



CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Filardo Bassalo

www.bassalo.com.br

O Prêmio IgNobel de Física (PIgNF) de 2000 e o Prêmio Nobel de Física (PNF) de 2010.

O Prêmio Nobel de Física (PNF) de 2010 foi atribuído aos físicos, o russo-inglês Konstantin Sergeevich Novoselov (n.1974) e o holandês Andre Konstantinov Geim (n.1958) (de origem russa) pela descoberta do estado livre do **grafeno**, ocorrida em 2004, quando trabalhavam na *Universidade de Manchester*, na Inglaterra. Para escrever este verbete, tomaremos com base o artigo desses dois físicos e intitulado **The Rise of Graphene** [*Nature Materials* **6**, p. 183 (2007)]. Observe-se que o PIgNF de 2000, foi atribuído a Geim e ao físico inglês Michael Victor Berry (n.1941) por realizarem experiências bizarras de levitação magnética (como veremos neste verbete), em 1997.

Por ser o **grafeno** um material bidimensional (na forma hexagonal de um “favo de mel”), com a espessura de um átomo ($1 \text{ angström} \sim 10^{-8} \text{ cm}$), composto por uma lâmina de **grafite** [forma cristalina (3D) de carbono (C)], sua Física é bidimensional, a conhecida Física 2D, daí ele ser conhecido como **2D grafite**. Portanto, para entender esse novo material, é necessário ver como se desenvolveu essa Física. Conforme vimos em verbete desta série, segundo o físico germano-norte-americano Hörst Ludwig Störmer (n.1949; PNF, 1998) [**Nobel Lecture: The Fractional Quantum Hall Effect** (08 de Dezembro de 1998: **Nobel e-Museum**)], em um mundo tridimensional, a criação de um sistema bidimensional normalmente requer uma superfície de um objeto ou uma interface entre duas substâncias e uma força para empurrar coisas nelas. Por exemplo, elétrons podem ser confinados na superfície do hélio líquido ou na superfície de algum isolante, por intermédio de um campo elétrico, o qual os empurra contra uma barreira altamente impenetrável. O método de melhor sucesso para criar o movimento bidimensional de um gás de elétrons é o chamado “two-dimensional electron gás” (2DEG). É interessante destacar que, em 1935 (*Annales de l'Institut Henri Poincaré* **5**, p. 177), o físico inglês Rudolf Ernest Peierls (1907-1995) e, em 1937 (*Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **11**, p. 26), o físico russo Lev Davidovich Landau (1908-1968; PNF, 1962) mostraram que cristais estritamente bidimensionais (2D) eram termodinamicamente instáveis e que poderiam não existir.

Antes de tratarmos do **grafeno**, vejamos como se desenvolveu o 2DEG. Em 1966 (*Physical Review Letters* **16**, p. 901), Alan B. Fowler, F. F. Fang, Webster E. Howard e P. J. Stiles, pesquisadores da *International Business Machines* (IBM) estudaram o movimento de um gás de elétrons no transistor Si-MOSFET (“Silício-Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor”) (sobre esse transistor, vide verbete nesta série). Nesse estudo, eles perceberam que, em baixas temperaturas, esse movimento é limitado a um plano, com os elétrons vagueando livremente, e que essa mobilidade é limitada pela desordem das camadas de dióxido de silício (SiO_2) daquele transistor. Logo em 1967 (*Physical Review* **163**, p. 816), Frank Stern e Howard investigaram a distribuição de elétrons no Si-MOSFET e na heteroestrutura do tipo gálio/arsênio-alumínio/gálio/arsênio ($\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$). A limitação da mobilidade apontada acima foi contornada pelos físicos norte-americanos Alfred Yi Cho (n.1937) (de origem chinesa) e John Arthur, nos *Bell Laboratories*, ao inventarem, em 1968, a técnica conhecida como MBE (“Molecular Beam Epitaxy”) que é, basicamente, uma técnica de evaporação de alto-vácuo e que permite evaporar finas camadas atômicas de semicondutores e depositá-las em uma superfície. É oportuno salientar que essa técnica é considerada como o início da **nanotecnologia**.

Agora, vejamos como ocorreu a descoberta do estado livre do **grafeno**. Teoricamente, esse novo e revolucionário material (como veremos adiante) foi estudado na segunda metade da década de 1940 e na década de 1950. Com efeito, em 1947 (*Physical Review* **71**, p. 622), o físico canadense Philip Richard Wallace (1915-2006) estudou a estrutura de banda (vide verbete nesta série) da grafite. Por sua vez, em 1956 (*Physical*

Review **104**, p. 666), J. W. McClure estudou o diamagnetismo da grafite e, em 1958 (*Physical Review* **109**, p. 272), J. C. Slonczewski e P. R. Weiss voltaram a estudar a estrutura de banda da grafite. Contudo, foi somente na década de 1980 que começou a ser observado que o **grafeno** poderia ser tratado pela $(2 + 1)$ - QED, isto é, pela Eletrodinâmica Quântica Bidimensional, envolvendo o tempo, conforme foi demonstrado, em 1984 (*Physical Review Letters* **53**, p. 2449), por G. W. Semenoff; em 1986 (*Physical Review* **B33**, p. 3263), por E. S. Fradkin; e, em 1988 (*Physical Review Letters* **61**, p. 2015), por F. Duncan M. Haldane. Nesses trabalhos, foi observada uma anomalia em simulações envolvendo estruturas tridimensionais de matéria condensada e de semicondutores.

Por outro lado, em 1985 (*Nature* **318**, p. 162), os químicos, o inglês Harold Walter Kroto (n.1939; PNQ, 1996), e os norte-americanos James R. Heath, Sean C. O'Brien, Robert Floyd Curl Junior (n.1933; PNQ, 1996) e Richard Errett Smalley (n.1943; PNQ, 1996) anunciaram a descoberta de novos materiais, os **fulerenos**, formados por moléculas “ocas” de C e que consiste de uma superfície curva semelhante ao **grafeno**, mas que contém anéis pentagonais, além dos hexagonais característicos do **grafeno**. Registre-se que o exemplo mais conhecido desses materiais é o C_{60} que contém 60 átomos de C em um arranjo semelhante a uma bola de futebol [hoje considerada como tendo a dimensão zero (0D) por ser “oca”]. O **fulereno** foi pela primeira vez sintetizado, em 1990 (*Nature* **347**, p. 354), por W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos e D. R. Huffman. Note que a descoberta desse isótopo do C permitiu a descoberta dos **nanotubos** [hoje considerados como de dimensão um (1D), por ter a forma de um “fio”] que são superfícies de **grafeno** enroladas em forma de tubular com dimensões nanométricas ($1 \text{ nm} = 10^{-12} \text{ m}$), e descoberto pela primeira vez, em 1991 (*Nature* **354**, p. 56), pelo físico japonês Sumio Iijima (n.1939) ao observar aspectos tubulares nas imagens da fuligem de **fulereno** em um microscópio eletrônico (sobre esse tipo de microscópio, ver verbete nesta série).

O **grafeno**, ao ser previsto teoricamente (1947/1956/1958) e ajudado na formação do **fulereno** (1985) e do **nanotubo** (1991), deu ensejo a “corrida de ouro” em busca de seu isolamento. Uma primeira tentativa foi realizada, em 2002 (*Advanced Physics* **51**, p. 1), pelo casal de físicos norte-americanos Gene e Mildred Spievak Dresselhaus (n.1930) [que haviam escrito livros sobre **fulerenos** e **nanotubos**, em 1996 (com Peter Clay Eklund), pela Academic Press; em 1998 (com Riichiro Saito), pelo Imperial College Press; e em 1990 (com Phaedon Avouris), pela Springer-Verlag] ao usar a técnica da esfoliação química. Para isso, um pedaço de grafite (3D) foi primeiro intercalado de modo que planos de **grafeno** eram separados por camadas de átomos e moléculas. Contudo, essa técnica resultou apenas em formar um novo material tridimensional (3D), o mesmo acontecendo com outras técnicas que formavam apenas uma espécie de “lodo” grafítico (Geim e Novoselov, op. cit.). Finalmente, em 2004, o **grafeno** foi então isolado por Geim, Novoselov e colaboradores, conforme veremos a seguir.

Geim, depois de concluir a escola secundária (*high school*), tentou entrar no *Moscow Engineering Physics Institute* (MEPI). Contudo, por haver sido reprovado por duas vezes, ele então tentou e passou no exame para o *Moscow Institute of Physics and Technology* (MIPT). No *Institute of Solid State Physics* (ISSP) da *Russian Academy of Sciences* (RAS), em Chernogolovka, Geim obteve seu Mestrado, em 1982, e seu Doutorado, em 1987, trabalhando em Física de Metais. Depois de obter seu Doutorado, sua ideia era trabalhar em Astrofísica, envolvendo Física de Partículas Elementares, mas acabou finalmente em Física de Estado Sólido (hoje, Física da Matéria Condensada), depois de realizar pós-doutorado no *Institute for Microelectronics Technology* do RAS, e nas *Universidades de Nottingham, Bath e Copenhagen*. Em 1994, Geim foi indicado para ser Professor Associado da *Radboud University Nijmegen* (RUN), na Holanda, tornando-se, mais tarde, cidadão holandês. Foi nessa Universidade, quando trabalhava em supercondutividade

mesoscópica, que recebeu Novoselov como estudante de doutoramento. Em 2001, Geim foi indicado Professor de Física da *Manchester University* (MU), na qual, em 2002, tornou-se Diretor do *Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology*, e *Landworthy Professor* (Professor Titular), em 2007. É interessante destacar que, quando estava na RUN, Geim e Berry realizaram, em 1997 (*European Journal Physics* **18**, p. 307), uma experiência envolvendo levitação magnética (vide verbete nesta série) e com a qual levitaram pedaços de queijo e de pizza, bem como criaturas vivas como rãs e ratos. Por essa experiência, Geim e Berry ganharam o *Ig Nobel de Física* de 2000. Por sua vez, depois de se graduar no MIPT, Novoselov foi para a RUN, em 2001, para realizar seu doutoramento com Geim - que trabalhava em supercondutividade mesoscópica (como vimos acima) e nanotecnologia -, concluindo seu Doutorado, em 2004.

[Andrea Latgé, **O Admirável Mundo Novo do Carbono**, *Ciência Hoje* **47**, p. 14 (2010); en.wikipedia.org/wiki/André_Geim/Konstantin_Novoselov; lqes.iqm.unicamp.br].

Agora, vejamos como aconteceu a descoberta do **grafeno**. Como a técnica de esfoliação química falhou em conseguir uma superfície bidimensional da grafite, conforme vimos acima, Geim, Novoselov e colaboradores começaram a desenvolver uma nova técnica, relativamente simples, constituída de fitas adesivas, do tipo “lagartixa” (*gecko tape*). Há muitos séculos, filósofos e cientistas tentaram entender o mecanismo de adesão, nas paredes, dos pés das lagartixas formados de pelos ceratinados. Embora um desses pelos exerça apenas uma diminuta força em torno de 10^{-7} N (newtons), em consequência da força de van der Waals (ver verbete nesta série), porém, milhões desses pelos produzem uma adesão da ordem 10 N/cm², suficiente para as lagartixas manterem-se e mesmo escalam grandes edifícios. Tendo em vista esse fato, em 2003 (*Nature Materials* **2**, p. 461), Geim e sua esposa Irina V. Grigorieva, Novoselov, S. V. Dubonos, A. A. Zhukov e S. Yu. Shapoval fabricaram microfibras biomiméticas (densos arranjos de pilares flexíveis de plástico) que faziam o papel dos pés das lagartixas. Talvez por ser fã do **Homem-Aranha** (*Spider-Man*), Geim (ou todos dessa equipe!?) tentaram, com essa pesquisa, realizar o sonho do Homem de escalar paredes. É oportuno registrar que, até este momento (fevereiro de 2011), esse sonho ainda permanece sonho, porque problemas relacionados com a sua durabilidade ainda não foram resolvidos. Registre-se que o sonho de Homem voar já foi realizado por intermédio dos aviões (vide verbete nesta série).

A fabricação dessas fitas adesivas levou Geim e seu grupo de pesquisa a, finalmente, isolar o **grafeno**. Com efeito, em 2004 (*Science* **306**, p. 666), Novoselov, Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Yuanbo Zhang, Dubonos, Grigorieva e A. A. Firsov realizaram uma experiência na qual esfoliaram a grafite com um tipo de fita adesiva (*durex?*) e conseguiram formar flocos formados de algumas camadas de grafite, que então foram depositados sobre uma bolacha (*wafer*) de silício (Si), cuidadosamente escolhida com determinada espessura (315 nm) de óxido de silício (SiO₂). Ao examinarem alguns desses flocos com um microscópio óptico (vide verbete nesta série), observaram que os mesmos eram identificados como planos isolados de carbono e que se comportavam como um material 2-D. Estava, assim, finalmente isolado o **grafeno** (Latgé, op. cit.; Geim e Novoselov, op. cit.). O isolamento de cristais atômicos bidimensionais foi confirmado, em 2005 (*Proceedings of the National Academy of Sciences USA* **102**, p. 10451), por Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, Morozov e Geim. É interessante destacar que o **grafeno** foi isolado, em 2006, por A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, Novoselov, S. Roth e Geim (*Physical Review Letters* **97**, p. 187401) e A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa e Eklund (*Nano Letters* **6**, p. 2667), usando a microscopia Raman (vide verbete nesta série).

Isolado o **grafeno**, começou o estudo de suas propriedades físicas. Assim, ainda em 2005 (*Nature* **438**, p. 197), Novoselov, Geim, Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson e

Grigorieva demonstraram que os seus **portadores de carga** podem se comportar continuamente entre elétrons e buracos (vide verbete nesta série) em concentrações (n) muito altas do tipo $10^{13}/\text{cm}^2$, e com uma mobilidade (μ) que pode exceder a $15.000 \text{ cm}^2/\text{volt.s}$, mesmo em temperatura ambiente ($\approx 300 \text{ K}$). No entanto, como essa mobilidade depende fracamente da temperatura e é limitada por impurezas, μ pode ser melhorada para atingir $\approx 100.000 \text{ cm}^2/\text{volt.s}$, superando alguns semicondutores (p.e. InSb) para os quais $\mu \approx 77.000 \text{ cm}^2/\text{volt.s}$, também em temperatura ambiente. Ainda nesse trabalho, eles observaram que como os **portadores de carga** podem atingir velocidades altas [em analogia com o estudo de condutores e de semicondutores (vide verbete nesta série), chamadas de **velocidade de Fermi** (v_F), dadas por $v_F \approx 10^6 \text{ m/s} = c/300$] e considerando haver pouco espalhamento – o que caracteriza um **transporte balístico** –, o seu tratamento não poderia mais ser realizado pela **equação de Schrödinger** (vide verbete nesta série), como acontece no tratamento dos condensados 2-D, e sim, por intermédio da **equação de Dirac** (vide verbete nesta série) no espaço (2+1)-dimensional. Desse modo, eles observaram que esses **portadores de carga** (quasipartículas) se comportavam como férmions diracianos sem massa, que podem ser elétrons que perdem sua massa de repouso (m_0) ou como neutrinos eletrônicos (ν_e) que adquirem carga elétrica (e). É interessante destacar que, ainda em 2005 (*Nature* **438**, p. 201), Zhang, J. W. Tan, Störmer e P. Kim observaram experimentalmente, em temperatura ambiente, o **efeito Hall quântico** (EHQ) (vide verbete nesta série) no **grafeno** (Geim e Novoselov, op. cit.).

O **transporte balístico** dos férmions diracianos sem massa no **grafeno** continuou a ser estudado, principalmente suas propriedades eletrônicas, não só por Geim, Novoselov e colaboradores, assim como por outros pesquisadores. Como os **portadores de carga** nesse novo material bidimensional são férmions diracianos sem massa, segundo destacamos antes, então, para estudar suas propriedades eletrônicas deve ser usado a QED-2D, já que o **grafeno** se comporta como um semicondutor de intervalo nulo (*O-gap*) em baixas energias fermianas ($E = \hbar v_F k$) (vide verbete nesta série). Assim, para estudar aquelas propriedades, é necessário considerar o operador hamiltoniano diraciano (\hat{H}) definido por: $\hat{H} = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}$, onde \vec{k} é o **momento linear** da quasipartícula ($-\vec{k}$, da anti-quasipartícula), $\vec{\sigma}$ é a **matriz bidimensional de Pauli**, e v_F , independente de k , representa o papel da velocidade da luz, por apresentar o valor constante $v_F \approx c/300$, como vimos anteriormente. Portanto, em analogia com a QED, foi possível introduzir dois novos conceitos nesse estudo: **pseudospin** e **quirilidade**. Vejamos o primeiro conceito. A **equação de Dirac** para elétrons envolve spins, representado por spinores [matriz coluna com duas linhas: up (\uparrow) e down (\downarrow)]; por sua vez, a rede “favo de mel” do **grafeno** é equivalente a duas sub-redes (A e B) do carbono que apresentam um espectro de energia ($|E| < 1 \text{ eV}$) na forma de uma folha de cone próximo da energia nula. Portanto, como esse comportamento é equivalente ao spin, pois apresenta dois índices (A e B), ele é conceituado como um **pseudospin**. Em vista disso, a matriz $\vec{\sigma}$ envolve **pseudospins**. O segundo conceito, a **quirilidade** (vide verbete nesta série) é dada pela expressão $\vec{\sigma} \cdot \vec{k}$, para a quasipartícula [e $\vec{\sigma} \cdot (-\vec{k})$, para a anti-quasipartícula]. Registre-se que esses dois conceitos, que decorrem do efeito de campo elétrico ambipolar em uma camada simples de **grafeno**, foram introduzidos nos seguintes artigos escritos em 2006: Katsnelson (*European Physics Journal* **B51**, p. 157); Katsnelson, Novoselov e Geim (*Nature Physics* **2**, p. 620); e J. Tworzydło, B. Trauzettel, M. Titov, A. Rycerz e C. W. J. Beenakker (*Physical Review Letters* **96**, p. 246802). É oportuno ainda registrar que, no mesmo ano de 2006 (*Nature Physics* **2**, p. 595), S. Y. Zhou, G. H. Gweon, J. Graf, A. V. Fedorov, C. D. Spataru, R. D. Diehl, Y. Kopelevich, D. H. Lee, Steven G. Louie e A. Lanzara fizeram a primeira observação experimental de férmions diracianos na grafite.

Por outro lado, também em 2006, propriedades magnéticas no **grafeno** foram estudadas por Zhang, Z. Jiang, J. P. Small, M. S. Purewal, Y. W. Tan, M. Faziollahi, J. D. Chudow, J. A. Jaszczak, Störmer e Kim (*Physical Review Letters* **96**, p. 136806), que examinaram a separação (*splitting*) do nível de Fermi (ver verbete nesta série) em grandes campos magnéticos. Por sua vez, Morozov, Novoselov, Katsnelson, Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang e Geim (*Physical Review Letters* **97**, p. 016801) e E. McCann, K. Kechedzhi, Vladimir I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando e B. L. Allshuler (*Physical Review Letters* **97**, p. 146805), observaram efeitos não convencionais da magneto-resistência (vide verbete nesta série). Com efeito, em baixas temperaturas, todos os sistemas metálicos com alta resistividade exibem alta magneto-resistência quanto-interferente (localização), o que, contudo, não acontece com o **grafeno**. Observe-se que, outras anomalias magnéticas também foram observadas em uma bicamada de **grafeno** como as relacionadas com o EHQ e com a **fase de Berry**, em 2006 (*Nature Physics* **2**, p. 177), por Novoselov, McCann, Morozov, Fal'ko, Katsnelson, Zeitler, D. Jiang, Schedin e Geim; e em 2007 (*Science* **315**, p. 1379), por Novoselov, Z. Jiang, Zhang, Morozov, Störmer, Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, Kim e Geim. Registre-se que a **fase de Berry** foi primeiramente descoberta pelo físico indiano Shivaramakrishnan Pancharatnam (1934-1969), em 1956 (*Proceedings of the Indian Academy of Sciences* **A44**, p. 247) e redescoberta por Berry, em 1984 (*Proceedings of the Royal Society of London* **A392**, p. 45). Ela representa a fase adquirida por um sistema sujeito a processos adiabáticos cíclicos, depois de um ciclo. Tal fase é resultante de propriedades geométricas do parâmetro espaço no hamiltoniano daquele sistema. Em Novoselov e Geim (op. cit.), o leitor encontrará detalhes dessas anomalias, bem como de outras previsões teóricas sobre o **grafeno**, como, por exemplo, de ele substituir o silício (Si) como base tecnológica da Engenharia Eletrônica, devido a sua alta mobilidade (μ), mesmo em concentrações de campos elétricos induzidos e apresentar escalas submícrons em temperaturas ambientes. Com isso, ele será o tão procurado *santo graal* daquela Engenharia - transistores em temperatura ambiente.

Na conclusão deste verbete, é oportuno destacar três grandes descobertas ocorridas recentemente. No dia 10 de outubro de 2010 (*Nature Nanotechnology* **5**, p. 727), M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu e W. A. de Heer, pesquisadores do *Instituto de Tecnologia da Geórgia*, nos Estados Unidos, anunciaram que haviam desenvolvido uma nova técnica de construir dispositivos eletrônicos (p.e.: transistores) inteiramente de **grafeno**. Por seu lado, em 07 de janeiro de 2011 (*Advanced Materials – online*), Samuel Lara-Avila, Kasper Moth-Poulsen, Rositza Yakimova, Thomas Bjornholm, Fal'ko, Alexander Tzalenchuk e Sergey Kubatkin, pesquisadores do *Laboratório Nacional de Física da Inglaterra*, descobriram que as propriedades eletrônicas do **grafeno** são controladas com luz. Por fim, em 30 de janeiro de 2011 (*Nature Nanotechnology - online*), B. Radisavijavic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti e Andras Kis, pesquisadores da *Escola Politécnica de Lausanne*, na Suíça, anunciaram que haviam descoberto que a **molibdenita**, o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), permite a obtenção de monocamadas atômicas usando a mesma técnica da descoberta do **grafeno**, ou seja, fixando pedaços de fita adesiva no cristal de MoS_2 . É interessante destacar que esse novo material bidimensional permitirá substituir o Si e o **grafeno** em dispositivos eletrônicos futuros. Por exemplo, a **molibdenita** consome 100.000 vezes menos energia do que os atuais transistores de Si. O leitor poderá encontrar mais detalhes sobre os assuntos tratados neste artigo visitando os *sites*: www.inovacaotecnologica.com.br.



ANTERIOR

SEGUINTE

