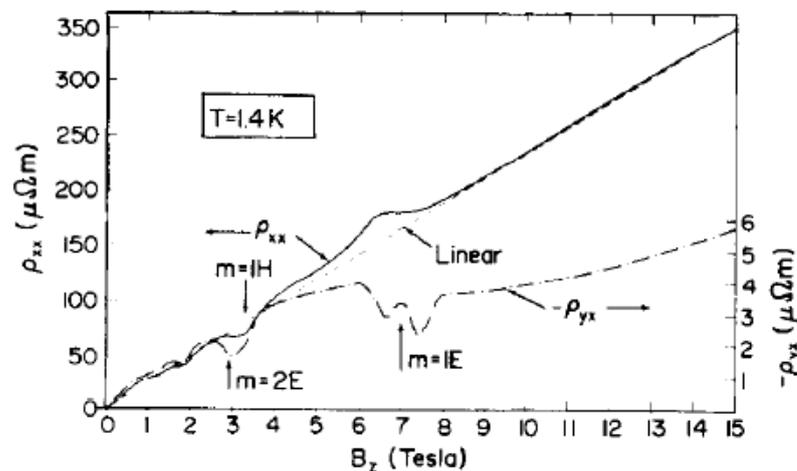


Figura 3.19: (a) Oscilações de Shubnikov-de Haas superpostas ao comportamento monotônico da magnetorresistência e do efeito Hall na grafite [68].

3.7 – Férmions de Dirac na Grafite

Na seção 2.5 vimos que elétrons, na presença de altos campos magnéticos ($\hbar\omega_C \gg k_B T$), descrevem órbitas ciclotrônicas fechadas, cujas áreas são descritas pela quantização semiclassical de Bohr-Sommerfeld (eq. 2.5.2). Pela relação de Lifshitz-Onsager (eq. 2.7.1.5), em regime de quantização apenas a contribuição da área extrema da superfície de Fermi é relevante nas oscilações quânticas. Nos vértices da primeira zona de Brillouin da grafite, essas áreas extremas situam-se em $k_z = 0$ (bolsão de elétrons) e $k_z \approx 0.3$ (bolsão de buracos) (o vetor de onda é orientado ao longo da aresta $H-K-H$; ver figura 3.13) com dispersões parabólicas (massivas) [9] e um fator de fase $\gamma = 1/2$ [82].

Estudos de magneto-transporte (SdH) têm atribuído uma fase de Berry π ($\gamma = 0$) para o grafeno [83, 84] sugerindo a presença de portadores com dispersão linear (não-massivos). Em 2004 e 2006, Luk'yanchuk e Kopelevich [85,86] observaram a coexistência de férmions normais (massivos) e férmions de Dirac na grafite HOPG, extraindo a fase γ por meio de medidas de resistência elétrica e de susceptibilidade magnética plotando os máximos e os mínimos das oscilações com relação aos inteiros característicos dos níveis de Landau ($1/B \times N$) (ver figura 3.20).

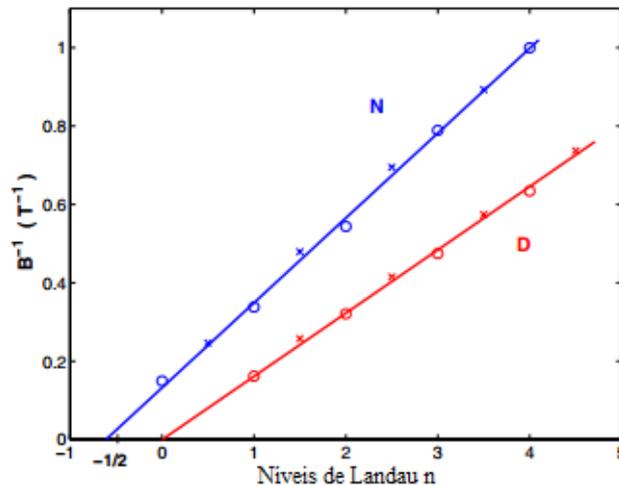


Figura 3.20: Inverso da indução magnética B versus o índice de Landau para férmions massivos (linha em azul) e para férmions de Dirac (linha em vermelho). (\circ) e (x) representam máximos e mínimos da magnetocondutividade $\Delta\sigma_{xx}$, respectivamente [Adaptado da referência 86].

Em 2006, estudando amostras de grafite natural e Kish por meio de medidas de ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*), Zhou demonstrou a coexistência tanto

de portadores massivos quanto não massivos [87]. Como pode ser visto na figura 3.21 (a), este resultado indica que os portadores dominantes no nível de Fermi são do tipo lacunas de Dirac na vizinhança do ponto H. A dispersão em energia na grafite apresenta um formato de cone com uma pequena área extrema. Em (b), observa-se a dispersão parabólica em torno do ponto K.

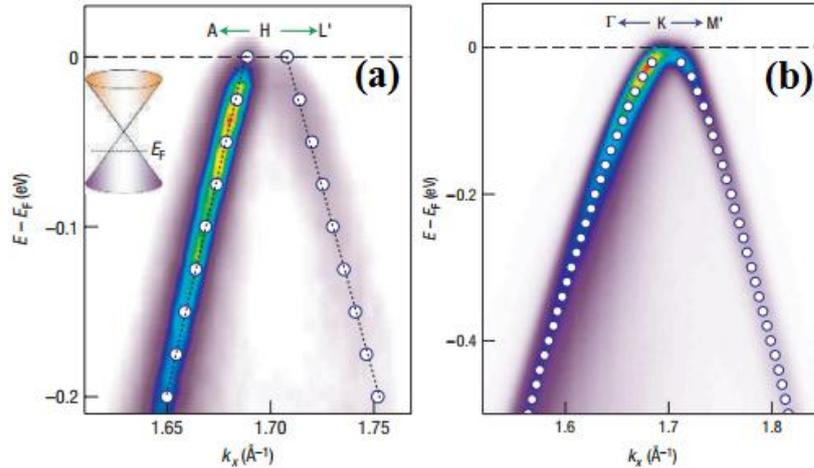


Figura 3.21: Medidas de ARPES da grafite. (a) Dispersão linear em torno do vértice H da primeira zona de Brillouin. (b) Dispersão parabólica em torno do ponto K [87].

Por outro lado, experimentos semelhantes realizados por Schneider e colaboradores [88,89] na grafite natural e na grafite HOPG mostraram que ambos os portadores presentes na grafite são de natureza massiva, figura 3.22 (b). Segundo estes autores, devido à variação do nível de Fermi com o campo magnético (figura 3.22 (a)) os níveis de Landau perdem a periodicidade para campos magnéticos acima de dois Tesla. Esses resultados estão de acordo com as previsões do modelo de Slonczewski-Weiss-McClure (SWMcC).

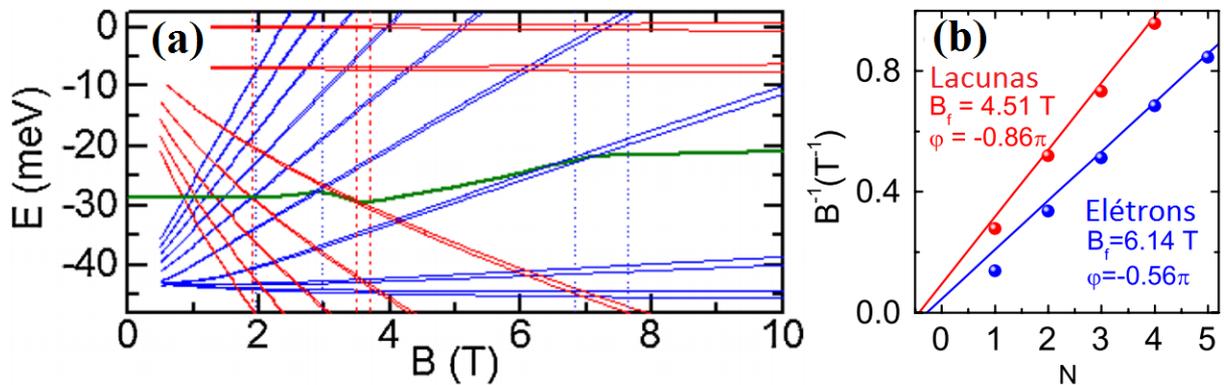


Figura 3.22: (a) Cruzamento das bandas de Landau para elétrons (azul) e buracos (vermelho) em torno do nível de Fermi (verde) [88]. (b) Valores de B^{-1} versus o índice dos níveis de Landau para férmions massivos. Os círculos representam os mínimos da oscilação de Shubnikov-de Haas da resistência elétrica [Adaptado da referência 89].

Os resultados conflitantes de Zhou e colaboradores [87] e Schneider e colaboradores [88,89] põem em dúvida a existência de portadores tipo férmions de Dirac na grafite, já que os valores da fase obtidos por meios das oscilações quânticas diferem daqueles obtidos para portadores não massivos.

4 – Implantação Iônica e Procedimento Experimental

4.1 – Conceitos Básicos de Implantação Iônica

A implantação iônica é uma importante técnica de modificação de materiais pela introdução de impurezas através de um feixe iônico acelerado entre duas superfícies. Esta técnica é de vital importância para a elaboração de junções tipo-*n* ou tipo-*p* na indústria de semicondutores [90,91]. Devido ao baixo alcance de penetração dos íons implantados ($\sim 1\mu\text{m}$, no máximo), a implantação iônica é considerada uma técnica de superfície. De um modo geral, qualquer íon presente na tabela periódica pode ser utilizado no processo de implantação em materiais quaisquer.

Ao incidir em um material com determinada energia, um dado íon sofre colisões perdendo energia até parar. Ao longo do caminho, o íon sofre sucessivas colisões com átomos do material, descrevendo uma trajetória aleatória. Devido à perda de energia, o íon irá parar a uma distância média R_p da superfície, como mostra a figura 4.1.

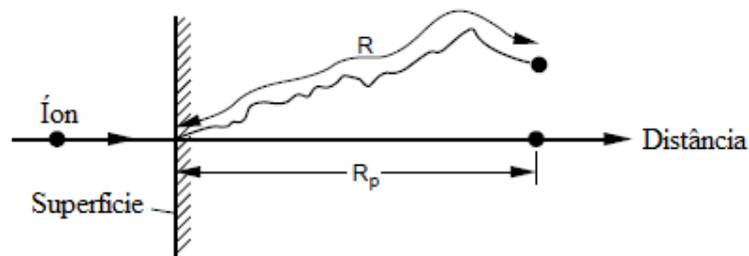


Figura 4.1: Esquema bidimensional para a trajetória de um íon em um material [Adaptado da referência 92].

Como a técnica de implantação envolve um grande número de íons, sendo que o feixe iônico realiza uma varredura numa dada superfície de material implantado, durante um intervalo de tempo Δt , n íons atravessarão uma determinada seção transversal. A soma dos íons incidentes nesse intervalo de tempo dividido pela seção transversal irradiada é denominada fluência. Esta é descrita em unidades de íons/cm². Em baixas fluências ($\sim 10^{11}$ - 10^{12} íons/cm²), os defeitos produzidos no processo de implantação são pontuais. Com o aumento da fluência, esses defeitos pontuais começam a se superpor, produzindo estruturas mais complexas.

Dependendo dos parâmetros no processo de implantação, a quantidade de íons por unidade de área por unidade de tempo pode variar. Esse fluxo por unidade de tempo é

denominado de corrente iônica, que é medida em ampères. O valor da corrente iônica determina o tempo de implantação iônica para que uma dada fluência seja atingida.

Durante as colisões, os íons perderão energia. Essa perda de energia é descrita através do poder de freamento S que depende do íon e sua energia, e do material alvo. O poder de freamento é descrito pela soma de duas contribuições, ou seja,

$$S = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (4.1.1)$$

Essas contribuições são:

- Poder de freamento nuclear ($dE/dx|_n$): Esse processo é dominante no regime de baixas energias e, no caso de íons massivos, é responsável pela maior parte da perda de energia. Além disso, produz forte desordem devido à transferência direta de energia do íon incidente aos átomos do alvo.

- Poder de freamento eletrônico ($dE/dx|_e$): Esse processo é dominante no regime de altas energias e é mais relevante para íons leves. As perdas de energia são relativamente menores neste processo.

A figura 4.2 esquematiza a variação do poder de freamento e a relevância das contribuições nuclear e eletrônica em função da velocidade do íon implantado.

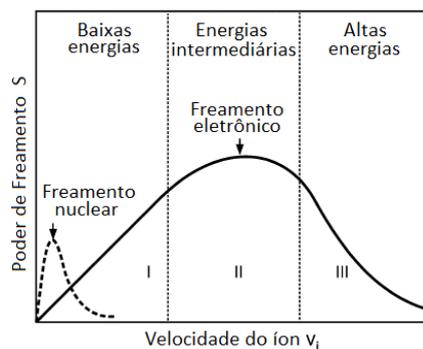


Figura 4.2: Componentes do poder de freamento eletrônico e nuclear em função da velocidade do íon [Adaptado da referência 93].

Após sucessivas colisões, o alcance e a distribuição dos íons implantados são tratados estatisticamente. O perfil de implantação pode ser aproximadamente ajustado a uma distribuição Gaussiana, mostrada na figura 4.3.

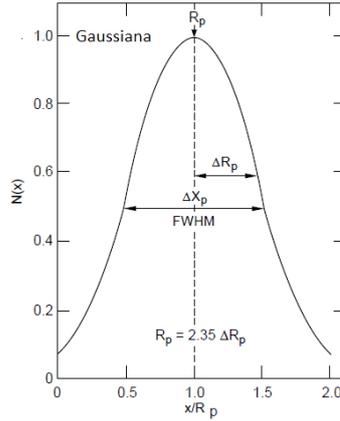


Figura 4.3: Perfil Gaussiano para a distribuição de íons implantados [Adaptado da referência 92].

Portanto, a distribuição de íons em profundidade é descrito pela expressão:

$$N(x) = \frac{\phi}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right], \quad (4.1.2)$$

onde x é a profundidade de íon implantado (alcance) ϕ é a fluência ou dose, medida em íons/cm², ΔR_p é o “straggling” (flutuação em energia devido ao espalhamento, já que a quantidade de colisões flutua segundo a trajetória de íon) da distribuição Gaussiana e R_p é o alcance médio respectivamente. O straggling e o alcance médio são dados em angstroms (Å).

A partir da eq. (4.1.2), pode-se calcular a densidade atômica (N_p) dos íons na camada implantada, tomando-se $x = R_p$ [82]. Assim, obtemos,

$$N(R_p) = N_p = \frac{\phi}{\Delta R_p \cdot \sqrt{2\pi}} \cong \frac{0.4 \cdot \phi}{\Delta R_p}, \quad (4.1.3)$$

Para se estimar a concentração de pico, deve ser conhecida a densidade ρ (em átomos/cm³) da matriz implantada, ou seja,

$$C_p(\%) = 100 \times \frac{N_p}{N_p + \rho}, \quad (4.1.4)$$

4.2 - SRIM

Os principais parâmetros dos processos de implantação iônica podem ser obtidos mediante simulação por softwares. O mais comum dentre eles é o SRIM – *Stopping Range Ions in Matter* [94]. Esse software é baseado em um método de Monte Carlo e fornece

parâmetros como o poder de freamento nuclear, $dE/dx|_n$, o poder de freamento eletrônico, $dE/dx|_e$, o alcance, R_p , o stragglings, ΔR_p , o número de defeitos produzidos no processo, a concentração de íons implantados, uma vez que sejam conhecidos o alvo, o íon implantado, sua energia inicial e a fluência.

Neste software, em que o alvo é suposto ser uma estrutura amorfa, é desconsiderado efeitos como o recozimento devido ao aquecimento durante o bombardeamento e efeitos de canalização.

4.3 – Processo de Implantação Iônica

Os processos de implantação iônica realizados para esta Tese foram executados no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. O esquema apresentado na figura 4.4 mostra a configuração resumida para a implantação de íons.

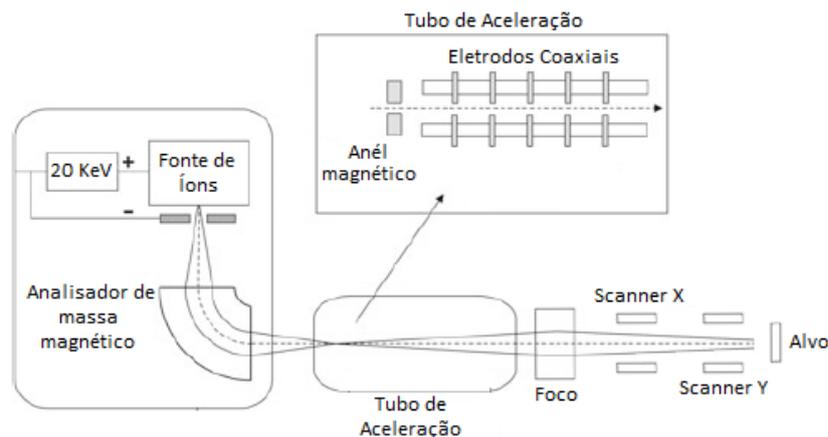


Figura 4.4: Representação esquemática de implantação de íons [Adaptada da referência 93].

O processo de implantação, como mostra na figura 4.4, ocorre segundo as diversas etapas descritas a seguir.

1 – Escolhe-se a fonte de íons desejada. Ou seja, seleciona-se um material que contém o átomo que se deseja implantar.

2 – A fonte de íons é aquecida em atmosfera de xenônio a uma temperatura em o átomo relevante da fonte entra em processo de evaporação. Nesse processo, o átomo é ionizado e acelerado com uma energia de 20 KeV.

3 – Para evitar contaminação no processo de seleção de íon a implantar, é utilizado um analisador de massa magnético (espectrômetro de massa) a fim de separar o íon desejado com precisão.

4 – No tubo de aceleração, o íon é acelerado em um forte campo elétrico e adquire uma energia sintonizável entre 0 e 500 KeV, a qual é adicionada uma energia inicial de 20 KeV.

5 – Os íons são focalizados por meio de anéis magnéticos em orientação perpendicular a propagação do feixe.

6 – Nos scanners X e Y (ver figura 4.4), o feixe de íons acelerados sofre deflexões produzidas eletrostaticamente, de modo a realizar uma varredura na superfície da amostra.

7 – A amostra alvo é posicionada diante do feixe. Na vizinhança do alvo estão posicionados quatro copos de Faraday cuja função é medir a densidade de corrente iônica a qual a amostra é submetida.

4.4 – Grafite Implantada.

A ideia do trabalho desenvolvido nesta Tese consiste no estudo das propriedades de magneto transporte de amostras de grafite implantados. Tais amostras são do tipo HOPG, natural e Kish. Uma das possibilidades investigadas é a eventual dopagem da grafite pelos átomos implantados. Assim, a escolha dos íons implantados foi baseada em um modelo tipo semicondutor. Como o carbono (C) pertence à coluna 4A, sua valência é 4+. Para efeito de dopagem com lacunas ou elétrons, foram escolhidos átomos da coluna 3A e 5A, respectivamente, já que para a coluna 3A a valência esperada é 3+ (adicionando uma lacuna) e para a coluna 5ª a valência é 5+ (adicionando um elétron). A figura 4.5 mostra a fração da tabela periódica que contém os íons escolhidos para a implantação na grafite.

	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA
5	B Boro 10.811	C Carbono 12.0107	N Nitrogênio 14.00874	O Oxigênio 15.9994
12 IIB	Al Alumínio 26.981538	Si Silício 28.0855	P Fósforo 30.973761	S Enxofre 32.066
31	Ga Gálio 69.723	Ge Germânio 72.64	As Arsênio 74.92160	Se Selênio 78.96
49	In	Sn	Sb	Te

Figura 4.5: Representação esquemática e parcial das colunas 3A, 4A e 5A da tabela periódica, mostrando os íons escolhidos na grafite, os quais são Al, P, Ga e As. [Adaptado de 95].

Íons adequados para a dopagem com lacunas são B, Al, Ga ou In, enquanto que para a dopagem com elétrons pode-se usar N, P, As e Sb. O sódio (Na) também é uma alternativa para a dopagem com elétrons.

Os íons utilizados na primeira etapa deste trabalho, desenvolvida no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS, foram o Alumínio (Al), Fósforo (P) e Sódio (Na) e a amostra de grafite HOPG SPi-I estudada, produzida pela *SPi Supplies-USA* com 1 cm^2 e 1 mm de espessura foi cedida pelo Prof. Dr. Yakov Kopelevich, do Instituto “Gleb Wataghin” da UNICAMP. Os parâmetros utilizados no processo de implantação iônica das amostras estudadas nesta etapa foram calculados utilizando o software SRIM. A figura 4.6 mostra o perfil de implantação calculado através da simulação em Monte Carlo para cada um dos íons implantados nesta parte do trabalho. Os parâmetros relevantes estão listados na tabela 2.

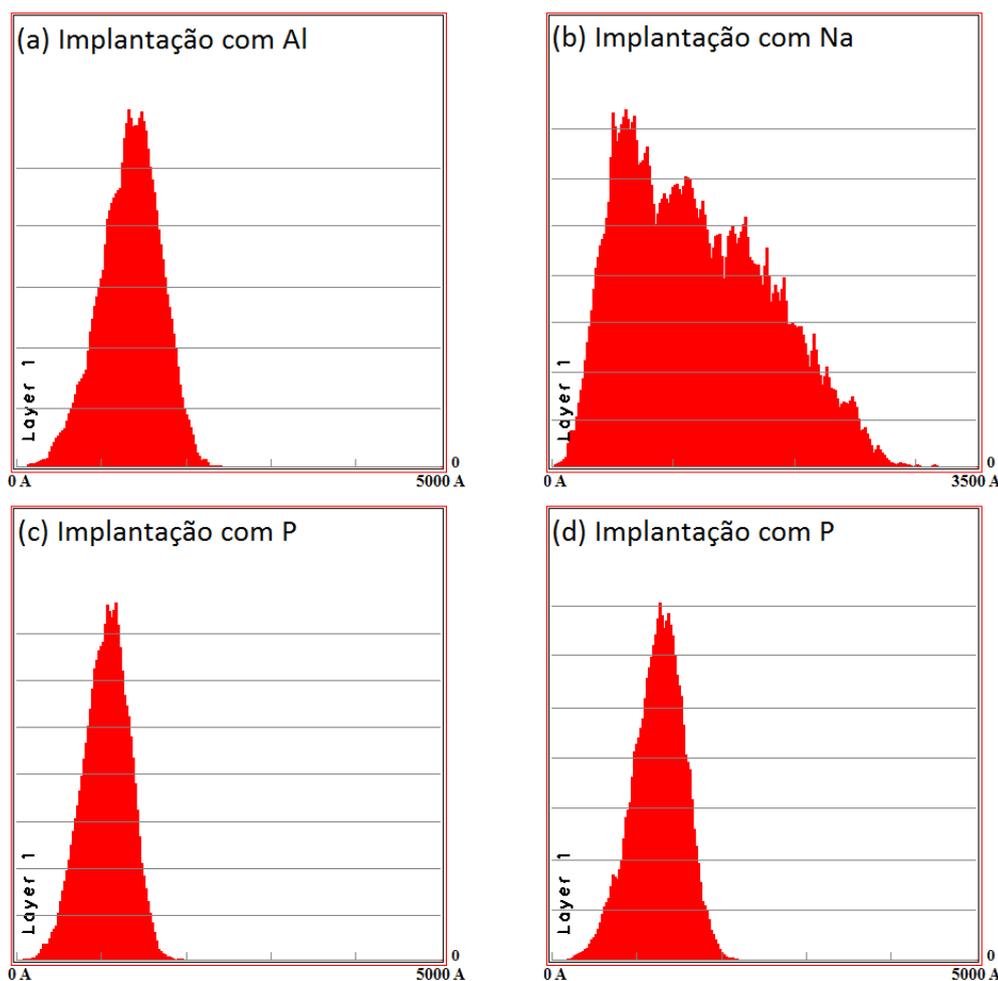


Figura 4.6: Simulação em Monte Carlo utilizando o software SRIM para o Al, P e Na implantados na grafite. No eixo vertical está representado a concentração de íons implantados e no eixo horizontal esta a profundidade de penetração deste íon.

Tabela 2: Parâmetros dos processos de implantação iônica nas amostras de grafite implantadas com Alumínio, Fósforo e Sódio.

Parâmetros da Implantação	Íons				
	Al		P		Na
Corrente (nA)	50	50	50	50	50
Energia (KeV)	100	100	100	120	120, 90, 60, 35
Fluência (10^{16}cm^{-2})	0.5	1.0	0.5	1.0	1,0; 0,7; 0,4; 0,3
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	30	30	30	30	30
Profundidade (\AA) ^(*)	1321	1321	1041	1241	1195
Stragling (\AA)	286	286	216	245	591
Concentração ($C_P(\%)$)	0,52	1,04	0,79	1,39	120, 90, 60, 35
Label (SPi-I-)	Al(0,5)	Al(1,0)	P(0,5)	P(1,0)	Na(2,4)

^(*) A profundidade refere-se à posição, a partir da superfície da amostra, referente à concentração máxima dos íons implantados.

Na segunda etapa deste trabalho foram utilizadas amostras de grafite natural e grafites sintéticas de diferentes origens (GW, ZYA, SPi-I e Kish). Nessa parte, os íons utilizados para a implantação foram Ga e As. Os parâmetros de implantação estão listados na tabela 3 e o perfil da implantação é mostrado na figura 4.7.

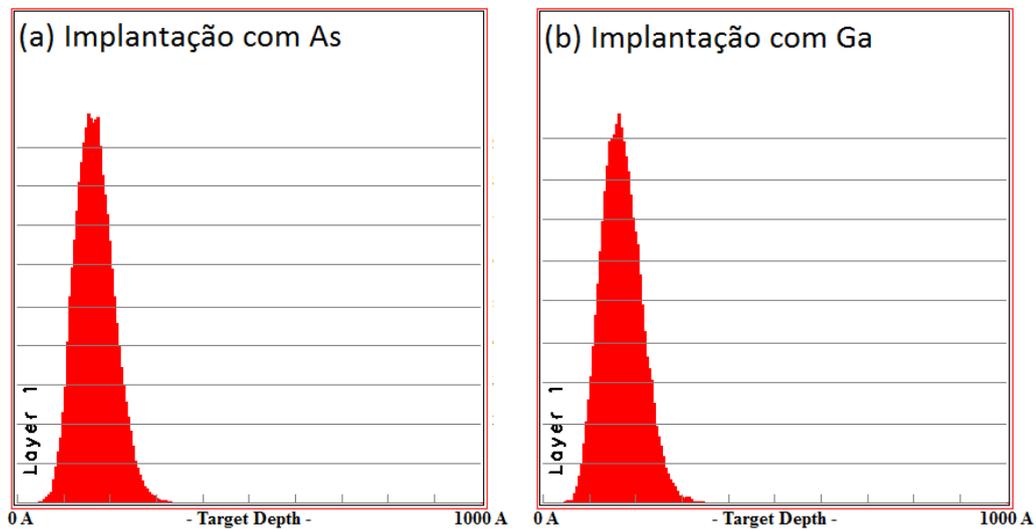


Figura 4.7: Simulação em Monte Carlo de implantação da grafite com As e Ga.

Nas figuras 4.6 (a), (c) e (d), a distribuição dos íons implantados é aproximadamente gaussiana. O mesmo ocorre nas figuras 4.7 (a) e (b). As figuras 4.6 (c) e (d) para implantação com P referem-se a diferentes energias de implantação. Na figura 4.6 em (b), o perfil é modificado devido a implantação com múltiplas energias, resultando em múltiplas camadas com diferentes alcances e concentrações.

Tabela 3: Parâmetros dos processos de implantação iônica nas amostras de grafite implantadas com Gálio e Arsênio.

Parâmetros da Implantação	Íons			
	Ga	As		
Corrente (nA)	50	50	50	120
Energia (KeV)	20	20	20	20
Fluência (10^{16}cm^{-2})	0,25	0,25	0,5	1,0
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	30	30	30	30
Profundidade (Å)	170	168	168	168
Stragling (Å)	37	36	36	36
Concentração ($C_P(\%)$)	2,5	2,5	5,0	10
Label (Amostra-)	Ga(0,25)	As(0,25)	As(0,5)	As(1,0)

4.5 – Formação de Defeitos pelo processo de Implantação Iônica

A implantação iônica é um processo que envolve a introdução forçada de íons energéticos em um dado material. Assim, a penetração desses projéteis iônicos em geral induz diversos tipos de defeitos, os quais dependerão das massas dos íons implantados e das massas dos átomos do material alvo, bem como da fluência e da energia envolvida no processo.

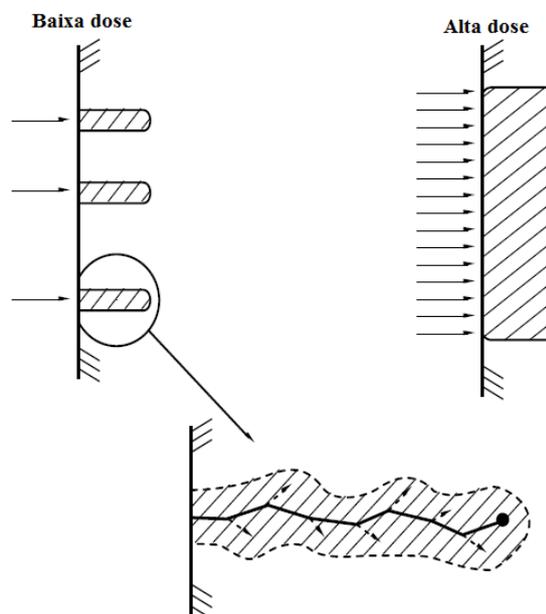


Figura 4.8: Representação esquemática da cadeia de propagação de desordem estrutural produzida no processo de implantação de um determinado íon em uma energia constante [Adaptada da referência 92].

Como se pode observar na figura 4.8, ao penetrar no material com baixa dose, o íon produz deslocamento dos átomos do material ao longo do percurso, levando à produção de

defeitos pontuais. Por outro lado, em altas doses, esses defeitos pontuais se superpõem e, eventualmente, produzem uma região amorfizada.

Para o caso da implantação de diferentes íons com como massas distintas a uma energia constante E , o efeito produzido difere de acordo com o íon escolhido. Como se pode observar na figura 4.9 (a), devido à baixa massa, íons leves adquirem grandes velocidades causando, ao longo do percurso, defeitos pontuais que podem ser do tipo mono vacância ou divacâncias. Nesse regime, a perda de energia é predominantemente devida os choques com os elétrons do material alvo (poder de freamento é eletrônico). Ao perder velocidade ao longo do processo, a perda de energia por colisão com os núcleos (poder de freamento nuclear) passa a ser dominante, fazendo com que as colisões nucleares produzam alto dano. Para o caso da figura 4.9 (b), íons pesados são mais lentos e tendem a produzir uma alta densidade de defeitos no processo de implantação devido à grande quantidade de energia transferida do íon para os átomos do material nos processos de colisão gerando complexos de vacâncias.

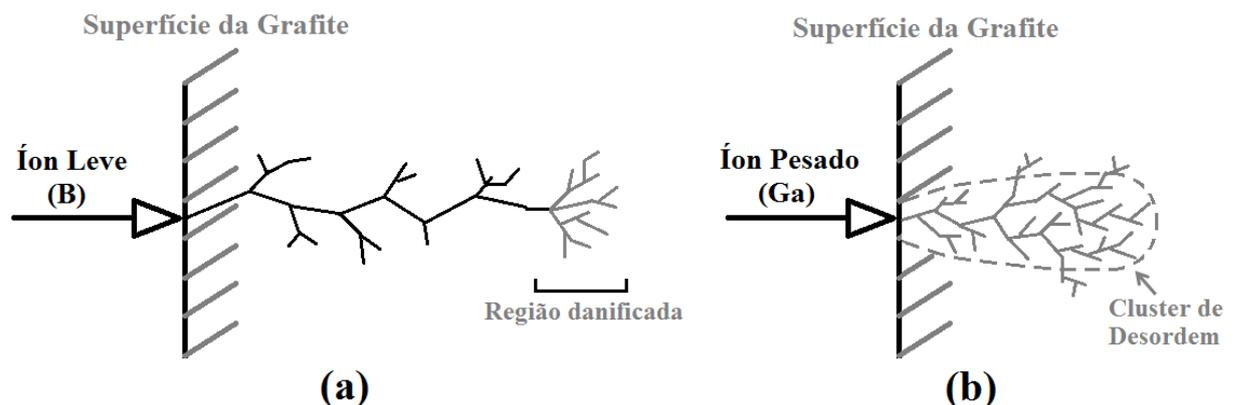


Figura 4.9: Representação esquemática da desordem estrutural produzida no processo de implantação iônica na grafite com íon de Boro (a) e com íon de Gálio (b) para uma determinada energia fixa [Adaptado da referência 96].

Nessa Tese, foi tomado como referência a energia constante e a fluência. Tendo em vista que os íons envolvidos são diferentes, esse fator pode acarretar em concentrações C_P e alcances R_P diferentes. Foi tomada uma baixa densidade de corrente iônica com a finalidade de evitar efeito de aquecimento superficial durante o processo de implantação.

4.6 – Medidas de Transporte Elétrico

Foram utilizados três diferentes sistemas PPMS (*Physical Properties Measurement System*) modelo 6000, fabricado pela Quantum Design, Inc (USA) para as medidas de resistividade, magnetorresistência e efeito Hall. Dois deles possuem uma bobina

supercondutora que pode gerar um campo magnético entre 0 e ± 9 T (PPMS-9 T) e o outro entre 0 e ± 14 T. Esses equipamentos podem ser vistos nas figuras 4.10 e 4.11. Um dos sistemas PPMS-9 T está instalado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do IF-UFRGS. Os outros dois sistemas se encontram no Instituto de Física da UNICAMP.



Figura 4.10: Equipamento PPMS pertencente ao Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS.



Figura 4.11: Equipamento PPMS-14 T pertencente ao Laboratório Temático do Instituto de Física 'Gleb Wataghin' da UNICAMP.

O sistema criogênico nos três sistemas opera com hélio líquido, podendo trabalhar em temperaturas entre 2 K e 400 K. Para as medidas, as amostras foram colocadas sobre placas de cobre isoladas com verniz GE e papel cigarro. Para as amostras implantadas com Na, Al e P, fios de cobre foram desencapados e estanhados nas extremidades foram utilizados nas ligações elétricas. Para as amostras implantadas com Ga e As, fios de ouro foram usados para

conectar a amostra ao sistema de medidas. Os fios foram fixados sobre a amostra com cola-prata. As amostras, instaladas sobre os suportes de cobre, foram posicionadas em porta-amostra (PUCK) do PPMS. As extremidades livres dos fios de cobre foram conectadas aos terminais do “puck” com solda estanho.

Na primeira etapa, foram feitas medidas de resistividade em campo nulo em uma faixa de temperaturas entre 2 K e 300 K. Para as medidas de magnetorresistência, cinco temperaturas foram fixadas: 2 K, 4 K, 8 K, 12 K e 25 K. O campo magnético foi variado entre 0 e ± 9 T. As experiências foram feitas com o módulo ACT, que usa corrente alternada. Na segunda série de experiências, as medidas de magnetorresistência e efeito Hall foram executadas nas temperaturas 2 K, 3 K, 5 K, 7 K e 10K.

4.7 – Medidas de Magnetorresistência e Efeito Hall

A representação esquemática para os contatos elétricos para medidas das componentes longitudinal e transversal da resistividade é mostrada na figura 4.12:

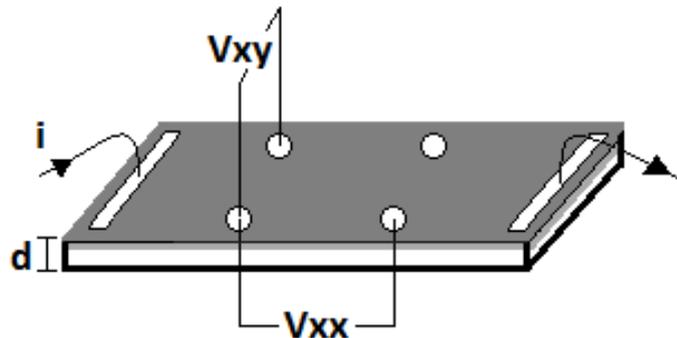


Figura 4.12: Configuração dos contatos de tensão para medidas das componentes longitudinal e transversal da resistividade elétrica. Os contatos de corrente também estão mostrados. Todos os contatos são feitos na superfície das amostras com cola prata [Adaptado da referência 97].

As medidas foram realizadas com a técnica AC, com frequência de 37 Hz e corrente de 1mA. Seis contatos de cola prata foram colocados na superfície paralela aos planos de grafeno, como mostra a figura 4.12. Para a tensão longitudinal, foram utilizados os contatos na mesma borda, para a medida de tensão Hall, contatos em bordas opostas foram utilizados. As resistências longitudinais e Hall foram calculadas por meio das expressões:

$$R_{xx}(B) = \frac{V_{xx}(B) + V_{xx}(-B)}{2 \cdot i} \quad \text{e} \quad R_{xy}(B) = \frac{V_T(B) - V_T(-B)}{2 \cdot i}, \quad (4.6.1)$$

onde $V(\pm B)$ é a tensão medida nos ramos do campo positivo ($+B$) e campo negativo ($-B$) e V_T é a tensão transversal. O método de medida descrito pelas equações acima elimina a contribuição longitudinal em $R_{xy}(B)$ devido ao desalinhamento dos contatos transversais e qualquer contribuição transversal em $R_{xx}(B)$.

As expressões (4.5.1) para a $R_{xx}(B)$ e $R_{xy}(B)$ representam, respectivamente, as contribuições par (resistência longitudinal) e impar (resistência Hall) no campo magnético aplicado.

A magnetorresistência e a resistividade Hall são dadas por

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{R_{xx}(B) + R_{xx}(0)}{R_{xx}(0)} \quad \text{e} \quad \rho_{xy} = R_{xy} \cdot d, \quad (4.6.2)$$

onde $\Delta\rho/\rho_0$ é a magnetorresistência, ρ_{xy} é a resistividade Hall e d é a espessura. A tabela 4 apresenta as espessuras médias e a razão entre a profundidade dos íons implantados (R_p) nas amostras de grafite com relação as suas respectivas espessuras (d).

Tabela 4: Espessuras médias das amostras de grafite e a razão entre a profundidade dos íons implantados calculados (R_p) com relação a espessura total (d) das amostras de grafite.

Grafites	Espessuras (d) (μm)		R_p/d		Grafites	Espessuras (d) (μm)		R_p/d
	Ga	As	Ga	As				
GW	260	260	$6,5 \times 10^{-5}$	$6,5 \times 10^{-5}$	SPi-I-Pura	40	-	
ZYA	120	20	$1,4 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-4}$	SPi-I-P(0.5)	153	$6,8 \times 10^{-4}$	
SPi-I	161	140	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	SPi-I-P(1.0)	314	$3,9 \times 10^{-4}$	
Natural	-	60	-	$2,8 \times 10^{-4}$	SPi-I-Al(0.5)	217	$6,1 \times 10^{-4}$	
Kish	-	37	-	$4,5 \times 10^{-4}$	SPi-I-Al(1.0)	161	$8,2 \times 10^{-4}$	

⁽¹⁾ Razão entre a profundidade dos íons implantados (R_p) e a espessura da amostra.

4.8 – Condução Anisotrópica na Grafite

A configuração dos contatos elétricos sobre a superfície da amostra é um aspecto importante neste trabalho. Devido à forte anisotropia planar da grafite, as linhas de corrente originadas de contatos colocados na superfície não se propagam uniformemente em todo o material, como geralmente ocorre em metais. Na configuração de contatos utilizada, a corrente se propaga principalmente numa fina região adjacente à superfície, conforme mostra a figura 4.13.

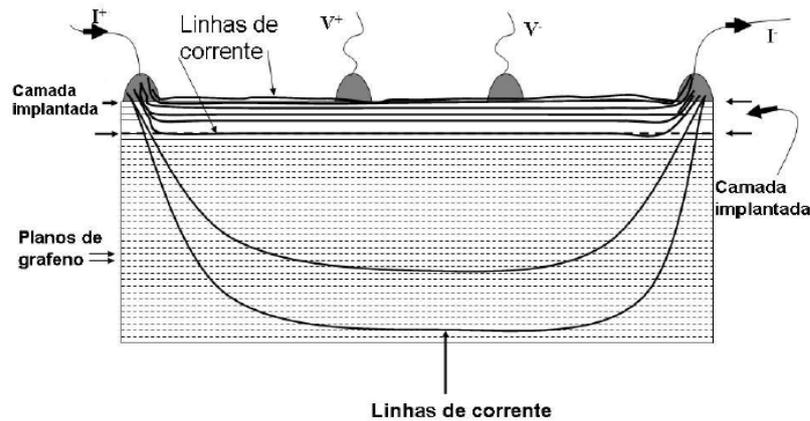


Figura 4.13: Configuração dos contatos elétricos para as medidas de transporte na grafite e propagação das linhas de corrente (esquemático) [Adaptado da referência 72].

A propagação não-homogênea da corrente na grafite é corroborada por medidas realizadas por Koren e colaboradores [98] em amostras de grafite HOPG. Estes autores mostraram que a corrente injetada por um contato tipo agulha na grafite fica, de fato, confinada às proximidades da superfície, justificando a escolha da configuração dos contatos elétricos em nossas medidas. Espera-se assim, detectar os efeitos de implantação iônica embora a pequena profundidade de penetração dos íons irradiados sobre a amostra.

Nesta Tese, os valores absolutos apresentados para os resultados de resistividade elétrica em função da temperatura, de magnetorresistência e efeito Hall não devem ser tomados como valores intrínsecos às amostras, uma vez que a corrente de penetração não é homogênea. De fato, ρ_{xx} e ρ_{xy} são relacionados a uma associação não trivial de resistores em paralelo que é pertinente à configuração particular da amostra formada pela região modificada pela região irradiada associada em paralelo à região de grafite pura, onde a corrente não é homogênea.

Assim, os valores reportados de resistividade, magnetorresistência e efeito Hall não se referem à camada implantada unicamente, mas sim à associação de resistores em paralelo não trivial da superfície implantada com o bulk de grafite pura não alterada pelos processos de implantação.

5 – Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados as medidas de resistividade elétrica, magnetorresistência e efeito Hall em várias amostras de grafite desta Tese. Foram estudadas amostras de grafite de diferentes origens em seus estados puro e modificados por implantação. Grafites HOPG do tipo GW, ZYA e SPi-I, e amostras de grafite natural e grafite Kish foram investigadas. Implantações em diferentes fluências foram realizadas com os íons Al, P, Na, Ga e As.

O capítulo é dividido em três seções. Na seção 5.1 apresenta-se um estudo geral das amostras de diferentes origens no estado puro. Na seção 5.2 foca-se no estudo de amostras SPi-I implantadas em duas fluências distintas de Al e P. Resultados numa amostra implantada com Na também são apresentados nesta seção. Na seção 5.3, os resultados obtidos de estudo de magnetotransporte em amostras de cinco origens diferentes são discutidas com base em comparações entre os estados puros e estados implantados com Ga e As.

5.1 – Grafite Puro

5.1.1 – Caracterização das Amostras de Grafite por Difratoimetria de Raios-X.

Nesta Tese foram estudadas amostras de grafite provenientes de cinco diferentes origens, quatro delas sendo sintéticas (GW, ZYA, SPi-I e Kish) e uma natural (GN). As três primeiras amostras sintéticas citadas são grafites pirolíticas altamente orientadas (HOPG) e foram clivadas a partir de uma peça massiva. As duas últimas são obtidas na forma de flake. A amostra de grafite HOPG produzida pela *SPi Supplies*, com dimensões 5 mm x 5 mm x 1mm, foi caracterizada através de medida de raio-X. O difratograma apresentado na figura 5.1 apresenta três linhas correspondentes às difrações pelos planos (002), (004) e (006), conforme indicado. A linha de maior intensidade encontra-se na posição $\theta \sim 13.2^\circ$. O espectro foi obtido através de varredura em ângulo, tanto da posição do detector quanto da orientação do feixe incidente e está de acordo com os dados existentes na literatura [99].

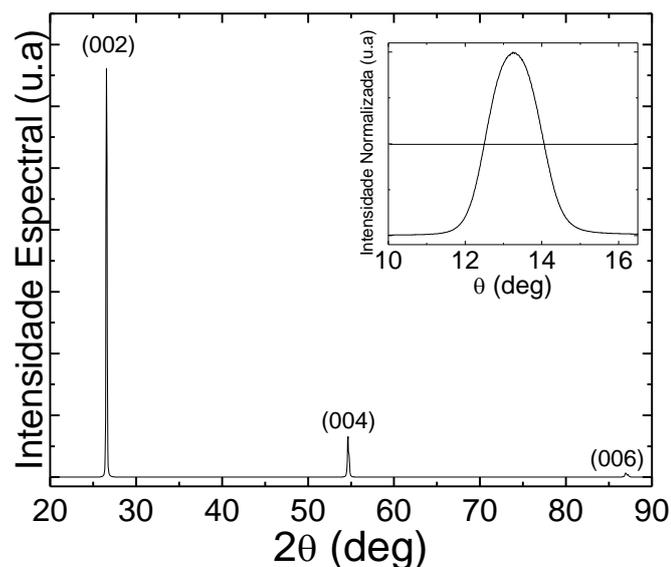


Figura 5.1: Difratograma de raios-X obtido da grafite HOPG SPi-I. A figura interna apresenta o difratograma (*rocking curve*) normalizado em torno da linha mais intensa (002). A linha horizontal representa a largura a meia altura (Full Width at Half Maximum - FWHM).

As demais grafites, GW, ZYA, Kish e natural também foram previamente caracterizadas por raios-X e apresentaram um espectro semelhante ao da figura 5.1.

Um parâmetro muito importante extraído de espectros de difração de raios-X em amostras de grafite é a mosaicidade. Esse é um parâmetro indicador de qualidade da amostra. Para a obtenção da mosaicidade, o detector é fixado na situação em que a condição de Bragg é

satisfeita. Em seguida, varre-se em ângulo o feixe incidente. Ou seja, para o nosso caso, a posição do detector foi fixada no pico de maior intensidade, (002). Para medir a mosaicidade através do difratograma θ (rocking curve), foi feito um ajuste gaussiano e, através desse, extraído a FWHM (*full width at half-maxima*), representado como a linha horizontal no insert da figura 5.1.

A figura 5.2 apresenta os difratogramas θ obtidos para diferentes grafites. Pode-se notar que a grafite GW apresenta a menor largura a meia altura. As demais, Kish, natural e SPi-I apresentam valores de FWHM muito maiores. Ao compararmos os valores obtidos no difratograma θ entre as grafites sintéticas GW e SPi-I com resultados obtidos na literatura para filmes de grafite, pode-se concluir que a ambas as amostras passaram por diferentes temperaturas no tratamento térmico [100].

Os valores da FWHM das diferentes grafites estudadas estão listados na tabela 4.

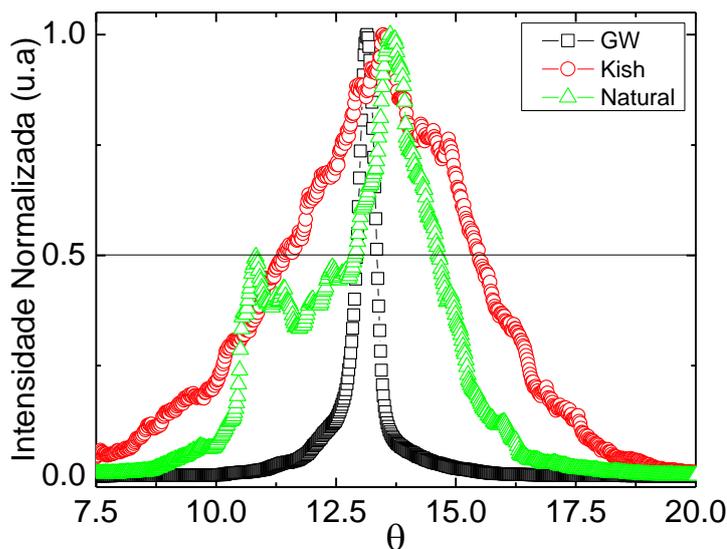


Figura 5.2: “Rocking curve” obtido das diferentes grafites estudadas [Adaptada da referência 49].

Tabela 4: Valores da largura do pico a meia-altura medidos através da “Rocking curve”

Grafites	FWHM
GW ⁽¹⁾	0.39°
ZYA ⁽²⁾	0.4°
SPi-I	1.48°
Natural ⁽¹⁾	2.05°
Kish ⁽¹⁾	4.47°

⁽¹⁾ Extraído da referência [44].

⁽²⁾ Extraído da referência [98].

5.1.2 – Transporte Elétrico na Grafite Pura

5.1.2.1 – Resistência Longitudinal

A figura 5.3 apresenta o comportamento da resistência elétrica longitudinal (R_{xx}) em função da temperatura normalizada em $T = 300$ K para três tipos de grafite, SPi-I, GW e ZYA, estudadas nessa Tese. Como pode ser visto, três tipos de comportamento são observados. A curva em preto, referente à grafite SPi-I, mostra um comportamento tipo semicondutor ($dR_{xx} < 0$) até temperaturas próximas de 5 K onde ocorre uma inversão na variação de R_{xx} em função da temperatura, passando a ter um caráter metálico ($dR_{xx} > 0$) em temperaturas inferiores. Para a amostra GW a mesma situação ocorre. Porém, o comportamento tipo metálico inicia em temperaturas mais altas, em torno de 135 K. Na grafite ZYA, o comportamento metálico se estende em toda a faixa de temperaturas estudadas. As grafites natural GN e Kish apresentaram comportamento em temperatura semelhante à grafite ZYA.

Essas diferentes características podem ser atribuídas aos diferentes tratamentos térmicos aos quais cada grafite foi submetida, como foi citado na sessão 3.6 e representado na figura 3.13. Outro ponto importante é a dependência da resistividade com a concentração de portadores, n , e suas respectivas mobilidades, μ [66]. Sugihara e Ono mostraram, por meio do modelo SWMcC, que o nível de Fermi na grafite possui uma dependência com a temperatura, indicando a ocorrência de uma variação da densidade de portadores n com T [101]. Uma vez que a mobilidade, tanto de elétrons quanto de buracos, deve apresentar diferentes comportamentos com a variação de T devido a efeito de espalhamento eletrônico por fônons, os resultados apresentados na figura 5.3 sugerem que a descrição da resistividade na grafite envolve uma competição entre a densidade de portadores, n , e a mobilidade, μ .

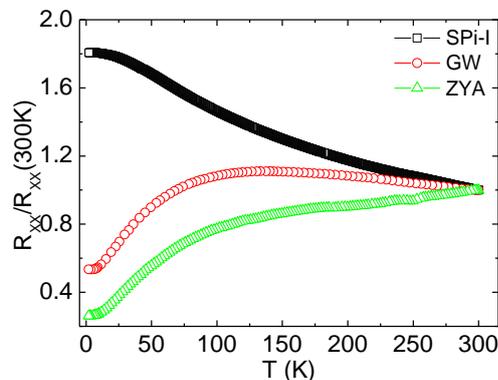


Figura 5.3: Resistência elétrica longitudinal normalizada ($R_{xx}/R_{xx}(300\text{ K})$) em função da temperatura para as grafites GW, ZYA e SPi-I.

É muito discutido na literatura o comportamento da resistência da grafite em função da temperatura. Medidas de transporte em amostras de micrografite apresentam uma mudança do comportamento tipo metálico ($dR_{xx}/dT > 0$) para o comportamento tipo semiconductor ($dR_{xx}/dT < 0$) em função da sua espessura [102], como mostra a figura 5.4 (a). Esquinazi e colaboradores [103], com o apoio de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), atribui o comportamento metálico e/ou semiconductor à contribuição das interfaces internas paralelas aos planos de grafeno presentes na grafite, as quais são visíveis na figura 5.4 (b) e ilustradas com linhas tracejadas em vermelho. O comportamento resistivo da grafite, segundo os autores da referência [103], pode ser interpretado como uma soma das contribuições das interfaces metálicas e semiconductoras presentes. É atribuída às interfaces o comportamento metálico. Aparentemente essas possuiriam densidade de portadores maior que no bulk, tal como é também observado em interfaces presentes em semicondutores [104,105]. Amostras mais finas de grafite apresentam comportamento tipo semiconductor devido à menor contribuição das interfaces metálicas, sugerindo que tal comportamento não é intrínseco. Assim, é proposto que a grafite ideal tem o comportamento semiconductor, contrariando o modelo SWMcM [88].

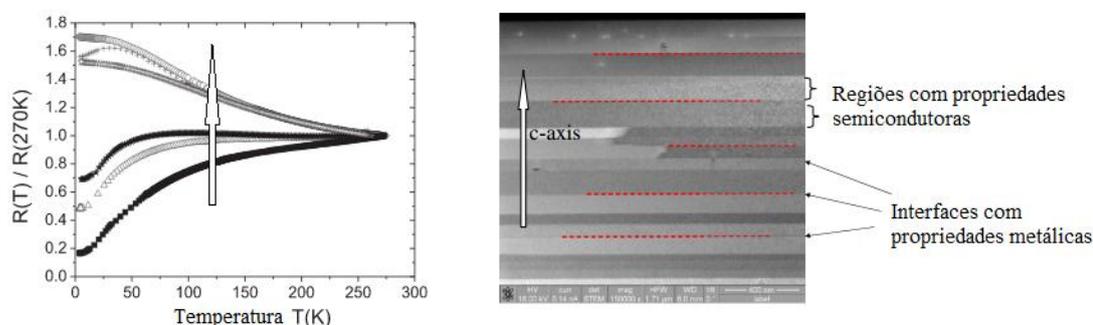


Figura 5.4: À esquerda, resistência elétrica normalizada da grafite em função da temperatura. A seta indica o aumento da resistência com a redução da espessura [Adaptado da referência 102]. À direita, imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) lateral na grafite. As diferentes intensidades em cinza em (b) indicam diferentes desalinhamentos entre planos [Adaptado da referência 103].

Nas experiências desta Tese, o valor absoluto da componente planar da resistividade elétrica das amostras de grafite não pode ser determinado. Segundo a configuração de contatos elétricos adotada (ver figura 5.8 da seção 5), a corrente elétrica se propaga de modo inhomogênea, sendo mais intensa nas proximidades da superfície sobre a qual foram colocados os contatos. Portanto, a expressão $\rho_{xx} = R_{xx} A/l$, onde A é a área da seção transversal e l é a distância dos contatos para a medida de tensão, não pode ser utilizada para estimar ρ_{xx} a partir

das medidas de $R_{xx} = V_{xx}/i$. Além disso, em razão da propagação da corrente nas proximidades da superfície, efeitos de rugosidade e de outros defeitos superficiais tem forte influência na determinação do R_{xx} . Observou-se que amostras preparadas com grafite de mesma origem e geometrias semelhantes podem ter valores muito distintos para R_{xx} . Conforme a figura esquemática 5.5, degraus na superfície da grafite fazem com que a corrente superficial tenda a se propagar em orientação perpendicular aos planos de grafeno, atravessando regiões fortemente resistivas (a resistividade na orientação paralela ao eixo c é cerca de 10^4 vezes maior que na orientação dos planos de grafeno).

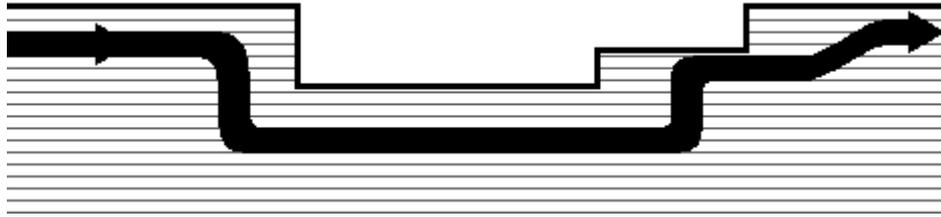


Figura 5.5: Superfície rugosa força a corrente superficial a se propagar em orientação perpendicular aos planos de grafeno.

Nesta Tese, os valores de resistividade para cada uma das grafites estudadas são medidas em termos de resistividade em $T = 300$ K das respectivas amostras puras (não-implantadas), assim como mostra a figura 5.3.

5.1.2.2 – Magnetorresistência

Todas as amostras de grafite estudadas passaram por um processo de exfoliação superficial por meio de uma fita adesiva. Após este procedimento, os contatos elétricos foram colocados sobre uma das superfícies das amostras obedecendo à geometria descrita na figura 4.10. A figura 5.6 apresenta a magnetorresistência em $T = 2$ K para as cinco amostras de grafite estudadas. Estas medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c , com intensidade variando entre $-9 \text{ T} \leq B \leq 9 \text{ T}$. A magnetorresistência é determinada através da relação:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad (5.1.1)$$

onde $\rho(B)$ é a resistividade medida na presença da indução B . A magnetorresistência da grafite é positiva. Muitas são as razões que contribuem para tal efeito, dentre elas: a baixa densidade de portadores, baixa taxa de espalhamento, que implica em um grande livre caminho médio, baixo espalhamento por impurezas e baixa massa efetiva. Dado a

configuração dos contatos utilizados, efeitos superficiais também são importantes. Todos esses fatores fazem com que a magnitude da magnetorresistência alcance valores extremamente grandes quando comparados aqueles observados em metais normais [106]. Magnetorresistências muito fortes são comuns em semimetais compensados com alta mobilidade de portadores, tais como bismuto [107-110], Cd_3As_2 [111,112], NbP [113], and WTe_2 [114]. A origem dessa magnetorresistência gigante é geralmente atribuída a efeitos da força de Lorentz em sistemas com condução por duas bandas com massas efetivas pequenas [115]. Superpostas às curvas da figura 5.6, pode-se ver oscilações de Shubnikov-de Haas. Os valores obtidos para $\Delta\rho/\rho_0$ em campo fixo diferem enormemente entre as amostras estudadas. Para ilustrar tais diferenças, valores de $\Delta\rho/\rho_0$ obtidos em $B = 9 \text{ T}$ e $T = 2 \text{ K}$ estão listados na tabela 5.

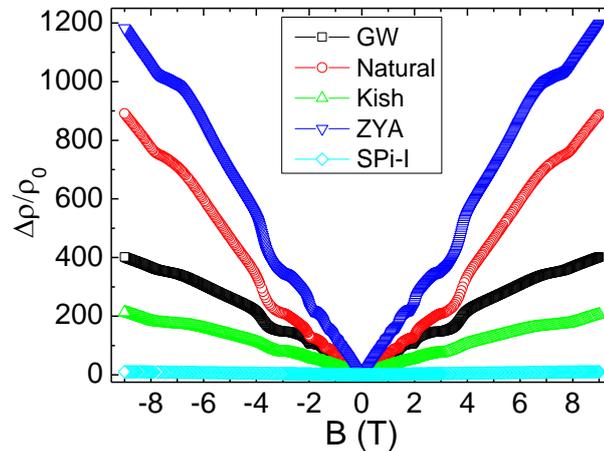


Figura 5.6: Magnetorresistência das várias amostras de grafite estudadas em função do campo magnético na temperatura fixa $T = 2 \text{ K}$.

Resultados obtidos em filmes finos de carbono mostram uma forte dependência do valor da magnetorresistência com o tratamento térmico usado no processo de carbonização-grafitização [100,116]. A grande dispersão nos valores obtidos da magnetorresistência em $B = 9 \text{ T}$ e $T = 2 \text{ K}$ indica que as amostras de grafite estudadas passaram por diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 5: Magnetorresistência das amostras de grafite pura para $B = 9 \text{ T}$ em $T = 2 \text{ K}$.

Grafite	$\Delta\rho/\rho_0$
SPi-I	10.72
Kish	206.27
GW	401.92
Natural	887.57
ZYA	1197.97

Como já mencionado, outros importantes parâmetros que influenciam a magnitude da magnetorresistência na grafite são a rugosidade superficial e as ondulações nos planos de grafeno. Foi mostrado, tanto teórico quanto experimentalmente, que efeitos de ondulações ou rugosidade reduzem a mobilidade da grafite [49,67,117]. B. Camargo e colaboradores [49,67] mostraram que a rugosidade superficial em amostras com diferentes mosaïcidades também altera grandezas físicas tais como a mobilidade e a amplitude das oscilações de Haas-van Alphen. De acordo com a figura 5.7, quanto menor o coeficiente de rugosidade, menor a rugosidade, maior a mobilidade e, portanto, maior a magnetorresistência.

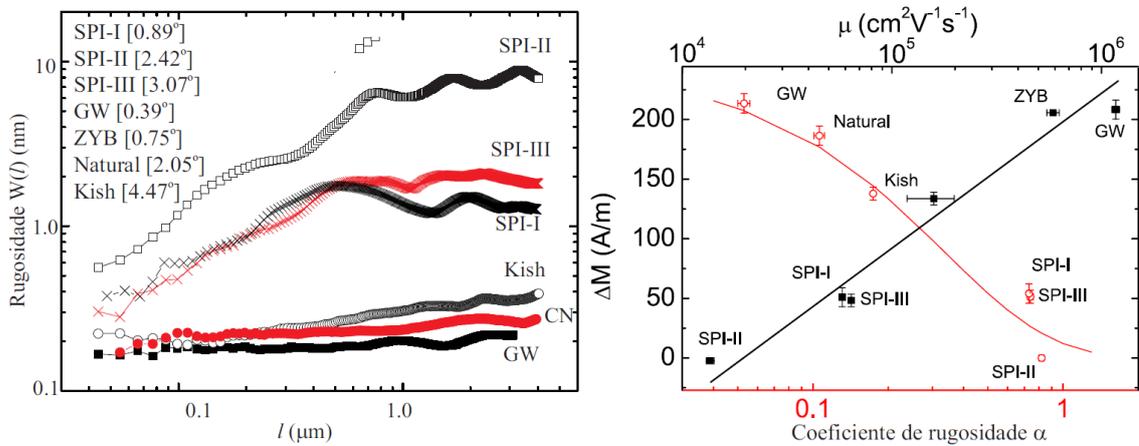


Figura 5.7: (a) Rugosidade obtida em amostras de grafite com diferentes mosaïcidades. (b) Relação entre a mobilidade e a rugosidade com a amplitude das oscilações de de Haas-van Alphen. [Adaptado das referências 49 e 67].

Por outro lado, os resultados para as grafites GW e natural não estão conformes à sistemática mostrada na figura 5.7, já que, apesar da amostra GW apresentar menor FWHM, sua magnetorresistência (mobilidade) é menor que a grafite natural. Esta discrepância pode ser uma consequência do processo de esfoliação superficial, fazendo com que a rugosidade da grafite GW seja maior do que na grafite natural.

Neste trabalho, os resultados de magnetorresistência em geral são apresentados na forma da equação (5.1.1), ou seja, normalizados à resistividade em campo nulo. Quando necessário, se apresenta resultados de magnetorresistência de forma não normalizada, ou seja,

$$\Delta\rho(B,T) = \rho(B,T) - \rho(0,T). \quad (5.1.2)$$

Os valores obtidos para $\Delta\rho(B,T)$ serão medidos em termos de $\rho(0,T = 300 \text{ K})$ para a amostra pura, que é o mesmo critério usado para representar os resultados de resistividade em função da temperatura.

5.1.2.3 – Efeito Hall

Medidas de efeito Hall foram realizadas em amostras de todos os diferentes tipos de grafite estudadas. A figura 5.8 apresenta a resistividade Hall destas amostras obtidas segundo o procedimento discutido na seção 4.6.

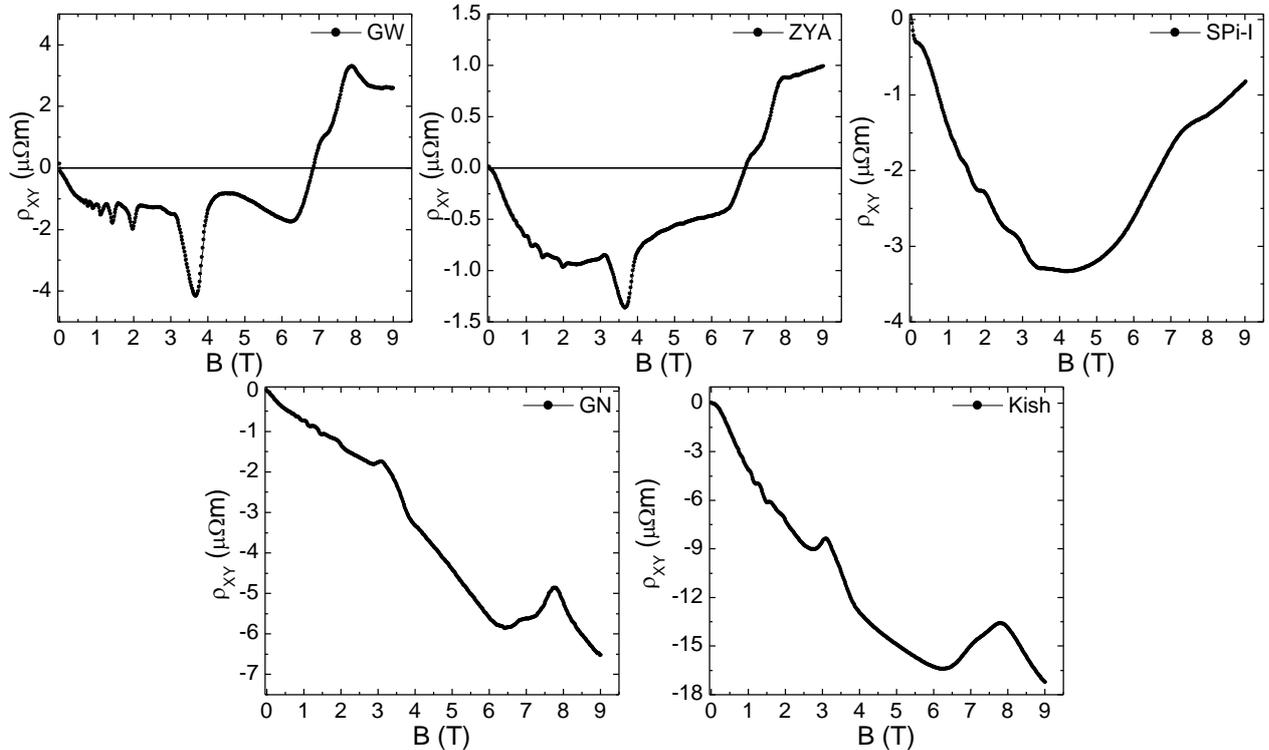


Figura 5.8: Medidas de resistividade Hall em função do campo aplicado das grafites GW, ZYA, SPi-I, GN e Kish em $T = 2$ K.

Como pode ser visto na figura 5.8, o efeito Hall na grafite é predominantemente negativo. Para uma estrutura ideal, tipo ABA, a grafite possui duas bandas compensadas. Por outro lado, em grafites reais, Mrozowski explica que, com a remoção de impurezas nas regiões periféricas no processo de carbonização, os elétrons antes pertencentes às ligações covalentes, tornam-se livres originando excesso e descompensando as bandas [118]. Pode-se também observar que o comportamento da resistividade Hall é qualitativamente semelhante entre as amostras de grafite GW e ZYA. O mesmo ocorre entre as grafites natural (GN) e Kish. Nas duas primeiras, há uma inversão de sinal da resistividade Hall em torno de $B = 7$ T. Nas duas últimas, ρ_{xy} mantém-se negativa para todo o intervalo de campos magnéticos aplicados. Essa diferença sugere que as amostra GW e ZYA são melhor compensadas comparativamente às demais. Os resultados da figura 5.8 são semelhantes aos obtidos por Hubbard em amostras de grafite ZYB e natural [33]. Para a grafite SPi-I, há uma tendência de

inversão de sinal na resistividade Hall. Porém, esta inversão não ocorre até o mais alto campo estudado ($B = 9 \text{ T}$). Esse comportamento pode ser atribuído à variação da densidade de portadores devido à dependência do nível de Fermi com o campo magnético. Uma variante desta hipótese está associada à existência de uma banda de lacunas, dependente da estrutura de defeitos na grafite, que se torna dominante em altos campos magnéticos aplicados. Neste limite, os portadores do tipo elétron e tipo lacuna dos bolsões centrados nos pontos K e H da 1ª zona de Brillouin teriam alcançado o limite quântico. Outra possível interpretação para explicar a inversão do sinal de ρ_{xy} é o ‘congelamento’ dos portadores tipo elétron em razão dos efeitos de localização eletrônica nas impurezas induzida pelo campo magnético. Esse efeito, denominado *magnetic freezing-out*, é conhecido em materiais semicondutores [119] e foi observado por Brandt na grafite [51,120]. Associado ao comportamento da resistividade Hall, assim como na magnetorresistência, pode-se observar as oscilações quânticas. Para valores mais altos do campo magnético, pode-se observar (exceto para a grafite SPi-I) dois pequenos máximos que são relacionados com o desdobramento do último nível de Landau, relativo ao bolsão de elétrons [121].

Os resultados de ρ_{xy} são expressos em unidades SI, contrastando com o critério empregado para expressar os resultados de resistividade longitudinal. No caso do efeito Hall não se observa fortes variações no valor absoluto de ρ_{xy} para amostras diferentes provenientes de grafite de mesma origem. Ainda assim, as magnitudes reportadas devem ser consideradas como valores efetivos, já que são calculados como $\rho_{xy} = R_{xy} \cdot d$, onde d é a espessura total da amostra. A resistência transversal R_{xy} , pode, aproximadamente, ser considerada como o valor equivalente da associação em paralelo entre $R_{xy}^{(S)}$, referente à camada superficial da amostra, e $R_{xy}^{(B)}$, referente ao volume. Os processos de implantação eventualmente modificam $R_{xy}^{(S)}$ e, conseqüentemente, podem afetar ρ_{xy} .

5.2 – Grafite implantada com Al, P e Na

Um espécime de grafite HOPG SPi-I, fornecido pelo fabricante, foi cortado e clivado em vários pedaços. Foram selecionadas 6 peças para a implantação com íons de alumínio (Al), fósforo (P) e sódio (Na) em diferentes fluências. Os procedimentos de implantação estão descritos na seção 4.2 do capítulo 4. Essas amostras foram estudadas no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS: uma amostra pura, denominada **SPi-I-Pura**, duas implantadas com alumínio, denominadas **SPi-I-Al(0,5)** e **SPi-I-Al(1,0)**, duas implantadas com fósforo, denominadas **SPi-I-P(0,5)** e **SPi-I-P(1,0)**, e uma implantada com sódio, denominada **SPi-I-Na(2,4)**. Os números entre parênteses especificam a fluência em unidades de 10^{16} íons/cm². No caso da amostra implantada com Na, realizou-se quatro processos de implantação com doses acumulativas, chegando à dose total de $\beta = 2,4 \times 10^{16}$ íons/cm². Na tabela 6 estão listados os principais parâmetros que caracterizam os processos de implantação realizados na grafite SPi-I.

Tabela 6: Parâmetros dos processos de implantação iônica nas amostras de grafite SPi-I implantadas com Alumínio, Fósforo e Sódio.

Parâmetros da Implantação	Íons				
	Al		P		Na
Fluência (10^{16} cm⁻²)	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0; 0,7; 0,4; 0,3
Temperatura (°C)	30	30	30	30	30
Profundidade (Å)	1321	1321	1041	1241	1195
Nomenclatura (SPi-I-)	Al(0,5)	Al(1,0)	P(0,5)	P(1,0)	Na(2,4)

5.2.1 – Resistividade Longitudinal

A figura 5.9 apresenta as medidas de resistividade longitudinal para as amostras de grafite SPi-I pura e implantadas com Na, Al e P. Para todos os casos, pode-se observar o comportamento tipo semicondutor entre aproximadamente 25 K e 300 K. A origem do comportamento resistivo tipo semicondutor na grafite é tema controverso. Um dos modelos considera que este é o comportamento intrínseco da grafite, que seria um semicondutor de gap pequeno. Outras interpretações, contudo, tem sido propostas [66]. Uma possibilidade interessante é que efeitos de espalhamento múltiplo produzam localização eletrônica em

baixas temperaturas, aumentando a resistividade sem alteração significativa na estrutura eletrônica da grafite, que é característica de semimetais.

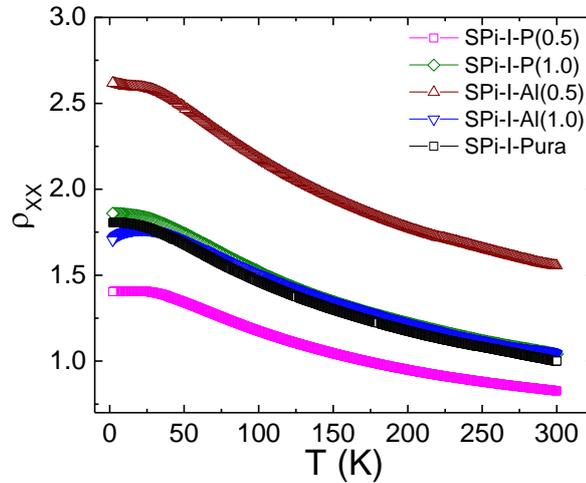


Figura 5.9: Resistividade longitudinal (ρ_{xx}) das amostras de grafite SPi-I pura e implantadas com Na, Al ou P. Os dados são medidos em termos de resistividade de amostra SPi-I pura em $T = 300$ K.

5.2.2 – Medidas de magnetorresistência

A figura 5.10 (a) apresenta a magnetorresistência em função do campo e na temperatura fixa $T = 2$ K para amostras de HOPG pura e implantadas medidas no Instituto de Física da UFRGS.

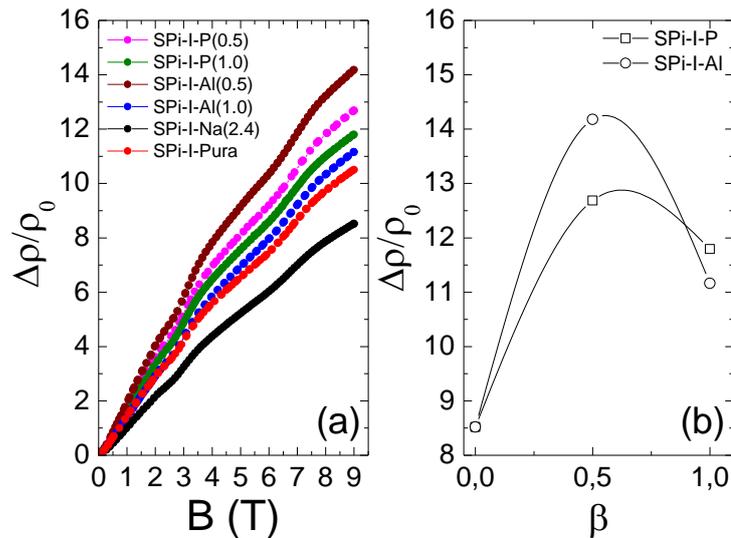


Figura 5.10: (a) Magnetorresistência planar em $T = 2$ K para as amostras estudadas de grafite SPi-I implantadas em campos magnéticos variando entre $0 \leq B \leq 9$ T e (b) Magnitude da magnetorresistência planar em função da fluência para as amostras de grafite SPi-I em $B = 9$ T a $T = 2$ K (\circ) para o sistema SPi-I-Al e (\square) para o sistema SPi-I-P.

Na figura 5.10 observa-se que, nas amostras implantadas, o valor da magnetorresistência aumenta significativamente quando comparado com o resultado obtido para a grafite pura. No painel (b) mostra-se a variação da magnetorresistência em $B = 9$ T em função da fluência para o sistema **SPi-I-Al** e para o sistema **SPi-I-P**. O comportamento mostrado na figura 5.10 (b) é qualitativamente semelhante ao caso do sistema implantado **SPi-I-Na** reportado nas referências [24,72]. A magnitude da magnetorresistência inicialmente tende a aumentar com o aumento da fluência, passa por um máximo e depois diminui. Nas amostras implantadas com Al e P estudadas nesta tese, $\Delta\rho/\rho_0$ passa por um máximo para fluências próximas a $\beta = 0,5 \times 10^{16}$ íons/cm². Em contraste, no sistema implantado com Na, este máximo ocorre em $\beta = 1,0 \times 10^{16}$ íons/cm², o qual é correlacionado com um máximo observado no momento ferromagnético das amostras [24]. Os resultados em função da fluência mostrados na figura 5.10 (b) indicam que a implantação induz defeitos não triviais na grafite, mas o comportamento de $\Delta\rho/\rho_0$ passando por um máximo em baixas fluências, mostra-se reproduzível. A implantação em fluências menores que $\beta = 1,0 \times 10^{16}$ íons/cm² tende a produzir defeitos isolados tipo vacâncias. Tais efeitos mostram-se eficazes para aumentar a taxa de espalhamento eletrônico na presença de campo magnético. Fluências maiores produzem complexos de vacâncias que, possivelmente, alteram a estrutura de bandas da grafite tornando menor o efeito do campo magnético na resistividade longitudinal.

5.2.3 – Oscilações de Shubnikov-de Haas na Resistência Longitudinal

Na figura 5.10 (a), podemos também observar a presença das oscilações de Shubnikov-de Haas. Para a extração dessas oscilações da contribuição monotônica à magnetorresistência, foi feito o uso da derivada segunda da resistência medida com relação ao campo, ou seja, calculou-se d^2R_{xx}/dB^2 . A vantagem deste procedimento é a eliminação quase total da contribuição regular, que cresce de modo quase linear com o campo, mostrando uma fraca curvatura negativa. Por outro lado, a desvantagem deste método é o cálculo numérico de d^2R_{xx}/dB^2 que introduz erros nem sempre controláveis.

Nesta seção, apresenta-se e discute-se unicamente os resultados de oscilações SdH obtidos com o método de d^2R_{xx}/dB^2 . A figura 5.11 apresenta a segunda derivada da resistência longitudinal com relação à indução magnética (d^2R_{xx}/dB^2) em função do campo magnético para as amostras de grafite pura e implantadas dos sistemas **SPi-I-Al** e **SPi-I-P**.

Na grafite, a condutividade longitudinal é muito maior que a condutividade Hall, ou seja, $\sigma_{xx} \gg \sigma_{xy}$. Pela eq. (2.3.9), teríamos então que $\rho_{xx} \propto \sigma_{xx}^{-1}$. Toda vez que um nível de Landau coincidir com a energia de Fermi, a condutividade será máxima visto que a densidade de estados será máxima. Portanto, nestas circunstâncias haverá um mínimo na resistência (R_{xx}). Para a segunda derivada (d^2R_{xx}/dB^2), haverá um máximo.

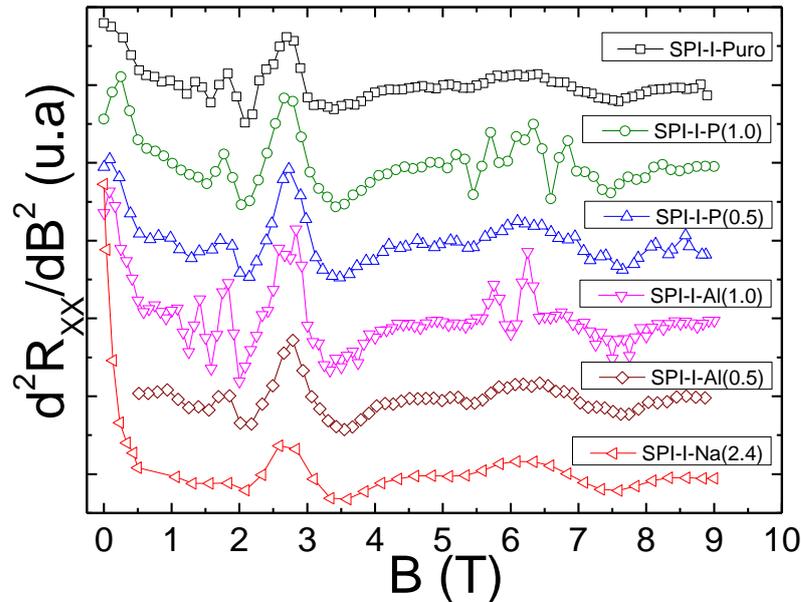


Figura 5.11: Oscilações SdH na resistência longitudinal para as amostras de grafite pura e implantadas estudadas. Os resultados são obtidos em $T = 2$ K em função da indução magnética no intervalo 0 – 9 T. As curvas estão deslocadas verticalmente de uma constante para facilitar a visualização.

5.2.4 – Análise das Oscilações SdH

Pela relação de Lifshitz-Onsager, eq. (2.6.5), as oscilações são periódicas em $1/B$ e sua amplitude é proporcional à área da seção transversal extrema da superfície de Fermi. A frequência de oscilação fundamental pode ser extraída tomando-se o inverso da diferença de dois máximos ou mínimos consecutivos na d^2R_{xx}/dB^2 . No entanto, como a grafite possui contribuição de dois tipos de portadores, elétrons e lacunas, há duas superfícies de Fermi e essa diferença pode variar dependendo dos máximos (ou mínimos) escolhidos visto que as frequências estarão superpostas.

Por outro lado, as frequências de oscilação SdH podem ser obtidas através da análise de Fourier das oscilações de d^2R_{xx}/dB^2 em função de $1/B$. Para esse cálculo, foi utilizado a ferramenta Fast Fourier Transform (FFT) do software Originlab 9 Pro. A figura 5.12 apresenta as oscilações de Shubnikov-de Haas para a grafite pura e implantada com fósforo,

alumínio ou sódio, nas diferentes fluências estudadas em função de $1/B$ e as respectivas análises de Fourier.

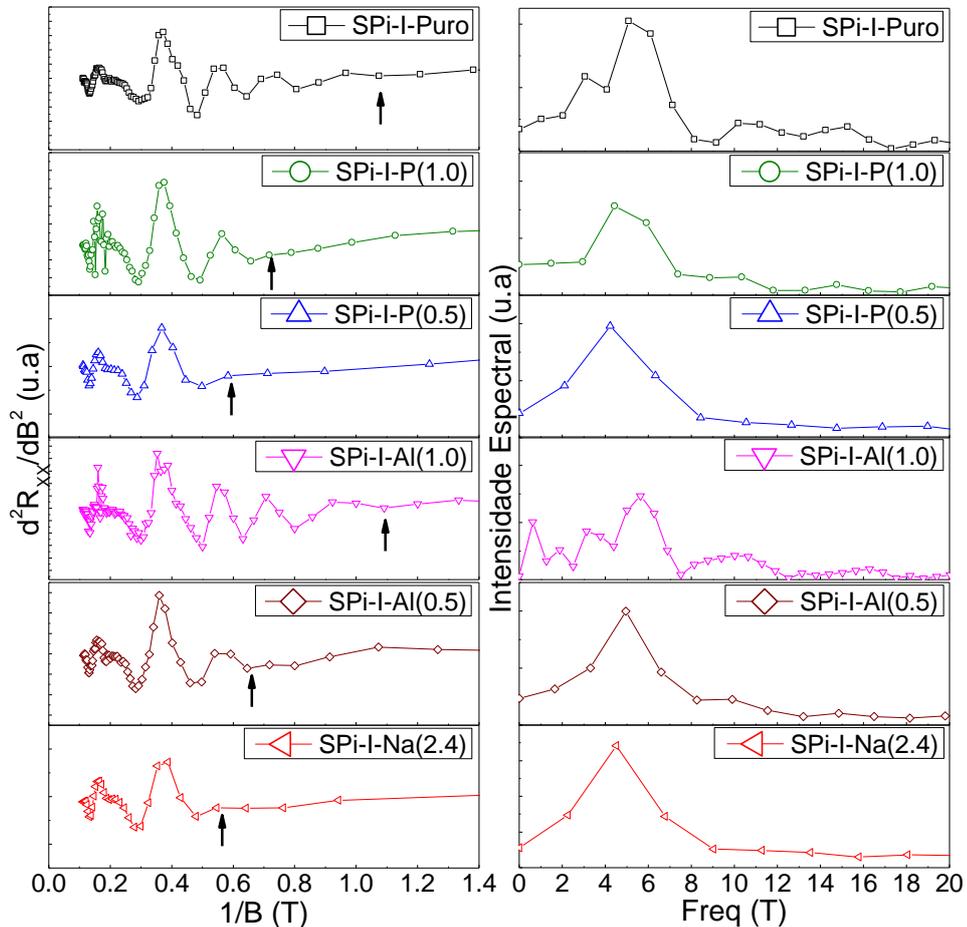


Figura 5.12: Lado esquerdo: oscilações de SdH em $T = 2$ K para as amostras de grafite pura e implantadas. Setas em preto indicam o ponto extremo que delimita o intervalo usado para a análise de Fourier. Lado direito: transformadas de Fourier para as respectivas oscilações em função de “frequências” medidas em tesla.

Em razão da resolução experimental e do método de análise dos resultados, as oscilações de Shubnikov-de Haas são observadas em valores de campo magnético acima de $B = 1$ T para as amostras de grafite pura e implantada com alumínio a uma dose de $\beta = 1,0 \times 10^{16}$ íons/cm². Para as demais amostras, as oscilações são observadas acima de $B = 1,4$ T, em média. O intervalo tomado para a computação da transformada de Fourier em todos os casos foi de $0,11 \text{ T}^{-1}$ (~ 9 T) até o valor de $1/B$ indicado nas setas da figura 5.12.

5.2.5 – Análise das FFT e da Fase em $T = 2$ K

Para as amostras **SPi-Al(0.5)**, **SPi-I-P(0.5)** e **SPi-I-Na(2.4)** observa-se na FFT apenas um pico referente à frequência em torno de 4 T, que corresponde à órbita tipo lacuna. Para a

grafite pura (**SPi-I-Pura**) e as implantadas **SPi-I-P(1.0)** e **SPi-I-Al(1.0)** é razoável supor a ocorrência de dois máximos na FFT em acordo com a expectativa de observação de duas frequências fundamentais de oscilação, próximas uma da outra, tal como reportado na literatura [ver tabela na referência 33]. A tabela 7 apresenta os valores para os períodos e frequências obtidos para cada amostra a partir da análise dos resultados mostrados na figura 5.12.

Tabela 7: Períodos (P_i) e frequências (F_i) de oscilação obtidos da FFT na figura 5.12 que correspondem a portadores tipo lacunas ($i = h$) e tipo elétrons ($i = e$).

Amostra	$P_h (T^{-1})$	$F_h (T)$	$P_e (T^{-1})$	$F_e (T)$
SPi-I-Pura	0,19	5,1	0,16	6,1
SPi-I-P(1.0)	0,22	4,4	0,17	5,9
SPi-I-Al(1.0)	0,20	5,6	0,15	6,3
SPi-I-P(0.5)	0,23	4,2	-	-
SPi-I-Al(0.5)	0,20	4,9	-	-
SPi-I-Na(2.4)	0,22	4,5	-	-

As frequências obtidas na FFT para os portadores majoritários nas amostras implantadas não mostram variações sistemáticas com o tipo nem com a fluência dos íons implantados. Os resultados obtidos, embora mostrando dispersão significativa, estão dentro da gama de valores aceitos para a grafite, segundo reportado na literatura [ver tabela na referência 33].

Para a extração da fase das oscilações SdH, foram tomados os mínimos e os máximos das senoides. De acordo com a teoria de Lifshitz-Kosevich, o primeiro harmônico da oscilação de Shubnikov-de Haas tem a forma [122],

$$\Delta\rho_{xx} \sim \cos\left[2\pi\left(\frac{F}{B} - \gamma\right)\right], \quad (5.2.1)$$

onde γ é o fator de fase descrito na eq. (2.6.2).

De acordo com a equação acima, a resistência apresentará um máximo toda vez que $2\pi\left(\frac{F}{B} - \gamma\right) = 2\pi N$, ou seja, quando $\left(\frac{F}{B} - \gamma\right) = N$, onde N é um inteiro. A magnetorresistência passará por um mínimo quando $2\pi\left(\frac{F}{B} - \gamma\right) = 2\pi\left(N - \frac{1}{2}\right)$. Enumerando os máximos e os mínimos das oscilações em $\Delta\rho$ de acordo com as expressões acima, e

tomando o valor do campo magnético referente a cada um desses extremos, plota-se um diagrama $(1/B \times N)$ para as oscilações quânticas. Fazendo-se a extrapolação linear para $1/B \rightarrow 0$, a fase γ pode ser obtida. A figura 5.13 apresenta o diagrama $(1/B \times N)$ para a grafite SPi-I pura e para as amostras implantadas. As respectivas extrapolações lineares são também mostradas.

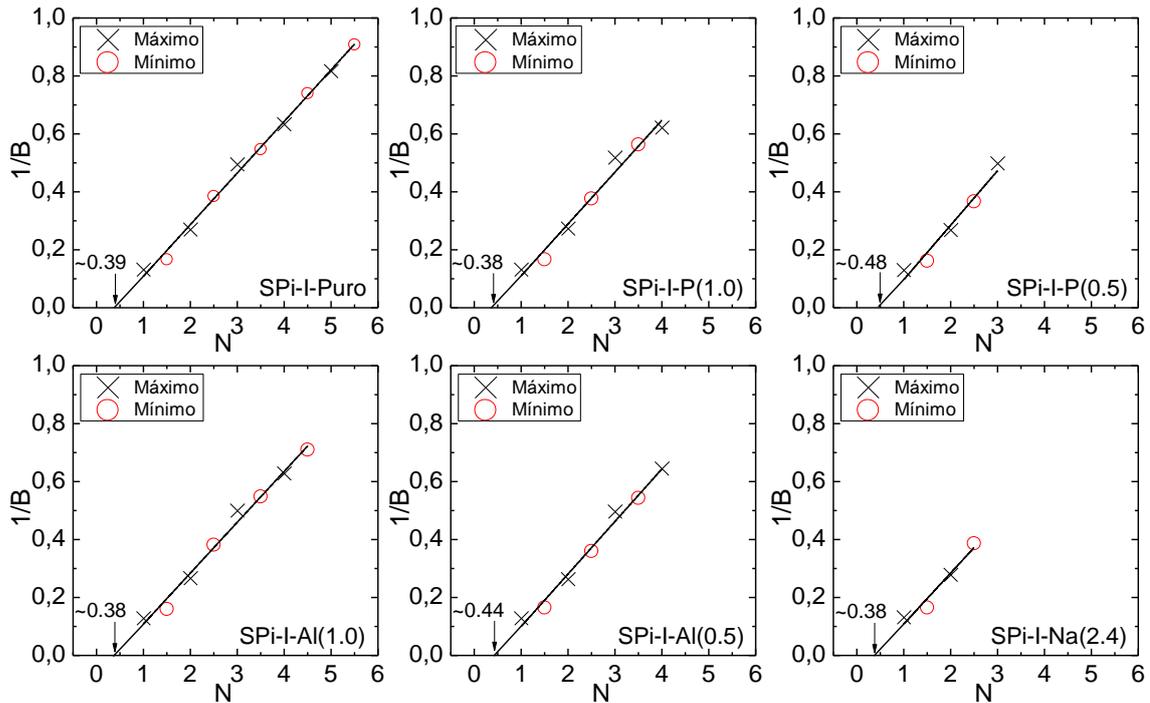


Figura 5.13: Obtenção da fase γ das oscilações quânticas para as amostras de grafite pura e implantadas. Os pontos simbolizados por “o” e “x” representam as posições dos máximos e dos mínimos das oscilações SdH, respectivamente. A linha sólida corresponde à extrapolação linear $1/B \rightarrow 0$.

Na figura 5.13, as fases γ , obtidas por meio de extrapolação linear dos gráficos $1/B \times N$ para o limite $1/B \rightarrow 0$ para as amostras estudadas, apresentaram valores no intervalo $0,38 \leq \gamma \leq 0,48$. Tais valores estão de acordo com aqueles atribuídos a férmions massivos [33, 38, 61, 70, 88, 123], para os quais se espera, idealmente, $\gamma = 0,5$. Os resultados da figura 5.13, portanto, não apontam para a existência de férmions de Dirac na grafite SPi-I, pura ou implantada.

5.2.6 – Dependência da Amplitude das Oscilações com a Temperatura

Pela relação de Lifshitz-Kosevich, eq. (2.8.1.1) da seção 2.8.1, a amplitude das oscilações na magnetorresistência decai com a temperatura segundo o fator $R_T(p)$, dado pela

eq. (2.8.1.2). O estudo da dependência em temperatura de amplitude das oscilações através do fator $R_T(p)$ permite a obtenção da massa efetiva eletrônica. A massa efetiva foi obtida nas amostras estudadas através da variação em temperatura da amplitude de três diferentes máximos em d^2R_{xx}/dB^2 na região abaixo de 3 T. Para a estimativa da amplitude de oscilação SdH, foi tomada a amplitude média na derivada segunda entre um máximo e seu mínimo adjacente, ou seja, supõe-se que $\delta R_T(B) \propto \left[\left| d^2R_{xx}/dB^2 \right|_{\max} + \left| d^2R_{xx}/dB^2 \right|_{\min} \right] / 2$. As figuras 5.14 e 5.15 mostram o estudo de variação da amplitude das oscilações SdH nas amostras estudadas em função da temperatura.

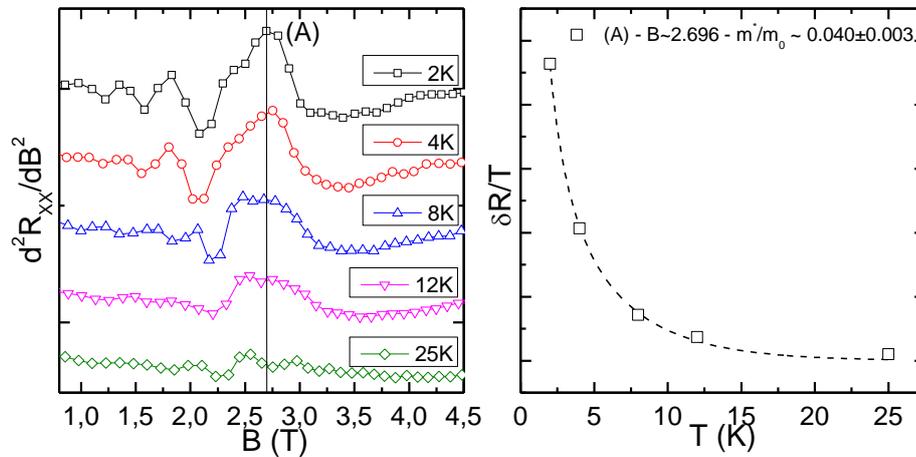


Figura 5.14: Lado esquerdo: oscilações SdH para a grafite pura em cinco temperaturas. A linha vertical representa o valor de campo B tomado para o cálculo da massa efetiva. Lado direito: ajuste dos dados para a amplitude da oscilação com a (eq. (2.8.1.2)). Na figura direita estão também reportados o valor do campo (em Teslas) tomado para a obtenção da amplitude de oscilação e da massa efetiva calculada com a respectiva incerteza.

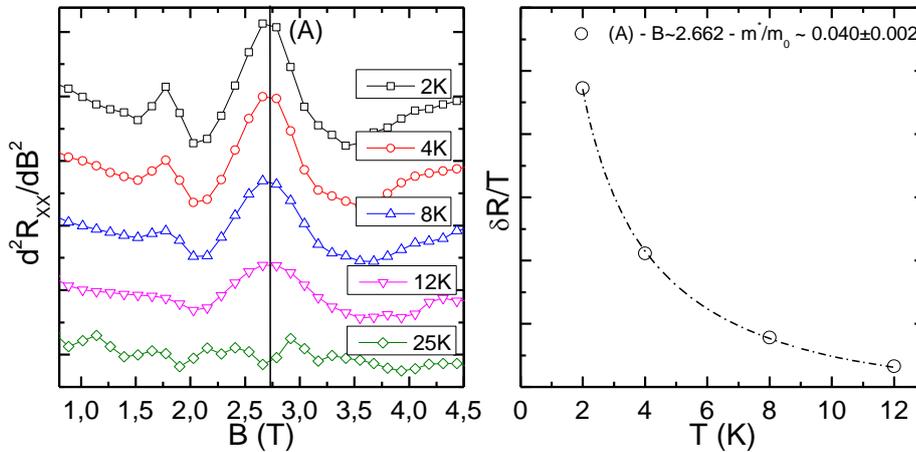


Figura 5.15: O mesmo que na figura 6.14, para a grafite implantada com fósforo com dose de 1×10^{16} íons/cm² (amostra **SPi-I-P(1.0)**).

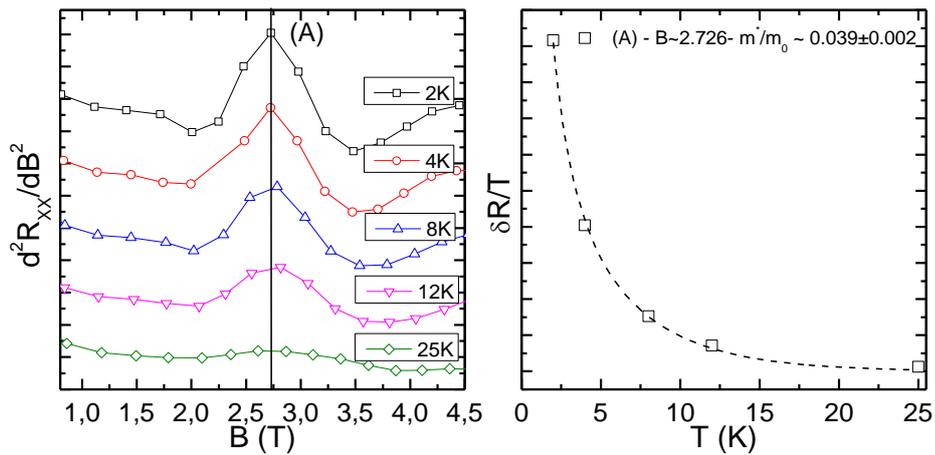


Figura 5.16: O mesmo que na figura 5.14, para a grafite implantada com fósforo com dose de 0.5×10^{16} íons/cm² (amostra **SPi-I-P(0.5)**).

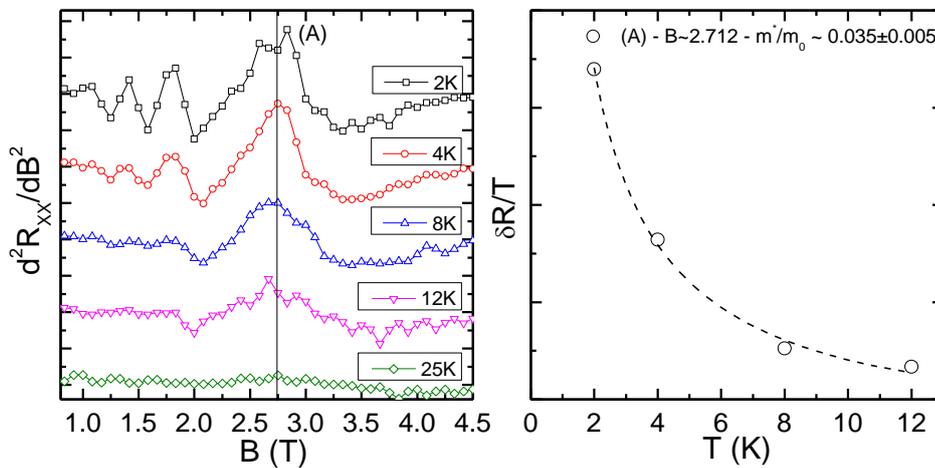


Figura 5.17: O mesmo que na figura 5.14, para a grafite implantada com alumínio com dose de 1×10^{16} íons/cm² (amostra **SPi-I-Al(1.0)**).

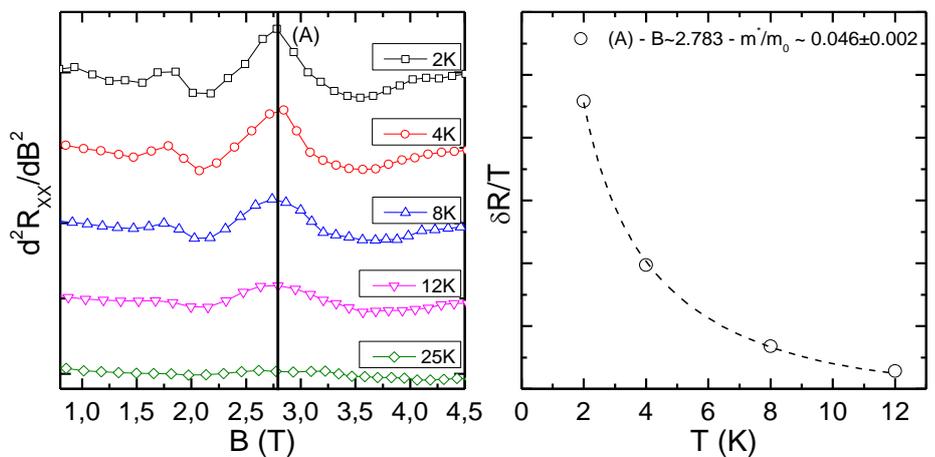


Figura 5.18: O mesmo que na figura 5.14, para a grafite implantada com alumínio com dose de 0.5×10^{16} íons/cm² (amostra **SPi-I-Al(0.5)**).

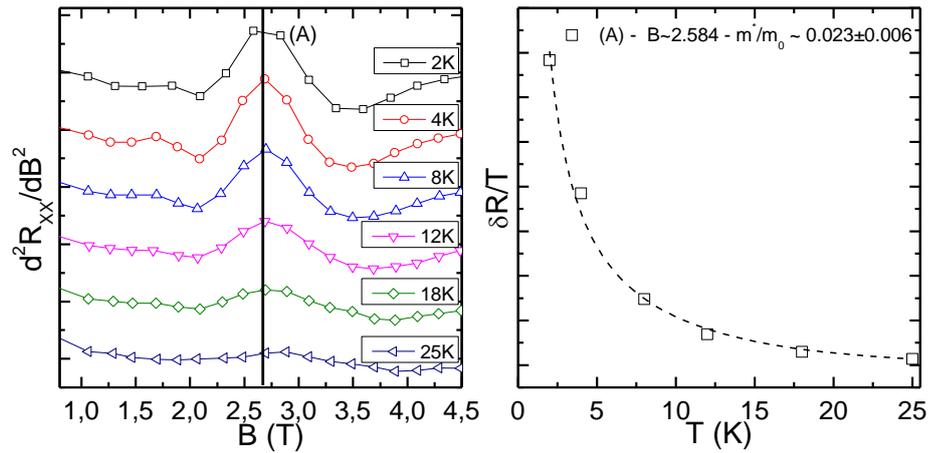


Figura 5.19: O mesmo caso da figura 5.14, para a grafite implantada com sódio com dose de 2.4×10^{16} íons/cm² (amostra **SPi-I-Na(2.4)**).

A relação de Lifshitz-Kosevich ajusta bastante bem a variação em temperatura dos dados experimentais para o máximo escolhido nas figuras 5.14 - 5.19. As massas efetivas obtidas através do ajuste LK estão listadas na tabela 8. Os valores determinados referem-se à massa efetiva dos portadores do tipo lacuna na grafite. Os resultados obtidos, com exceção da amostra implantada com Na, não parecem depender do íon implantado, nem da fluência. Calcula-se o valor médio $m/m_0 = 0.040 \pm 0.004$, que é compatível com as determinações disponíveis na literatura [51]. Esses resultados indicam que o processo de implantação com Al e P não altera substancialmente a estrutura eletrônica da grafite, ao menos no que se refere à ocupação do bolsão de lacunas. Por outro lado, é interessante notar que para a amostra implantada com Na o valor da massa efetiva referente ao máximo em $B \sim 2.7$ T deveria também ser associado a portadores majoritários de tipo lacuna. Porém, a massa efetiva obtida para esta amostra, $m/m_0 = 0.023 \pm 0.006$ é significativamente menor que nas demais amostras. Este resultado parece indicar que uma alteração considerável foi produzida na estrutura eletrônica desta amostra em particular.

Tabela 8: Massas efetivas normalizada em relação à massa de repouso do elétron obtidas através do ajuste LK referente as figuras 5.14 a 5.19.

m/m_0					
SPi-I-Pura	SPi-I-P(0.5)	SPi-I-P(1.0)	SPi-I-Al(0.5)	SPi-I-Al(1.0)	SPi-I-Na(2.4)
0.040±0.003	0.039±0.002	0.040±0.002	0.046±0.003	0.035±0.003	0.023±0.003

5.2.7 – Medidas de Efeito Hall

A figura 5.19 (a) apresenta resistividade Hall em $T = 2$ K para as amostras estudadas de grafite pura e implantadas com Al e P. Podemos observar a presença das oscilações quânticas de SdH também nestas medidas. O mesmo procedimento para a extração das oscilações SdH feitos na análise dos resultados da resistência longitudinal (R_{xx}) foi usado para a resistência Hall. A figura 5.19 (b) apresenta a segunda derivada da resistência Hall (d^2R_{xy}/dB^2) em função da indução aplicada para as amostras de grafite pura e implantadas na temperatura de $T = 2$ K.

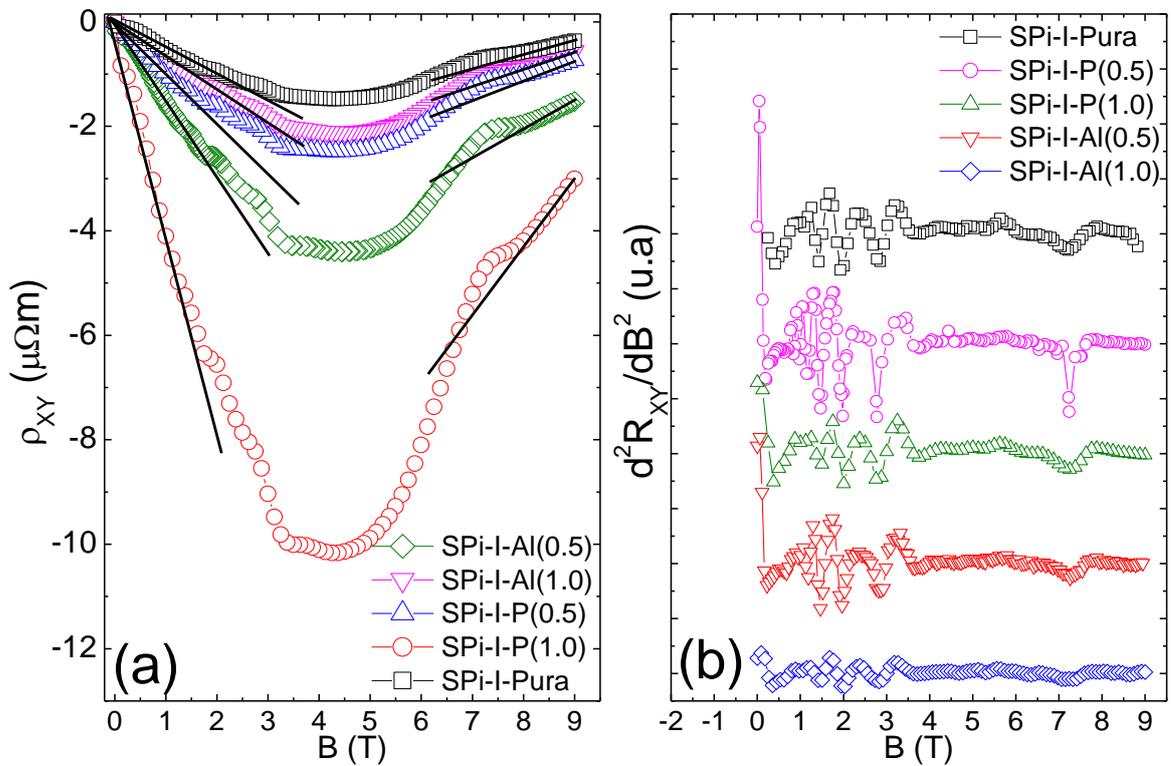


Figura 5.19: (a) Resistividade Hall para as amostras de grafite SPI-I pura e implantadas em $T = 2$ K em função de B . As linhas retas consistem de ajustes dos resultados de $\rho_{xy}(B)$ com linhas retas nos limites de baixos campos ($B \leq 2$ T) e altos ($8 \text{ T} \leq B \leq 9$ T) campos aplicados. (b) Oscilações SdH na segunda derivada de R_{xy} em função de B referentes às medidas do painel (a). As curvas estão deslocadas verticalmente de uma constante para facilitar a visualização.

Assim como na magnetorresistência, as oscilações na resistência Hall são mais relevantes em regiões de campo inferiores a 4-5 T. A figura 5.20 apresenta resultados de d^2R_{xy}/dB^2 versus o inverso do campo ($1/B$) para cada amostra e suas respectivas transformadas de Fourier.

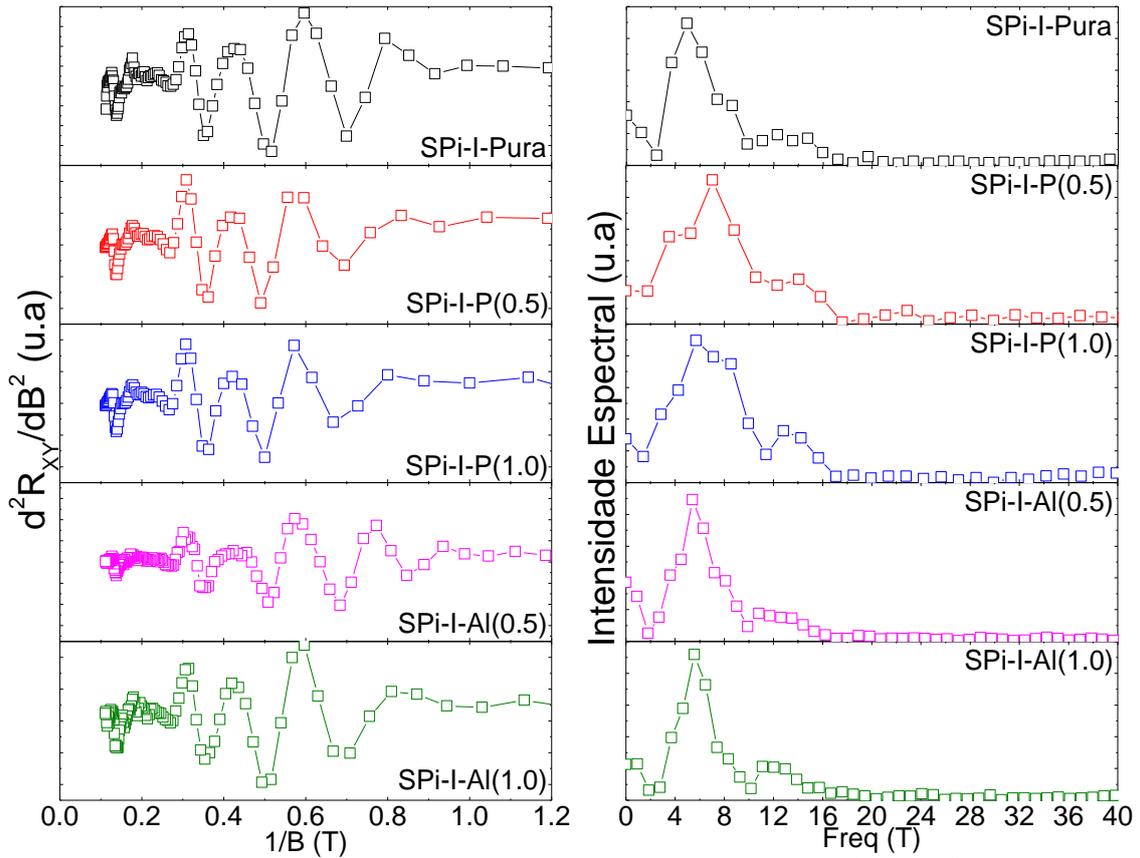


Figura 5.20: Lado esquerdo: oscilações de SdH observadas em d^2R_{xx}/dB^2 em $T = 2$ K para as amostras estudadas em função de $1/B$. Lado direito: transformada de Fourier para as respectivas oscilações.

Apesar das oscilações na resistência Hall se originarem das oscilações na densidade de estados no nível de Fermi, tal como na resistência longitudinal, os resultados da FFT diferem em parte, dos obtidos para R_{xx} . Para a grafite pura, o pico com maior amplitude ocorre nos valores de campo de, aproximadamente, 4.91 T, em concordância com a frequência para lacunas anteriormente obtida à partir dos resultados de R_{xx} . Para as demais, os picos com maior amplitude são 7 T para a **SPi-I-P(0.5)**, 5.2 T para **SPi-I-P(1.0)**, 5.4 T para **SPi-I-Al(1.0)** e 5.55 T para **SPi-I-Al(0.5)**. Na amostra **SPi-I-Pura** observa-se um “ombro” adjacente ao pico principal situado em aproximadamente 7 T. Este mesmo “ombro” é também observado nas amostras **SPi-I-P(1.0)** e **SPi-I-Al(0.5)**. Na amostra **SPi-I-P(0.5)**, há um ombro em torno de 4 T. Os valores de frequência obtidos estão mostrados na tabela 9. A maioria das frequências encontradas não coincidem com o esperado, seja para os portadores (majoritários) tipo lacuna, seja para os portadores tipo elétrons. Deve-se admitir que, assim como no caso da análise dos resultados da resistência longitudinal (R_{xx}), a análise de Fourier para a

resistência Hall (R_{xy}) também é sujeita a incertezas numéricas devido às poucas oscilações presentes. Em particular, isto dificulta a separação das frequências fundamentais.

Tabela 9: Frequências de oscilação SdH obtidos de análise de resistência Hall R_{xy} em $T = 2$ K. A análise está mostrada na figura 5.20 (b).

Amostra	$F_h(T)$	$F_e(T)$
SPi-I-Pura	4.9	-
SPi-I-P(0.5)	-	7.0
SPi-I- P(1.0)	-	5.2
SPi-I- Al(0.5)	-	5.4
SPi-I- Al(1.0)	-	5.5

Conforme mostra a tabela 9, os valores obtidos para a frequência principal F estão sistematicamente acima do valor obtido para a frequência de lacunas, $\bar{F}_h \approx 4.8$ T e abaixo do valor esperado para a frequência de elétrons $\bar{F}_e \approx 6.1$ T.

5.2.8 – Coeficiente de Hall

Os resultados de ρ_{xy} mostrados na figura 5.19 (a) permitem a estimativa da constante de Hall em baixos campos ($B < 2$ T). Nesta região, ρ_{xy} varia de modo aproximadamente linear com o campo aplicado e o coeficiente de Hall, $R_H^{(LF)} = \rho_{xy}/B$, pode ser estimado à partir da inclinação da reta que ajusta os pontos experimentais, conforme mostrado na figura. Os coeficientes assim estimados estão listados na tabela 10.

Tabela 10: Coeficiente de Hall obtidos de análise de resistência de Hall R_{xy} em $T = 2$ K. A análise está baseada nos resultados da figura 5.20 (b).

Amostra	$R_H^{(LF)} (cm^3/C)$	$R_H^{(HF)} (cm^3/C)$
SPi-I-Pura	-0.5	+0.2
SPi-I-P(0.5)	-0.9	+0.3
SPi-I- P(1.0)	-4.3	+1.1
SPi-I- Al(0.5)	-1.4	+0.4
SPi-I- Al(1.0)	-0.7	+0.2

A dependência complexa de ρ_{xy} em função do campo para $B \geq 2$ T indica que é necessário considerar condução por bandas de elétrons e de lacunas. Em baixos campos, a condução por elétrons domina. Neste limite, segundo o modelo de condução por duas bandas (eq. 2.4.7), o coeficiente de Hall é dado por

$$R_H^{(LF)} \approx \frac{1}{e} \cdot \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2}, \quad (2.4.7)$$

Na grafite, admite-se que $n_h \cong n_e$. Portanto, em baixos campos e baixas temperaturas ($T = 2$ K), a mobilidade para elétrons é dominante. Supondo $n_h \cong n_e = n$, a eq. (2.4.7) se torna

$$R_H^{(LF)} \approx \frac{1}{en} \cdot \frac{\mu_h^2 - \mu_e^2}{(\mu_h + \mu_e)^2}, \quad (5.2.2)$$

Escrevendo $\mu_h = c \cdot \mu_e$ ($0 < c < 1$), a eq. (5.2.2) pode ser escrita como,

$$R_H^{(LF)} \approx \frac{1}{e \cdot n} \cdot \frac{c-1}{c+1}, \quad (5.2.3)$$

onde ($0 < c < 1$).

Esta expressão permite estimar o limite inferior para a densidade de portadores de cada amostra na região de baixos campos. Este limite corresponde a $c \cong 0$ na eq. (5.2.3), ou seja, $\mu_h \ll \mu_e$. A tabela 11 resume os resultados para n neste limite, computados a partir dos valores de R_H listados na tabela 10.

Tabela 11: Limite inferior para as densidades de portadores $n_h \cong n_e = n^{(LF)}$ na grafite SPi-I pura e implantada na região de baixos campos ($B < 2$ T) e diferença $(n_h - n_e)^{(HF)}$ na região de altos campos ($B > 8$ T).

Amostra	$n^{(LF)}$ ($10^{18}/\text{cm}^3$)	$(n_h - n_e)^{(HF)}$ ($10^{18}/\text{cm}^3$)
SPi-I-Pura	12.5	31
SPi-I-P(0.5)	6.9	21
SPi-I- P(1.0)	1.5	5.6
SPi-I- Al(0.5)	3.8	15.6
SPi-I- Al(1.0)	8.9	31

Os resultados da tabela 11 para $n^{(LF)}$ sugerem que a implantação tende a diminuir a densidade de portadores relativamente ao valor estimado para a amostra pura. No caso da implantação com P, a diminuição do $n^{(LF)}$ é progressiva com o aumento da fluência. Porém, no caso da implantação com Al, ocorre uma forte diminuição de n para a fluência

$\beta = 0.5 \times 10^{16}$ íons/cm², e um subsequente aumento para a fluência $\beta = 1.0 \times 10^{16}$ íons/cm², embora não alcançando o valor para a amostra pura.

O estudo das oscilações SdH não mostra variações significativas na ocupação das bandas em decorrência dos processos de implantação. Portanto, uma interpretação alternativa para as variações observadas na constante de Hall $R_H^{(LF)}$ dada pela eq. (5.2.3) consiste na variação da razão entre as mobilidades $c = \mu_h/\mu_e$. Neste caso, porém, teria-se que admitir $c < 1$ no caso da amostra pura. Os processos de implantação, então, tenderiam a promover a diminuição da razão c , ou seja, a mobilidade de elétrons se tornaria progressivamente maior que μ_h mediante implantação.

Para exemplificar, suponhamos que $c = 0.9$ no caso da SPi-I-Pura. Segundo a eq. (5.2.3), isto significaria uma diminuição de aproximadamente uma ordem de grandeza na estimativa para a densidade de portadores para esta amostra, ou seja, teria-se $n^{(LF)} \sim 1.2 \times 10^{18}$ /cm³. Supondo que esta densidade se mantenha inalterada nas amostras implantadas, estimamos $c \cong 0.4$ na amostra SPi-I-P(1.0), para o qual a magnitude do coeficiente de Hall é máxima. A diminuição de μ_h frente a μ_e em razão dos processos de implantação na região de baixos campos sugere que a desordem afeta mais fortemente a propagação de lacunas que tenderiam a ser espalhados mais eficazmente pelos defeitos produzidos pela irradiação.

Na região de campos elevados ($B \geq 8$ T), observa-se nos resultados da figura 5.19 (a) que a resistividade de Hall varia de modo aproximadamente linear com o campo. Neste limite, a grafite encontra-se no limite quântico, no qual apenas o estado correspondente ao mais baixo nível de Landau está ocupado.

Supondo o modelo de duas correntes, no limite de altos campos magnéticos, a constante de Hall é dada pela eq. (2.4.15), ou seja,

$$R_H^{(HF)} = \frac{1}{e(n_h - n_e)}, \quad (2.4.15)$$

O modelo de duas correntes, no entanto, sugere que ρ_{xy} extrapola linearmente para zero neste limite, o que não ocorre nos resultados da figura 6.19 (a). Supondo, no entanto, que neste limite, a constante de Hall é dada pela eq. (2.4.15), obtém-se os valores para $(n_h - n_e)^{(HF)}$ listados na tabela 11. Como a inclinação da reta ρ_{xy} versus B é positiva, infere-se que a constante de Hall de alto campo é positiva, indicando que, para fortes valores, de campo

$n_h > n_e$. Dados os altos valores encontrados para $(n_h - n_e)^{(HF)}$, pode-se admitir que uma banda de lacunas, de origem extrínseca, domina o efeito Hall em campos acima do limite quântico. Esta banda de lacunas seria o principal responsável pela inversão de tendência na variação da resistividade de Hall em função do campo, tal como mostra a figura 5.19 (a).

Sabe-se de medidas de magnetorresistência em fortes campos pulsados [120] que ρ_{xx} tende à saturação em valores de campo superiores a 20 T. Além disso, estes resultados não revelam a presença de oscilações SdH nesta região de campo. Portanto, a suposta banda extrínseca de lacunas permaneceria “clássica” (não quantizada em termos de níveis de Landau) na região de campos estudada nesta Tese.

Admitindo-se que a interpretação do efeito Hall em altos campos com base na eq. (2.4.15) é válida, observa-se a partir dos dados da tabela 11, que os processos de implantação mostram uma tendência a diminuir a densidade de portadores tipo lacuna na banda extrínseca. Este resultado parece aceitável, porquanto os defeitos predominantemente produzidos pela irradiação com íons são vacâncias, ou complexos de vacâncias. As vacâncias geram centros de carga negativos que tendem a ligar as lacunas, diminuindo o número de portadores deste tipo.

De um modo geral, os resultados de efeito Hall indicam que, em baixos campos aplicados, a implantação promove uma diminuição da mobilidade dos portadores tipo elétron, os quais são dominantes nesta região de campos. Na região de altos campos, supõe-se que o comportamento de resistência de Hall é dominada por portadores do tipo lacuna de origem extrínseca. Neste limite de campos, a implantação tenderia a diminuir a densidade de lacunas livres, tornando mais intensa a contribuição destes portadores à resistividade de Hall.

5.3 – Grafite Implantada com Ga e As.

Nesta seção, serão apresentados os resultados de magnetotransporte obtidos para as amostras de grafite implantadas com gálio (Ga) e arsênio (As). Diferentemente do estudo apresentado na seção anterior, na presente análise leva-se em conta dois fatores importantes:

1 - As amostras foram irradiadas com energia de 20 KeV. Ou seja, a largura da camada implantada é reduzida e a concentração no perfil da implantação aumenta já que a distância percorrida pelos íons diminui em profundidade, como mostra a tabela 2 na seção do procedimento experimental.

2 – As amostras puras referentes a cada íon implantado foram medidas previamente. Após a realização destas medidas, as amostras foram irradiadas tal qual como estavam, ou seja, sem a remoção dos contatos elétricos. Diferente da primeira parte, esta tem por finalidade observar o efeito da implantação na mesma amostra.

Serão estudadas cinco amostras de grafite, quatro sintéticas, a GW, ZYA, SPi-I e Kish, sendo as três primeiras pirolíticas, e uma natural, a GN. A irradiação com Ga foi realizada com fluência única, $\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm², em todas as amostras. O mesmo é válido para irradiação com As, exceto na grafite GW, onde se realizou três implantações subsequentes com As. Neste caso, as fluências foram $\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm², $\beta = 0,5 \times 10^{16}$ íons/cm² e $\beta = 1,0 \times 10^{16}$ íons/cm².

Os principais parâmetros de implantação das amostras de grafite GW, ZYA, SPi-I, Kish e Natural estão listados na tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros dos processos de implantação iônica nas amostras de grafite implantadas com Ga e As.

Parâmetros da Implantação	Íons			
	Ga	As		
Energia (KeV)	20	20	20	20
Fluência (10^{16} cm ⁻²)	0,25	0,25	0,5	1,0
Profundidade (Å)	170	168	168	168
Nomenclatura (X-)	Ga(0,25)	As(0,25)	As(0,5)	As(1,0)

X = GW, ZYA, SPi-I, Kish, Natural.

5.3.1 – Resistência Longitudinal

As figuras 5.21 a 5.24 apresentam as medidas de resistividade longitudinal para as amostras de grafite ZYA, Natural, Kish, SPI-I e GW realizadas entre 2 K e 300 K. As curvas em preto representam a amostra pura. Em vermelho, as implantadas com As ou Ga. As resistividades, para cada tipo de grafite, são normalizadas pela resistividade da respectiva amostra pura (não-implantada), medida em $T = 300$ K

Na figura 5.1 podemos ver o comportamento metálico para as duas amostras puras (curvas em preto) da grafite ZYA em todo intervalo de temperaturas estudadas. Após a implantação de As e Ga, vemos condições opostas. Na amostra implantada com As, a resistividade aumenta para todo valor de T . Em particular, o valor da resistividade residual medida em $T = 2$ K também aumentou levemente. Para o caso da implantação com Ga, a resistividade diminuiu levemente para valores de T abaixo de 250 K. Em $T = 2$ K, a resistividade residual diminuiu em aproximadamente 1/3. Tanto para a grafite Kish quanto para a grafite natural (ver figura 5.22) também se observa comportamento metálico. Nestas amostras, a implantação com As produz uma diminuição de resistividade, como podemos ver na figura 5.22. Na grafite natural, a redução é significativa.

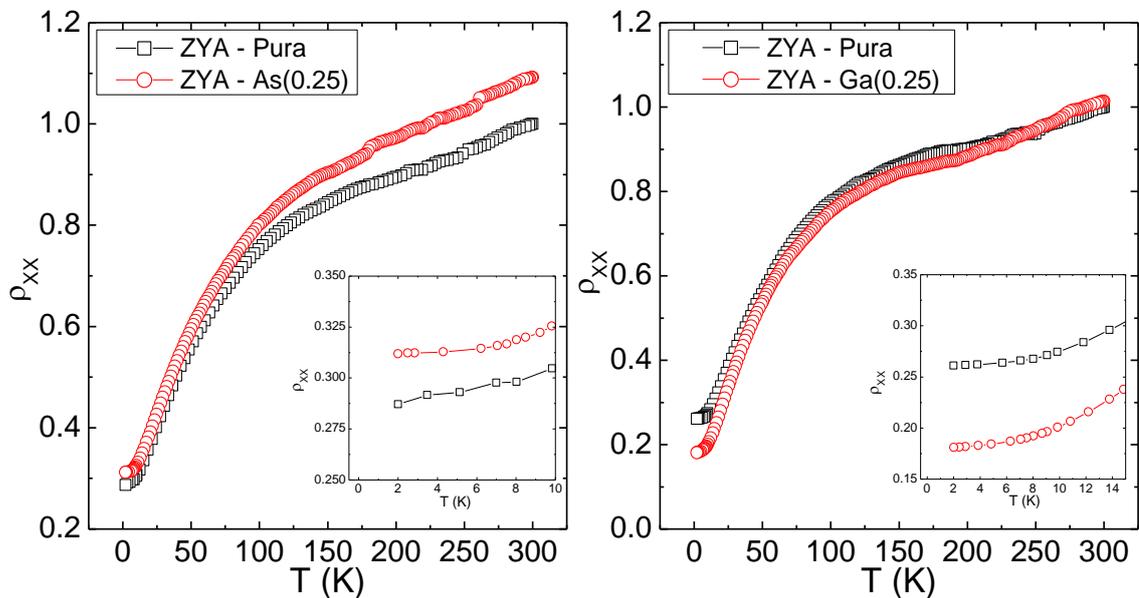


Figura 5.21: Resistividade longitudinal ρ_{xx} para a grafite ZYA e implantada. À esquerda, implantação com As. À direita, com Ga. A fluência em ambos os casos é $\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm². As inserções mostram o comportamento da resistividade elétrica no regime de muito baixas temperaturas. Os dados são normalizados com relação a $\rho_{xx}(300$ K) para a amostra pura.

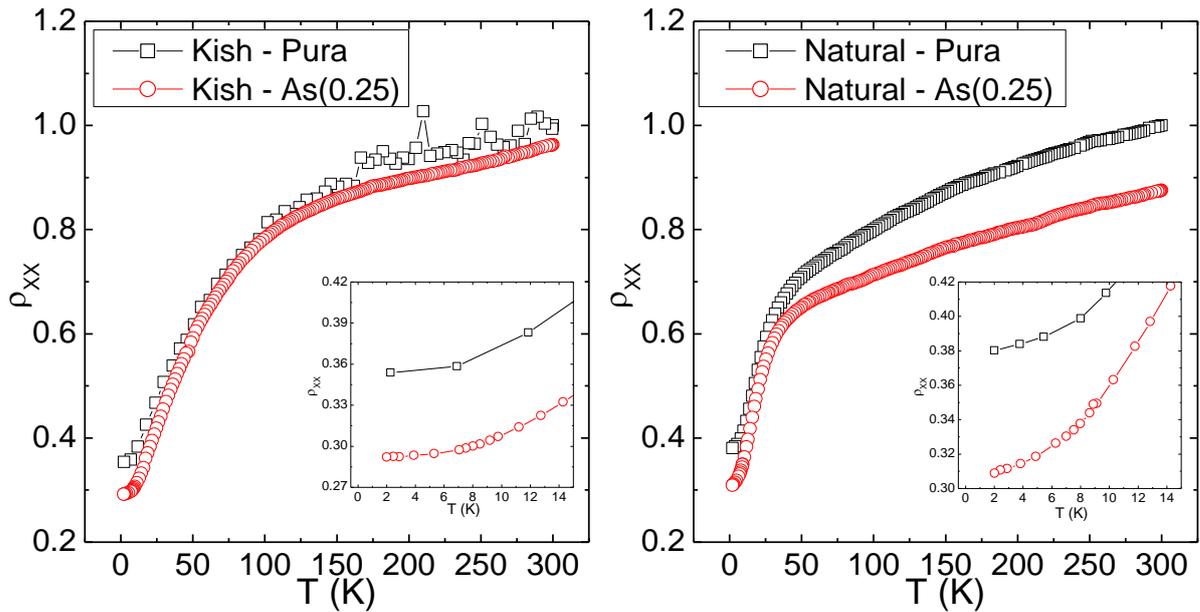


Figura 5.22: Resistividade em função da temperatura para as amostras de grafite Kish (painel a esquerda) e natural (painel a direita) puras e implantadas com As ($\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm²). As inserções mostram o comportamento de baixas temperaturas.

Para a grafite SPi-I, a resistividade mostra um comportamento tipo semiconductor, conforme se observa na figura 5.23. A implantação com As produz alterações na curvatura de ρ_{xx} em função de T e produz um aumento significativo em sua magnitude em baixas temperaturas.

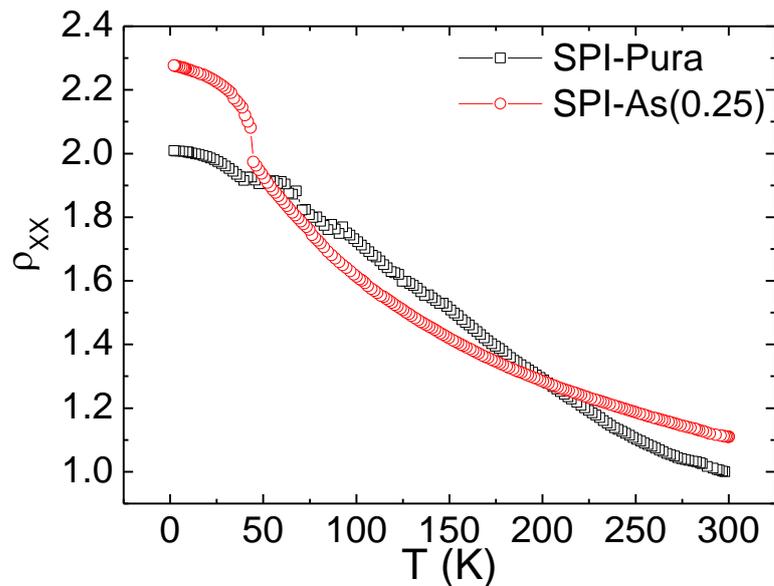


Figura 5.23: Resistividade longitudinal ρ_{xx} para a grafite SPi-I, pura e implantada com As.

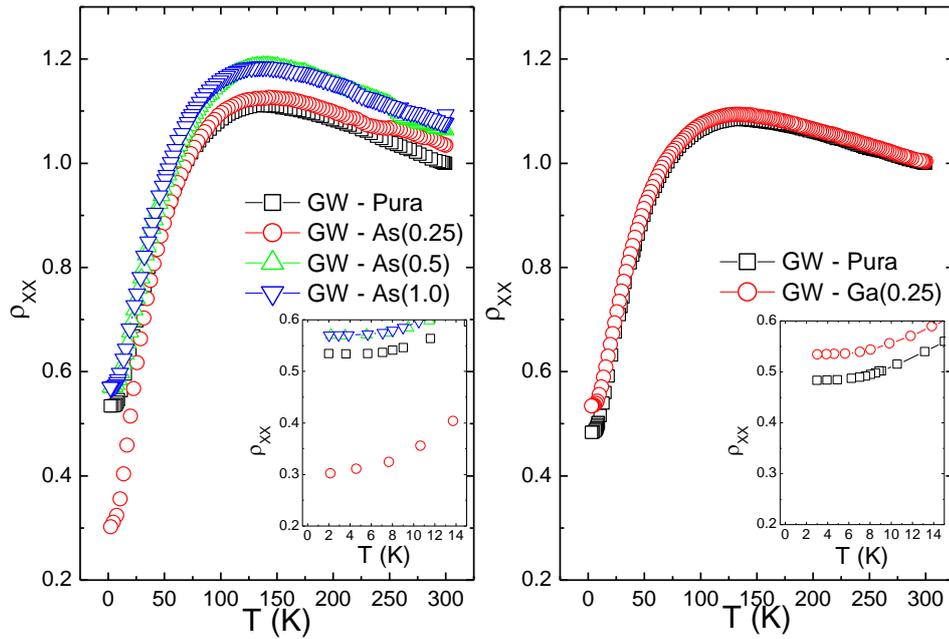


Figura 5.24: Resistividade longitudinal ρ_{xx} para a grafite GW pura e implantada com As em três diferentes fluências (painel a esquerda) e implantada com Ga na fluência de $\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm². As inserções mostram o comportamento de baixas temperaturas.

Na figura 5.24 estão mostrados os resultados para as amostras GW. A implantação com Ga praticamente não altera a resistividade. Porém, há um aumento na resistividade residual. Para o caso da implantação com As, observa-se um forte decréscimo no valor absoluto de $\rho_{xx}(T)$ na dose mais baixa (curva em vermelho). Nas demais doses, o valor absoluto de $\rho_{xx}(T)$ (curvas em verde e azul) aumentou ligeiramente com relação à amostra pura.

Assim como mostrado na figura 6.9, as amostras que possuem um comportamento metálico também apresentam uma tendência à saturação de ρ_{xx} em baixas temperaturas, $T \leq 10$ K. Esse comportamento é um resultado da limitação da mobilidade devido ao espalhamento dos portadores por impurezas e defeitos da grafite já que, para baixos valores de T , o efeito de fônons não é relevante. Em certos casos, observa-se uma dependência em T^2 da resistividade em baixas temperaturas. Este comportamento tem sido atribuído à espalhamento elétron-buraco [124]. Destaca-se ainda que, em razão da configuração de contatos elétricos utilizado, alterações físicas na superfície das amostras produzidas pelos processos de implantação podem alterar a resistividade medida de modo não controlado.

Como se pode ver, em geral houve variação na curva de resistividade em função de T após o processo de implantação. O processo de implantação produz defeitos que, a priori, poderiam atuar como centros espalhadores aumentando a resistividade. Contudo, por vezes, a

implantação produz diminuição no valor absoluto de ρ_{xx} . Assim, as variações nas densidades de portadores (tipo elétrons, tipo lacunas ou ambos), bem como variações nas respectivas mobilidades, podem ocorrer. Outros efeitos relacionados à morfologia específica das amostras, como a criação de canais fortemente condutores, também podem ocorrer em consequência dos processos de implantação.

5.3.2 – Magnetorresistência

Como mostrado na figura 5.6, a magnetorresistência na grafite varia de amostra para amostra. As figuras 5.25 a 5.28 apresentam as curvas de magnetorresistência das grafites pura e implantada com As e Ga. Para os dois primeiros casos, figura 5.25, referentes à amostras Kish e Natural, a implantação com As produziu um aumento em $\Delta\rho/\rho_0$, aproximadamente dobrando de valor em $B = 9$ T. Por outro lado, na figura 5.26, verifica-se que $\Delta\rho/\rho_0$ para as amostras ZYA e SPi-I tem sua magnitude reduzida no estado implantado. Ressalta-se ainda que as magnitudes de $\Delta\rho/\rho_0$ para as grafites ZYA e SPi-I diferem em duas ordens de grandeza. Para a grafite GW, figura 5.27, a implantação com Ga produz um pequeno aumento na magnitude de $\Delta\rho/\rho_0$. Para o caso da GW implantada com As, com três diferentes fluências, pode-se ver no painel direito da figura 5.27 que o valor do $\Delta\rho/\rho_0$ em $B = 9$ T dobra de valor para a primeira dose $\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm², retornando à valores comparáveis ao da grafite pura para $\beta = 0,5 \times 10^{16}$ íons/cm² e tornando a aumentar levemente seu valor quando $\beta = 1,0 \times 10^{16}$ íons/cm².

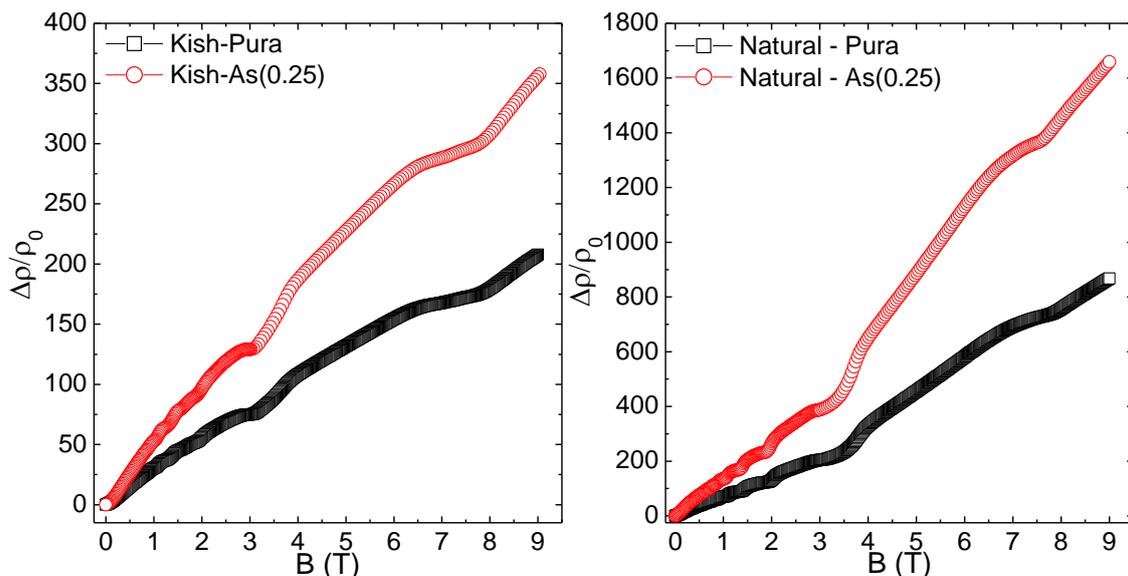


Figura 5.25: Magnetorresistência em função do campo aplicado para as amostras de grafite Kish e natural puras e implantadas com As em $T = 2$ K.

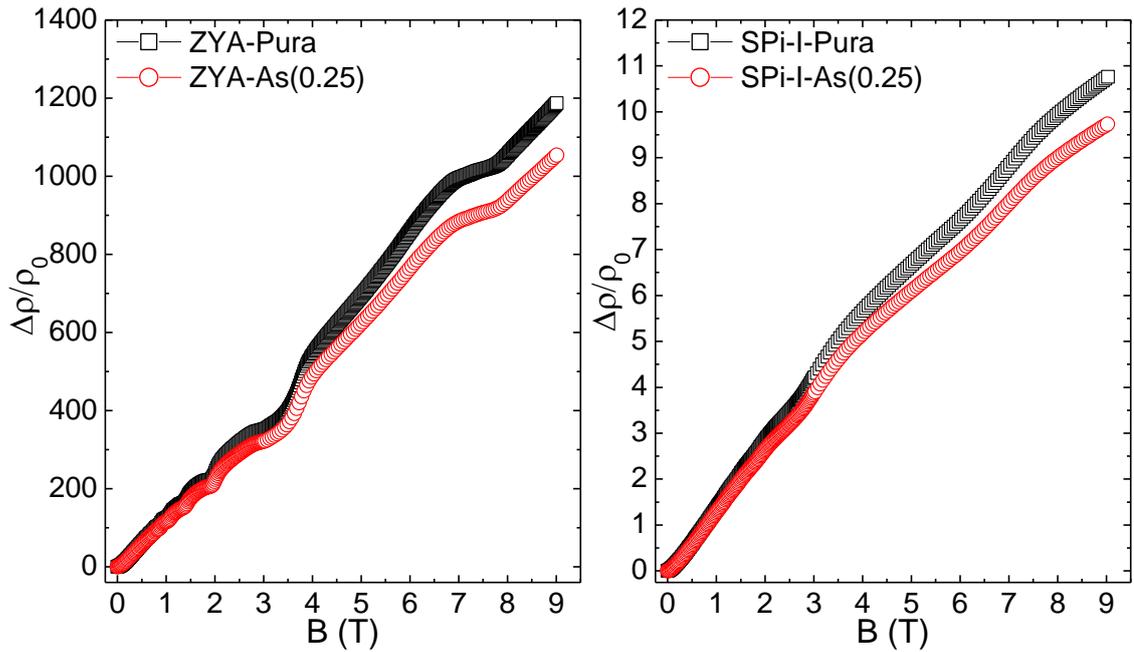


Figura 5.26: Magnetorresistência para as amostras de grafite ZYA e SPi-I puras e implantadas com As em $T = 2$ K.

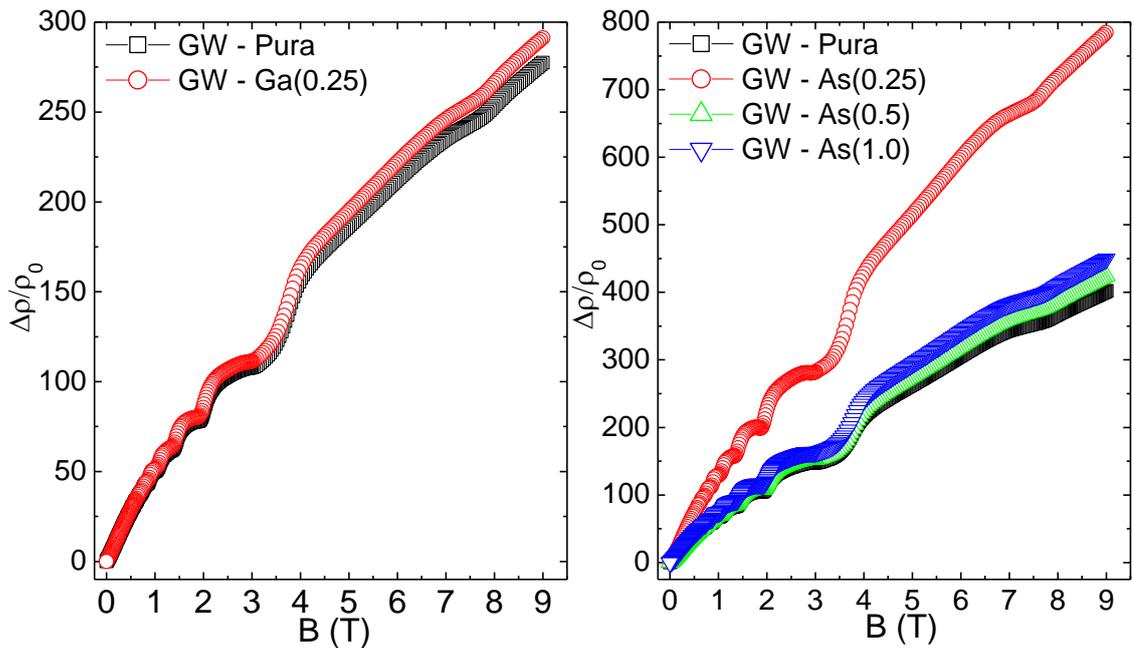


Figura 5.27: Magnetorresistência para as amostras de grafite GW pura e implantadas com Ga (painel esquerdo) e As (painel direito) em $T = 2$ K.

Outras duas amostras, uma de ZYA e SPi-I, foram implantadas com Ga. Porém, nos dois casos, a medida foi realizada para campo magnético de magnitude máxima $B = 4$ T, como mostra a figura 5.28. Na amostra ZYA, a implantação com Ga aumenta $\Delta\rho/\rho_0$ de modo oposto ao caso da implantação com As (figura 5.27). No caso da amostra SPi-I, a implantação

de Ga produziu um pequeno aumento em $\Delta\rho/\rho_0$. Este comportamento é também oposto ao produzido pela implantação com As numa amostra de mesma origem (figura 5.26).

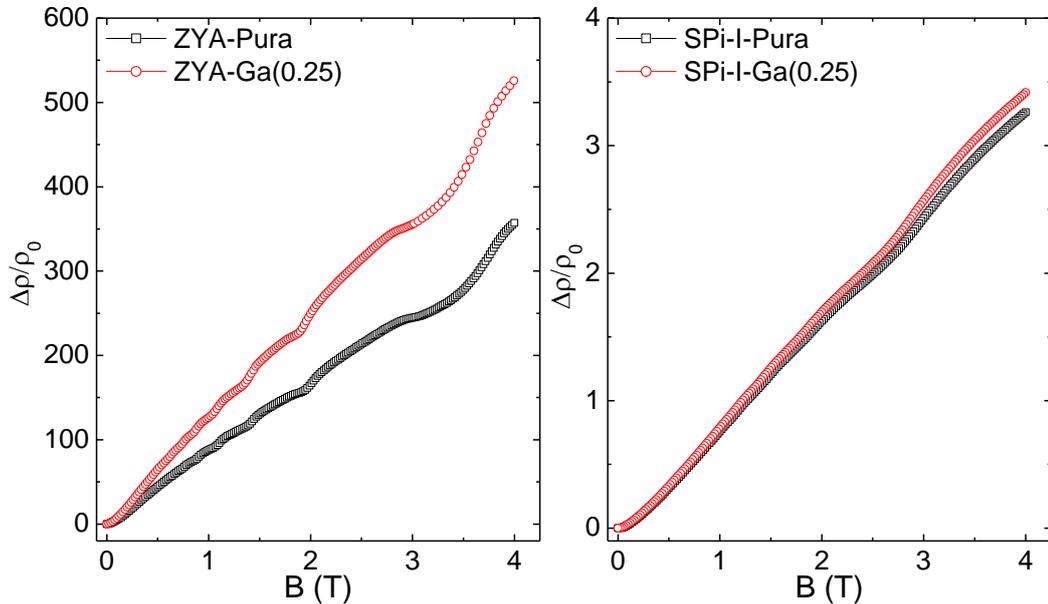


Figura 5.28: Magnetorresistência para as amostras de grafite ZYA e SPi-I pura e implantadas com Ga em $T = 2$ K.

Os efeitos da implantação, seja com Ga, seja com As, na magnetorresistência das amostras estudadas parecem aleatórios. Em certos casos, a magnetorresistência cresce fortemente, noutros casos decresce e em outros ainda não varia de modo significativo.

Nota-se, porém, que o critério usual para se quantificar a magnetorresistência, usado nas representações das figuras 5.25 a 5.28, implica na normalização pela resistividade em campo nulo. Como as medidas foram realizadas em $T = 2$ K, os resultados são fortemente afetados pela resistividade residual, a qual é controlada por defeitos estáticos e extrínsecos à amostra.

Com o objetivo de minimizar a influência dos defeitos residuais analisa-se a magnetorresistência absoluta, ou seja, $\Delta\rho_{xx} = \rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)$, em $T = 2$ K, para algumas das amostras estudadas. Em princípio, $\Delta\rho_{xx}$ expressa apenas os efeitos de campo magnético sobre a resistividade da amostra e é menos dependente de sua estrutura de defeitos. Tais resultados são mostrados nas figuras 5.29 e 5.30.

Na figura 5.29 mostra-se $\Delta\rho_{xx}$ para as amostras Kish, Natural e SPi-I, nos estados puros e implantados com As. O critério usado para quantificar $\Delta\rho_{xx}$ é o mesmo usado para expressar a resistividade dependente da temperatura ($\rho(300\text{ K}) = 1$).

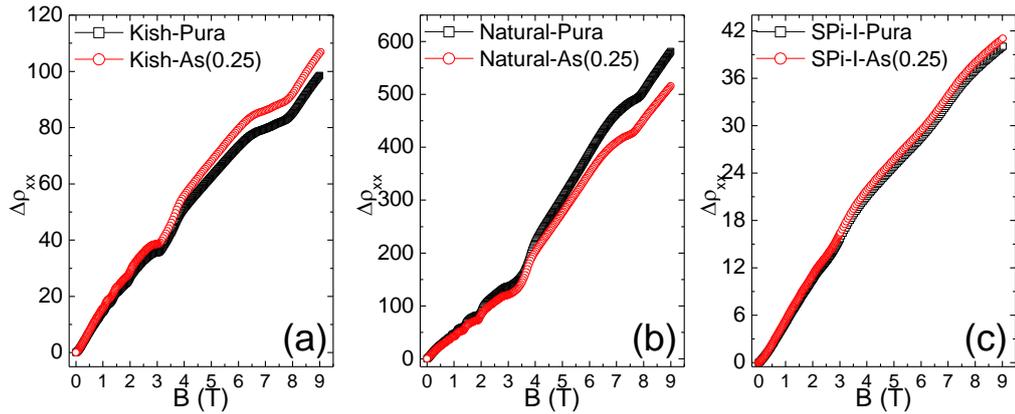


Figura 5.29: Magnetorresistência absoluta $\Delta\rho_{xx} = \rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)$ em função do campo magnético para (a) grafite Kish, (b) grafite natural e (c) grafite SPi-I, puras e implantadas com As com fluência de $\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm².

Observa-se na figura 5.29 que $\Delta\rho_{xx}$ é muito pouco dependente da implantação, mesmo nos casos das amostras Kish e Natural, nas quais $\Delta\rho/\rho_0$ mostra fortes variações aparentemente geradas pela implantação de As (ver figura 5.25). No caso da amostra de grafite Natural, o pequeno efeito da implantação em $\Delta\rho_{xx}$ é invertido com relação ao forte efeito observado em $\Delta\rho/\rho_0$.

Nas demais amostras, a variação produzida pela implantação, seja com As, seja com Ga, em $\Delta\rho_{xx}$ é, no máximo, de 5% do valor medido na respectiva amostra no estado puro (valores referentes a medidas realizada em $B = 4$ T). As pequenas variações observadas são ora positivas, ora negativas. Assim, conclui-se que as implantações com As ou Ga não modificam significativamente a magnetorresistência das amostras estudadas, pelo menos, na dose aplicada $\beta = 0.25 \times 10^{16}$ íons/cm².

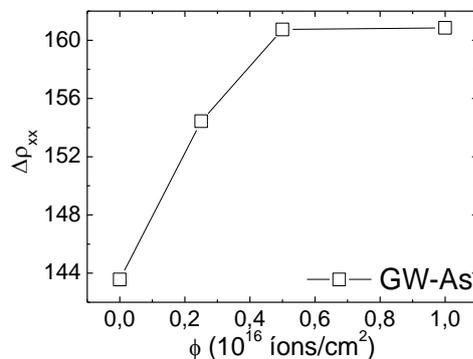


Figura 5.30: Magnetorresistência absoluta $\Delta\rho_{xx} = \rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)$ em $B = 5$ T para a grafite GW implantada com As em função da fluência em $T = 2$ K.

É interessante particularizar o comportamento sistemático de magnetorresistência absoluta da amostra GW com a implantação de As mostrado na figura 5.30. A

magnetorresistência absoluta, medida em $B = 5$ T e $T = 2$ K cresce sistematicamente com a dose até o valor de $\beta = 0,5 \times 10^{16}$ íons/cm². Em fluências mais elevadas não se observa variação significativa em $\Delta\rho_{xx}$. O resultado é semelhante ao observado nas grafites SPi-I estudadas na seção 5.2. Há também consistência com o resultado reportado por Pires e colaboradores [24,72] em amostras de grafite SPi-I implantadas com Na.

O pequeno efeito sistemático mostrado na figura 5.30 tem sido atribuído aos defeitos produzidos pelos processos de implantação subsequentes. Em baixas fluências, os defeitos são do tipo vacâncias, que aumentam a seção de choque para o espalhamento eletrônico dependente do campo magnético. Porém, o subsequente aumento da fluência leva à produção de complexos de vacâncias que são menos eficazes na produção de espalhamento levando a uma diminuição da magnetorresistência. A magnitude da histerese ferromagnética observada na grafite SPi-I sugere a mesma dependência com a fluência [24,72].

5.3.3 - Oscilações SdH e análise da FFT em $T = 2$ K

Em todas as curvas de magnetorresistência em função de B nas figuras 5.25 a 5.28 podemos observar a presença das oscilações de Shubnikov-de Haas. Foi utilizado o mesmo procedimento descrito na sessão 5.2.3 para a extração das oscilações. O método consiste na determinação e análise de d^2R_{xx}/dB^2 . As oscilações SdH foram extraídas de medidas realizadas em cinco temperaturas distintas. A maioria das medidas em $T = 2$ K foram executadas no intervalo -9 T $\leq B \leq 9$ T. Para as demais temperaturas, 3 K, 5 K, 7 K e 10 K o campo foi limitado ao intervalo -4 T $\leq B \leq 4$ T. Como a maior parte das oscilações ocorre em campos $B \leq 4$ T, a limitação de varredura em campo não causa prejuízo à análise.

As figuras 5.31 a 5.34 apresentam as oscilações SdH para as grafites de diferentes origens no estado puro (curvas em preto) e implantado (curvas em vermelho). Todos esses resultados foram obtidos em $T = 2$ K. Em todos os casos, pode-se ver a enorme diferença entre o número de oscilações registrados e aquelas mostradas na figura 5.12, mesmo se compararmos unicamente a amostra SPi-I, cujos resultados são agora mostrados na figura 5.32. Isso decorre da melhor resolução experimental em que as presentes medidas foram executadas. Em alguns casos, por exemplo, nas amostras ZYA e GW, é notado claramente efeito de batimento, já que as oscilações SdH na grafite possuem duas frequências bem definidas e muito próximas entre si.

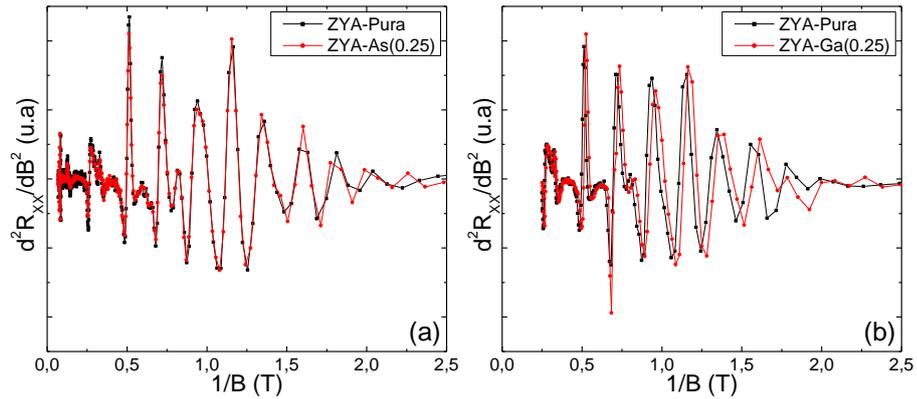


Figura 5.31: Oscilações SdH para a grafite ZYA pura e implantada com As (a) e Ga (b) em função de $1/B$. As medidas foram feitas em $T = 2$ K.

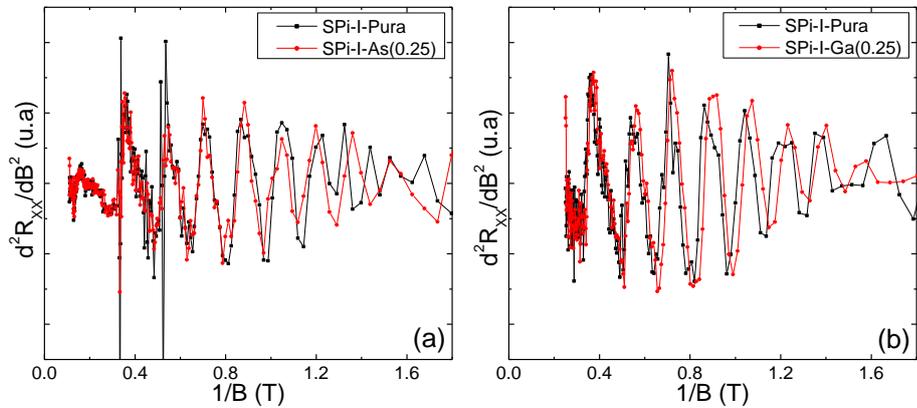


Figura 5.32: Oscilações SdH para a grafite SPi-I pura e implantada com As (a) e Ga (b) em função de $1/B$. As medidas foram feitas em $T = 2$ K.

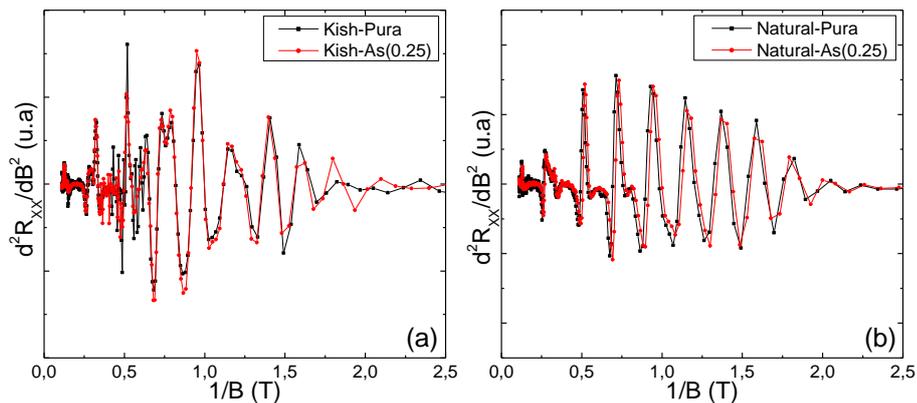


Figura 5.33: Oscilações SdH para a grafite Kish (a) e Natural (b) pura e implantada com As em função de $1/B$. As medidas foram feitas em $T = 2$ K.

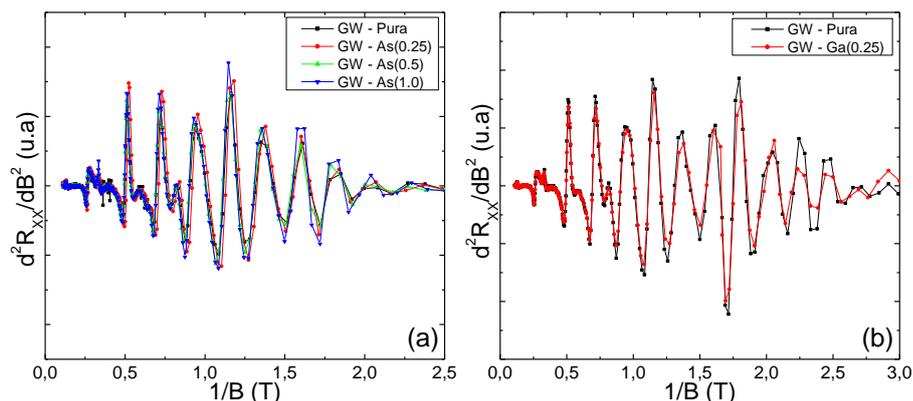


Figura 5.34: Oscilações SdH para a grafite GW pura e implantada com As (a) e Ga (b) em função de $1/B$. As medidas foram feitas em $T = 2$ K.

Para a análise das frequências fundamentais de oscilação foi utilizado o software OriginLab, da mesma forma que na sessão 5.2.3. Para a amostra SPi-I, a janela utilizada para o cálculo da transformada de Fourier foi, aproximadamente, $0.31 \leq 1/B \leq 1.67$. Para as demais grafites, este intervalo foi, aproximadamente, $0.25 \leq 1/B \leq 2.5$.

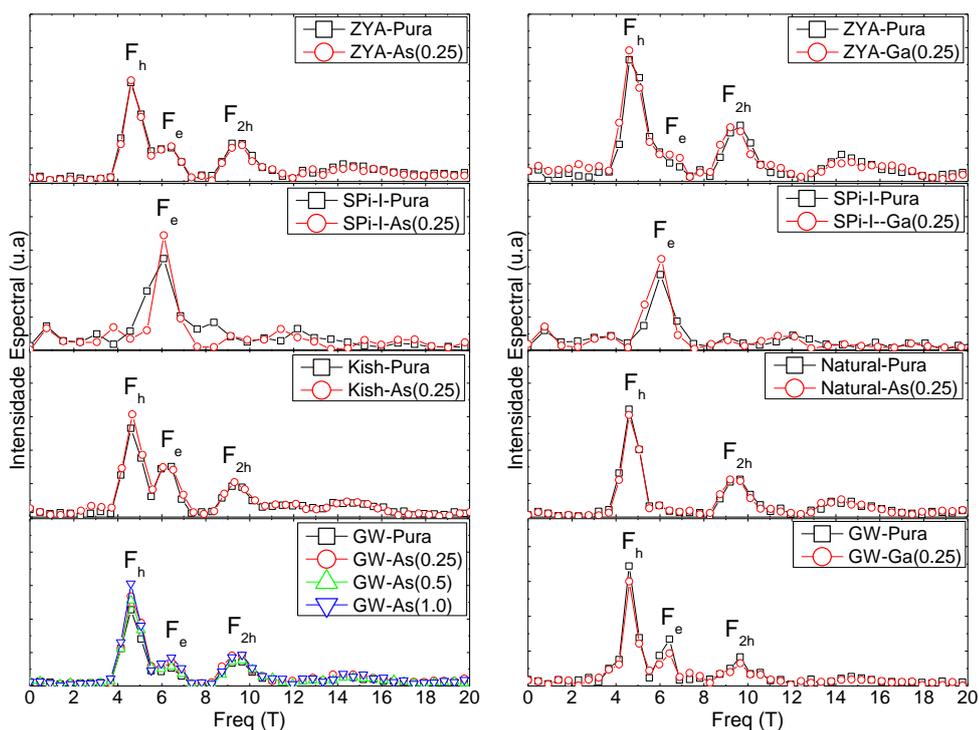


Figura 5.35: Transformada de Fourier para as oscilações presentes nas figuras 5.31 a 5.34 para as amostras puras e implantadas. F_h corresponde à frequência de lacunas, F_e é a frequência para os portadores tipo elétrons e F_{2h} é o primeiro harmônico para a frequência de lacunas.

Na figura 5.35 podemos ver a presença dos dois picos correspondentes às frequências fundamentais de oscilação, F_e e F_h , correspondentes as superfícies de Fermi de elétrons e de

lacunas na grafite, respectivamente. Também se observa a presença de harmônicos referente aos picos principais. Os harmônicos com maior intensidade, com frequência F_{2h} , correspondem ao bolsão de lacunas. Os valores obtidos através da transformada de Fourier estão listados na tabela 12.

Dentre todos os espectros apresentados na figura 5.35, a grafite natural e a grafite SPi-I foram as únicas que apresentaram apenas um pico principal. É interessante notar a ausência da frequência de oscilação F_e para a grafite natural. Neste caso, observa-se apenas a contribuição referente aos portadores tipo lacuna. Para a grafite SPi-I, ocorre o oposto. Apenas a frequência F_e é observada indicando apenas a contribuição de elétrons. Não é incomum que resultados existentes na literatura mostrem apenas uma única frequência de oscilação. Porém, quando únicas, apenas mostram o pico referente ao portador tipo buraco, F_h , [24,72,125]. Resultado semelhante foi obtido por meio das oscilações de de Haas-van Alphen em medidas de magnetização realizadas em temperaturas $T = 30$ mK, em amostras de grafite SPi-I [126]. Os resultados de oscilações quânticas para a amostra SPi-I sugerem que, em razão da forte rugosidade superficial existente nesta amostra, os portadores tipo lacuna sofrem forte espalhamento, suprimindo sua contribuição para as oscilações SdH. A tabela 13 lista as frequências fundamentais extraídos das análises FFT da figura 5.35.

Tabela 13: Valores das frequências fundamentais de oscilação SdH para as amostras puras e implantadas com Ga e As obtidas a partir dos resultados obtidos da resistência longitudinal.

Fluência ^(a)	Amostra															
	GW				ZYA				SPi-I				Kish		Natural	
	$F_h^{(b)}$	$F_e^{(c)}$	F_h	F_e	F_h	F_e										
Pura	4,59	6,43	4,55	6,37	4,6	6,3	4,8	-	-	6,0	-	6,0	4,59	6,2	4,59	-
	íon		íon		íon		íon		íon		íon		íon		íon	
	As		Ga		As		Ga		As		Ga		As		As	
0,25	4,59	6,43	4,55	6,37	4,6	6,3	4,8	-	-	6,0	-	6,0	4,65	6,2	4,59	-
0,5	4,59	6,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	4,59	6,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Fluência em 10^{16} íons/cm².

F_h : Frequência relativa ao bolsão de lacuna em Tesla.

F_e : Frequência relativa ao bolsão de elétrons em Tesla.

Os resultados apresentados na tabela 12 mostram que as frequências de oscilação não sofrem variações significativas com a implantação de Ga ou As. Isso não aponta para a possibilidade de dopagem na grafite, porém não a exclui totalmente, já que o efeito produzido pela implantação iônica pode não ter sido suficiente para produzir mudanças mensuráveis nas áreas extremas da superfície de Fermi de elétrons e de lacunas. Experimento semelhante ao

apresentado nesta Tese, realizados por Lee e colaboradores por meio de irradiação com prótons, foram executados em amostras de ZYA [28] e demonstraram que o efeito de dopagem para doses da ordem de $\beta = 1 \times 10^{16}$ íons/cm² é insignificante comparado com os defeitos intrínsecos da grafite. Apenas para fluências da ordem de $\beta = 1 \times 10^{17}$ íons/cm² se observou um deslocamento significativo num espectro de FFT referente às oscilações SdH, indicando que defeitos produzidos na grafite agem como receptores de elétrons [28]. Por outro lado, uma dose da ordem de $\beta = 1 \times 10^{17}$ íons/cm² é tão elevada que a região implantada provavelmente, é amorfizada [127] e os resultados obtidos por estes autores não necessariamente se referem à grafite cristalina.

5.3.4 – Dependência da Amplitude das Oscilações SdH com a Temperatura

O método para o estudo da dependência da amplitude das oscilações com a temperatura para as amostras desta seção é semelhante ao descrito na seção 5.2.6. Tal dependência é descrito pelo termo $R_T(p)$ da expressão de Lifshitz-Kosevich (eq. 2.8.1.2). Como as transformadas de Fourier apresentaram picos bem definidos para ambos os portadores, a amplitude tomada foi obtida na FFT em cada temperatura medida, em lugar da amplitude média da oscilação, que foi o critério usado na seção 5.2.6. Esse método para o cálculo da massa ciclotrônica tem sido usado em outros materiais [128,129]. As figuras 5.36 e 5.37 apresentam as oscilações de Shubnikov-de Haas para as grafites GW e Natural nos estados puro e implantado em cinco temperaturas, respectivamente. No caso da grafite GW (figura 5.37), amostras implantadas com três fluências distintas foram analisadas. Para as demais grafites, puras e implantadas, o comportamento da amplitude da oscilação com a temperatura é semelhante.

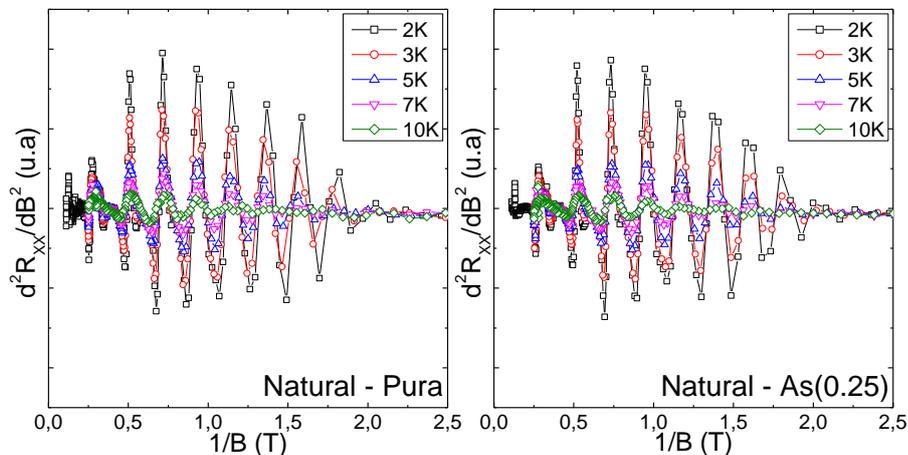


Figura 5.36: Oscilações de Shubnikov-de Haas para a grafite Natural pura e implantada com As. Os resultados foram obtidos nas cinco temperaturas especificadas.

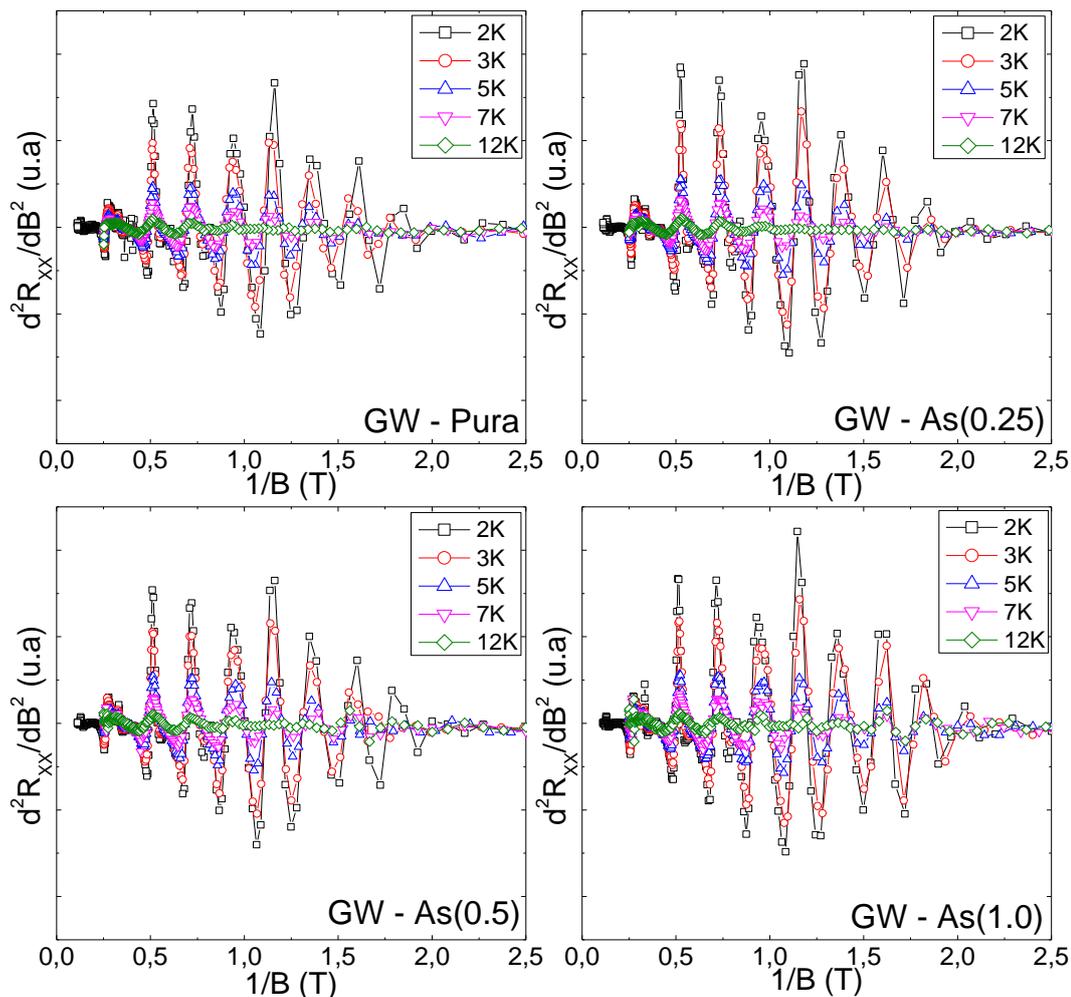


Figura 5.37: Oscilações de Shubnikov-de Haas para a grafite GW, pura e implantada, com diferentes doses de As medida em cinco temperaturas diferentes.

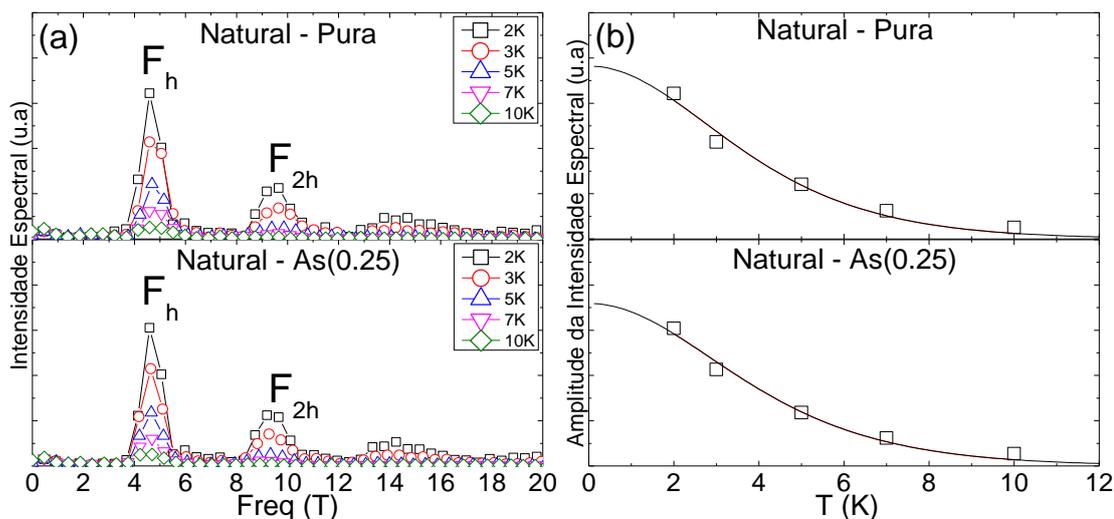


Figura 5.38: (a) Intensidade espectral obtida da análise da FFT da componente oscilatória da resistência longitudinal para a grafite Natural, pura e implantada, com As em diferentes temperaturas. (b) Ajuste da dependência com a temperatura da amplitude do pico F_h da FFT por meio do fator de Lifshitz-Kosevich (eq. 2.8.1.2).

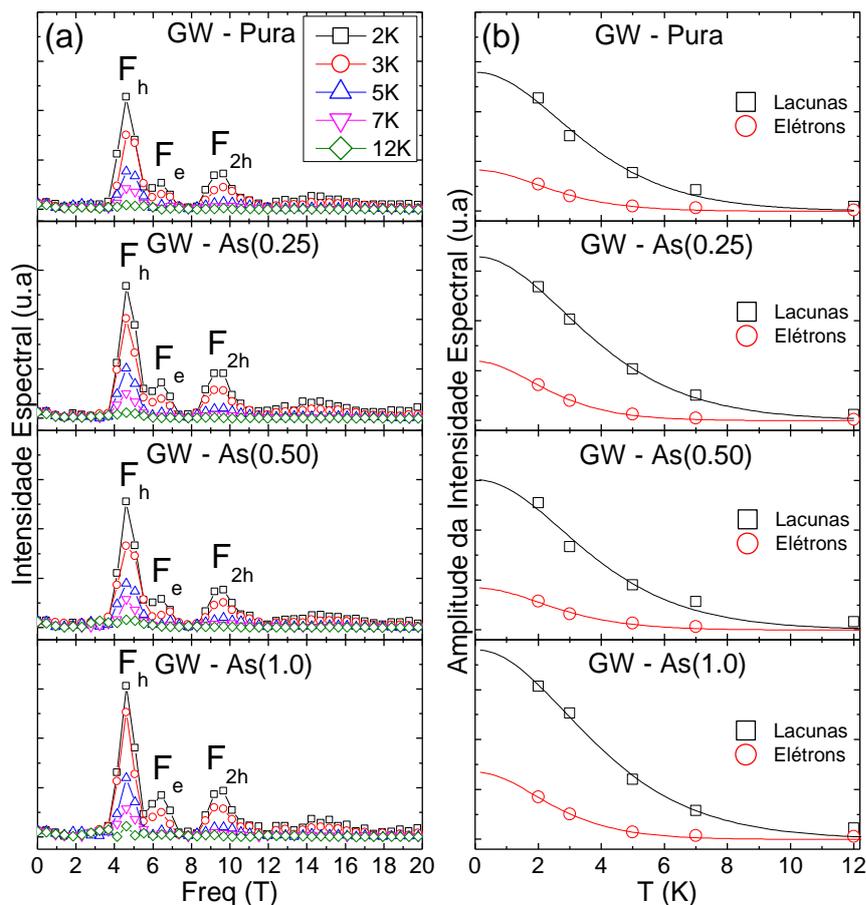


Figura 5.39: (a) Intensidades espectrais obtidas da análise FFT da componente oscilatória da resistência longitudinal para as grafites GW pura e implantadas com As em diferentes doses. (b) Ajuste da dependência com a temperatura das amplitudes da FFT por meio do fator de LK para as amostras do painel (a). Os quadrados (círculos) são referentes aos resultados para $F_h(F_e)$ dos portadores tipo lacuna (elétrons).

As figuras 5.38 (a) e 5.39 (a) apresentam a intensidade espectral para as grafites Natural e GW, puras e implantadas. Pode-se observar que o efeito da temperatura não causa mudança no valor das frequências, mas somente uma redução na amplitude devido ao espalhamento dos portadores causado por fônons. Esse efeito também pode ser visto nas figuras 5.36 e 5.37, nas quais máximos e mínimos de oscilação coincidem em medidas realizadas em diferentes temperaturas. O mesmo ocorre para as demais grafites puras e implantadas. Nas figuras 5.38 (b) e 5.39 (b), as linhas contínuas representam o ajuste feito com o fator de amortecimento em temperatura do fator de Lifshitz-Kosevich (eq. 2.8.1.2) para os portadores do tipo buraco (curvas em preto) e para os portadores do tipo elétron (curvas em vermelho). Por meio desse ajuste, são obtidas as massas ciclotrônicas. Esses valores estão listados nas tabelas 14 e 15. Na figura 5.38 (b), representa-se apenas os ajustes para os portadores do tipo lacuna.

Tabela 14: Valores das massas efetivas para as amostras de grafite GW, ZYA e SPi-I puras e implantadas com Ga e As.

Fluência ^(a)	Amostra											
	GW				ZYA				SPi-I			
Pura	m_h	m_e	m_h	m_e	m_h	m_e	m_h	m_e	m_h	m_e	m_h	m_e
	0,029	0,046	0,036	0,051	0,027	0,048	0,026	-	-	0,042	-	0,051
	As		Ga		As		Ga		As		Ga	
0.25	0,029	0,047	0,031	0,052	0,029	0,051	0,027	-	-	0,041	-	0,042
0.5	0,030	0,041	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.0	0,028	0,044	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Fluência em 10^{16} íons/cm².

m_h : Massa ciclôtrônica normalizada à massa de repouso do elétron relativa ao bolsão de lacunas.

m_e : Massa ciclôtrônica normalizada à massa de repouso do elétron relativa ao bolsão de elétrons.

Tabela 15: Valores das massas efetivas para as amostras de grafite Kish e Natural puras e implantadas As.

Fluência ^(a)	Kish		Natural	
	m_h	m_e	m_h	m_e
Pura	0,028	0,040	0,028	-
	As		As	
0.25	0,028	0,040	0,029	-

No caso das grafites GW, ZYA e SPi-I no estado puro são reportados as massas efetivas m_h e m_e obtidos de análise de dados referentes a duas amostras distintas. Uma delas foi posteriormente implantada com As e outra com Ga. Os valores distintos encontrados ilustram a variabilidade destes parâmetros entre amostras distintas de grafite originária de mesmo fornecedor.

Assim como as frequências de oscilação listadas na tabela 13, as massas efetivas apresentadas na tabela 14 e 15 não mostram variação sistemática com a implantação. A não-observância de variações sistemáticas nas massas efetivas de lacunas e elétrons mostram que o processo de implantação não produz mudanças significativas na estrutura eletrônica da grafite.

O conjunto de dados mostrados na tabela 14 e 15 permite uma estimativa para os valores médios das massas efetivas para portadores de tipo lacuna e tipo elétron na grafite.

Encontra-se $m_h = 0,029 (\pm 0,002)$ e $m_e = 0,045 (\pm 0,005)$. Tais valores confirmam favoravelmente com aqueles registrados na literatura [51].

5.3.5 – Medidas de Efeito Hall

A figura 5.40 apresenta as medidas de resistividade Hall para a amostra de grafite GW no estado puro (curva em preto) e implantado com As (curvas em vermelho). Pode-se observar que o efeito Hall na grafite GW é fortemente afetado pela implantação. No caso da amostra GW pura, ocorre uma inversão do sinal Hall em $B \sim 7$ T. Nos estados implantados, esta inversão passa a ocorrer em $B \sim 4$ T, e mantém-se aproximadamente neste valor em todas as fluências estudadas. O primeiro processo de implantação, correspondente à fluência $\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm², produz uma forte variação quantitativa na resistividade Hall da amostra GW em campos superiores a $B = 4$ T. As implantações subsequentes produzem alterações relativamente menores em ρ_{xy} . O comportamento global dos resultados na figura 5.40 mostra uma correlação com os resultados de magnetorresistência, mostrados na figura 5.27 (b), onde se observa uma grande variação quantitativa em $\Delta\rho/\rho_0$ no caso da fluência mais baixa ($\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm²). Quando implantado com Ga, na fluência $\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm², a resistividade Hall da amostra GW mostra comportamento muito semelhante ao caso da implantação com As, tal como se observa na figura 5.41 (a). A semelhança das resistividade Hall de amostras distintas de grafite GW mostra que esta propriedade é menos sensível à amostra desde que se trate de amostras de grafite de mesma origem.

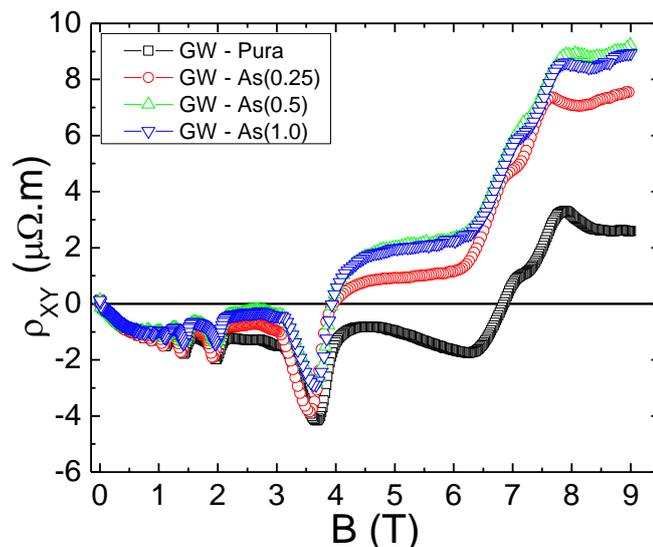


Figura 5.40: Medidas de resistividade Hall em função do campo aplicado para a grafite GW pura e implantada com As em diferentes fluências, em $T = 2$ K [97].

Nas amostras ZYA, pura e implantada, com As, ρ_{xy} também mostra inversão de sinal em $B \sim 7$ T, tal como mostrado na figura 5.41 (b). Para esta grafite, a implantação modifica fracamente o comportamento global de ρ_{xy} em função de B . Na amostra SPi-I, a resistividade Hall mostra o mesmo comportamento global, já observado nos resultados da seção 5.2. Em baixos campos magnéticos, ρ_{xy} é negativa e cresce linearmente com B . Em campos da ordem de $B \sim 3 - 4$ T há uma inversão na variação de ρ_{xy} com B , mostrando que uma forte contribuição positiva passa a dominar em altos campos. No caso desta amostra, no entanto, não há inversão de sinal de ρ_{xy} até o máximo valor de campo estudado ($B = 9$ T) e os efeitos de implantação não são significativos. Nas amostras Natural e Kish (painéis (d) e (e) da figura 5.41, ρ_{xy} se mantém negativa em todo o intervalo de campo estudado e efeitos significativos de implantação com As ($\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm²) são observados apenas na amostra de grafite Natural.

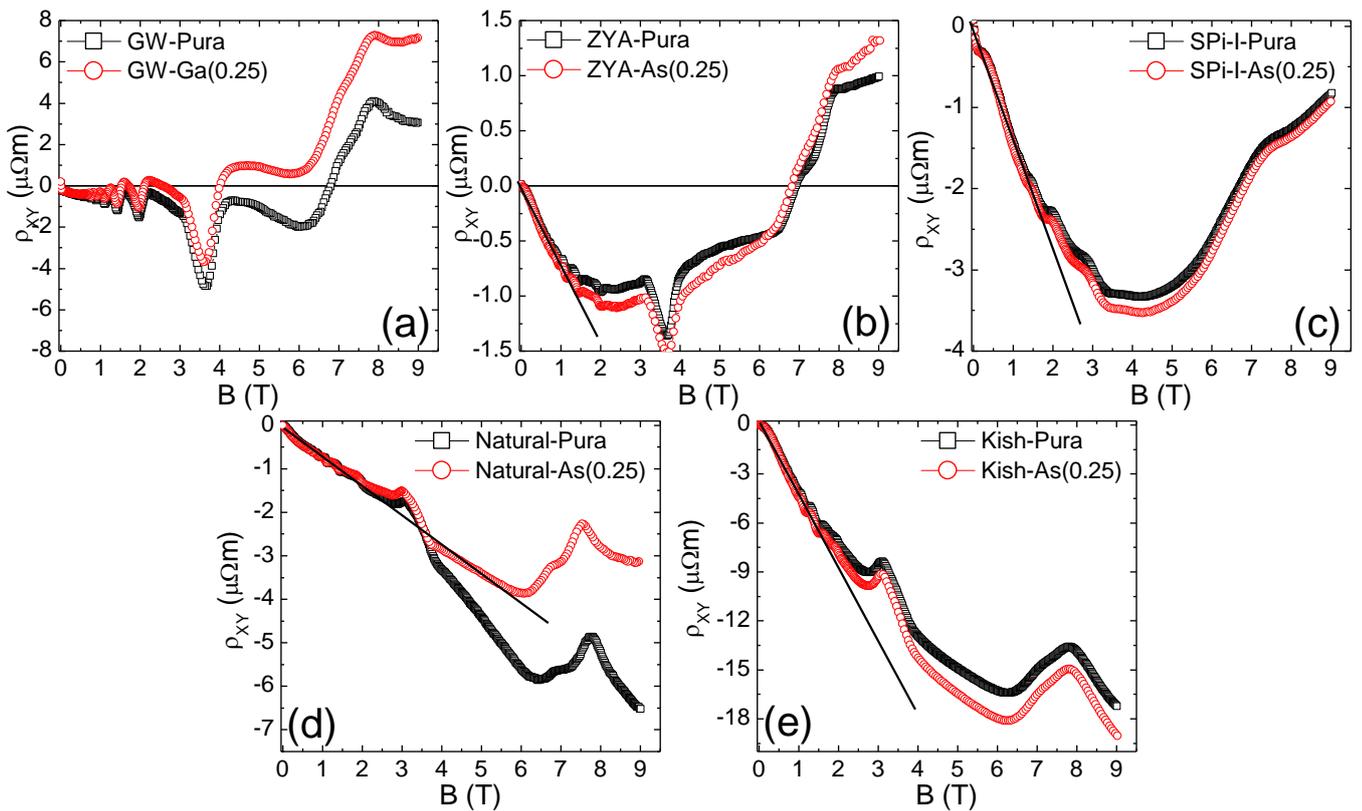


Figura 5.41: Medidas de resistividade Hall em função de B . (a) grafite GW pura e implantada com Ga, (b) ZYA, (c) SPi-I, (d) Natural e (e) Kish puras e implantadas com As na fluência $\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm², em $T = 2$ K.

Na figura 5.42 estão mostrados resultados de resistividade Hall em função de B para amostras ZYA e SPi-I, puras e implantadas com Ga. Nestes casos, as medidas foram realizadas até $B = 4$ T. Os efeitos produzidos pela implantação são fracos nestes casos. Os

resultados para ρ_{xy} da figura 5.42 são qualitativamente próximos aos mostrados na figura 5.41 (c) para amostras de grafite da mesma origem. As diferenças qualitativas também são pequenas.

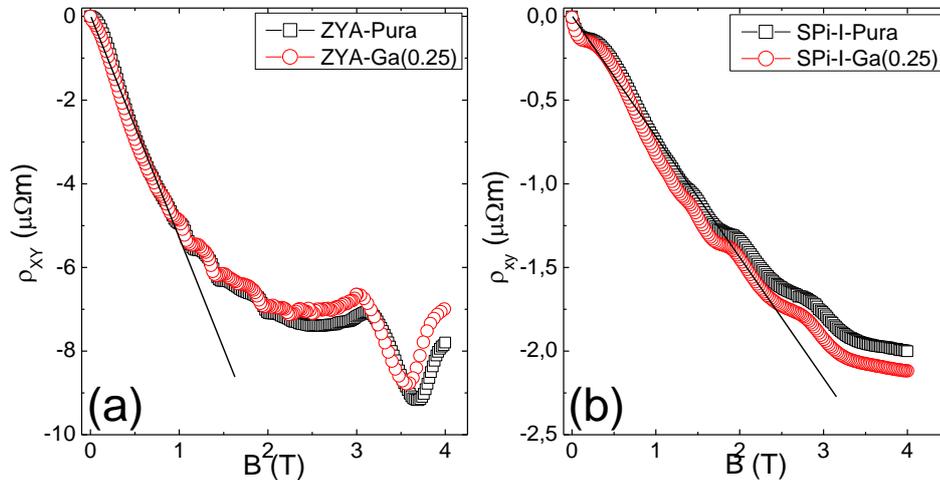


Figura 5.42: Medidas de efeito Hall da ZYA e SPi-I puras e implantadas com Ga na fluência $\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm², em $T = 2$ K.

Supondo um modelo tipo semiconductor, a implantação da grafite com As adicionaria elétrons ao sistema, ou seja, o As atuaria como impureza doadora. Por outro lado, o Ga atuaria como impureza receptora. No entanto, resistividade Hall nas figuras 5.40 a 5.42 não confirmam este cenário. Nas amostras GW, ZYA, SPi-I e natural, a implantação com As introduz uma contribuição positiva à resistividade Hall. Apenas na grafite Kish, a implantação com As ($\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm²) produz um pequeno aumento na contribuição negativa à ρ_{xy} . No caso da implantação com Ga ($\beta = 0,25 \times 10^{16}$ íons/cm²), observa-se contribuição positiva à ρ_{xy} no caso das amostras GW e ZYA. Porém, na amostra SPi-I (figura 5.42 (b)) a implantação com Ga torna ρ_{xy} mais negativa quando comparada à amostra pura. Conclui-se, portanto, que a implantação produz efeitos no efeito Hall da grafite, provavelmente modificando a estrutura de defeitos. Porém, não ocorrem efeitos de dopagem, tal como já se havia mostrado a partir das análises de oscilações quânticas na resistência longitudinal.

5.3.6 – Análise das Oscilações Quânticas na Resistividade Hall

Superpostas às curvas de resistividade Hall das figuras 5.40 a 5.42, pode-se observar a presença de oscilações quânticas. Tomando a segunda derivada da resistência Hall em relação a B e expressando-o em função de $1/B$, observa-se com clareza as oscilações. Determinando a transformada de Fourier a partir destes resultados, assim como foi feito nas medidas de magnetorresistência, obtém-se as intensidades espectrais mostrada nas figuras 5.43 e 5.44.

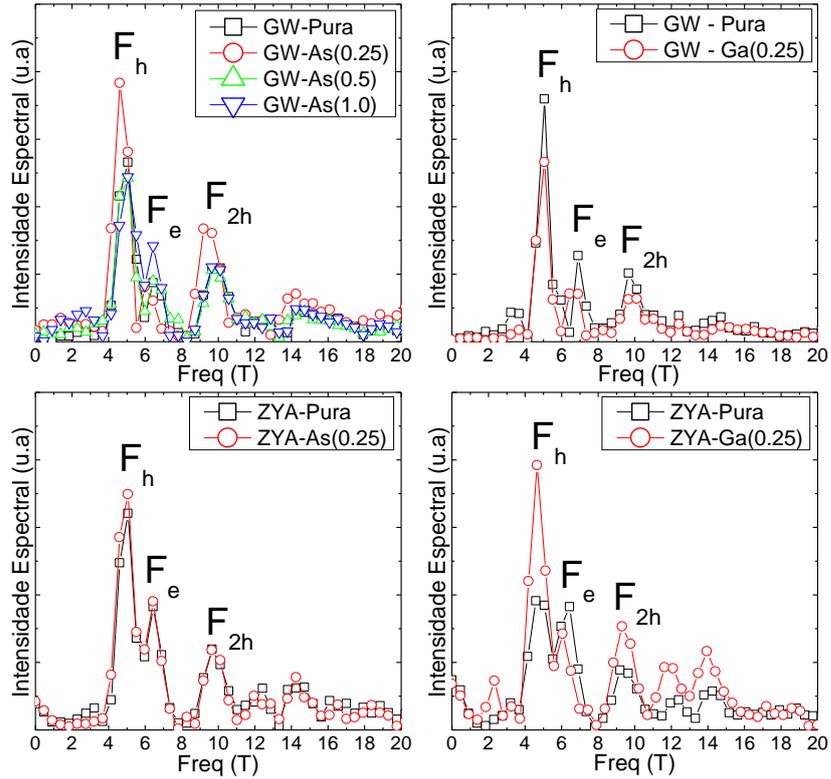


Figura 5.43: Transformada de Fourier das oscilações quânticas em R_{xy} para as grafites GW e ZYA puras e implantadas com As ou Ga em $T = 2$ K. As frequências são medidas em teslas.

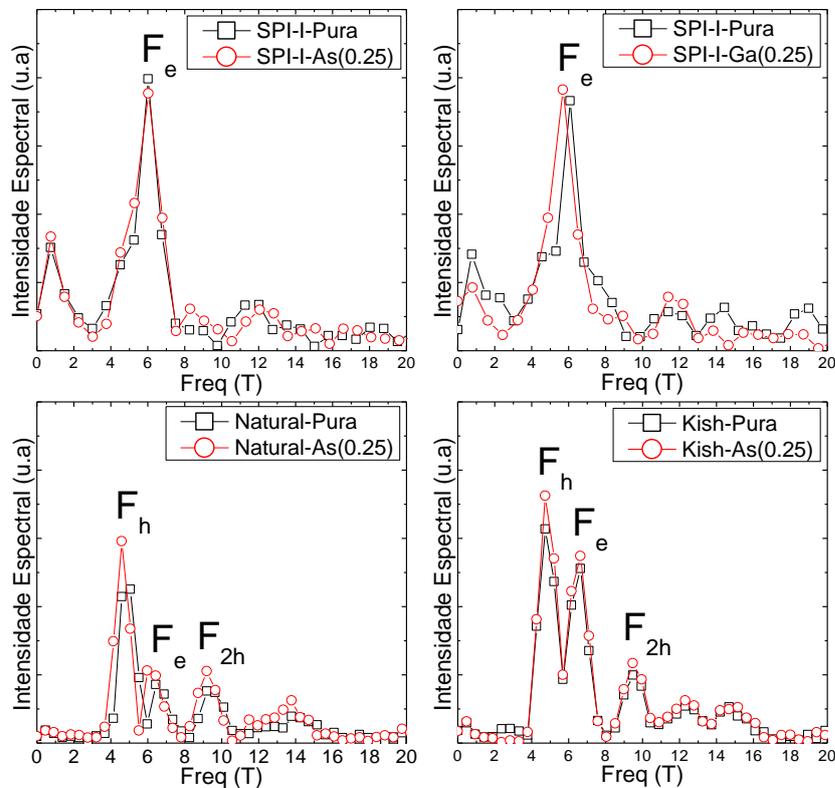


Figura 5.44: Transformada de Fourier das oscilações quânticas em R_{xy} para as grafites SPI-I, Kish e Natural puras e implantadas com As ou Ga em $T = 2$ K. As frequências são medidas em teslas.

Os valores das frequências obtidas através da transformada de Fourier estão listados na tabela 16. Estes resultados são ligeiramente diferentes daqueles obtidos a partir das medidas de magnetorresistência e que são mostrados na tabela 13. Isso pode ter ocorrido devido à uma provável introdução de erro no cálculo da d^2R_{xy}/dB^2 . As diferenças, no entanto, não são significativas. Ademais, os resultados das figuras 5.43 e 5.44 demonstram que a implantação, seja de As, seja de Ga, não produz modificações nas frequências de oscilação SdH da grafite, independente da origem da amostra.

Tabela 16: Valores das frequências fundamentais de oscilação SdH para as amostras puras estudadas e implantadas com Ga e As obtidas a partir das curvas da resistência Hall.

Fluência ^(a)	Amostra															
	GW				ZYA				SPi-I				Kish		Natural	
Pura	F _h	F _e														
	4,87	6,10	5,05	6,89	4,8	6,4	4,8	6,3	-	6,0	-	6,0	4,8	6,5	4,7	6,5
	As		Ga		As		Ga		As		Ga		As		As	
0.25	4,87	6,43	5,05	6,65	4,8	6,4	4,6	6,0	-	6,0	-	5,6	4,8	6,5	4,5	6,0
0.5	4,87	6,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.0	4,87	6,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Fluência em 10^{16} íons/cm².

F_h: Frequência relativa ao bolsão de lacuna.

F_e: Frequência relativa ao bolsão de elétron.

Levando em conta prováveis erros introduzidos pelo cálculo numérico de d^2R_{xx}/dB^2 e d^2R_{xy}/dB^2 , os resultados da tabela 16 são compatíveis com os reportados na tabela 13. Portanto, as análises de oscilação SdH no efeito Hall da grafite confirmam que a implantação não introduz modificações mensuráveis nas frequências de oscilação, cujos valores concordam com aqueles reportados na literatura para a grafite pura [33]. Estes resultados, mais uma vez, levam à conclusão que o processo de implantação não causa dopagem na grafite, ao menos nas fluências empregadas nos experimentos realizados.

5.3.7 – Coeficiente de Hall

O comportamento de resistividade de Hall em função do campo aplicado, mostrado nas figuras 5.40 a 5.42, indicam que a condução elétrica na grafite é um processo que envolve duas ou mais bandas. Observa-se, no entanto, dois padrões de comportamento. Nas amostras GW, ZYA e SPi-I, a resistividade Hall é negativa e cresce de modo aproximadamente linear com B na região de baixos campos. Em campos intermediários, nestas amostras ρ_{xy} passa por um mínimo e inverte a curvatura. No caso das amostras GW e ZYA, há uma inversão de sinal em ρ_{xy} em campos suficientemente elevados. Na amostra SPi-I, esta inversão não chega a

ocorrer até o mais alto campo estudado ($B = 9$ T). O outro padrão é representado pelas amostras Natural e Kish. Nestes casos, ρ_{xy} é sempre negativo e aumenta continuamente com o aumento do campo, com uma leve curvatura que sugere tendência à saturação ou inversão de curvatura em campos muito elevados. O comportamento observado de ρ_{xy} não pode ser facilmente explicado supondo que a condução é feita unicamente pelas bandas de lacunas e elétrons intrínsecos na grafite. De fato, segundo os resultados de oscilações SdH, as lacunas intrínsecas atingem o limite quântico em torno de $B = 4$ T e, assim, estes portadores não poderiam promover a inversão de sinal de ρ_{xy} observada nas amostras GW e ZYA em altos campo, nem mesmo a inversão na tendência de variação da ρ_{xy} com o campo na amostra SPi-I.

Assim, os resultados das figuras 5.40 a 5.42 sugerem que uma terceira banda, formada por portadores tipo lacunas, toma parte na condução elétrica em certas amostras de grafite. Esta banda é, provavelmente, de origem extrínseca porquanto seus efeitos não são visíveis nas amostras de grafite Natural e Kish. É também possível que os efeitos desta banda extrínseca de lacunas somente se tornem relevantes para o transporte em campos magnéticos relativamente elevados, o que poderia ocorrer se a posição do nível de Fermi variar com a intensidade do campo magnético aplicado.

Nos resultados das figuras 5.40 e 5.41 (a) para a amostra GW verifica-se que a implantação, seja com As, seja com Ga produz fortes efeitos na resistividade de Hall. Tais efeitos são mais fortes na região de altos campos e ρ_{xy} mais positiva. Efeitos fortes de implantação com As também são observados na amostra de grafite Natural na região de altos campo. Assim como nas amostras GW, a implantação na grafite Natural introduz uma contribuição positiva à resistividade de Hall. Nas demais amostras, o efeito da implantação em ρ_{xy} é pequeno.

Os resultados desta Tese levam a crer que a implantação não produz dopagem na grafite. Então, a modificação de ρ_{xy} causada pela implantação, deslocando as curvas de ρ_{xy} versus B em direção a valores mais positivos, provavelmente deve-se ao aumento de desordem. Os defeitos causados pela implantação possivelmente diminuem a mobilidade dos portadores intrínsecos dos portadores tipo elétron, diminuindo sua contribuição à constante de Hall frente à contribuição dos portadores intrínsecos e extrínsecos tipo lacuna no limite de baixos campos aplicados.

Em razão, da última oscilação do bolsão de elétrons ocorrer em torno de $B = 8$ T, os resultados de ρ_{xy} na região de altos campos não variam linearmente com B . Assim, não se pode obter uma constante de Hall independente do campo neste limite e não se pode estimar a densidade de portadores para a banda extrínseca tal como feito na seção 5.2, em que se estudou amostras SPi-I dopados com Al, P e Na.

Porém, em baixos campos aplicados é possível ajustar os resultados para ρ_{xy} com uma reta e daí estimar o coeficiente de Hall através da expressão,

$$R_H^{(LF)} = \frac{\rho_{xy}}{B}, \quad (5.3.1)$$

Segundo o modelo de duas correntes no limite de campos fracos, a constante de Hall é dada pela eq. (2.4.7). Admitindo-se a validade das hipóteses feitas na seção 5.2.8, é natural descrever os resultados de efeito Hall das figuras 5.41, 5.42 e 5.45 na região de baixos campos magnéticos com base na eq. (5.2.3) para R_H , ou seja,

$$R_H^{(LF)} \approx \frac{1}{e \cdot n} \cdot \frac{c-1}{c+1}, \quad (5.2.3)$$

onde $c = \mu_h / \mu_e$.

A aproximação mais simples consiste em usar $\mu_h \ll \mu_e$, ou seja, $c \approx 0$. Isto permite fazer uma estimativa para a densidade de portadores, n .

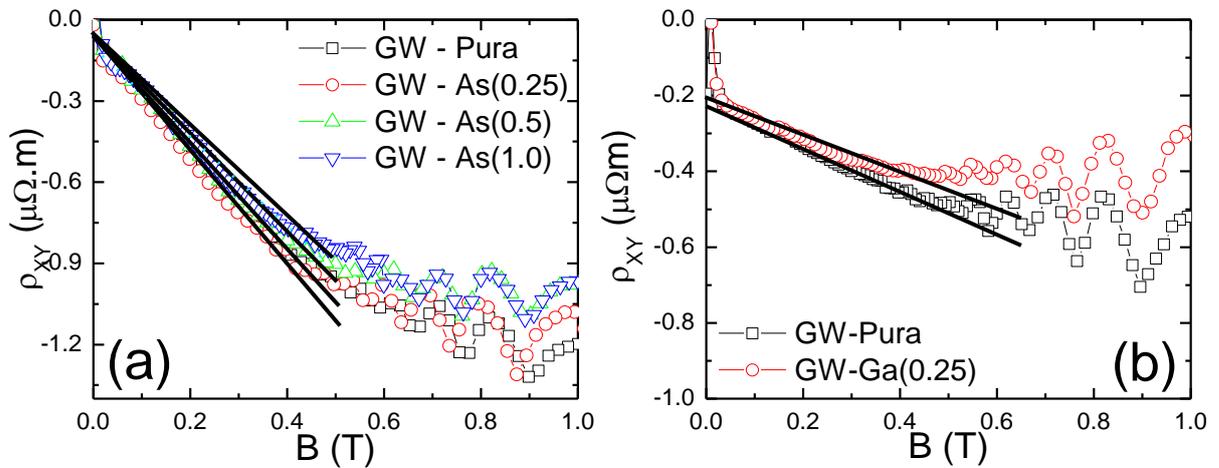


Figura 5.45: Coeficiente Hall da grafite GW pura e implantada com As e Ga em $T = 2$ K. As linhas em preto representam os ajustes lineares em baixos valores de campo magnético.

Com base nas inclinações das retas ajustadas aos dados ρ_{xy} versus B mostrados de uma forma amplificada na figura 5.45 (a) e (b) para a grafite GW e fazendo de forma semelhante para os valores de ρ_{xy} das demais grafites nas figuras 5.41 (b), 5.41 (c), 5.41 (d), 5.41 (e), 5.42 (a) e 5.42 (b), pode-se estimar a densidade de portadores do tipo elétron, os quais dominam o efeito Hall na região de baixos campo.

A tabela 17 lista as constantes de Hall de baixo campo para as amostras de grafite estudadas nesta seção em seus estados puros e implantados e as densidades de portadores do tipo elétron (no limite superior) estimados a partir destas constantes.

Tabela 17: Coeficientes de Hall obtidos de análise de resistência de Hall R_{xy} para baixos valores de campo magnético em $T = 2$ K para as grafites no estado puro e implantada e densidades de portadores estimadas com base nos valores obtidos de R_H . A análise está mostrada na figura 5.45 (a) e (b).

Amostra	$R_H^{(LF)}$ (x cm³/C)	n_e (x 10¹⁸/ cm³)
GW-Pura	-1.89	3.3
GW-As(0.25)	-1.87	3.3
GW-As(0.50)	-1.78	3.5
GW-As(1.0)	-1.64	3.8
GW-Pura	-0.58	10.77
GW-Ga(0.25)	-0.40	15.62
ZYA-Pura	-0.79	7.91
ZYA-As(0.25)	-0.85	7.35
SPi-I-Pura	-1.38	4.52
SPi-I-As(0.25)	-1.45	4.31
Natural-Pura	-0.90	6.94
Natural-As(0.25)	-0.89	7.02
Kish-Pura	-4.39	1.42
Kish-As(0.25)	-4.76	1.31
ZYA-Pura	-5.62	1.11
ZYA-Ga(0.25)	-5.43	1.15
SPi-I-Pura	-0.76	8.22
SPi-I-Ga(0.25)	-0.82	7.62

Comparativamente aos resultados de efeito Hall na grafite SPi-I implantada com Al e P mostrados na seção 5.2.8, se observa na da tabela 17 que os efeitos da implantação são pequenos na constante de Hall (e conseqüentemente, nas densidade de portadores estimadas). A densidade de portadores ora aumenta, ora diminui com a implantação, o que sugere não haver variação significativa em n_e , em concordância com a análise dos resultados de oscilações quânticas SdH.

No caso da grafite GW implantada com As, o efeito da implantação na constante de Hall é mais sistemático. Três diferentes fluências foram empregadas. Segundo os resultados da figura 5.45 (e tabela 17) a densidade de elétrons estimada (em baixo campo aplicado) aumenta sistematicamente com a implantação de As. Isto contrasta com os casos da amostra SPi-I implantado com Al e P (duas fluências estudadas), nas quais a variação estimada na densidade de portadores é oposta. Conseqüentemente, é possível que a pequena variação de $R_H^{(LF)}$ com a fluência no caso da amostra GW seja também mais adequadamente descrita supondo-se que a implantação afeta fracamente a razão entre as mobilidades, $c = \mu_h / \mu_e$, na eq. (5.2.3) o efeito na constante de Hall é oposto. Estas considerações mostram que, mais estudos são necessários para se esclarecer os mecanismos envolvidos nos efeitos de implantação iônica nas propriedades eletrônicas da grafite.

6 – Conclusões

Esta Tese consiste de um estudo experimental de propriedades de magnetotransporte da grafite modificada por implantação de íons. O trabalho foi realizado em duas partes. Na primeira, foram feitas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, de magnetorresistência e efeito Hall em grafite HOPG, no seu estado puro e implantado, no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do IF da UFRGS. A segunda parte foi realizada no Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’ da UNICAMP e também consistiu de uma série de medidas de magnetotransporte em amostras de grafite puras e implantadas. O processo de implantação deu-se no Implantador Iônico do IF da UFRGS.

Na primeira etapa, foi feito um estudo comparativo com as amostras de grafite SPi-I, fornecidas pela SPi *Supplies*, onde foi medida uma amostra pura e mais cinco implantadas. Os íons escolhidos foram alumínio, fósforo e sódio. Os dois primeiros foram irradiados em duas fluências diferentes, $\beta = 0.5 \times 10^{16}$ íon/cm² e $\beta = 1.0 \times 10^{16}$ íon/cm². O Na foi implantado com quatro diferentes doses superpostas, $\beta = 1.0, 0.7, 0.4$ e 0.3×10^{16} íon/cm² em quatro diferentes energias. As temperaturas estudadas foram 2 K, 4 K, 8 K, 12 K e 25 K. Em todas as temperaturas, as medidas de magnetorresistência e efeito Hall e foram efetuadas em campo magnético variando de $-9 \text{ T} \leq B \leq 9 \text{ T}$.

As medidas de resistividade elétrica normalizada em função da temperatura apresentaram, em todos os casos, um comportamento tipo semicondutor. Pôde-se também observar o aumento na magnitude da resistividade elétrica com a implantação iônica.

Na magnetorresistência, houve um aumento da intensidade na fluência de $\beta = 0.5 \times 10^{16}$ íon/cm², tanto para o Al quanto para o P. Com o aumento da fluência para $\beta = 1 \times 10^{16}$ íon/cm², a magnitude do efeito sofreu uma redução em razão do tipo de defeito estrutural produzido em fluências elevadas. Em baixas fluências, os defeitos produzidos são vacâncias. Em fluências mais elevadas, complexos de vacâncias são predominantes, os quais limitam o livre caminho médio e diminuem os efeitos da força de Lorentz.

Em todos os casos, oscilações de Shubnikov-de Haas foram vistas em baixas temperaturas na resistência longitudinal (R_{xx}) e na resistência Hall (R_{xy}). Através da análise de Fourier das oscilações por meio da d^2R_{xx}/dB^2 em $T = 2 \text{ K}$, as frequências fundamentais de

oscilação puderam ser extraídas. A partir do decaimento da intensidade das oscilações com a temperatura, as massas efetivas foram estimadas. Os valores obtidos, tanto das massas efetivas de portadores tipo lacuna e tipo elétron quanto das frequências de oscilação, estão de acordo com os reportados na literatura. No caso do efeito Hall, as frequências de oscilação obtidas através da $d^2R_{XY}dB^2$ apresentaram valores semelhantes aos da resistência longitudinal. Através de um gráfico $1/B \times N$, onde N é ao índice de Landau, foi obtida a fase das oscilações SdH e mostrou-se que seus valores associados a portadores tipo Férmions massivos. Em geral, não se observou efeitos sistemáticos de implantação nas oscilações SdH estudadas na grafite SPi-I.

Na segunda parte deste trabalho foram realizadas medidas semelhantes de resistividade elétrica em função da temperatura, magnetorresistência e efeito Hall em amostras de cinco tipos de grafite. Quatro grafites sintéticas, sendo três pirolíticas, a GW, ZYA e SPi-I, e duas monocristalinas: um subproduto da fabricação do aço, a grafite Kish, e uma natural, a grafite Natural.

Nestas amostras, nas implantações, foram utilizados os íons de gálio e arsênio. As doses utilizadas foram $\beta = 0.25, 0.5$ e 1.0×10^{16} íon/cm². As cinco diferentes amostras de grafite passaram por processos de medidas na fase pré-implantação também. As temperaturas estudadas nas medidas de magnetotransporte foram 2 K, 3 K, 5 K, 7 K e 10 K ou 12 K. Apenas para a temperatura mais baixa, $T = 2$ K, foi aplicado campo magnético de $-9 \text{ T} \leq B \leq 9 \text{ T}$. Para as demais o campo variou no intervalo $-4 \text{ T} \leq B \leq 4 \text{ T}$.

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura apresentaram comportamentos diversos. A SPi-I mostrou um caráter semicondutor. As grafites ZYA, Kish, e Natural, apresentaram um caráter metálico em toda faixa de temperatura medida. A grafite GW mostrou um caráter semicondutor até temperaturas em torno de $T = 135$ K e metálico para temperaturas inferiores a essa. Após a implantação, pode-se notar diferenças significativas na magnitude da resistividade residual, em todos os casos. Em vários casos, as resistividades dependentes da temperatura também são modificadas pela implantação, predominantemente pela ação dos defeitos produzidos não sendo evidenciado qualquer efeito de dopagem.

Foram observados efeitos da implantação na magnetorresistência das diversas amostras de grafite estudadas. Em alguns casos a implantação produziu um forte aumento em

$\Delta\rho/\rho(0)$, em outros produziu diminuição, e em outros ainda não foram observados efeitos relevantes. Apenas na grafite GW, com três sucessivas implantações de As, um comportamento sistemático foi observado. A magnetorresistência absoluta cresce rapidamente até a dose $\beta = 0.25 \times 10^{16}$ íon/cm² e depois tende a saturação.

As oscilações de Shubnikov-de Haas foram observadas nas várias grafites, em todos os estados de implantação e em todas as temperaturas estudadas, tanto na resistência longitudinal quanto na resistência Hall. Calculou-se as frequências de oscilação por meio da transformada de Fourier de d^2R_{XX}/dB^2 e d^2R_{XY}/dB^2 . Devido à alta qualidade das medidas, uma boa resolução pode ser obtida desta análise. Nas amostras de GW, Kish e ZYA, observou-se a contribuição às oscilações quânticas de ambos os portadores, elétrons e lacunas. Na grafite Natural apenas a frequência para os portadores tipo lacuna foi detectada. Após implantação não se observou variações significativas nos valores das frequências de oscilação, tanto em d^2R_{XX}/dB^2 quanto em d^2R_{XY}/dB^2 . As massas efetivas foram estimadas através da variação da amplitude da transformada de Fourier com a temperatura por meio do termo de amortecimento da teoria de Lifshitz-Kosevich. Assim como para as frequências, os valores para as massas efetivas também não sofreram variações significativas com os processos de implantação.

Diferentemente das medidas de magnetorresistência e de resistividade, o efeito Hall apresentou uma dependência maior com a implantação. Na grafite GW e ZYA, a constante de Hall sofre uma reversão de sinal, passando de negativo para positivo em altos campos. A implantação reduz em decréscimo significativo no valor de campo em que a reversão de sinal ocorre. A grafite Natural também mostrou forte efeito de implantação em altos campos aplicados. Variações sistemáticas por efeito de implantação foram observadas na grafite GW implantada com As e na grafite SPi-I implantada com Al.

Os resultados obtidos nas medidas de magnetotransporte são interpretados através da proposição de um cenário em que a implantação iônica produz alterações nos portadores tipo lacuna de uma banda minoritária extrínseca associada a defeitos estendidos. Os portadores dessa banda extrínseca apresentam uma massa efetiva maior que os portadores intrínsecos e o seu transporte eletrônico é do tipo Boltzmann, não apresentando quantização em todo o regime de campo estudado. Um ponto importante a ser esclarecido em investigações futuras é a identificação do setor na 1ª zona de Brillouin em que estes portadores extrínsecos se localizam. Evidências da existência de portadores minoritários do tipo elétron foram

reportados [130]. Porém os resultados de resistividade Hall neste trabalho indicam que portadores minoritários e extrínsecos do tipo lacunas se tornam relevantes no limite de campos elevados.

Como uma conclusão geral, os resultados do trabalho sugerem que as implantações realizadas não produzem dopagem convencional na grafite uma vez que não se observa variações em propriedades intrinsecamente relacionadas à estrutura de bandas, como as frequências de oscilação SdH e as massas efetivas. A desordem é o efeito dominante produzido pela implantação. A desordem produzida por implantação na grafite se mostrou pouco dependente do tipo de íon implantado. Porém, alterações produzidas nas mobilidades de elétron e lacunas afetam fortemente o comportamento da resistividade de Hall em função do campo magnético no limite de baixas temperaturas. Os resultados presentes sugerem que novos estudos dos efeitos de implantação iônica devem ser realizados em amostras de grafeno e poucas camadas de grafeno para se chegar a um entendimento sobre as diferentes alterações nas propriedades eletrônicas da grafite ocasionadas pela introdução forçada de íons acelerados na sua estrutura cristalina.

Referências

- [1] KATSNELSON, M. I. **Graphene: carbon in two dimensions**. *Materials Today*. 10, 20 (2007).
- [2] PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Properties, Processing and Applications**. *Noyes Publications*. Elsevier. 1993.
- [3] WALKER Jr, P. L.; THROWER, P. A. **Chemistry and Physics of Carbon**. (Marcel Dekker, 1981).
- [4] INAGAKI, M. **New Carbons - Control of Structure and Functions**. (Elsevier, 2000).
- [5] BERNAL, J. D. **The Structure of Graphite**. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 106, 749 (1924)
- [6] CHUNG, D. D. L. **Review Graphite**. *Journal of Materials Science*. 37 (2002) 1475-1489.
- [7] WALLACE, P. R. **The Band Structure of Graphite**. *Phys. Rev.* 71, 622 (1947).
- [8] SLONCZEWSKI, J.; WEISS, P. **Band Structure of Graphite**. *Phys. Rev.* 109, 272 (1958).
- [9] McCLURE, J. W. **Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect**. *Phys. Rev.* 108, 612 (1957).
- [10] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**. *Science* 306, 666 (2004)
- [11] KOPEPELICH, Y.; TORRES, J. H. S.; DA SILVA, R. R.; MROWKA, F.; KEMPA, H.; ESQUINAZI, P. **Reentrant Metallic Behavior of Graphite in the Quantum Limit**. *Phys. Rev. Lett.* 90, 156402 (2003).
- [12] CHUNG, D. D. L. **Review Graphite**. *Journal of Materials Science*. 37 (2002) 1475-1489.
- [13] WANG, Z. M.; XU, Q. Y.; NI, G.; DU, Y. W.; **Huge magnetoresistance and Shubnikov–de Hass effect in graphite**. *Phys. Lett. A* 314, 328 (2003).

- [14] FENG, T.; XIE, D.; LI, G.; XU, J.; ZHAO, H.; REN, T.; ZHU, H. **Temperature and gate voltage dependent electrical properties of graphene field-effect transistors.** *Carbon* 78, 250 (2014)
- [15] DRESSELHAUS, M. S. **Solid State Physics. Part I. Transport Properties of Solids.** (2001).
- [16] SHIRAKI, S. Y.; KOMATSUBARA, F. K. **Ion Implantation in Semiconductors: Proceedings of the II. International Conference on Ion Implantation in Semiconductors.** Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. New York. 235-240 pp
- [17] RUBIN, L.; Rubin, POATE, J.; American Institute of Physics (2003).
- [18] XIA, H.; LI, W.; SONG, Y.; YANG, X.; LIU, X.; ZHAO, M.; XIA, Y.; SONG, C.; WANG, T.; ZHU, D.; GONG, J.; ZHU, Z. **Tunable Magnetism in Carbon-Ion Implanted Highly Oriented Pyrolytic Graphite.** *Adv. Mater.* 2008, 20, 4679–4683.
- [19] R. HÖHNE, P. ESQUINAZI, V. HEERA, H. WEISHART, A. SETZER, D. SPEMANN. **The influence of iron, fluorine and boron implantation on the magnetic properties of graphite.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 966–977.
- [20] RAMOS, M. A.; BARZOLA-QUIQUIA, J.; ESQUINAZI, P.; MUÑOZ-MARTIN, A.; CLIMMENT-FONT, A.; GARCÍA-HERNÁNDEZ, M. **Magnetic properties of graphite irradiated with MeV ions.** *Phys. Rev. B* **81**, 214404 (2010).
- [21] HE, Z.; YANG, X.; XIA, H.; ZHOU, X.; ZHAO, M.; SONG, Y.; WANG, T. **Enhancing the ferromagnetization of graphite by successive $^{12}\text{C}^+$ ion implantation steps.** *Carbon* 49 (2011) 1931–1938.
- [22] MAKAROVA, T. L.; SHELANKOV, A. L. **Anisotropic magnetism of graphite irradiated with medium-energy hydrogen and helium ions.** *Phys. Rev. B* **83**, 085417 (2011).
- [23] SHUKLA, N.; SARKAR, M.; BANERJI, N.; GUPTA, A. K.; VERMA, H. C. **Inducing large ferromagnetic ordering in graphite by 1 MeV $^{12}\text{C}^+$ ion irradiation.** *Carbon* 50 (2012) 1817–1822.
- [24] PIRES, R. F.; PUREUR, P.; BEHAR, M.; PIMENTEL, J. L.; SCHAF, J.; KOPELEVICH, Y. **Magnetism, magnetoresistance, and Shubnikov-de Hass oscillations**

in Na-implanted highly oriented pyrolytic graphite. *Journal of Applied Physics* 111, 093922 (2012).

[25] SHUKLA, N.; BOSE, S. K.; CHOUDHARY, S. K.; PANDEY, H.; SARKAR, M.; BANERJI, N.; GUPTA, A. K.; VERMA, H. C. **Magnetoresistance studies on MeV ranged $^1\text{H}^+$ and $^{12}\text{C}^+$ ion irradiated HOPG flakes.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 3887-3892.

[26] PINTO, C. D.; WANG, X.; LEE, S.; HADJIEV, V. G.; DE, D.; CHU, W.-K.; PENG, H. **Tunable magnetoresistance behavior in suspended graphitic multilayers through ion implantation.** *Phys. Rev. B* **83**, 235410 (2011).

[27] YAGUCHI, H.; SINGLETON, J.; **Effects of Hole Doping by Neutron Irradiation on Magnetic-Field Induced Electronic Phase Transitions in Graphite.** *Journal of Physics: Conference Series* 150 (2009) 022099.

[28] LEE, K. W.; KIM, J.; LEE, C. E.; **Shubnikov-de Haas Oscillations in Proton-irradiated Graphite.** *Journal of the Korean Physical Society* 59 (2011) 2959-2962.

[29] ALCÁCER, L. **Física do Estado Sólido.** (2013).

[30] DRESSELHAUS, M. S. **Part I Transport Properties of Solids.** (2001).

[31] HAMAGUCHI, C. **Basic Semiconductor Physics. Second Edition.** *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2001. 581 p.

[32] PÉREZ, C. A. S. **O modelo do elétron livre de Drude completa 100 anos.** *Cad. Cat. Ens. Fís.*, v. 17, n.3: p.348-359, dez.2000.

[33] HUBBARD, S. B.; KERSHAW, T. J.; USHER, A.; SAVCHENKO, A. K.; SHYTOV, A. **Millikelvin de Haas-van Alphen and Magnetotransport studies of graphite.** *Phys. Rev. B* 83, 035122 (2011).

[34] MIURA, N. **Physics of Semiconductors in High Magnetic Fields.** *Oxford University Press Inc.*, New York, 2008. 366 p.

[35] DUAN, F.; GUOJUN, J. **Introduction to Condensed Matter Physics.** *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*, 2005. 611 p.

[36] LANDAU, L. D. **Diamagnetismus der Metalle.** *Z. Phys.* 64, 629 (1930).

- [37] BERRY, M. V. **Quantal phase factors accompanying adiabatic changes.** *Proc. R. Soc. A* **392**, 45-57, 1984.
- [38] MIKITIK, G. P; SHARLAI, Y. V. **Manifestation of Berry's Phase in Metal Physics.** *Phys. Rev. Lett.* 82 2147-2150 (1999).
- [39] ONSAGER, L. **Interpretation of the de Haas-van Alphen effect.** *Phil. Mag.* 43, p. 1006 (1952)
- [40] ASHCROFT/MERMIN, *Solid State Physics*, Saunders-College, 1976.
- [41] KLITZING, K. V.; DORDA, G; PERRER, M. *Phys. Rev. Lett.* 45, 494 (1980); KLITZING, K. V. **The Quantized Hall Effect.** *Novel Lecture* 12, 9 (1985).
- [42] DE HAAS, W. J.; VAN ALPHEN, P. M. **The dependence of the susceptibility of diamagnetic metals upon the field.** *Proc. Netherlands Roy. Acad. Sci.* 33, 1106 (1930).
- [43] LIFSHITZ, L. M.; KOSEVICH, A. M. **On the Theory of Magnetic Susceptibility of Metals at Low Temperature.** *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 29, 730 (1955).
- [44] DINGLE, R. B. **Some Magnetic Properties of Metals. II. The Influence of Collisions on the Magnetic Behaviour of Larger Systems.** *Proc. R. Soc. Lond. A* 211 (1952)
- [45] SHUBNIKOV, L. W.; DE HAAS, W. J. *Proc. Netherlands Roy. Acad. Sci.* 33, 130 and 160 (1930).
- [46] ADAMS, E. N.; HOLSTEIN, T. D. **Quantum theory of transverse galvano-magnetic phenomena.** *J. Phys. Chem. Solids* 10, 544 (1959)
- [47] KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S.; **Graphene: New bridge condensed matter physics and quantum electrodynamics.** *Solid State Communication* 143 (2007) 3-13.
- [48]https://www.sglgroup.com/cms/international/products/lexicon-of-materials/index.html?letter=C&__locale=en
- [49] CAMARGO, B. C.; KOPELEVICH, Y.; USHER, A.; HUBBARD, S. B. **Effect of structural disorder on quantum oscillations in graphite.** *App. Phys. Lett.* 108, 031604 (2016)

- [50] WALKER Jr, P. L.; THROWER, P. A. **Chemistry and Physics of Carbon**. (Marcel Dekker, 1981).
- [51] BRANDT, N.; CHUDINOV, S.; PONOMAREV, Y. G. **SEMIMETALS, 1. Graphite and its compounds**, North-Holland, 1988.
- [52] <https://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>
- [53] INAGAKI. M.; KANG. F. **Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization** (Butterworth-Heinemann, Elsevier 2016)
- [54] BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. **The Handbook of Graphene Electrochemistry**. Springer-Verlag. London. (2014)
- [55] CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. **The electronic properties of graphene**. *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009)
- [56] CHARLIER, J. C.; MICHENAUD, J. P. **First-principles study of the electronic properties of simple hexagonal graphite**. *Phys. Rev. B* 46, 4531-4540 (1992).
- [57] LIPSON, H.; STOKES, A. R.; **The Structure of Graphite**. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 181, 101, (1942)
- [58] LUI, C. H.; LI, Z.; MAK, K. F.; CAPPELLUTI, E.; HEINZ, T. F. **Observation of an electrically tunable band gap in trilayer graphene**. *Nature Physics* 7, 944-947 (2011).
- [59] HAERING, R. R. **Band Structure of Rhombohedral Graphite**. *Can. J. Phys.*, 1958, 36, 352.
- [60] LITTLEJOHN, S. D. **Electrical Properties of Graphite Nanoparticles in Silicone**. *Condensed Matter Physics*. Springer. 2014. 166 p.
- [61] SCHNEIDER, J. **Propriétés Électroniques du Graphite**. 26 de outubro de 2010. 142 p. Tese(Doutorado em Física) – L’Ecole Doctorale de Physique Grenoble, Grenoble. 2010.
- [62] McCLURE, J. W. **Theory of Diamagnetism of Graphite**. *Phys. Rev.* 119, 606 (1960).
- [63] SHOENBERG, D. **The de Haas-Van Alphen Effect**. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 245, 1 (1952).

- [64] SCHROEDER, P. R.; DRESSELHAUS, M. S.; JAVAN, A. **Location of Electron and Hole Carriers in Graphite from Laser Magnetoreflexion Data.** *Phys. Rev. Lett.* 20, 1292-1295 (1968).
- [65] MROZOWSKI, S. **Electronic Properties and Band Model of Carbons.** *Carbon* 9, 97 (1971).
- [66] KELLY, B. T. **Physics of graphite.** Applied Science Publishers, London, 1981 pp. 477
- [67] CAMARGO, B. C. **Efeitos quânticos em semimetais de Dirac e heteroestruturas relacionadas.** 14 de maio de 2014. 321 p. Tese (doutorado em física) – Instituto de Física Gleb Wataghin – UNICAMP. 2014.
- [68] SPAIN, I. L. **Galvanomagnetic Effects in Graphite.** *Carbon* 17, 209 (1979)
- [69] BERLINCOUT, T. G.; STEELE, M. C. **Oscillatory Hall Effect Magnetoresistance, and Magnetic Susceptibility of a Graphite Single Crystal.** *Phys. Rev.* 98, 956-961 (1955).
- [70] SOULE, D. E. **Analysis of Galvanomagnetic de Haas-van Alphen Type Oscillations in Graphite.** *Phys. Rev.* 112, 708-714 (1958).
- [71] NICHOLLS, J. T.; McNIFF, E. J.; DRESSELHAUS, G. **High-field magnetization of magnetic graphite intercalation compounds.** *Phys. Rev. B.* 42, 5555 (1990)
- [72] PIRES, R. F. **Magneto-transporte e magnetização em sistemas de carbono: filmes de diamante CVD dopado com boro e grafite HOPG implantado com Na.** Novembro de 2009. 74 p. Dissertação(Mestrado em Física) – Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [73] YANG, X.; XIA, H.; QIN, X.; LI, W.; DAI, Y.; LIU, X.; ZHAO, M.; YAN, S.; WANG, B. **Correlation between the vacancy defects and ferromagnetism in graphite.** *Carbon* 47, 1399 (2009)
- [74] ZHANG, Y.; TALAPATRA, S.; KAR, S.; VAJTAI, R.; NAYAK, S. K.; AJAYAN, P. M.; **First-Principles Study of Defect-Induced Magnetism in Carbon.** *Phys. Rev. Lett.* 99, 107201 (2007)
- [75] ELMAN, B. S.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; MABY, E. W.; MAZUREK, H. **Raman scattering from ion-implanted graphite.** *Phys. Rev. B* 24, 1027 (1981)

- [76] LIU, J.; HOU, D. M.; TRAUTMANN, C.; NEUMANN, R.; MÜLLER, C.; WANG, Z. G.; ZHANG, Q. X.; SUN, Y. M.; JIN, Y. F.; LIU, H. W.; GAO, H. J.; **STM and Raman spectroscopic study of graphite irradiated by heavy ions.** *Nuclear. Inst. Meth. in Phys. Res B* 212, 303 (2003)
- [77] ESQUINAZI, P.; HÖHNEA, R.; HANA, K.-H.; SETZERA, A.; SPEMANN, D.; BUTZ, T. **Magnetic carbon: Explicit evidence of ferromagnetism induced by proton irradiation.** *Carbon* 42, 1213 (2004)
- [78] DU, X.; TSAI, S.-W.; MASLOV, D. L.; HEBARD, A. F.; **Metal-Insulator-Like Behavior in Semimetallic Bismuth and Graphite.** *Phys. Rev. Lett.* 94, 166601 (2005)
- [79] KHVESHCHENKO, D. V. **Magnetic-Field-Induced Insulating Behavior in Highly Oriented Pyrolytic Graphite.** *Phys. Rev. Lett.* 87, 206401 (2001)
- [80] KONENKOVA, E. V.; GRUNDLER, D.; MORGENSTERN, M.; WIESENDANGER, R. **Metal-Insulator Transition in Graphite: A Comparison to Heterostructures with High Carrier Mobility.** *Techn. Phys. Lett.* 34, 30 (2008)
- [81] STAMENOV, P.; KRSTIC, V.; COEY, J. M. D. **Shubnikov-de Haas and Hall quantum oscillations in graphite.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290-291 (2005) 1402-1404.
- [82] WILLIAMSON, S. J.; FONER, S.; DRESSELHAUS, M. S. **de Haas-van Alphen Effect in Pyrolytic and Single-Crystal Graphite.** *Physical Review*, 140, A1429 (1965).
- [83] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. **Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.** *Nature* 438, 197 (2005).
- [84] ZHANG, Y.; TAN, Y.-W.; STORMER, H. L.; KIM, P. **Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene.** *Nature* 438, 201-204 (10 November 2005).
- [85] LUK'YANCHUK, I. A; KOPELEVICH, Y. **Phase Analysis of Quantum Oscillations in Graphite.** *Phys. Rev. Lett.* 93, 166402 (2004).
- [86] LUK'YANCHUK, I. A; KOPELEVICH, Y. **Dirac and Normal Fermions in Graphite and Graphene: Implications of the Quantum Hall Effect.** *Phys. Rev. Lett.* 97, 265801 (2006).

- [87] ZHOU, S. Y.; GWEON, G.-H.; GRAF, J.; FEDOROV, A. V.; SPATARU, C. D.; DIEHL, R. D.; KOPELEVICH, Y.; LEE, D.-H.; LOUIE, S. G.; LANZARA, A. **First direct observation of dirac fermions in graphite.** *Nature physics* 2, 595 (2006).
- [88] SCHNEIDER, J. M.; ORLITA, M.; POTEMSKI, M.; MAUDE, D. K. **Consistent Interpretation of the Low-Temperature Magnetotransport in Graphite Using the Slonczewski-Weiss-McClure 3D Band-Structure Calculations.** *Phys. Rev. Lett.* 102, 166403 (2009).
- [89] SCHNEIDER, J. M.; ORLITA, M.; POTEMSKI, M.; MAUDE, D. K. Reply. *Phys. Rev. Lett.* 104, 119702 (2010).
- [90] SHIRAKI, Y. SHIMADA, T. KOMATSUBARA, K. F. **Ion-Implantation of Nitrogen into n-type Cadmium Sulfide.** *Ion Implantation in Semiconductors: Proceedings of the II. International Conference on Ion Implantation in Semiconductors.* Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. New York. 235-240 pp
- [91] RUBIN, L.; POATE, J. **Ion Implantation in Silicon Technology.** *American Institute of Physics* (2003)
- [92] NASTASI, M.; MAYER, J. W. **Ions Implantation and Synthesis of Materials.** Springer-Verlag (Berlin Heidelberg 2006).
- [93] SCHMIDT, B.; WETZIG, K. **Ion Beams in Materials Processing and Analysis.** Springer-Verlag (Wien 2013)
- [94] ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIRSACK, J. P. **SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010).** *Nucl. Instr. Meth. in Phys. B* 268, 1818 (2010)
- [95] <http://www.ptable.com/Images/tabela%20peri%C3%B3dica.png>
- [96] http://www.semipark.co.kr/semidoc/waferfab/ion_impt2.asp?tm=8&tms=4
- [97] DE JESUS, R. R.; CAMARGO, B. C.; DA SILVA, R. R.; KOPELEVICH, Y.; BEHAR, M.; GUSMAO, M. A.; PUREUR, P. **Magneto-transport properties of As-implanted highly oriented pyrolytic graphite.** *Physica B* 500, 118 (2016).

- [98] KOREN, E.; KNOLL, A. W.; LÖRTSCHER, E.; DUERIG, U. **Meso-scale measurement of the electrical spreading resistance in highly anisotropic media.** *Appl. Phys. Lett.* 105, 123112 (2014)
- [99] WANG, Z.-M.; XING, D.-Y.; ZHANG, S.-Y.; XU, Q.-Y.; VANBAEL, M.; DU, Y.-W. **Magnetic-field-induced semimetal-insulator-like transition in highly oriented pyrolytic graphite.** *Chin. Phys. Lett.* Vol 14. No 1 (2007) 199
- [100] HISHIYAMA, Y.; NAKAMURA, M.; NAGATA, Y.; INAGAKI, M. **Graphitization behavior of carbon film prepared from high modulus polyimide film - Synthesis of high-quality graphite film.** *Carbon* 32, 645 (1994)
- [101] SUGIHARA, K.; ONO, S. **Galvanomagnetic Properties of Graphite at Low Temperatures.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 21, 631 (1966)
- [102] BARZOLA-QUIQUIA, J.; YAO, J. L.; RÖDIGER, P.; SCHINDLER, K.; ESQUINAZI, P. **Sample size effects on the transport characteristics of mesoscopic graphite samples.** *Phys. Stat. Sol. A* 205, 2924 (2008)
- [103] GARCÍA, N.; ESQUINAZI, P.; BARZOLA-QUIQUIA, J.; DUSARI, S. **Evidence for semiconducting behavior with a narrow band gap of Bernal graphite.** *New Journal of Physics* 14, 053015 (2012)
- [104] UCHIDA, S.; LANDWEHR, G.; BANGERT, E.; 1983 **Electric subbands in p-type germanium inversion layers.** *Sol. Stat. Commun.* 45, 869 (1983)
- [105] HERRMANN, R.; KRAAK, W.; NACHTWEI, G.; WORM, G.; **Shubnikov–de Haas effect of n-inversion layers in InSb grain boundaries.** *Sol. Stat. Commun.* 52, 843 (1984)
- [106] ROCOFYLLOU, E.; PAPATHANASSOPOULOS, C.; **The magnetoresistance dependence on temperature in Al, Al-Ga, Al-Zn, Cu and Cu-Au.** *Physica B* 100, 99 (1980)
- [107] ALERS, P. B.; WEBBER, R. T. **The Magnetoresistance of Bismuth Crystals at Low Temperatures.** *Phys. Rev.* 91, 1060 (1953)
- [108] MANGGEZ, J. H.; ISSI, J. P.; HEREMANS, J. **Transport properties of bismuth in quantizing magnetic fields.** *Phys. Rev. B* 14, 4381 (1976).

- [109] WANG, J.; CAO, G.; LI, Y.; **Giant positive magnetoresistance in non-magnetic bismuth nanoparticles.** *Mater. Res. Bull.* 38, 1645 (2003).
- [110] YANG, F. Y.; LIU, K.; HONG, K.; REICH, D. H.; SEARSON, P. C.; CHIEN, C. L. **Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films.** *Science* 284, 1335 (1999).
- [111] LIANG, T.; GIBSON, Q.; ALI, M. N.; LIU, M.; CAVA, R. J.; ONG, N. P. **Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the Dirac semimetal Cd₃As₂.** *Nat. Mater.* 14, 280–284 (2015).
- [112] HE, L. P.; HONG, X. C.; DONG, J. K.; PAN, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, J.; LI, S. Y. **Quantum Transport Evidence for the Three-Dimensional Dirac Semimetal Phase in Cd₃As₂.** *Phys. Rev. Lett.* 113, 246402 (2014).
- [113] SHENKHAR, C.; NAYAK, A. K.; SUN, Y.; SCHMIDT, M.; NICKLAS, M.; LEERMAKERS, I.; ZEITLER, U.; SKOURSKI, Y.; WOSNITZA, J.; LIU, Z.; CHEN, Y.; SCHNELLE, W.; BORRMANN, H.; GRIN, Y.; FELSER, C. YAN, B, **Extremely large magnetoresistance and ultrahigh mobility in the topological Weyl semimetal candidate NbP.** *Nat. Phys.* 11, 645 (2015).
- [114] ALI, M. N.; XIONG, J.; FLYNN, S.; TAO, J.; GIBSON, Q. D.; SCHOOP, L. M.; LIANG, T.; HALDOLAARACHCHIGE, N.; HIRSCHBERGER, M.; ONG, N. P.; CAVA, R. J. **Large, non-saturating magnetoresistance in WTe₂.** *Nature* 514, 205 (2014).
- [115] WANG, Z. M.; XU, Q. Y.; NI, G.; DU, Y. W.; **Huge magnetoresistance and Shubnikov–de Hass effect in graphite.** *Phys. Lett. A* 314, 328 (2003).
- [116] HISHIYAMA, Y.; IGARASHI, K.; KANAOKA, I.; FUJII, H.; KANEDA, T.; KOIDESAWA, T.; SHIMAZAWA, Y.; YOSHIDA, A. **Graphitization behavior of Kapton-derived carbon film related to structure, microtexture and transport properties.** *Carbon* 35, 657 (1997)
- [117] KATSNELSON, M. I.; GEIM, A. K. **Electron scattering on microscopic corrugations in graphene.** *Phil. Trans. R. Soc. A* 366, 195 (2008)
- [118] MROZOWSKI, S. **Semiconductivity and Diamagnetism of Polycrystalline Graphite and Condensed Ring Systems.** *Phys. Rev.* 85, 609 (1952)

- [119] DYAKONOV, M. I.; EFROS, A. L.; MITCHELL, D. L.; **Magnetic Freeze-Out of Electrons in Extrinsic Semiconductors.** *Phys. Rev.* 180, 813 (1969).
- [120] BRANDT, N. B.; KAPUSTIN, G. A.; KARAVAEV, V. G.; KOTOSONOV, A. S.; SVISTOVA, E. A. **Investigation of the galvanomagnetic properties of graphite in magnetic fields up to 500 kOe at low temperatures.** *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 67, 1136 (1974) [*Sov. Phys. JETP.* 40, 564 (1974)].
- [121] WOOLLAM, J. A.; **Spin Splitting, Fermi Energy Changes, and Anomalous g Shifts in Single-Crystal and Pyrolytic Graphite.** *Phys. Rev. Lett.* 25, 810 (1970).
- [122] TASKIN, A. A.; ANDO, Y. **Berry Phase of Nonideal Dirac Fermions in Topological Insulators.** *Phys. Rev. B* 84, 035301 (2011).
- [123] WILLIAMSON, S. J.; FONER, S.; DRESSELHAUS, M. S.; **de Haas-van Alphen Effect in Pyrolytic and Single-Crystal Graphite.** *Phys. Rev. A.* 140, 1429 (1965)
- [124] MORELLI, D. T.; UHER, C. **T² dependence of the in-plane resistivity of graphite at very low temperatures.** *Phys. Rev. B.* 30, 1080 (1984)
- [125] RAMANAYAKA, A. N.; MANI, R. G. **Transport study of the Berry phase, resistivity rule, and quantum Hall effect in graphite.** *Phys. Rev. B* 82, 165327 (2010)
- [126] CAMARGO, B. C.; KOPELEVICH, Y.; USHER, A.; HUBBARD, S. B. **Effect of structural disorder on quantum oscillations in graphite - Supplementary Information.** *App. Phys. Lett.* 108, 031604 (2016)
- [127] ELMAN, B. S.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; MABY, E. W.; MAZUREK, H. **Raman scattering from ion-implanted graphite.** *Phys. Rev. B* 24, 1027 (1981)
- [128] CARRINGTON, A.; COLDEA, A. I.; FLETCHER, J. D.; HUSSEY, N. E.; ANDREW, C. M. J.; BANGURA, A. F.; ANALYTIS, J. G.; CHU, J.-H.; ERICKSON, A. S.; FISHER, I. R.; McDONALD, R. D. **Quantum oscillation studies of the Fermi surface of LaFePO.** *Physica C* 469, 459 (2009)
- [129] KANG, W.; JO, Y. J.; KANG, H. **Shubnikov-de Haas Oscillations of the Quasi-Two-Dimensional Organic Conductor ϕ -(BEDT-TTF)₂I₃ under Pressure.** *J. Korean Phys. Soc.* 50, 97 (2007)

[130] WOOLLAM, J. A. **Minority Carriers in Graphite.** *Phys. Rev. B* 4, 3393 (1971).