Natália Pereira Rezende

# Detecção de $H_2$ em dispositivos de monocamada de $MoS_2$ e estudo de suas propriedades elétricas em altas temperaturas

Belo Horizonte

Abril de 2019

Natália Pereira Rezende

# Detecção de $H_2$ em dispositivos de monocamada de $MoS_2$ e estudo de suas propriedades elétricas em altas temperaturas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientador: Rodrigo Gribel Lacerda

Belo Horizonte
Abril de 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Rezende, Natália Pereira.

R467d Detecção de H2 em dispositivos de monocamada de MoS2 e estudo de suas propriedades elétricas em altas temperaturas/ Natália Pereira Rezende.
92 f., enc: il.

Orientador: Rodrigo Gribel Lacerda.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Física.
Bibliografia: f.80 -92.

1. Hidrogênio. 2. Medidas elétricas. 3. Matéria condensada. I.Título. II. Lacerda, Rodrigo Gribel. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 538.9

Elaborada pela Biblioteca Professor Manoel Lopes de Siqueira da UFMG.

**Universidade Federal de Minas Gerais**
**Instituto de Ciências Exatas**
**Programa de Pós-Graduação em Física**
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3409 5637
(xx) (31) 3409 5633
Fax (xx) (31) 3409 5688
(xx) (31) 3409 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 354ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR Natália Pereira Rezende** orientada pelo professor Rodrigo Gribel Lacerda para obtenção do grau de **DOUTORA EM CIÊNCIAS, área de concentração Física**. Às 09:00 horas de cinco de abril de dois mil e dezenove na sala 4129 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Rodrigo Gribel Lacerda** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Helio Chacham** (Departamento de Física/UFMG), **Leandro Malard Moreira** (Departamento de Física/UFMG), **Alex Aparecido Ferreira** (Departamento de Física/UFV) e **Ana Paula Moreira Barboza** (Departamento de Física/UFOP) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo a Mestre **Natália Pereira Rezende** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de **"Detecção de H2 em dispositivos de monocamada de MoS2 e estudo de suas propriedades elétricas em altas temperaturas"**. Às 14:00 horas do mesmo dia a candidata fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação da candidata.

Belo Horizonte, 05 de abril de 2019.

Prof. Rodrigo Gribel Lacerda
Orientador da estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Alex Aparecido Ferreira
Departamento de Física/UFV

Prof. Helio Chacham
Departamento de Física/UFMG

Profa. Ana Paula Moreira Barboza
Departamento de Física/UFOP

Prof. Leandro Malard Moreira
Departamento de Física/UFMG

**Candidata**

Natália Pereira Rezende

À minha família e

ao Jailton, com todo amor

*“A persistência é o menor caminho do êxito”*

Charles Chaplin

# Agradecimentos

À Deus por essa conquista.

Aos meus pais, Jackson e Aparecida pelo incentivo e valores ensinados. Aos meus irmãos, Jackeline e Fabrício que me tornaram mais feliz ao me darem sobrinhas lindas. Às minhas amigas-irmãs de coração Viviane e Guelci.

Ao meu marido Jailton, pelo carinho, amor e apoio em todos os momentos.

À Cíntia pelas nossas conversas descontraídas nos momentos incertos durante esses nossos 11 anos de amizade.

Ao meu orientador, Rodrigo, pela paciência, discussões e ensinamentos ao longo desses 4 anos.

À todos os colegas do Laboratório de Nanomateriais, onde apreendi realmente o que é trabalhar em equipe. Em especial, ao Alisson e Andreij pela colaboração.

Aos Prof. Ângelo Malaquias, Leonardo Campos e André Ferlauto, pelas colaborações.

Ao professor Mário Mazzoni pelas discussões à respeito de fenomenologias.

Aos demais estudantes e professores do departamento de Física que contribuíram com discussões.

Ao Lab Nano pelas medidas de AFM e ao CT pelas medidas Raman.

À todos os funcionários do departamento de Física, em especial, ao Sérgio Oliveira.

À CNPq, CAPES, Fapemig (Rede 2D) e INCT/Nanomateriais de Carbono pelo apoio financeiro.

À todos o meu muito obrigado!

# Resumo

Dentre os materiais bidimensionais (2D), o Dissulfeto de Molibdênio ($MoS_2$) tem despertado grande interesse científico devido às suas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais. Diversos estudos demonstram que o $MoS_2$ pode ser aplicado em fototransistores, fotodetectores, sensores, entre outros. Este material também apresenta polarização de spin controlável, permitindo sua aplicação em valetrônica. A transição de *gap* indireto de 1.2 eV do bulk para *gap* direto de 1.8 eV na monocamada é fundamental para fabricação de nanodispositivos semicondutores. Além disso, o $MoS_2$ possui altos valores de resistência mecânica e módulo de Young em torno de 270 ± 100 GPa. Em especial, o $MoS_2$ é promissor para detecção de gases devido à sua grande área superficial. A adsorção e difusão de moléculas na superfície do $MoS_2$ causam mudanças drásticas em sua condutividade elétrica, o que o torna bastante sensível à diversos gases. Trabalhos reportam a aplicação do $MoS_2$ em detecção de NO, $NO_2$ e $NH_3$, além de $O_2$. Porém, a deteção de hidrogênio ($H_2$) utilizando monocamadas de $MoS_2$ ainda não foi totalmente explorada experimentalmente. Nesta tese fabricamos transistores de efeito de campo (FETs) de monocamada de $MoS_2$ com o objetivo de estudar tanto suas propriedades elétricas quanto à aplicação em detecção de gás hidrogênio. O sensor baseado no dispositivo de $MoS_2$ apresenta características importantes para aplicações práticas, como grande faixa de detecção (0.1% até 90%), temperaturas de operação relativamente baixas (25 °C-200 °C), reversibilidade total, além de não necessitar de dopantes como (Pt ou Pd) para detectar $H_2$. Propomos que o mecanismo de detecção é baseado na adsorção dissociativa do $H_2$, facilitada pela presença de vacâncias de enxofre. Posteriormente, apresentamos um estudo de histereses presentes nas curvas de corrente versus tensão de *gate* em função da temperatura (*T*), tanto para dispositivos de monocamada de $MoS_2$ suportados em óxido de silício ($MoS_2/SiO_2$), quanto dispositivos suportados em BN ($MoS_2$/BN). Para os dispositivos de $MoS_2$/BN, verificamos um comportamento anômalo da transcondutância em função de *T*. Essa característica impede a realização da análise da mobilidade eletrônica real dos dispositivos.

**Palavras-chave:** Monocamadas de $MoS_2$, Transistores de Efeito de Campo, Sensores de Hidrogênio.

# Abstract

Among the 2D materials, molybdenum disulfide ($MoS_2$) has attracted scientific interest due to its electronic, optical and structural properties. Several studies demonstrate that $MoS_2$ can be applied in phototransistors, photodetectors, sensors, among others. This material also presents controllable spin polarization, allowing the application in valleytronic. The transition of the 1.2 eV indirect gap from bulk to direct gap of 1.8 eV in the monolayer is fundamental for the fabrication of semiconductor nanodevices. In addition, $MoS_2$ has high mechanical strength values and Young's modulus around 270 ± 100 GPa. Especially, $MoS_2$ is promising for detection of gases due to its large surface area. The adsorption and diffusion of molecules on the $MoS_2$ surface cause drastic changes in its electrical conductivity, which makes it very sensitive to various gases. $MoS_2$ transistors have been used to monitor gases such as NO, $NO_2$, $NH_3$, and $O_2$. However, the hydrogen detection by monolayer $MoS_2$, has not yet been fully explored experimentally. In this work, we produce monolayer $MoS_2$ field effect transistors ($MoS_2$ FET) to study both electrical properties and the application in hydrogen gas detection. The $MoS_2$ FET exhibit a response to $H_2$ that covers a broad range of concentration (0.1-90%) at a relatively low operating temperature range (25-200 °C). Most important, $H_2$ sensors based on $MoS_2$ FETs show desirable properties such as full reversibility and absence of catalytic metal dopants (Pt or Pd). We proposed that such process involves dissociative $H_2$ adsorption driven by interaction with sulfur vacancies in the $MoS_2$ surface. Later, we present our study about the hysteresis in the source-drain current versus gate voltage as a function of the temperature in two different devices: $MoS_2$ supported on silicon oxide ($MoS_2/SiO_2$), and $MoS_2$ supported on boron nitride ($MoS_2$/BN). For $MoS_2$/BN devices, we observe an anomalous behavior of the transconductance ($dI_{SD}/dV_G$) as a function of the temperature, which makes it impossible to obtain real mobility values for this device.

**Keywords:** $MoS_2$ monolayer, Field Effect Transistors, Hydrogen Sensor

# Sumário

**INTRODUÇÃO** ..... **12**

**1- PROPRIEDADES GERAIS DO $MoS_2$** ..... **17**

**1.1-O DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO** ..... **17**

**1.2- TÉCNICAS PARA A IDENTIFICAÇÃO DO NÚMERO DE CAMADAS DO $MoS_2$** ..... **18**

**2- TRANSPORTE ELÉTRICO EM DISPOSITIVOS DE $MoS_2$** ..... **21**

**2.1- JUNÇÃO METAL-SEMICONDUTOR** ..... **21**

**2.3- MECANISMOS DE TRANSPORTE ATRAVÉS DA BARREIRA SCHOTTKY** ..... **23**

**2.3- CONTATOS METÁLICOS EM DISPOSITIVOS DE $MoS_2$** ..... **24**

**2.4-TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO DE $MoS_2$** ..... **26**

2.4.1- PRINCÍPIO BÁSICO DE OPERAÇÃO ..... 26

2.4.2- MOBILIDADE ELETRÔNICA DOS PORTADORES DE CARGA ..... 29

2.4.3- DEPENDÊNCIA DA ENERGIA DE FERMI COM A TENSÃO DE *GATE* ..... 30

**3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS** ..... **32**

**3.1- ESFOLIAÇÃO MECÂNICA** ..... **32**

**3.2- PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE MONOCAMADAS DE $MoS_2$ PARA DIFERENTES SUBSTRATOS** ..... **33**

**3.3- FABRICAÇÃO DOS TRANSISTORES DE $MoS_2$** ..... **34**

**3.4- CONFIGURAÇÃO DE MEDIDAS ELÉTRICAS NO $MoS_2$** ..... **35**

**3.5- SISTEMA DE MEDIDAS NA PRESENÇA DE GÁS** ..... **36**

**4- PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO $MoS_2$ EM EXPOSIÇÃO AO $H_2$** ..... **39**

**4.1- INTRODUÇÃO** ..... **39**

**4.2- EXPOSIÇÃO DO DISPOSITIVO DE $MoS_2/SiO_2$ AO $H_2$** ..... **40**

**4.3 EXPOSIÇÃO DO DISPOSITIVO DE $MoS_2/SiO_2$ A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE $H_2$** ..... **43**

**4.3- DEPENDÊNCIA DA SENSIBILIDADE AO $H_2$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E TENSÃO DE *GATE*** ..... **44**

**4.4- REVERSIBILIDADE DA INTERAÇÃO ENTRE $H_2$ E $MoS_2$ EM 200 °C** ..... **46**

**4.4- EXPERIMENTOS PARA ELUCIDAR O MECANISMO DE DETECÇÃO** ..... **47**

**4.5- MECANISMO PROPOSTO PARA A INTERAÇÃO ENTRE A MONOCAMADA DE $MoS_2$ E O $H_2$** ..... **52**

**4.6- CONCLUSÕES PARCIAIS ..... 59**

**5. HISTERESES TERMICAMENTE ATIVADAS EM TRANSISTORES DE $MoS_2$/ $SiO_2$ E $MoS_2$/BN 60**

**5.1-INTRODUÇÃO ..... 60**

**5.2- HISTERESE EM DISPOSITIVOS DE $MoS_2$ ..... 64**

**5.3- EFEITO DE "DEGRAU" NAS CURVAS $I_{SD}$×$V_G$ ..... 66**

**5.4- COMPORTAMENTO ANÔMALO DA TRANSCONDUTÂNCIA EM DISPOSITIVOS DE $MoS_2$/BN ..... 70**

**5.5- ALTERNATIVAS PARA ATENUAÇÃO DAS HISTERESES EM DISPOSITIVO DE $MoS_2$ ..... 74**

**5.6- CONCLUSÕES PARCIAIS ..... 75**

**6. CONCLUSÕES FINAIS ..... 76**

**7. PERSPECTIVAS ..... 77**

**REFERÊNCIAS ..... 78**

**APÊNDICES ..... 89**

# Introdução

Desde a obtenção de grafeno em 2004 por meio de esfoliação mecânica do grafite [1], os materiais 2D têm despertado grande interesse na comunidade científica. Esses materiais são compostos basicamente por uma camada com a espessura em torno de um nanômetro, e apresentam propriedades especiais, tais como grande atividade superficial e relação superfície/volume. Na figura 1, apresentamos a família de materiais 2D e sua classificação em termos de condutividade elétrica. Dentre eles, destacamos o grafeno, classificado como um semimetal de *gap* nulo, o nitreto de boro hexagonal (h-BN), que apresenta caráter isolante e semicondutores da família dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), como o dissulfeto de molibdênio ($MoS_2$) [2]. Além destes, existem materiais que se comportam como isolantes topológicos, metais e supercondutores [2].

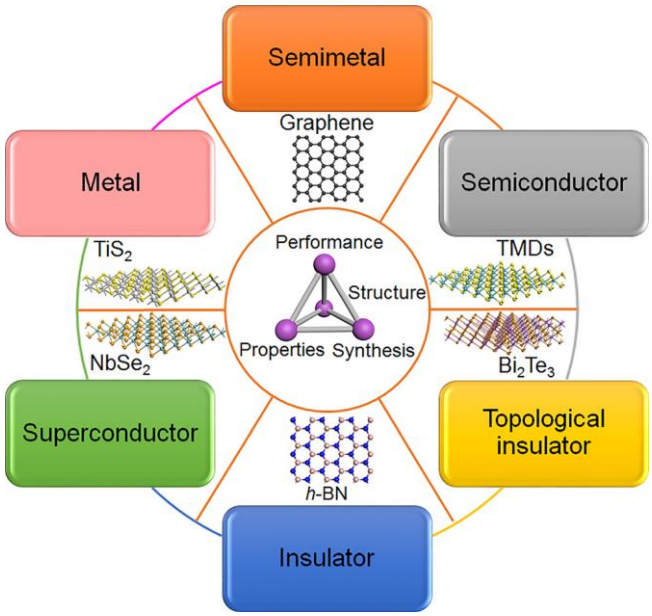


**Figura 1:** Família dos materiais bidimensionais, com as respectivas linhas de pesquisa indicadas no centro da imagem (Retirada de [2]).

As pesquisas relacionadas aos materiais 2D incluem estudos sobre suas sínteses, propriedades ópticas, elétricas e estruturais, além do seu desempenho em termos de aplicações tecnológicas, conforme indicado no centro da figura 1. Em relação ao desempenho, estes materiais têm sido utilizados nas áreas de eletrônica, spintrônica, óptica, sensoriamento, entre

outras [3–7]. Na figura 2 são apresentados exemplos de utilização de dispositivos de materiais 2D como fotodetectores e sensores biológicos e de gases.

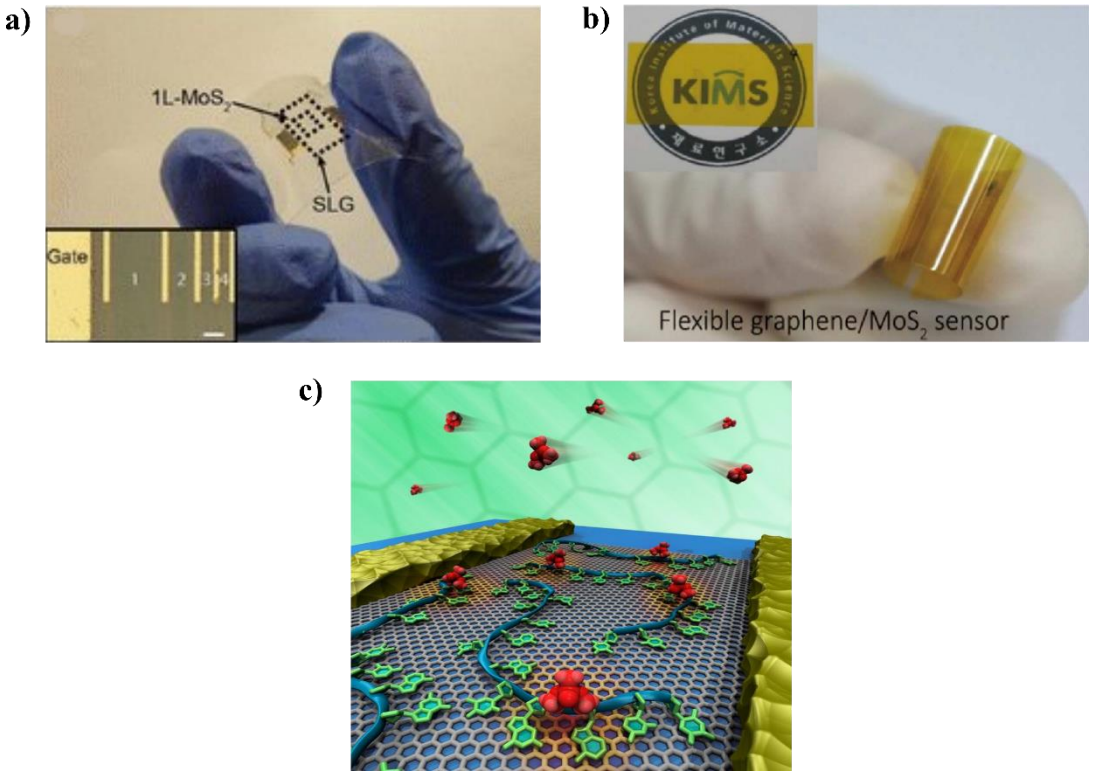


**Figura 2:** Aplicações tecnológicas dos dispositivos de materiais 2D. a) Imagem de um fotodetector flexível composto por grafeno *single layer* (SLG) e $MoS_2$ (Imagem extraída de [5]). b) Sensor flexível de gases composto de uma heterojunção grafeno/$MoS_2$. (Imagem extraída de [6]). c) Esquema ilustrativo de um dispositivo de grafeno decorado com DNA para aplicação em sensores biológicos (Imagem extraída de [8]).

Em especial, diversos trabalhos na literatura demonstram que os materiais 2D possuem considerável impacto na detecção de gases. Como mencionado anteriormente, esses materiais apresentam grande área superficial, o que facilita a adsorção de moléculas em sua superfície [3,4]. Após a adsorção dos gases, a condutividade elétrica dos materiais 2D é alterada, o que produz a resposta elétrica do sensor. Dentre os materiais 2D, o grafeno foi o percursor nas pesquisas relacionadas à sensores para a detecção de gases como $NH_3$ [9], $NO_2$ [10], $CO_2$ [11], entre outros. O sucesso desses sensores baseados em grafeno inspirou a comunidade científica a estudar também o comportamento de outros materiais 2D quando expostos a gases.

Nesse contexto, o $MoS_2$ é um dos mais promisores TMDs com excelentes propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais, permitindo a aplicação em dispositivos eletrônicos e

optoeletrônicos. Além disso, o $MoS_2$ possui altos valores de resistência mecânica e módulo de Young de 270 ± 100 GPa, comparável ao aço [12,13]. Sua ruptura ocorre em uma tensão efetiva entre 6 e 11% de seu módulo de Young, faixa superior ao Dimetil polissiloxano (PDMS), por exemplo, com ruptura em ∼7% .[13]. Esta característica indica que o $MoS_2$ é promissor para fabricação de dispositivos eletrônicos flexíveis [12,13]. A transição de *gap* indireto de 1.2 eV do bulk para *gap* direto de 1.8 eV na monocamada é fundamental para fabricação de nanodispositivos semicondutores [14,15]. Radisavljevic e seu grupo [16] demostraram que é possível obter valores de razão on/off igual a $10^8$ para transistores de efeito de campo de monocamada de $MoS_2$ com *gate* dielétrico de óxido háfnio ($HfO_2$) e valores de mobilidade em torno de 200 $cm^2$/V.s. Deste modo, os transistores de $MoS_2$ apresentam grande potencialidade para serem empregados em diversas áreas. Na figura 3 são categorizadas as pesquisas relacionadas a aplicação dos transistores de $MoS_2$ em eletrônica e optoeletrônica, valetrônica e spintrônica, sensoriamento de gases, além de heteroestruturas em conjunto com outros materiais 2D [12,17].

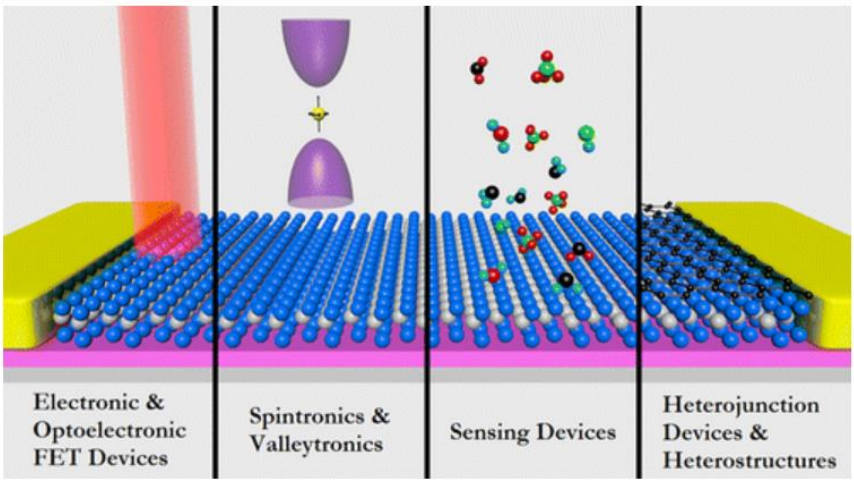


**Figura 3:** Representação das potenciais aplicações dos FETs de monocamadas de $MoS_2$ (extraída de [12])

O $MoS_2$ também é estudado em virtude de sua grande atividade catalítica em alguns processos industriais, como o armazenamento de hidrogênio, a evolução de hidrogênio e hidrodessulfurização [18–21]. Yuan *et al.* [18] demonstraram a melhora no armazenamento de hidrogênio em compostos de Sm-Mg pela ação de nanopartículas de $MoS_2$. Nesse caso, o $MoS_2$ aumenta a difusão do $H_2$, além de promover a redução da energia necessária para a dissociação do $H_2$ em átomos H sobre a superfície do composto Sm-Mg. Em estudos sobre evolução de hidrogênio, foi verificado que o $MoS_2$ é um catalizador alternativo à platina. Além

disso, trabalhos teóricos e experimentais demostraram que a criação de vacâncias de enxofre aumenta substancialmente a ação catalítica do $MoS_2$ na evolução de hidrogênio [19,20].

Em especial, dispositivos com poucas camadas de $MoS_2$ têm apresentado ótimas propriedades no sensoriamento de gases como $O_2$ [22], NO [23], $NH_3$ [7,24,25], $NO_2$ [7,24–26] e, em geral, possuem alta sensibilidade e tempos de resposta rápidos da ordem de segundos. Conforme o trabalho de Cho *et al* [7], dispositivos de $MoS_2$ apresentam sensibilidade da ordem de poucos ppms (partes por milhão) para os gases $NH_3$ e $NO_2$. No entanto, a deteção de $H_2$ utilizando transistores de efeito de campo de $MoS_2$ ($MoS_2$ FETs) permanece pouco explorada na literatura, sendo proposta apenas por um trabalho teórico [27].

A proposta desta tese consiste na fabricação de transistores de efeito de campo de monocamadas de $MoS_2$ com a finalidade de estudar suas propriedades elétricas e sua aplicação na detecção de gás hidrogênio. O nosso principal foco foi demostrar a potencialidade dos transistores de $MoS_2$ no sensoriamento de $H_2$, além de propor um mecanismo de detecção que se baseia na adsorção dissociativa do $H_2$, facilitada pela presença de vacâncias de enxofre no $MoS_2$. Esse mecanismo é consistente com trabalhos teóricos relacionados à adsorção de hidrogênio em monocamadas de $MoS_2$, e também com trabalhos experimentais onde foi verificado que a atividade catalítica do $MoS_2$ é melhorada devido ao aumento de vacâncias de enxofre em sua superfície.

Além disso, estudamos o comportamento das histereses nas curvas de corrente versus tensão de *gate* em função da temperatura (*T*), tanto para dispositivos de monocamada de $MoS_2$ suportados em óxido de silício ($MoS_2/SiO_2$), quanto dispositivos suportados em BN ($MoS_2$/BN). Verificamos que os dispositivos $MoS_2$/BN apresentam um comportamento anômalo da transcondutância em função de altos valores de *T*. Esse resultado é interessante porque não existem muitos trabalhos que discutem o comportamento desses dispositivos em altas temperaturas. Este estudo se faz extremamente necessário para aplicações desses dispositivos em circuitos, por exemplo, que evolvem essas temperaturas de operação em torno de 200 °C. Tal característica impede a obtenção de valores reais da mobilidade eletrônica desse dispositivo. Acreditamos que esse equívoco ocorre devido a um aprisionamento de cargas na interface $SiO_2$/BN, tendo em vista que não verificamos esse comportamento para dispositivos $MoS_2/SiO_2$.

A tese foi organizada em 6 capítulos. No capítulo 1, descreveremos as características estruturais, eletrônicas e ópticas do $MoS_2$. No capítulo 2 trataremos da abordagem teórica do transporte elétrico nos dispositivos de $MoS_2$ estudados. No capítulo 3 apresentaremos as

técnicas e métodos experimentais utilizados na fabricação das amostras, além de uma descrição do sistema de medidas elétricas em presença de gases.

Os resultados experimentais estão descritos em dois capítulos. O capitulo 4 tratará da aplicação dos transistores de monocamada de $MoS_2$ na detecção de $H_2$, além de descrever o mecanismo detalhado da interação desse dispositivo com este gás. O capítulo 5 irá tratar da observação de histereses nas curvas de corrente em função da tensão de *gate*, para temperaturas superiores à ambiente, tanto para dispositivos de $MoS_2$ suportados em $SiO_2$ quanto em hBN. O capítulo 6 descreverá as considerações finais. Por fim, no capítulo 7 serão apresentadas as perspectivas deste trabalho.

# 1- Propriedades gerais do $MoS_2$

Neste capítulo discutiremos as principais propriedades do Dissulfeto de Molibdênio, como suas estruturas cristalina e eletrônica, além das técnicas utilizadas para a identificação de poucas camadas de $MoS_2$.

## 1.1-O Dissulfeto de Molibdênio

O Dissulfeto de Molibdênio consiste em um arranjo hexagonal no qual átomos de molibdênio estão dispostos entre duas camadas de enxofre. Os cristais de $MoS_2$ são compostos por monocamadas verticais, conectadas por meio de interações de van der Waals. Desse modo, esse material pode ser separado facilmente em camadas individuais [15]. Os arranjos de átomos do $MoS_2$ são encontrados naturalmente na forma hexagonal 2H-$MoS_2$ com geometria trigonal prismática [28], mostrada na figura 1.1a. Na figura 1.1b ilustramos a célula unitária do $MoS_2$, delimitada pelos vetores primitivos $\overrightarrow{a_1}$ e $\overrightarrow{a_2}$. Os parâmetros de rede obtidos experimentalmente são $a$ =3.16 Å e $d_{\text{Mo-Mo}} = c/2$ =6.15 Å [29].

A representação da zona de Brillouin, com os pontos de simetria indicados pode ser observada na figura 1.1c. A estrutura de bandas para o *bulk* e monocamada de $MoS_2$, apresentada na figura 1.1d foi obtida por meio de cálculos de *Density Functional Theory* (DFT). A linha horizontal tracejada indica o máximo da energia da banda de valência no ponto K. As linhas azuis e vermelhas representam o topo da banda de valência e mínimo da banda condução respectivamente. Splendiani e colaboradores [30] mostraram que o *bulk* possui um *gap* indireto de 1.2 eV, com o máximo da banda de valência em Γ e o mínimo de condução no ponto médio entre Γ e K. Por outro lado, monocamada de $MoS_2$ é um semicondutor de *gap* direto 1.8 eV, com máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução coincidentes com o ponto K [31]. Esta transisção de gap indireto para direto pode ser entendida devido à influência dos orbitais $d$ e $p_z$ dos átomos de molibdênio (Mo) e enxofre (S) nas bandas de condução e valência.

Os estados no ponto K da banda de condução ocorrem devido aos orbitais *d* do Mo, os quais são menos afetados pelo interação entre camadas, pois os átomos de Mo ocupam o centro da célula unitária. Portanto, ocorre um pequeno acréscimo de energia no mínimo da banda de

condução com a diminuição do número de camadas [30]. Já os estados no ponto Γ do gap indireto, originados da hibridização dos orbitais *d* do Mo e $p_z$ do S, são afetados por interações entre camadas fazendo que suas energias dependam de forma mais sensível com número de camadas [30], conforme pode ser observado na figura 1.1d.

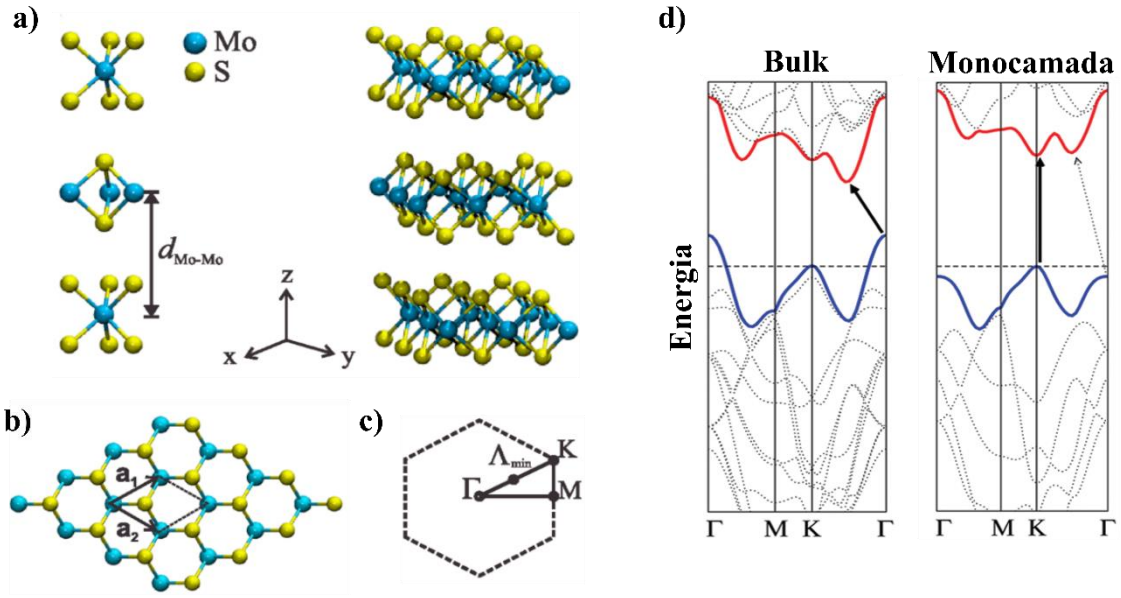


**Figura 1.1:** Estrutura do $MoS_2$ na forma hexagonal. a) Estrutura de uma tricamada 2H−$MoS_2$. b) Vista topográfica da monocamada, com os vetores da célula unitária $\overrightarrow{a_1}$ e $\overrightarrow{a_2}$. c) representação da zona de Brillouin, com os pontos de simetria K indicados; (figuras a, b e c foram extraídas de [28]). d) Diagramas de bandas do para o *bulk* e monocamada de $MoS_2$. As setas indicam as transições de energia (retirada de [30]).

## 1.2- Técnicas para a identificação do número de camadas do $MoS_2$

As técnicas de espectroscopia Raman e a fotoluminescência são frequentemente utilizadas para determinar o número de camadas em uma amostra de $MoS_2$. Estudos de espectros Raman mostram que o bulk de $MoS_2$ apresenta sinal forte para dois modos vibracionais: o modo $E^1_{2g}$ (~383 $cm^{-1}$) e o modo $A_{1g}$ (~403 $cm^{-1}$), os quais são sensíveis ao número de camadas. O modo $E^1_{2g}$ corresponde a um modo vibracional no plano, no qual dois átomos de enxofre vibram em direção oposta a um átomo de molibdênio, conforme representado na figura 1.2a. O modo $A_{1g}$ corresponde a um modo vibracional fora do plano, no qual ocorre o deslocamento apenas

dos átomos S em direções opostas. A medida em que as camadas aumentam, ocorre um afastamento dos picos [32], como pode ser observado na Figura 1.2b. A frequência do modo $E^1_{2g}$ diminui e a frequência do modo $A_{1g}$ aumenta com o aumento da espessura. Este deslocamento do modo $E^1_{2g}$ não pode explicado por meio de interações fracas de Van der Waals, neste caso é necessário considerar forças de Coulomb adicionais entre camadas [32]. A partir desses valores de deslocamento pode ser construído um gráfico da distância de separação entre os picos em função do número de camadas (figura 1.2c), o qual fornece com boa precisão a identificação de até 4 a 5 camadas de $MoS_2$ [32,33].

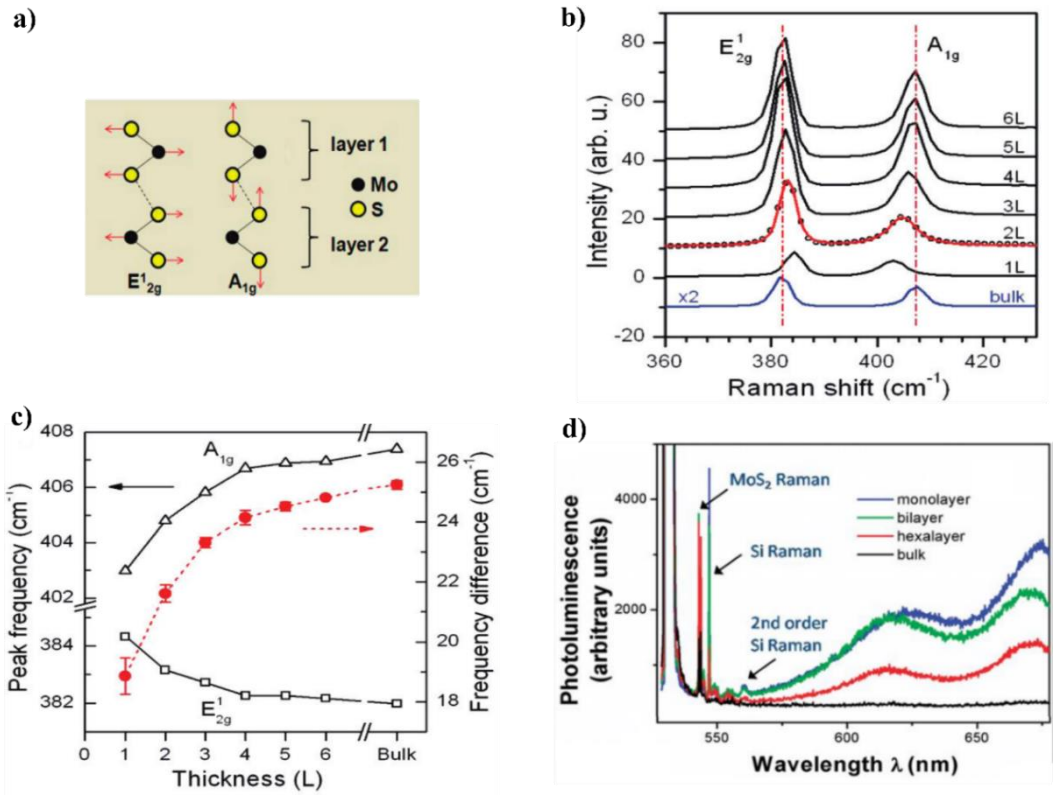


**Figura 1.2:** a) Representação dos modos vibracionais utilizados para a identificação do número de camadas do $MoS_2$. b) Espectros Raman para o *bulk* e para poucas camadas de $MoS_2$ (retirada de [32]); c) No eixo vertical esquerdo é apresentado a posição dos picos, enquanto no eixo vertical direito é representada a diferença de frequência dos picos $E^1_{2g}$ e $A_{1g}$ em função do número de camadas (retirada de [32]); d) Espectro de fotoluminescência para um diferentes números de camadas de $MoS_2$ (retirado de [30]).

Além de fornecer uma estimativa para o número de camadas do $MoS_2$, a espectroscopia Raman também pode ser utlizada com o objetivo de estudar a existência de defeitos estruturais na monocamada. Por exemplo, Kim *et al.* [21] verificaram que após criar vacâncias de enxofre

no $MoS_2$, ocorreu um deslocamento dos picos $E_{2g}^1$ e $A_{1g}$ para frequências maiores (*red-shift*) devido ao "amolecimento" de ligações causadas por átomos perdidos.

A fotoluminescência do $MoS_2$ também apresenta dependência com o número de camadas de $MoS_2$. À medida que a quantidade de camadas diminui, a intensidade de sinal aumenta. A monocamada exibe emissão por volta de aproximadamente 627 e 677 nm, enquanto o *bulk* não apresenta emissão considerável [30,34]. Essa medida experimental é consistente com os cálculos teóricos que demostram a transição de *gap* indireto para *gap* direto de energia do *bulk* para a monocamada. Na figura 1.3d são apresentados os espectros para uma monocamada, bicamada, hexacamada e um bulk de $MoS_2$. As emissões pronunciadas de luminescência são observados devido à transições diretas dos excitons A1 e B1. Estes dois excítons correspondem à transições diretas no ponto *K* na zona de Brillouin e sua diferença de energia ocorre devido a separação da banda de valência proporcionada pelo efeito spin-órbita [30]. A fotoluminescência mais intensa para a monocamada possui uma dependência contrária com o número de camadas em comparação ao sinal Raman mais fraco para a monocamada devido à uma diminuíção na quantidade de material [30].

# 2- Transporte elétrico em dispositivos de $MoS_2$

Neste capítulo, será apresentado uma breve revisão da heterojunção metal-semicondutor, bem como a formação da barreira Schottky. Em seguida discutiremos o princípio de funcionamento dos transistores de efeito de campo, seguido das principais equações que caracterizam o transporte elétrico nesses dispositivos. Um fator importante que pode limitar o desempenho de dispositivos 2D é o alto valor de resistência de contato, resultando em um transporte limitado pela barreira Schottky (*SB*). Desse modo, a obtenção de contatos com baixos valores de resistência é essencial para melhorar o transporte elétrico no canal do dispositivo.

## 2.1- Junção metal-semicondutor

Apresentaremos nessa seção uma discussão sobre heterojunção metal-semicondutor, bem como a formação da barreira Schottky, segundo a referência [35]. A figura 2.1a ilustra o diagrama das bandas de energia para uma junção entre metal e um semicondutor tipo *n*, onde o vácuo é usado como nível de referência. A função trabalho do metal ($\phi_m$) e semicondutor ($\phi_s$) são definidas como a diferença entre o nível de vácuo e o nível de Fermi $E_f$. Nesse diagrama assumimos que $\phi_m > \phi_s$. A eletroafinidade do semicondutor é representada por $\chi$ e as energias das bandas de condução e valência por $E_c$ e $E_v$, respectivamente. Quando é realizado o contato entre os dois materiais (figura 2.1b), elétrons do semicondutor fluirão para o metal, fazendo com que $E_f$ do semicondutor diminua. No equilíbrio, o nível de Fermi dos materiais se igualam. Desse modo, átomos doadores carregados positivamente se acumulam na interface, dando origem a uma região conhecida como região de depleção, que possui uma largura $x_n$. Essa região é composta por cargas fixas ionizadas devido a átomos aceitadores [35]. Elétrons que se movem do metal para o semicondutor enxergam uma barreira $\phi_{B0}$. Essa barreira é conhecida como barreira Schottky, dada pela equação 2.1:

$$\phi_{B0} = (\phi_m - \chi) \tag{2.1}$$

Podemos perceber pela equação 2.1, que para obter um valor pequeno de barreira Schottky é necessário utilizar metais que possuam função trabalho com valor próximo da eletroafinidade do semicondutor. Dessa forma poderemos obter baixos valores de resistência de contato, tendo em vista que estes dependem diretamente da altura da barreira [36]. Quando

o contato metal-semicondutor apresenta resistência negligenciável em comparação a resistência total do dispositivo, diz-se que este contato é Ôhmico [36].

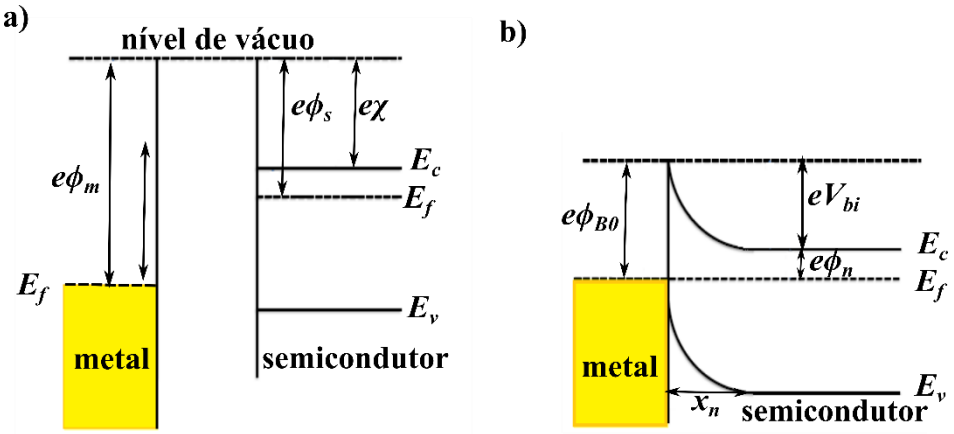


**Figura 2.1:** a) Diagramas das bandas de energia de um metal e semicondutor antes do contato; b) Banda de energia ideal para uma junção metal semicondutor tipo *n*, para $\phi_m > \phi_s$.

Além da barreira Schottky percebida pelos elétrons que movem do metal para o semicondutor, existe uma barreira de potencial $V_{bi}$, também chamada de barreira de potencial "*built-in*", para os elétrons que movem no sentido oposto (semicondutor para o metal). Essa barreira é dada pela equação 2.2:

$$V_{bi} = (\phi_{B0} - \phi_n) \tag{2.2}$$

Caso uma diferença de potencial seja aplicada no semicondutor em relação ao metal, a espessura da região de depleção será alterada, ao mesmo tempo que ocorrerá uma distorção nas bandas do semicondutor, sem que a altura da barreira Schottky seja alterada. A aplicação de um potencial negativo ($V_D$) no semicondutor, também chamado de polarização direta, aumentará a concentração de cargas negativas na interface. Dessa forma, as bandas sofrerão um acréscimo de energia, diminuindo a barreira de potencial "*built-in*", como ilustrado na figura 2.2a. Nesta condição, os elétrons poderão fluir com mais facilidade do semicondutor para o metal. O novo valor da barreira $V_{bi}'$será dado pela equação 2.3:

$$V_{bi}' = (V_{bi} - V_D) \tag{2.3}$$

Por outro lado, quando um potencial positivo ($V_R$) é aplicado, chamado de polarização reversa, ocorrerá um acréscimo de cargas positivas na interface, causando um decréscimo de energia nas bandas, o que faz com que a barreira de potencial "built-in" aumente. Este caso pode ser observado na figura 2.2b, com $V_{bi}'$ dado pela equação 2.4:

$$V_{bi}{}' = (V_{bi} + V_R) \tag{2.4}$$

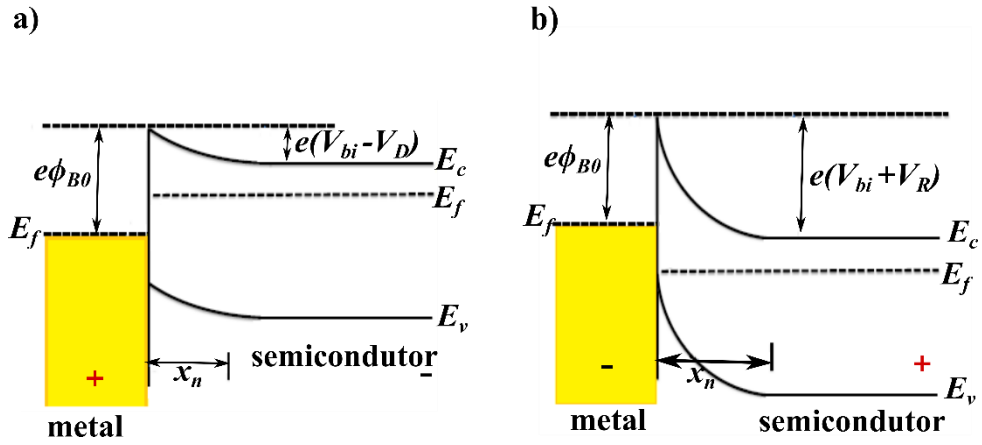


**Figura 2.2:** Diagrama das bandas de energia de um metal e semicondutor com aplicação de potencial; a) potencial direto; b) potencial reverso.

## 2.3- Mecanismos de transporte através da barreira Schottky

O transporte de corrente em contatos metal-semicondutor se deve principalmente aos portadores majoritários [36]. Os dois principais processos de transporte de corrente através da barreira metal/semicondutor correspondem à emissão termiônica e o tunelamento [37,38]. Existe ainda uma combinação desses dois mecanismos, o qual é chamado de tunelamento termicamente assistido. Os diferentes tipos de corrente estão representados no diagrama de bandas de energia da figura 2.3.

A expressão para a densidade de corrente $J_{TE}$ emissão termiônica através da barreira ($\phi_{B0}$) é dada por:

$$J_{TE} = AT^{\alpha}\exp\left(-\frac{q\phi_{B0}}{kT}\right)\left[exp\left(\frac{qV}{kT}\right)-1\right] \tag{2.5}$$

Onde, $A^*$ é a constante de Richardson, $q$ é a carga elementar, $\alpha$ é um exponente igual a 2 para o caso de semicondutores 3D e 3/2 for semicondutores 2D, $V$ é a tensão aplicada, $T$ é a temperatura e $k$ é a constante de Boltzmann [36,38].

O tunelamento de corrente se torna mais significativo para semicondutores altamente dopado ou/e operação em baixas temperaturas. A expressão para a densidade de corrente de tunelamento quando uma tensão reversa $V_R$ através da barreira é dada por [36]:

$$J_{FE} = A\left(\frac{E_{00}}{k}\right)^2\left(\frac{\phi_{B0}+V_R}{\phi_{B0}}\right)\exp\left(-\frac{2q\phi_{B0}^{\frac{3}{2}}}{3E_{00}\sqrt{\phi_{B0}+V_R}}\right) \quad (2.6)$$

Na equação 2.6 o termo $E_{00}$ é dado por:

$$E_{00} = \frac{q\hbar}{2}\sqrt{\frac{N}{m^*\varepsilon_s}}, \quad (2.7)$$

onde N corresponde a dopagem.

Conforme observado nas expressões 2.6 e 2.7, a contribuição de cada um dos mecanismos de transporte através da barreira depende tanto da temperatura quanto do nível de dopagem. Um critério para estabelecer qual tipo de mecanismo é dominante consiste na comparação entre a energia térmica ($kT$) e $E_{00}$ , termo relacionado à dopagem. Caso $kT>>E_{00}$ ocorrerá a emissão termiônica. Quando $kT<<E_{00}$ o tunelamento será dominante e caso $kT\approx E_{00}$ o mecanismo de transporte será a tunelamento termicamente assistido através da barreira [36].

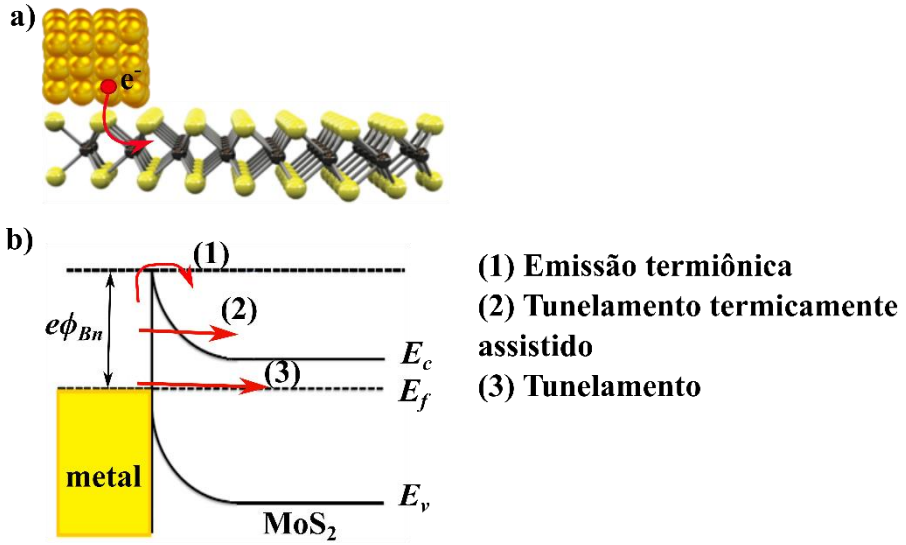


**Figura 2.3:** Mecanismos de transferência de carga na junção metal semicondutor. a) Esquema representativo da corrente através da interface metal/semicondutor. b) Diagrama de bandas de energia para a junção metal/semicondutor, ilustrando os processos de corrente predominantes através da barreira Schottky.

## 2.3- Contatos metálicos em dispositivos de $MoS_2$

Segundo a discussão realizada na seção 2.1, verificamos que a altura da barreira Schottky é dada pela equação 2.1 e depende da diferença entre a função trabalho do metal e eletroafinidade do semicondutor. Deste modo, para obtermos a menor altura de barreira possível na junção, devemos escolher um metal cuja função trabalho mais se aproxime da eletroafinidade

do $MoS_2$. No entanto, consideramos o caso ideal na discussão realizada acima. Em situações reais existem alguns fatores que podem influenciar na formação da barreira Schottky. Dentre eles, podemos citar a existência de defeitos no semicondutor. Estes defeitos criam uma densidade de estados dentro do *gap*, fixando o nível de Fermi na superfície, fenômeno conhecido por *Fermi level pinning*. Deste modo, a altura da barreira Schottky ($\phi_B$), medida experimentalmente, difere do seu valor teórico $\phi_{B0}$ [35]. No caso do $MoS_2$, as vacâncias de enxofre introduzem níveis de defeitos que fixam o nível de Fermi próximo da banda de condução [39,40], conforme representado na figura 2.4a. Na figura 2.4b é apresentado o diagrama de bandas de energia mostrando a função trabalho de alguns metais em relação ao $MoS_2$, para o caso ideal. Já na figura 2.4c é apresentado o caso real, levando em consideração as correções para a funções trabalhos dos metais devido à fixação do nível de Fermi. Esta é uma das razões pelas quais diversos trabalhos reportam contatos de boa qualidade no $MoS_2$ utilizando como metal o Au.

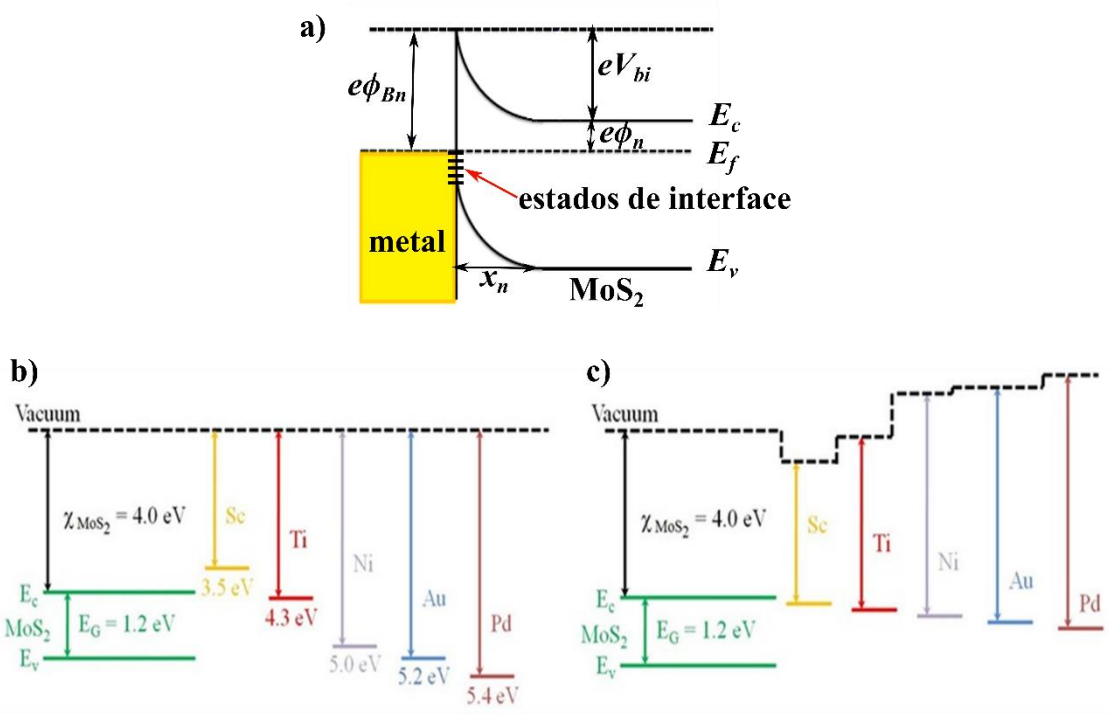


**Figura 2.4:** Diagrama das bandas de energia de um metal $MoS_2$. a) Ilustração dos estados e interface induzido por defeitos. b) Ilustração de diferentes funções trabalhos de metais em relação a eletroafinidade do $MoS_2$. c) Ilustração do ajuste necessário devido à fixação do nível de Fermi. (figuras b) e c) foram extraídas de [41])

Além da escolha de metais, alguns trabalhos relatam a realização de tratamento térmico para melhorar a qualidade dos contatos no dispositivo de $MoS_2$ [42,43]. Baugher *et al.* [43], por

exemplo, verificaram que a resistência de contato e barreira diminui consideravelmente ao realizar um tratamento do dispositivo de $MoS_2$ em vácuo com altas temperaturas (~120 °C) e duração de 20 horas. Essa redução da resistência foi atribuída a promoção de uma dopagem *n* no $MoS_2$. Outros trabalhos relatam que o tratamento térmico em 200 °C, com fluxo contínuo de 100 sccm de Ar e 10 sccm de $H_2$ por 2 horas pode diminuir os resíduos de polímeros utilizados durante a preparação dos dispositivos e, consequentemente, melhorar o contato elétrico [15,44].

## 2.4-Transistor de efeito de campo de $MoS_2$

### 2.4.1- Princípio básico de operação

Nesta seção discutiremos a operação e principais equações que caracterizam o transporte elétrico em transistores de efeito de campo de $MoS_2$. A figura 2.5 ilustra um esquema desse transistor, que corresponde a uma monocamada de $MoS_2$ tipo *n*, sobre silício altamente dopado, do tipo *p*, coberto por uma camada de óxido de silício. Além do $SiO_2$, pode-se adicionar um segundo material dielétrico, como o nitreto de boro. Dois terminais metálicos chamados de fonte e dreno estão conectados à monocamada e um terceiro terminal chamado *gate* é conectado na base do silício.

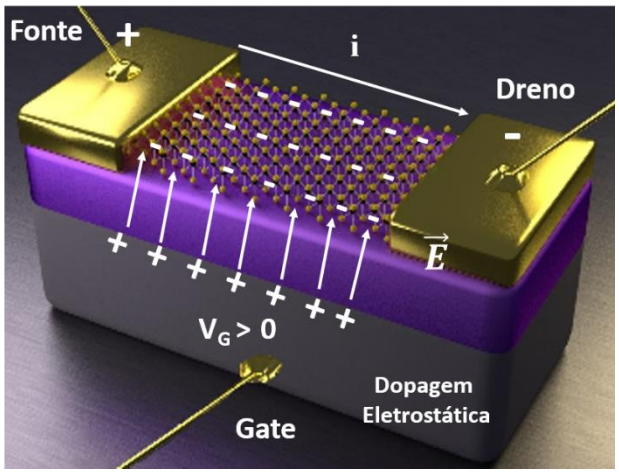


**Figura 2.5:** Representação esquemática de um MOSFET tipo depleção de monocamada de $MoS_2$ tipo *n* e substrato dopado tipo *p*. (Crédito pela imagem: Leonel Muniz Meireles)

O dispositivo de $MoS_2$, corresponde a um transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET) tipo depleção, ou seja, o canal apresenta condução tipo *n*, mesmo na

ausência de aplicação de tensão contínua no *gate* ($V_G$). Portanto, ao aplicarmos um pequeno valor de tensão entre a fonte e o dreno ($V_{SD}$- *Drain to Souce Voltage*), elétrons irão fluir da fonte em direção ao dreno. Por meio da aplicação de $V_G$, é possível controlar o número de elétrons na banda de condução da monocamada. Desta forma, ao aplicarmos $V_G > 0$, a densidade de elétrons no canal aumenta, enquanto a aplicação de $V_G < 0$ faz com que a quantidade de elétrons na monocamada diminua. Quando $V_G$ atinge um valor suficientemente negativo, a monocamada passa a não conduzir corrente. O valor de tensão de *gate* que cria esta condição é chamado de tensão limiar ($V_{TH}$ -*Threshold Voltage*) e nesse caso dizemos que o dispositivo se encontra "desligado" [35].

Assim como discutimos na seção anterior, dependendo da escolha do metal os transistores de $MoS_2$ podem apresentar barreira Schottky. Nesse caso, a aplicação de tensão de *gate* causará uma modulação na largura da barreira Schottky na junção metal/$MoS_2$ [42,45]. Essa modulação ocorre por meio do campo elétrico gerado pela densidade de portadores induzida devido à aplicação de tensão *gate*. Para valores negativos de $V_G$, a banda de condução se desloca para cima resultando no alargamento da altura da barreira para elétrons, impedindo a injeção de portadores do contato metálico para o $MoS_2$ e, desse modo, o dispositivo encontra-se "desligado". Já a aplicação de tensão de *gate* positiva, faz com que a banda se mova para baixo tornando a barreira mais fina, o que facilita o processo de tunelamento através da mesma [42,45]. A figura 2.6 ilustra o efeito da aplicação de diferentes valores de tensão de *gate* no diagrama de bandas das junções metal/$MoS_2$, para um valor fixo de $V_{SD}$ negativo aplicado na fonte. Os elétrons que deslocam da fonte para o dreno irão "enxergar" uma barreira mais estreita para o caso $V_G > 0$.

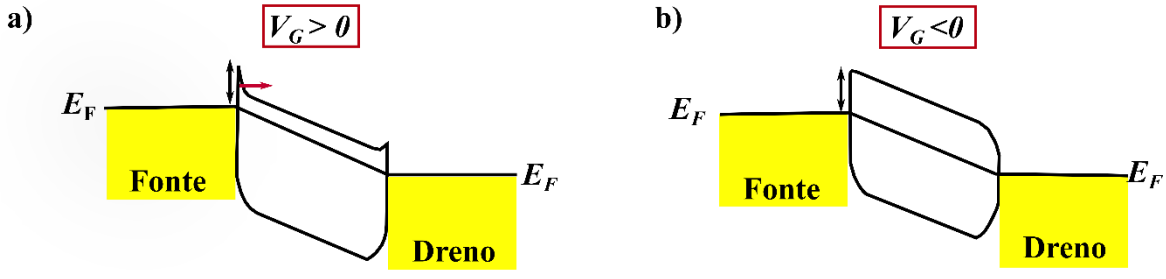


**Figura 2.6:** Representação do diagrama de bandas da junção metal/ $MoS_2$ com diferentes valores de $V_G$ aplicados e mesmo valor de $V_{SD}$. a) Tensão de *gate* positiva aplicada. b) Tensão de *gate* negativa aplicada.

Na figura 2.7a apresentamos as curvas de corrente ($I_{SD}$-*Source-Drain Current)* em função de $V_{SD}$, com diferentes valores de tensão de *gate* positivos para um dispositivo de monocamada de $MoS_2$. A partir dessa curva é possível destacar algumas características importantes dos transistores de $MoS_2$: é necessário aplicar $V_{SD}$ diferente de zero para que uma corrente comece a fluir através do canal; à medida que a tensão de *gate* aumenta, mais elétrons são acumulados na monocamada, de modo a aumentar a intensidade da corrente.

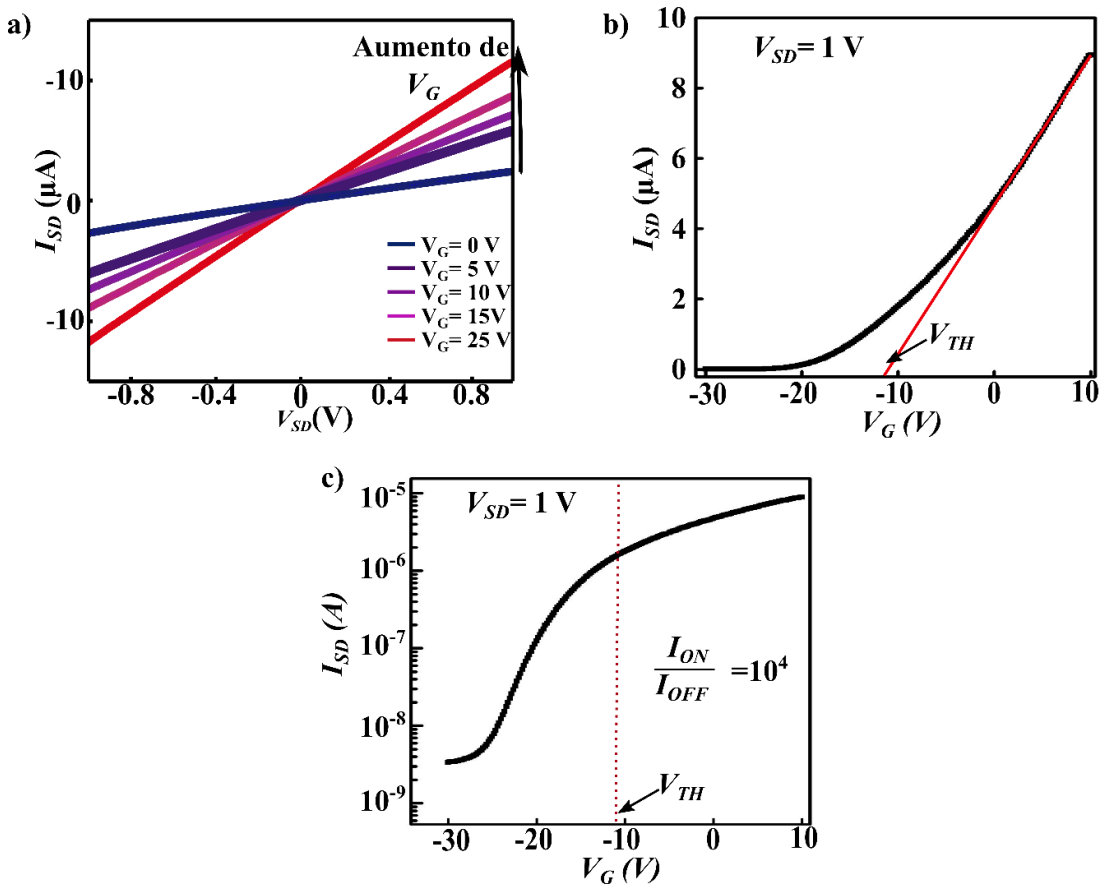


**Figura 2.7:** a) Curvas $I_{SD}$×$V_{SD}$ para um transistor de monocamada $MoS_2$, com aplicação de diferentes valores de tensão de *gate*; b) Curva $I_{SD}$×$V_G$ para um transistor de monocamada $MoS_2$, com aplicação de $V_{SD}$= 1 V; Curva semi-log de $I_{SD}$×$V_G$, com aplicação de $V_{SD}$= 1 V.

Na figura 2.7b mostramos a curva da corrente em função da tensão de *gate* para um valor fixo de $V_{SD}$. A tensão limiar pode ser encontrada experimentalmente pela extrapolação da região linear do gráfico $I_{SD}$×$V_G$ no eixo de $V_G$ [35]. A razão *on/off* do transistor é obtida a partir de um gráfico em escala semi-log de $I_{SD}$ em função de $V_G$, como mostrado na figura 2.7c. Alternativamente, $V_{TH}$ pode ser obtida do gráfico mostrado na figura 2.7c, mediante ao desvio da curva $I_{SD}$×$V_G$ do seu comportamento exponencial no regime *subthreshold* [35]. As curvas

apresentadas nas figura 2.7b e c apresentam o típico comportamento de dopagem tipo *n* do canal do $MoS_2$, onde verificamos que a corrente aumenta com o aumento gradual em $V_G$ devido à acumulação de elétrons [15]. Essa observação é consistente com trabalhos presentes na literatura, os quais justificam que o transistor de $MoS_2$ é predominantemente do tipo *n* devido à fixação do nível de Fermi causada pelas vacâncias de enxofre [40].

O princípio de funcionamento do MOSFET pode ser entendido, de maneira simplificada, como um capacitor de placas paralelas separadas por um dielétrico. Nesse caso, o silício corresponde a uma das placas e $MoS_2$ equivale a outra placa do capacitor. Sendo assim, a quantidade de elétrons injetados na monocamada em função da tensão efetiva $(V_G - V_{TH})$ aplicada no transistor é dada por [37]:

$$Q = enA = C_{ox}(V_G - V_{TH}) \tag{2.5}$$

onde *e* é a carga do elétron, *n* é a densidade de portadores, *A* é a área das placas do capacitor e $C_{ox}$ é a capacitância, obtida pela seguinte expressão [35]:

$$C_{ox} = \frac{\varepsilon_0 A \varepsilon_{ox}}{d} \tag{2.6}$$

Em que $\varepsilon_0$ corresponde à permissividade elétrica do vácuo, $\varepsilon_{ox}$ é a constante dielétrica do óxido de silício cuja espessura é $d$= 280 nm. Considerando as equações 2.5 e 2.6, obtemos a seguinte expressão para densidade de portadores no canal:

$$n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{ox}}{ed}(V_G - V_{TH}) \tag{2.7}$$

## 2.4.2- Mobilidade eletrônica dos portadores de carga

Segundo o modelo de Drude, a relação entre condutividade, densidade e mobilidade dos portadores é dada através da expressão 2.8 [35]:

$$\sigma = en\mu, \tag{2.8}$$

em que $\mu$ é definida pela equação 2.9 [35]:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}, \tag{2.9}$$

com $m^*$ representando a massa efetiva e $\tau$ sendo definido como tempo médio entre colisões dos portadores. Alternativamente, a mobilidade do MOSFET é obtida pela equação 2.10:

$$\mu = \frac{g_m}{V_{SD}} \frac{L}{W C_{ox}}, \tag{2.10}$$

onde *L* corresponde ao comprimento e *W* a largura do canal de $MoS_2$. A transcondutância $g_m$ na equação 2.10 é definida como a mudança na corrente de dreno devido à aplicação de tensão de *gate*:

$$g_m = \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_G} \tag{2.11}$$

Portanto, a mobilidade é diretamente proporcional a inclinação da curva $I_{SD}$×$V_G$ na região que o dispositivo se encontra ligado. Esse é um parâmetro que representa a qualidade dos dispositivos transistores de efeito de campo, pois como pode ser observado na definição 2.9, $\mu$ é inversamente proporcional à $\tau$. Os valores de mobilidade previstos teoricamente para bulks de $MoS_2$ em temperatura ambiente são de 200–500 $cm^2/V.s$ [47]. No entanto, diversos fatores experimentais fazem com que os valores de $\mu$, reportados na literatura, sejam frequentemente inferiores à esses valores previstos. Por exemplo, armadilhas carregadas na interface $SiO_2/MoS_2$ podem causar diminuição da mobilidade. Novoselov *et al.* em 2005 reportaram valores de mobilidade para dispositivos de $MoS_2$ por volta de 0.5-3 $cm^2/Vs$ [48]. Mais recentemente, Jariwala e colaboradores [49] obtiveram mobilidades elétricas em torno de 60 $cm^2/Vs$ para dispositivos de $MoS_2$ sobre substratos de $SiO_2$ com configuração de *back gate*. Finalmente, o maior valor de $\mu$ foi obtido experimentalmente por Radisavljevic *et al.*[16], os quais utilizaram óxido de háfnio como top *gate* para aumentar a mobilidade dos transistores de $MoS_2$ para 200 $cm^2/V.s$. Os valores obtidos de mobilidade para os dispositivos fabricados nesse trabalho estão na faixa de 10-40 $cm^2/Vs$.

## 2.4.3- Dependência da energia de Fermi com a tensão de *gate*

A densidade de portadores na banda de condução também pode ser obtida em termos das energias na banda de condução ($E_C$) e do nível de Fermi ($E_F$) por meio da expressão 2.12 [50]:

$$n = \frac{2\,m^*}{\pi\hbar^2} k_b T exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_b T}\right) \tag{2.12}$$

onde o termo $\frac{2\,m^*}{\pi^2\hbar^2}$ corresponde a densidade de estados por energia [51], $k_b$ é a constante de Boltzmann e *T* é a temperatura. Podemos estimar a posição do nível de Fermi em função da tensão de *gate* aplicada, utilizando-se a equação 2.12 e a equação 2.7. Igualando-se essas equações, temos:

$$n = \frac{-2m^*}{\pi\hbar^2} k_b T exp(\frac{E_F - E_c}{k_b T}) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{ox}}{ed} (V_G - V_{TH})$$

Finalmente, isolando a $E_F$, na expressão acima, obtemos:

$$E_F = E_c + k_b T ln\left(\frac{\pi\hbar^2}{2m^* k_b T} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{ox}}{ed} (V_G - V_{TH})\right) \quad (2.13)$$

A partir da expressão 2.13, percebemos que é possível modificar a energia de Fermi do semicondutor, por meio da aplicação de tensões de *gate*.

As discussões e equações apresentadas neste capítulo serão úteis para estimar os valores da tensão limiar, mobilidade e densidade de portadores dos transistores de $MoS_2$ nos capítulos de resultados 4 e 5.

# 3. Procedimentos experimentais

Dois tipos de dispositivos foram estudados nesse trabalho: monocamadas de $MoS_2$ transferidas para óxido de silício ($MoS_2/SiO_2$) e monocamadas de $MoS_2$ suportadas em flocos de nitreto de boro hexagonal (h-BN) sobre óxido de silício ($MoS_2$/BN). Tanto as monocamadas de $MoS_2$ quanto os flocos de h-BN foram obtidos por meio de esfoliação mecânica. Essa técnica e demais etapas de produção dos dispositivos elétricos serão discutidas neste capítulo. Por fim, descreveremos o sistema de medidas elétricas na presença de gás empregado neste trabalho.

## 3.1- Esfoliação mecânica

As monocamadas de $MoS_2$ e flocos de h-BN foram obtidos por meio de esfoliação mecânica. Essa técnica consiste em arrancar camadas progressivamente de um cristal utilizando uma fita adesiva (*scotch tape*) [48]. Inicialmente, coloca-se um floco do cristal que se deseja esfoliar nessa fita. Em seguida, com auxílio de outra fita fazemos com que o cristal se torne cada vez mais fino e espalhado, abrindo e fechando-as repetidas vezes. Após este processo, coloca-se uma das fitas sobre um substrato, pressionando-a suavemente. Em seguida, ela é retirada, deixando flocos finos aderidos ao substrato, com diferentes números de camadas. A figura 3.1a e b ilustram o processo de esfoliação de um floco de $MoS_2$. Para identificar as monocamadas ou flocos desejados utilizamos um microscópio óptico, tendo em vista que o contraste é alterado devido à mudança no número de camadas. Para as monocamadas de $MoS_2$, paralelamente ao mapeamento óptico, realizamos medidas de espectroscopia Raman com finalidade de confirmar o número de camadas. Já para os flocos de h-BN, utiliza-se microscopia de força atômica (AFM) para medir sua espessura.

Dois substratos frequentemente são empregados para transferência das monocamadas de $MoS_2$: silício coberto com 280 nm de óxido de silício [32,52,53] e um filme de Dimetil polissiloxano (PDMS) [13]. A preparação do filme de PDMS encontra-se descrita no apêndice A. As figuras 3.1c e 3.1d apresentam imagens ópticas de uma monocamada de $MoS_2$ depositada sobre $SiO_2$ e PDMS, respectivamente. Percebeu-se que a esfoliação direta de $MoS_2$ sobre o óxido de silício produz pequena quantidade de monocamadas com tamanhos viáveis para produção de dispositivos (acima de 5 μm, aproximadamente), como pode ser observado na figura 3.1c. Isso possivelmente se deve a problemas de adesão entre o substrato e o $MoS_2$ [13]. Por outro lado, a esfoliação sobre o PDMS permite a obtenção de monocamadas

superiores a 20 μm. Desse modo, para produção dos dispositivos elétricos, inicialmente esfoliamos as monocamadas sobre o substrato de PDMS e, posteriormente, a transferimos para o $SiO_2$ ou BN. O processo de transferência da monocamada de um substrato para outro será discutido na seção a seguir.

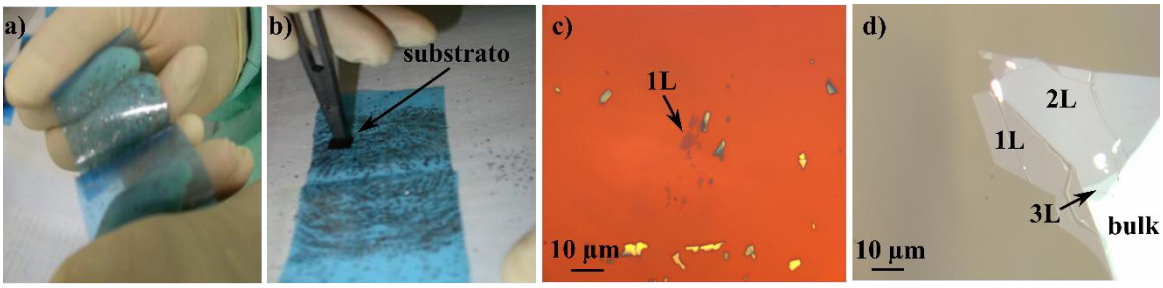


**Figura 3.1:** Processo de esfoliação mecânica do $MoS_2$. a) O cristal de $MoS_2$ é esfoliado gradativamente por uma fita adesiva até se tornar fino; b) Os flocos com poucas camadas são transferidos para o substrato de interesse (fotos foram extraídas de [46]). c) Monocamada transferida para o $Si/SiO_2$; d) Monocamada sobre substrato de PDMS.

## 3.2- Processo de transferência de monocamadas de $MoS_2$ para diferentes substratos

Para posicionar e transferir a monocamada sobre o substrato de interesse utilizamos o sistema de transferência, ilustrado na figura 3.2a. Esse sistema é composto por um microscópio óptico conectado a um computador, com micromanipuladores nas direções X, Y e Z que permitem o posicionamento da amostra sobre substrato. Inicialmente, a monocamada sobre o PDMS é posicionada em uma lâmina de vidro, de forma a aderir na mesma (figura 3.2b). Em seguida, essa lâmina é invertida e por meio da CCD localizamos e posicionamos a monocamada sobre a região desejada do substrato ($SiO_2$ ou BN) onde a mesma será transferida, segundo representado na figura 3.2c. Isso é possível, pois assim como a lâmina de vidro, o filme de PDMS é transparente. Depois de realizar o alinhamento, utilizamos o ajuste em Z para transferir a monocamada, por meio de contato mecânico (figura 3.2d). Ao retirarmos a lâmina juntamente com o PDMS, a monocamada permanece sobre o substrato. Após este processo, as amostras são limpas em acetona e álcool isopropílico. Posteriormente, realizamos imagens de AFM para avaliar a qualidade da superfície da monocamada.

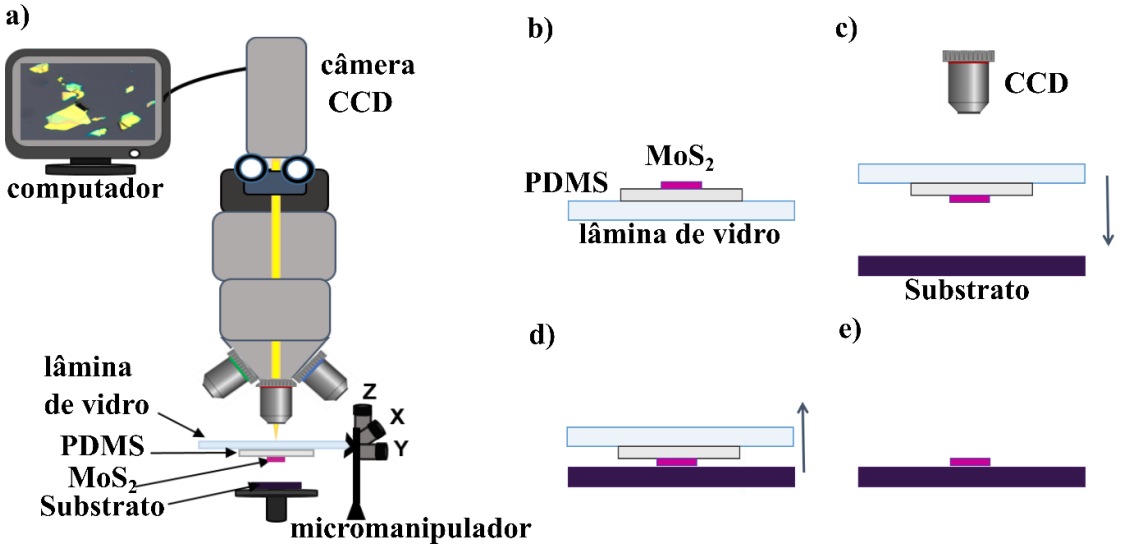


**Figura 3.2:** Esquema representativo do sistema utilizado para a transferência de monocamadas de $MoS_2$ sobre o substrato de interesse. Micromanipuladores permitem o alinhamento e contato mecânico entre a monocamada a ser transferida e o substrato desejado.

## 3.3- Fabricação dos transistores de $MoS_2$

Após a transferência, os contatos são definidos por litografia eletrônica (*e-beam*). Este processo consiste nas seguintes etapas: deposição de polímero sensível à irradiação de elétrons (figura 3.3b), escrita dos contatos e revelação do polímero PMMA (figura 3.3c), evaporação de Au sobre os contatos elétricos, (figura 3.3d) e remoção do excesso de ouro, processo conhecido como *Lift-Off* (figura 3.3d).

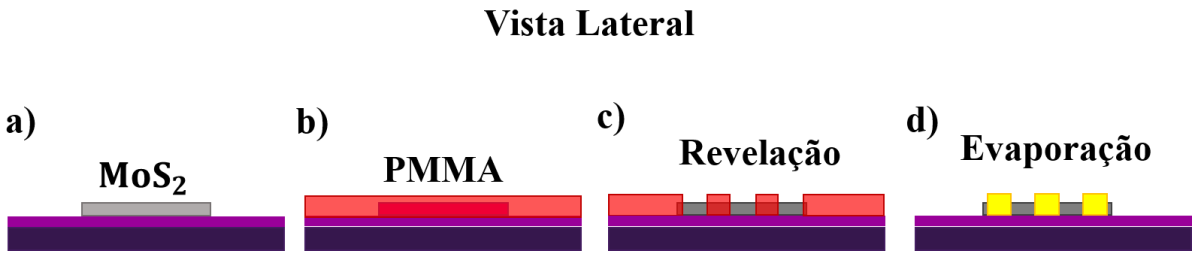


**Figura 3.3:** Etapas para a realização de contatos elétricos nos dispositivos e $MoS_2$.

Nas figuras 3.4a e 3.4b são apresentadas as imagens ópticas dos dispositivos finais $MoS_2/SiO_2$ e $MoS_2$/BN. Na figura 3.4b contornamos a monocamada como uma linha tracejada para facilitar a visualização da mesma.

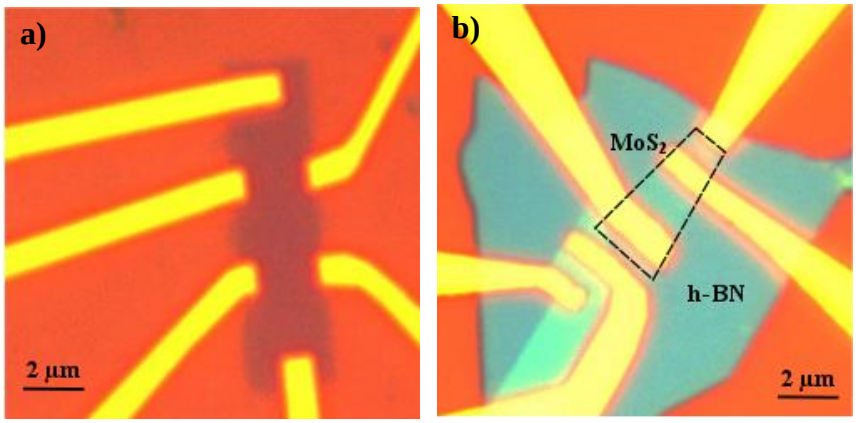


**Figura 3.4:** Imagens ópticas de dispositivos no estágio final após litografia eletrônica e evaporação dos contatos de Au. a) dispositivo $MoS_2/SiO_2$; b) dispositivo $MoS_2$/BN.

Estudos apresentam o BN como um substrato promissor por possuir uma superfície atomicamente plana e com menos impurezas e defeitos estruturais em comparação ao $SiO_2$ [54,55]. Por essa razão, trabalhamos com flocos de BN com espessura em torno de 20 nm aproximadamente, pois notamos em estudos de AFM que flocos com essa espessura são bastante planos. Sabemos que o aumento do número de camadas de BN, faz com que sua superfície se torne cada vez menos influenciada pela rugosidade do substrato de $SiO_2$. Porém, a escolha de flocos mais espessos exigiria a evaporação de uma camada de ouro com uma altura maior para estabelecer os contatos elétricos. Nosso grupo de pesquisa verificou, experimentalmente, que a proporção segura para a espessura de evaporação é cerca um terço da altura do polímero utilizado. Como o PMMA depositado nas amostras possui em média 200 nm de altura, a evaporação de camadas acima de 66 nm dificultam o processo de *Lift-Off*.

## 3.4- Configuração de medidas elétricas no $MoS_2$

Após a confecção, os dispositivos de $MoS_2$ são colados em um *chip holder* (figura 3.5a), utilizando-se cola prata. O *chip* é encaixado em uma haste (figura 3.5b), que permite a conexão elétrica com os equipamentos de medidas. Na figura 3.5c apresentamos esquema da montagem para a obtenção das medidas elétricas.

Utilizamos a fonte DC externa de um *lock-in* (SR830) para aplicar a voltagem $V_{SD}$ entre a fonte e o dreno e uma fonte DC Keithley K2400 para aplicar uma voltagem $V_G$ no terminal

*gate*. A corrente $I_{SD}$ gerada pela aplicação do $V_{SD}$ é coletada por um pré-amplificador que gera uma tensão em sua saída. Por fim, essa tensão é lida por um multímetro Keithley 2000. O controle e coleta de medidas é realizado por um software desenvolvido no programa Matlab.

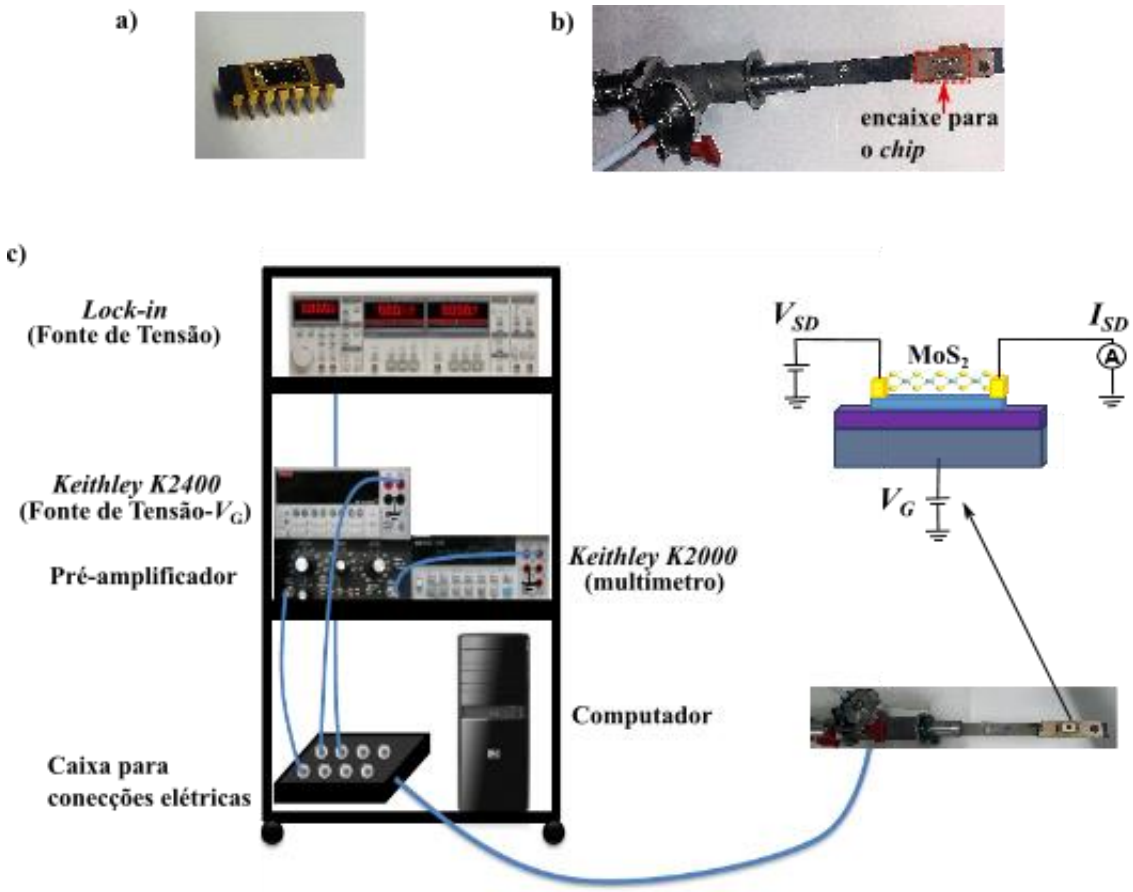


**Figura 3.5:** Sistema de medidas elétricas. a) *Chip holder* contendo o transistor de $MoS_2$. b) Haste para conexão elétrica com um encaixe para o chip *holder*. c) Esquema ilustrativo do aparato necessário para as medidas elétricas (adaptada de [42]).

## 3.5- Sistema de medidas na presença de gás

Estudamos o comportamento eletrônico dos dispositivos de $MoS_2$ em um sistema com atmosfera controlada. Para a realização desses experimentos, inseriu-se a haste com o dispositivo em um forno, através do qual tanto o gás inerte (Argônio), quanto o gás de detecção ($H_2$) podem fluir, como pode ser observado na figura 3.6a. Essa câmara é mantida em pressão atmosférica.

Controladores de fluxo permitem que diferentes concentrações de gases possam ser obtidas no interior da câmara. As medidas realizadas nesse sistema são dinâmicas, ou seja, as moléculas de hidrogênio entram e saem da câmara pela exaustão com taxa constante. Desse modo, é possível monitorar a resposta elétrica da amostra submetida a um fluxo contínuo de $H_2$ ao longo do tempo. A representação esquemática do aparato experimental para realização das medidas pode ser vista na figura 3.6b.

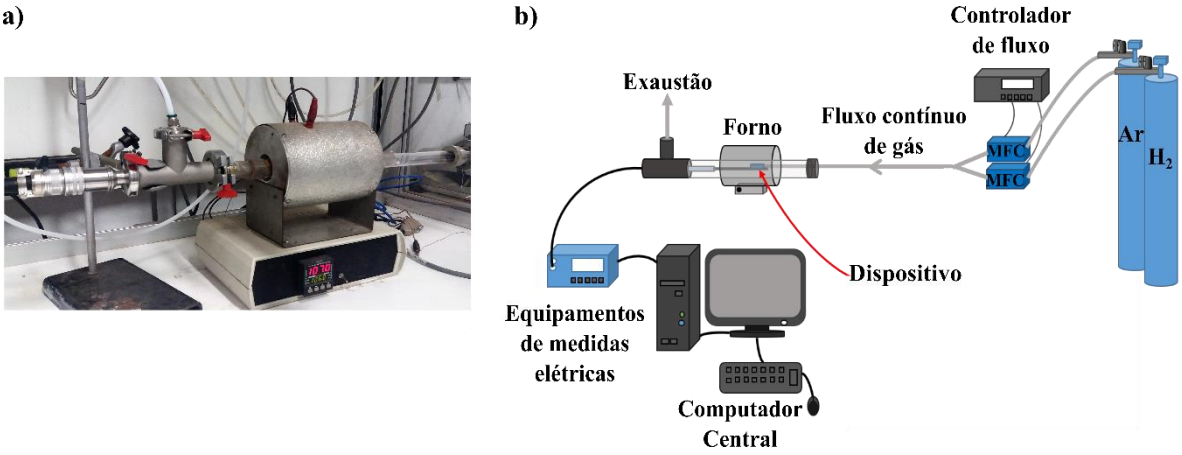


**Figura 3.6:** Sistema de medidas elétricas na presença de gás. a) Detalhe do forno tubular utilizado para o aquecimento acoplado a um sistema que permite a passagem controlada de gases específicos; b) Ilustração da montagem experimental completa.

Antes de caracterizar eletricamente as amostras, realizamos um condicionamento térmico a 200 °C em atmosfera de 500 sccm de Argônio, durante 12 horas. Esse tratamento térmico permite a remoção de moléculas adsorvidas na monocamada, tais como moléculas de água e oxigênio [56,57]. Após este processo, as curvas de corrente em função da tensão de *gate* permanecem inalteradas indicando que o dispositivo se apresenta estável. A figura 3.7 apresenta curvas $I_{SD}\times V_G$ típicas de um dispositivo de monocamada de $MoS_2$ durante esse processo de condicionamento. Com o passar do tempo, ocorre o aumento da corrente devido à remoção de contaminantes do dispositivo.

Para manter o fluxo constante no interior do forno em 500 sccm durante as medidas com $H_2$, reduzimos o fluxo de Argônio proporcionalmente ao fluxo de hidrogênio inserido. Por exemplo, para obter uma concentração de 20% de hidrogênio, inseriu-se 100 sccm de $H_2$ na câmara, abaixando o fluxo de Ar para 400 sccm. Dessa forma, a concentração de hidrogênio [$H_2$] na câmara pode ser calculada por meio da equação 3.1.

$$[H_2] = \frac{Fluxo\ de\ H_2}{Fluxo\ total} \times 100\% \quad (3.1)$$

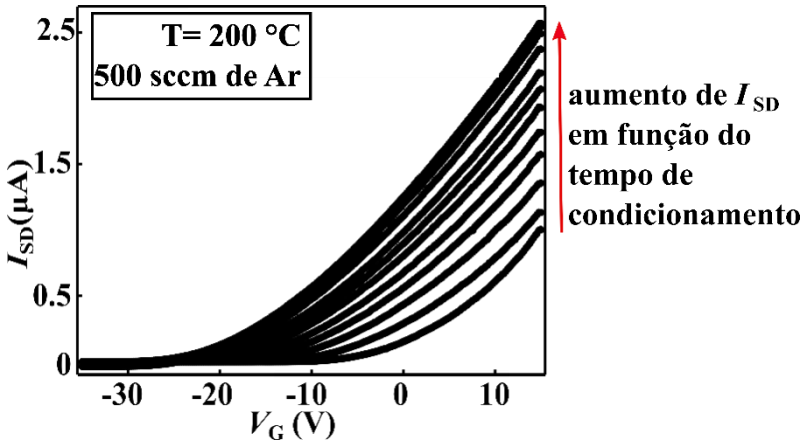


**Figura 3.7:** Curva $I_{SD}$x$V_G$ típica do condicionamento de um dispositivo de monocamada de $MoS_2$ em $T$= 200 °C, com fluxo contínuo de Argônio e $V_{SD}$ = 0.1 V.

Nos dois próximos capítulos, apresentaremos os principais resultados ao expor os dispositivos de monocamadas de $MoS_2$ em atmosfera de hidrogênio, além das principais características de seu transporte elétrico.

# 4- Propriedades elétricas do $MoS_2$ em exposição ao $H_2$

Neste capítulo abordaremos nosso estudo sobre as propriedades eletrônicas dos dispositivos de monocamadas de $MoS_2$ em interação com hidrogênio molecular. Primeiramente, discutimos as modificações na condutividade do $MoS_2$ devido ao $H_2$, mantendo a temperatura fixa em 200 °C. Posteriormente, apresentamos uma discussão sobre dependência da sensibilidade do dispositivo com a tensão de *gate* e temperatura, seguida de medidas que demostram que a interação ocorre majoritariamente na superfície do $MoS_2$. Por fim, discutiremos o modelo proposto para a explicação do fenômeno de sensoriamento e os experimentos realizados para evidenciar que o modelo proporciona uma descrição satisfatória dos experimentos. Os resultados deste trabalho estão publicados no artigo: "*Probing the Electronic Properties of Monolayer $MoS_2$ via Interaction with Molecular Hydrogen",* Advanced Eletronic Materials, 5, 1800591 (2019).

## 4.1- Introdução

O hidrogênio molecular é frequentemente utilizado em indústrias, para refinação de petróleo, síntese de amônia e metanol [58]. Esse gás é considerado uma fonte de energia limpa, pois não produz resíduos poluentes durante sua combustão. Porém, é um gás incolor, inodoro e extremamente inflamável, com limite inferior de explosão em concentrações de 4% em volume no ar [58]. Além disso, as moléculas de $H_2$ são muito pequenas, podendo escapar facilmente de tubulações, o que pode gerar acidentes. Sendo assim, para que seu uso seja seguro é necessário a utilização de sensores eficientes [59], que sejam altamente sensíveis, seletivos, com baixo custo e estáveis.

Os diversos sensores de hidrogênio já existentes são classificados de acordo com seu mecanismo de detecção como eletroquímicos, catalíticos, resistivos, baseados na mudança da função trabalho, dentre outros [58]. Entretanto, muitos desses sensores apresentam limitações em aplicações específicas que necessitam ser superadas. Por exemplo, o cromatógrafo gasoso e o espectrômetro de massa são dois equipamentos utilizados para detecção de $H_2$ que possuem grande tamanho de *hardware*, além de exigirem manutenção constante e com alto custo [58,59]. Já os sensores resistivos de óxidos metálicos normalmente operam em altas temperaturas ( 180-

450 °C) e necessitam da presença de oxigênio para detectar $H_2$ [58,60]. Além do mais, com o objetivo de melhorar seus desempenhos, frequentemente esses sensores são dopados com metais nobres, como Paládio e Platina [61], gerando alto custo de produção. Por essa razão, pesquisas vem sendo realizadas em busca de novos sensores de hidrogênio compactos, que operam em temperatura ambiente, com baixo custo e alto desempenho.

Como mencionado na introdução desta tese, poucas camadas de $MoS_2$ são bastante promissoras para a detecção de gases. No entanto, a detecção de $H_2$ em termos de monocamadas de $MoS_2$ não funcionalizadas ainda não é completamente entendida. Alguns trabalhos propõem sensores de hidrogênio compostos de estruturas mais complexas como nanocompósitos de filmes de $MoS_2$ dopados com paládio (Pd) [62], platina (Pt) [63] ou heterojunções de filmes de $MoS_2$ e silício [64]. Recentemente, Agrawal *et al*. [65] demonstraram um sensor de hidrogênio baseado em flocos de $MoS_2$ orientados verticalmente sem nenhum material dopante, sugerindo que o $MoS_2$ puro também apresenta potencial na detecção de $H_2$.

Neste capítulo apresentamos um estudo detalhado da mudança nas propriedades eletrônicas dos FETs de $MoS_2$ em exposição ao $H_2$. O sensor de $MoS_2$ é capaz de detectar uma grande faixa de concentrações de $H_2$ (0.1% até 90%), assim como pode operar a temperatura ambiente. Além disso, os sensores baseados em transistores de $MoS_2$ apresentam reversibilidade total e não necessitam de metais dopantes para operar (Pt ou Pd). Essas são características importantes para aplicações práticas como sensor. Os resultados indicam que a reação do $H_2$ com o $MoS_2$ é independente da escolha dos contatos metálicos ou substrato. Baseado nos experimentos e em estudos de DFT existentes na literatura, sugerimos um modelo capaz de explicar a resposta do sensor. Acreditamos que as moléculas de $H_2$ dissociam nas vacâncias de enxofre ($V_S$) do $MoS_2$, transferindo carga para o $MoS_2$ [27,66,67]. Este trabalho apresenta uma forte evidência experimental que as vacâncias no $MoS_2$ atuam como catalizadores na dissociação do $H_2$. Além disso, a compreensão da interação entre o $H_2$ e $MoS_2$ é importante para outros processos industriais como armazenamento de hidrogênio [18] e o processo de hidrodessulfurização [21].

## 4.2- Exposição do dispositivo de $MoS_2/SiO_2$ ao $H_2$

Após realizar o condicionamento térmico do dispositivo de $MoS_2/SiO_2$, realizamos as medidas na presença de gás hidrogênio. A imagem óptica desse dispositivo pode ser vista na Figura 4.1a. Nos experimentos iniciais fixamos a concentração de $H_2$ em 20 % em relação ao

fluxo total de gases na câmara e temperatura igual à 200 °C. Apresentamos os resultados para essa temperatura, porque o transistor de $MoS_2$ exibe maior resposta ao $H_2$ e também melhores tempos de dessorção, como discutiremos ao longo desse capítulo. Inicialmente, realizamos medidas $I_{SD}$×$V_G$ com uma tensão constante de $V_{SD}$ = 1 V, para diferentes tempos de exposição ao $H_2$, como mostrado na figura 4.1b. A curva inicial $I_{SD}$×$V_G$ em $t_0$ (curva azul) corresponde à medida na ausência de hidrogênio. Como podemos observar, ao inserir $H_2$ na câmara ($t_0$) ocorre o aumento da intensidade da corrente no canal até que o sistema atinja o equilíbrio após 45 minutos, indicado por $t_f$ (curva vermelha). Iremos nos referir a este valor de corrente de saturação como $I_{SD}^{H_2}$. No *inset* da figura 4.1b, apresentamos a dependência linear (Ôhmica) da curva $I_{SD}$ em função de $V_{SD}$ para o dispositivo em $V_G$ = 0 V, antes da exposição ao $H_2$. Por meio dessa curva, excluímos a possibilidade que o mecanismo de transporte seja dominado pela barreira Schottky [15].

Em todos os dispositivos medidos, a presença de hidrogênio causa um deslocamento das curvas $I_{SD}$×$V_G$ na direção de valores de negativos de $V_G$, além de um aumento simultâneo na intensidade de corrente. Segundo a equação 2.8, sabemos que a condutividade no canal do $MoS_2$ é expressa por $\sigma = e\mu n$, então, o aumento na condutividade ocorre devido a um aumento na densidade de portadores ou mobilidade, ou ainda uma combinação dos dois. Discutiremos a seguir o que acontece a cada um desses parâmetros individualmente. Na figura 4.1c plotamos os valores da tensão limiar ($V_{TH}$) no eixo esquerdo vertical em função do tempo de exposição ao $H_2$. Os valores de $V_{TH}$ foram obtidos através da extrapolação da região linear nas curvas $I_{SD}$×$V_G$ apresentadas na figura 4.1b. Quando as moléculas de $H_2$ são introduzidas na câmara, $V_{TH}$ torna-se mais negativo, indicando que ocorre um processo de transferência de carga. Nesse caso, é possível que uma fração de moléculas de $H_2$ doem elétrons para o canal do $MoS_2$. Em seguida, ao desligarmos o gás hidrogênio, a tensão limiar retorna para seu valor inicial ($V_{TH}^{INIT}$), indicando a reversibilidade do processo. Esta transferência de carga é diferente do que foi observado por Agrawal *et al.*[65], os quais reportaram que as moléculas de $H_2$ recebem elétrons do $MoS_2$. Por outro lado, nossas observações são consistentes com outros trabalhos de sensores de $H_2$ baseados em filmes de $MoS_2$ dopados com Pd, Pt, e heterojunções de $MoS_2$ com silício, os quais propõem que o hidrogênio doa elétrons para o transistor de $MoS_2$ [26,62–64].

O valor estimado de carga transferida *(*$\Delta n$) do gás hidrogênio para o transistor de $MoS_2$ é apresentada no eixo direto vertical da Figura 4.1c. Este valor de $\Delta n$ foi calculado através da seguinte equação: $\Delta n = c/e\ (V_{TH}^{H_2} - V_{TH}^{INIT})$, onde $c$ é a capacitância por unidade de área (12 nF/cm$^2$ para 285 nm de espessura do $SiO_2$), e $V_{TH}^{H_2}$ é a tensão limiar em exposição ao $H_2$.

Um fato interessante que observamos na figura 4.1c é que a carga transferida satura em aproximadamente -4.5x$10^{11}$ $cm^{-2}$, sugerindo que há um número limitado de sítios ativos na superfície do $MoS_2$ para a interação com $H_2$.

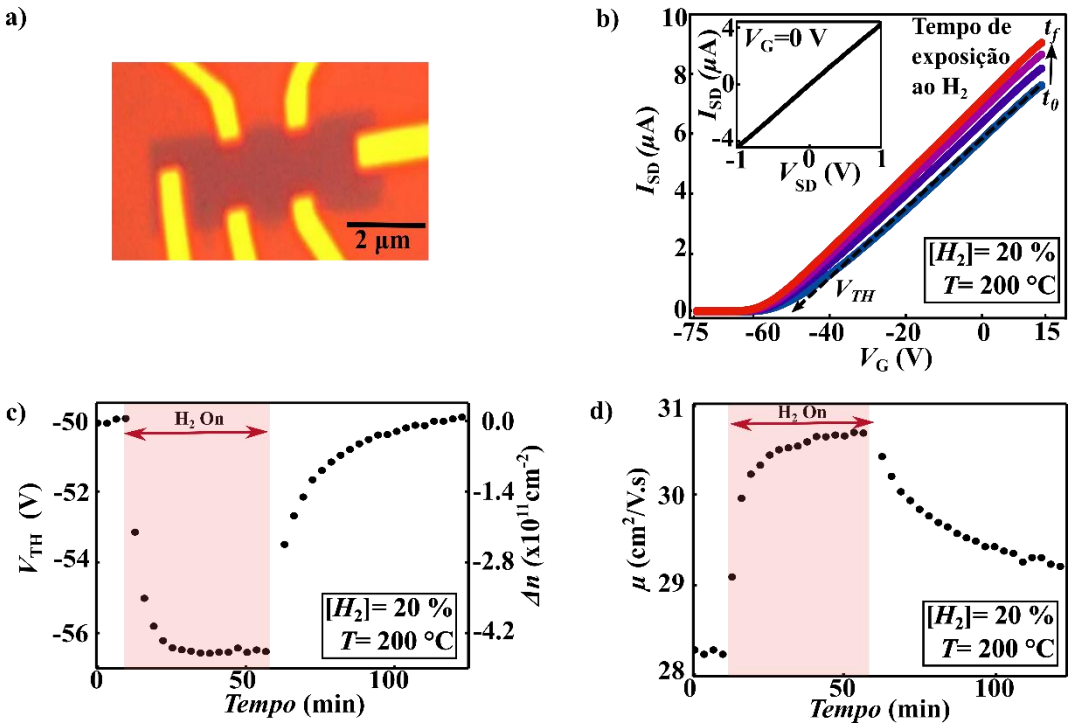


**Figura 4.1-** Interação do $H_2$ com o transistor de $MoS_2$ em 200 °C e $V_{SD}$ = 1 V. a) Imagem óptica de um transistor de $MoS_2$ típico. Em b), c) e d) a concentração de hidrogênio foi mantida fixa em [$H_2$]= 20 %. b) Curvas $I_{SD}$×$V_G$ para diferentes tempos de exposição ao $H_2$. *Inset*: Curva $I_{SD}$×$V_{SD}$ para $V_G$= 0 V, antes da exposição ao $H_2$. c) Eixo esquerdo vertical mostra o deslocamento da tensão limiar ($V_{TH}$), enquanto o eixo direito vertical mostra a carga transferida ($\Delta n$) para do $MoS_2$ em função da exposição ao hidrogênio ($H_2$ On) e sua dessorção somente em Argônio. d) mobilidade ($\mu$) em função do tempo de exposição ao $H_2$ ($H_2$ On).

Além disso, também verificamos que a mobilidade ($\mu$) muda durante a exposição ao $H_2$, como pode ser visto na figura 4.1d. Ocorre uma melhora considerável na mobilidade durante a adsorção do hidrogênio. Acreditamos que este comportamento se deve à neutralização de impurezas carregadas no dispositivo de $MoS_2$ durante a interação com $H_2$, sugerindo uma redução no mecanismo de espalhamento de carga. Finalmente, podemos afirmar que o aumento na condutividade do dispositivo se deve simultaneamente a um aumento na densidade de portadores (figura 4.1c) e ao aumento na mobilidade (figura 4.1d).

## 4.3 Exposição do dispositivo de $MoS_2/SiO_2$ a diferentes concentrações de $H_2$

Posteriormente, estudamos a resposta do dispositivo de $MoS_2$ a diferentes concentrações de $H_2$. Na Figura 4.2a apresentamos as curvas $I_{SD}$×*Tempo*. Há um aumento considerável na $I_{SD}$ diretamente proporcional à concentração de hidrogênio. Medimos também curvas $I_{SD}$×*Tempo* para outro dispositivo na faixa de concentrações de 0.1% até 90% de $H_2$, conforme será apresentado posteriormente. Concentrações de hidrogênio abaixo de 0.1% não puderam ser medidas devido à limitação experimental. No entanto, com base na resposta observada, acreditamos que o limite inferior é abaixo 0.1%. Esses resultados demonstram que os transistores de $MoS_2$ são capazes de detectar a uma ampla faixa de concentrações de $H_2$, como é requerido em aplicações práticas.

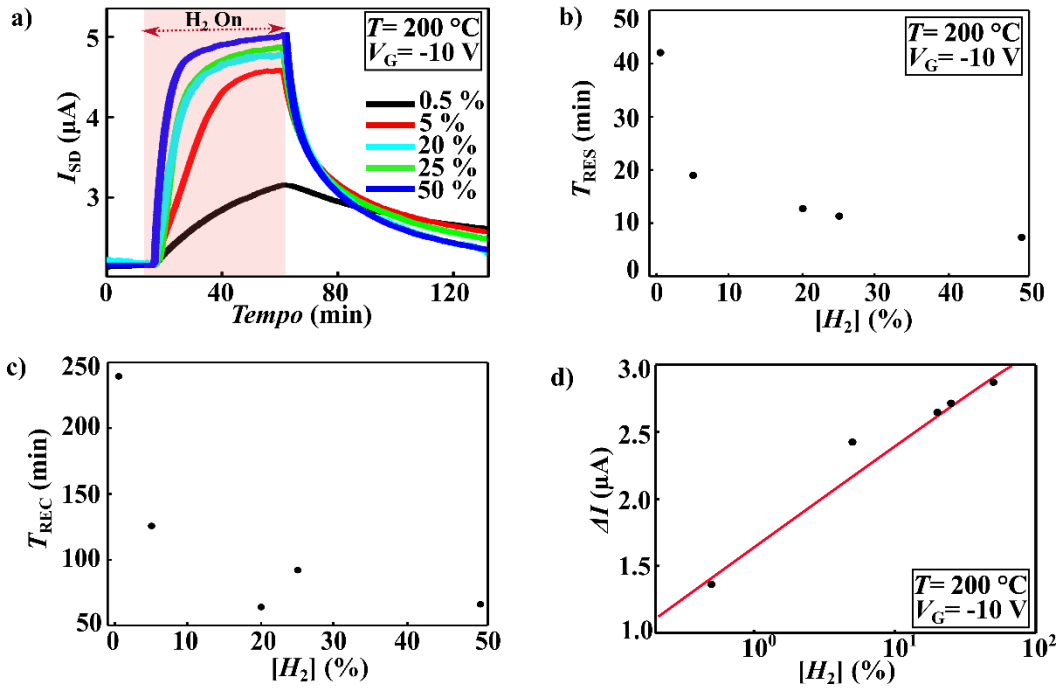


**Figura 4.2**: Medidas do dispositivo em diferentes concentrações de $H_2$ em temperatura de 200 °C, para $V_G$= -10 V, $V_{SD}$= 1 V fixos; a) Curvas de corrente em função do tempo para diferentes concentrações; b) Tempo de resposta ($T_{RES}$) em função das diferentes concentrações de $H_2$; c) Tempo de recuperação ($T_{REC}$) em função das diferentes concentrações de $H_2$; d) Mudança da corrente no canal do $MoS_2$ em função da concentração de $H_2$ em escala semi-log.

Frequentemente, o tempo de resposta ($T_{RES}$) do sensor é determinado como o tempo

necessário para alcançar 90 % da mudança total na condutância causada pelo gás, enquanto o tempo de recuperação ($T_{REC}$) é o tempo necessário para a condutância retornar à 90 % do seu valor inicial [62,64]. Os tempos $T_{RES}$ e $T_{REC}$ para diferentes concentrações podem ser observados nas figuras 4.2b e 4.2c, respectivamente. Observamos que os tempos de resposta são da ordem de alguns minutos, enquanto os tempos de retorno são da ordem de algumas horas. Os tempos mínimos encontrados foram de $T_{RES}$= 7 min e $T_{RES}$= 1.1 h, para a concentração de 50 % de $H_2$. Esses valores altos para adsorção e dessorção indicam que a reação pode ser limitada por difusão, como será discutido em detalhes no final da seção 4.5.

Finalmente, na figura 4.2d mostramos a mudança na corrente definida como a diferença entre o valor de corrente de saturação em exposição ao $H_2$ e o valor inicial de corrente em função da concentração [$H_2$] em escala semi-log para 0.5, 5, 20, 25 e 50 % de [$H_2$]. O comportamento linear da corrente em função do log da concentração de $H_2$ pode ser utilizado para determinar a concentração [$H_2$] dentro da câmara para um dado valor de $\Delta I$.

## 4.3- Dependência da sensibilidade ao $H_2$ em função da temperatura e tensão de *gate*

Em seguida, investigamos os efeitos da temperatura e tensão de *gate* na detecção de hidrogênio. Na figura 4.3a, apresentamos a sensibilidade em concentração fixa de [$H_2$]= 20%, na faixa de 25 °C até 200 °C. Frequentemente a sensibilidade é definida como $S = (I_{SD}^{H_2}\text{-}I_{SD}^{INIT})/I_{SD}^{INIT}$ [22,23]. Os valores de *S* em função da temperatura foram obtidos por meio das curvas $I_{SD}\times V_G$ para uma tensão fixa de $V_G$= -10 V. Entretanto, os valores de *S* obtidos para os demais valores de *gate* também apresentam o mesmo comportamento em função da temperatura.

O aumento da sensibilidade com aumento da temperatura indica que o processo é termicamente ativado. Também verificamos que a dessorção das moléculas ao desligar o fluxo de $H_2$ é termicamente ativada. Como pode ser visto na figura 4.3b, a taxa de dessorção é menor para a temperatura de 25 °C, em comparação à temperatura de 200 °C. Além disso, apresentamos na figura 4.3c a porcentagem de recuperação (*Rec*) das propriedades intrínsecas do transistor de $MoS_2$ após 1 h de dessorção de $H_2$. Nesse caso, a curva vermelha é utilizada apenas como uma linha guia para os olhos. Quanto maior a temperatura, maior é a porcentagem de recobrimento, portanto, estes dados indicam que o tratamento térmico do transistor de $MoS_2$

em 200 °C por algumas horas pode ser utilizado como método para acelerar a dessorção do $H_2$. O tratamento térmico é um processo usual para acelerar a dessorção de gases em sensores baseados em materiais 2D [9,22].

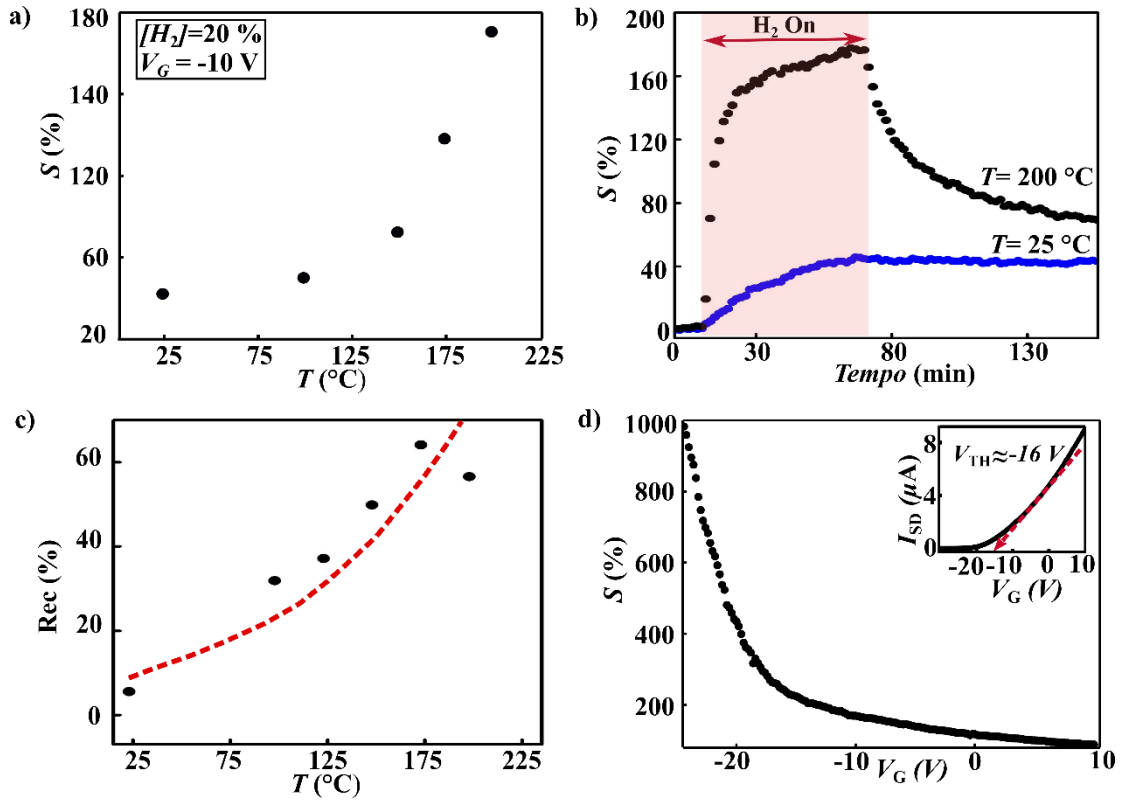


**Figura 4.3.** Sensibilidade do transistor de $MoS_2$ para concentração fixa de [$H_2$]= 20% e $V_{SD}$= 1 V. Em a), b) e c) os valores de *S* foram obtidos para $V_G$= -10 V fixo. a) Sensibilidade (*S*) do transistor de $MoS_2$ em função da temperatura: de 25 °C até 200 °C. b) Sensibilidade em função do tempo de exposição para as temperaturas de 25 °C (curva azul) e 200 °C (curva preta), realçando que a dessorção do $H_2$ é dependente da temperatura; c) Porcentagem de recuperação (*Rec*) em função da temperatura após 1 h de dessorção de $H_2$; d) Sensibilidade em função da tensão de *gate* para a temperatura fixa de 200 °C. *Inset*: Curva $I_{SD}$×$V_G$ para o transistor.

Investigamos também a dependência da sensibilidade *S* com a aplicação de tensão de *gate*. Trabalhos anteriores verificaram que a resposta de sensores baseados em poucas camadas de $MoS_2$ para detectar $O_2$ [22], $NO_2$ e $NH_3$ [24] aumenta para aplicação de determinados valores de tensão de *gate*. Também verificamos este comportamento para a sensibilidade ao hidrogênio, como pode ser visto na figura 4.3d. O *inset* da figura 4.3d mostra que o valor de $V_{TH}$ para esse dispositivo é aproximadamente -16 V. Observamos que *S* aumenta rapidamente a medida que

a tensão de *gate* se aproxima de valores mais negativos, próximos da tensão limiar do dispositivo. Isto significa que a introdução de $H_2$ no estado desligado do transistor faz com que a corrente mude mais significativamente que o transistor no estado ligado.

## 4.4- Reversibilidade da interação entre $H_2$ e $MoS_2$ em 200 °C

Para compreender melhor a reversibilidade do processo de dessorção em 200 °C, realizamos experimentos com longos tempos de exposição ao $H_2$, como mostrado na figura 4.4. Verificamos que para 200 °C, o $MoS_2$ FET opera de maneira experimentalmente reprodutível, apresentando mesma resposta para medidas repetidas. Além disso, as condições iniciais são totalmente recuperadas depois de algumas horas, indicando que nenhuma ligação ou defeito permanente foi gerado através da interação das moléculas de $H_2$.

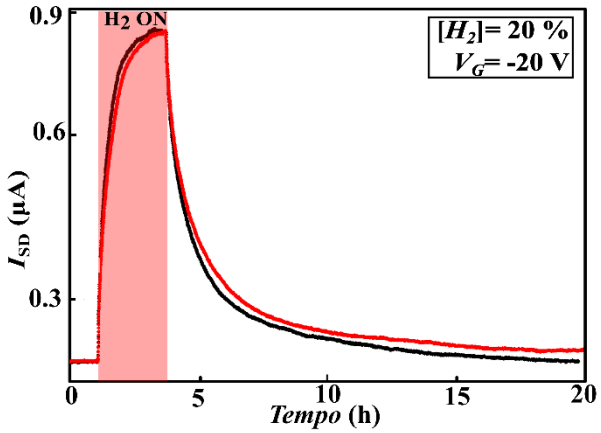


**Figura 4.4:** Curvas de corrente em função do tempo para 2 h em exposição à 20 % de $H_2$ para o $MoS_2$ FET em $V_G$= -20 V e $T$= 200 °C. A curva vermelha foi obtida imediatamente após a medida representada pela curva preta.

Também confirmamos esse resultado através de medidas Raman de monocamadas de $MoS_2$ antes e após exposição à [$H_2$]= 65% em $T$= 200 °C durante 6 horas, como pode ser observado na figura 4.5. Os espectros e mapas Raman foram obtidos utilizando o equipamento WITec Alpha 300, operando à 532 nm e potência de 0.5 mW no CT-nano. Utilizamos como calibração para todas a medidas o pico do silício antes da exposição ao $H_2$. O espectro Raman antes da exposição ao $H_2$ para dois diferentes pontos do $MoS_2$ é representado pelas curvas azuis na figura 4.5a. A diferença ($\Delta$) entre os picos $E^1_{2g}$ e $A_{1g}$ é igual a $\Delta$= 19 $cm^{-1}$, portanto se trata de uma monocamada [32]. Após a exposição ao $H_2$ (curva vermelha) não verificamos mudança

significativa nos picos Raman para os dois pontos da monocamada indicados na imagem óptica. Para verificar as demais regiões da monocamada, realizamos mapas Raman. Na figura 4.5b apresentamos os mapas para o pico $E^1_{2g}$ (figura superior, em tons amarelados) e $A_{1g}$ (figura inferior, em tons roxos), onde a escala de cores representa a posição do pico. Após a exposição ao $H_2$ não observamos mudanças significativas nas cores dos mapas (posição dos picos). Por meio da análise desses resultados, não verificamos nenhuma indicação de mudanças estruturais ou ligações químicas irreversíveis. Mais precisamente, não foram observadas mudanças significativas na posição dos picos $E^1_{2g}$ e $A_{1g}$ do espectro Raman do $MoS_2$ após exposição ao $H_2$, de acordo com a precisão do equipamento que é de aproximadamente 1 $cm^{-1}$.

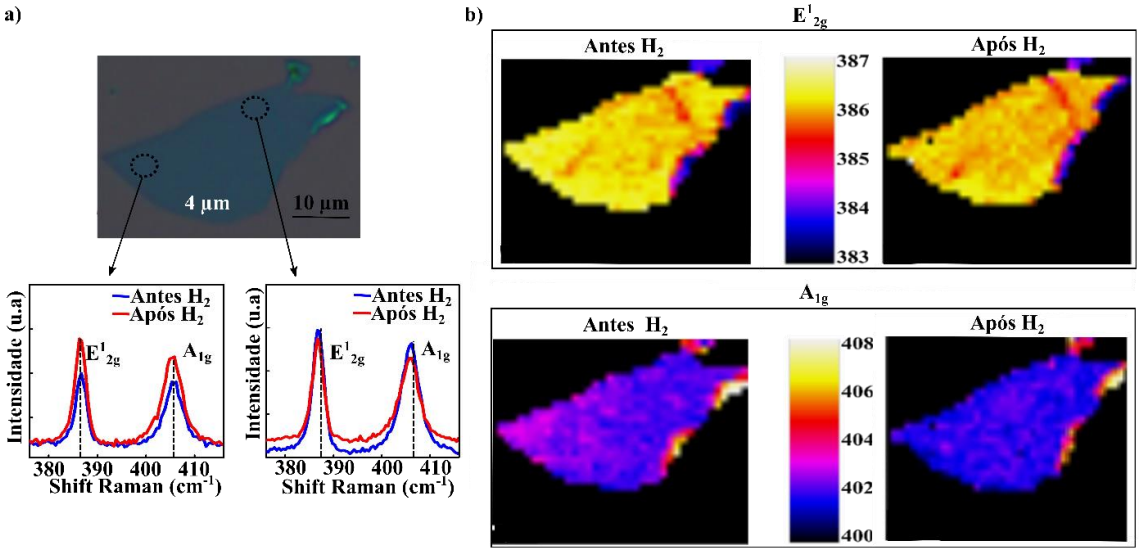


**Figura 4.5:** Estudo Raman da reversibilidade da reação entre o $H_2$ e o $MoS_2$ em 200 °C. a) Espectro Raman do $MoS_2$ antes e após a exposição à $[H_2]$ = 65% durante 6 h para dois diferentes pontos da monocamada; b) Espectro Raman espacialmente resolvido (mapas) para os picos $E^1_{2g}$ e $A_{1g}$ antes e após a exposição ao $H_2$, onde a escala de cores representa a posição dos picos (unidades de $cm^{-1}$).

## 4.4- Experimentos para elucidar o mecanismo de detecção

O conhecimento do mecanismo de funcionamento de um sensor é de extrema importância para o aprimoramento de sua performance em termos de tempos de resposta e recuperação, limites de detecção, dentre outros [68]. Na literatura existem diversos trabalhos

sobre sensoriamento de gases empregando materiais 2D que mostraram que o mecanismo de detecção pode ocorrer em diferentes regiões do dispositivo. Nesta seção apresentaremos alguns experimentos como tentativa de identificar a região na qual ocorre a reação entre $H_2$ e o transistor de $MoS_2$. Consideramos três diferentes regiões, conforme indicado na figura 4.6: 1) interface $MoS_2$/metal; 2) interface $MoS_2$/substrato e 3) superfície do $MoS_2$.

Em primeiro lugar, consideramos a interface $MoS_2$/metal (região 1, na figura 4.6), tendo em vista que diversos sensores de hidrogênio são baseados na modulação eletrostática das propriedades da heterojunção contato metálico/ material 2D [24,58,69–71]. O estudo de Cadore *et al.* por exemplo, indica que a interação do $H_2$ com transistores de grafeno ocorre devido à modulação da junção p-n entre o contatos metálicos e o grafeno [57]. Já quando o mecanismo se trata da modulação da barreira Schottky, gases doadores de elétrons causam uma diminuição na altura da barreira, enquanto gases receptores irão provocar um aumento na altura da barreira, alterando a condutividade no material 2D [24,68].

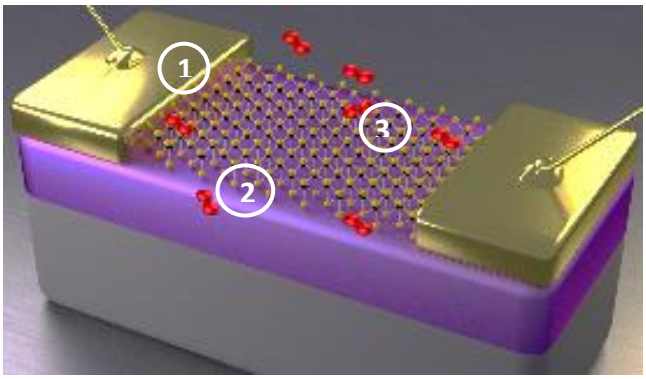


**Figura 4.6:** Representação esquemática das regiões possíveis para a interação do hidrogênio com o dispositivo de monocamada de $MoS_2$: 1) interface $MoS_2$/metal; 2) interface $MoS_2$/substrato; 3) superfície do $MoS_2$;

A interface $MoS_2$/substrato foi considerada devido à suspeita que o hidrogênio poderia interagir com os defeitos existentes no substrato de $SiO_2$/Si, reduzindo o mecanismo de espalhamento de carga no $MoS_2$ e gerando um aumento na mobilidade, conforme observado na figura 4.1d. Um efeito semelhante a este foi observado para a interação entre o $O_2$ e dispositivos de grafeno em substrato de $SiO_2$/Si [56]. Neste caso a mudança na mobilidade dos dispositivos foi atribuída à adsorção de moléculas de $O_2$ entre o substrato e o grafeno.

Por fim, consideramos a superfície do $MoS_2$, tendo em vista que um dos principais mecanismos de detecção de gases por meio de materiais 2D é a transferência de carga. Caso o

material 2D seja do tipo *n*, por exemplo, gases doadores como a amônia ($NH_3$), causarão um aumento na condutividade. Já gases receptores como o dióxido de nitrogênio ($NO_2$) provocarão o efeito contrário [68]. Nesse caso, a detecção de $H_2$ estaria relacionada com as propriedades intrínsecas da monocamada de $MoS_2$. A seguir, discutiremos os experimentos realizados para analisar cada uma dessas possibilidades separadamente.

Para verificar se a detecção ocorre na interface entre o $MoS_2$ e o contato metálico, ou se a resistência de contato varia devido à interação com o $H_2$, comparamos medidas realizadas em configuração de duas e quatro pontas (*Hall bar*). No caso de uma medida elétrica apenas com dois terminais, indicados por $C_1$ e $C_2$ na figura 4.7a, cada contato é utilizado tanto para aplicar corrente quanto para medir a diferença de potencial. Portanto, a resistência total medida no dispositivo é uma soma da resistência do canal e a resistência dos contatos [72]. Nesse caso, é razoável assumir que a mudança na condutância total ($\Delta G$) no dispositivo de $MoS_2$ devido à adsorção de $H_2$ é representada por $\Delta G = \Delta G_{Canal} + \Delta G_{Contato}$, onde $\Delta G_{Canal}$ é diretamente proporcional a concentração de portadores injetados no canal e $\Delta G_{Contato}$ é inversamente proporcional à mudança na resistência de contato.

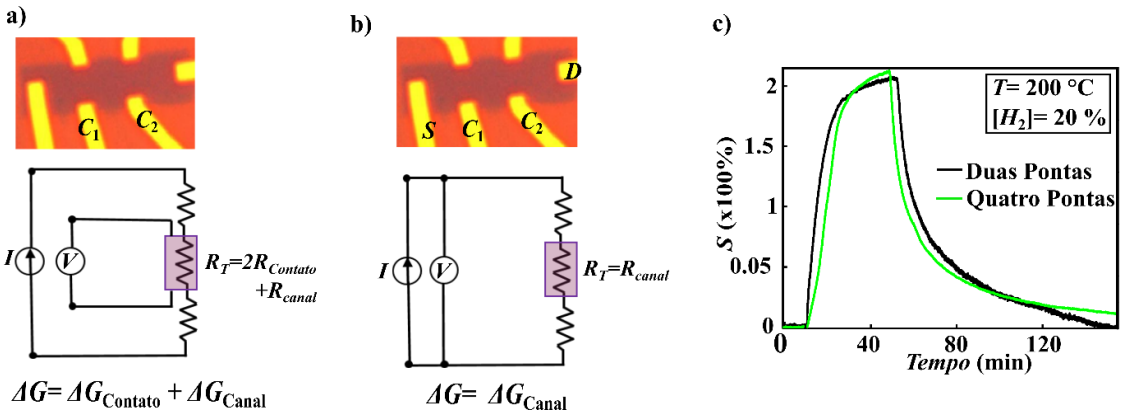


**Figura 4.7:** Comparação entre as medidas com geometria de 2 e 4 contatos. a) e b) representações esquemáticas dos circuitos para estas duas configurações, levando em consideração as resistências que influenciam as medidas; c) Sensibilidade em função do tempo para as duas configurações.

Por outro lado, na configuração de medida quatro pontas, como pode ser visto na figura 4.7b, aplica-se uma corrente entre os terminais *S* e *D*, enquanto a voltagem é medida por meio de outros dois contatos adicionais ($C_1$ e $C_2$), que também apresentam resistência de contato. No entanto, a corrente que flui através desta malha é muito baixa devido à alta impedância de

entrada do voltímetro (em torno de $10^{12}$ Ω ou mais) [72]. Consequentemente, a queda de tensão causada pela resistência de contato pode ser negligenciada e, então, o valor medido se deve essencialmente à resistência do $MoS_2$ [72]. Deste modo, a medida quatro pontas elimina a influência da resistência dos contatos e assim podemos detectar somente a mudança na condutância do $MoS_2$ devido às cargas transferidas para o canal ($\Delta G = \Delta G_{Canal}$) [71]. Caso o sensoriamento do $H_2$ seja dominado pela resistência dos contatos, ou ainda por uma mudança na barreira Schottky por meio da modulação da função trabalho do metal, não esperamos uma resposta significativa ao hidrogênio na medida quatro pontas.

Na figura 4.7c, apresentamos a comparação da sensibilidade em função da exposição ao $H_2$ para configuração de medida duas e quatro pontas, representadas pela curva preta e verde, respectivamente. Realizamos ambas as medidas na presença de 20% de $H_2$, em temperatura de 200 °C e aplicando-se $V_G$= -10 V. Na geometria duas pontas, a medida foi realizada aplicando-se $V_{SD}$= 1 V entre contatos. Já na configuração 4 pontas, aplicou-se uma corrente fixa de $I = 1 \times 10^{-6}$ A entre os contatos $C_1$ e $C_2$. Verificamos que $S$ apresenta a mesma magnitude para ambas as configurações. Portanto, inferimos que o mecanismo de sensoriamento não depende da configuração eletrostática na interface $MoS_2$/contato metálico.

Posteriormente, com objetivo de estudar a influência da interface $MoS_2/SiO_2$, realizamos medidas com dispositivos de monocamadas suportadas em BN. O BN possui uma superfície inerte e atomicamente plana, com menos impurezas carregadas, em comparação aos defeitos e armadilhas carregadas presentes nos substratos $SiO_2$/Si [54,55]. Consideramos a possibilidade de o hidrogênio interagir com os defeitos no substrato devido à modificação da mobilidade eletrônica, como pode ser observado na figura 4.1d. Nesse caso, a mudança total na condutividade do $MoS_2$ devido à adsorção de $H_2$ pode ser representada por $\Delta G = \Delta G_{Canal} + \Delta G_{SiO2}$, onde $\Delta G_{SiO2}$ representa o aumento na condutância devido à interação do hidrogênio com os defeitos no substrato. Na figura 4.8, a seguir, apresentaremos o estudo detalhado da interação do $H_2$ com os transistores de $MoS_2$/BN.

A figura 4.8a apresenta as curvas de $I_{SD} \times V_G$ para diferentes tempos de exposição à 20% de $H_2$ e temperatura de 200 °C. A curva azul corresponde a medida na ausência de $H_2$, enquanto a curva vermelha corresponde a corrente após 1 h de exposição ao $H_2$. O dispositivo $MoS_2$/BN também apresentou aumento da corrente ao ser exposto ao gás hidrogênio, além do deslocamento de $V_{TH}$ para valores mais negativos, assim como foi verificado para o dispositivo $MoS_2/SiO_2$. Esse aumento na condutividade se deve a uma combinação no aumento da densidade de portadores e da mobilidade do dispositivo. O *inset* na figura 4.8b mostra a curva $I_{SD} \times V_{SD}$ em $V_G = 0$ V, na ausência de $H_2$. Esse transistor também apresenta comportamento

linear nesse valor de tensão de *gate*. Além disso, medimos uma grande faixa de concentrações de 0.1% a 90% de $H_2$, conforme mostrado na figura 4.8b, além do comportamento da sensibilidade com a temperatura, figura 4.8c. Queremos enfatizar que ambos os dispositivos de $MoS_2/SiO_2$ e $MoS_2$/BN apresentam mesmo comportamento em função das concentrações de $H_2$ e temperatura.

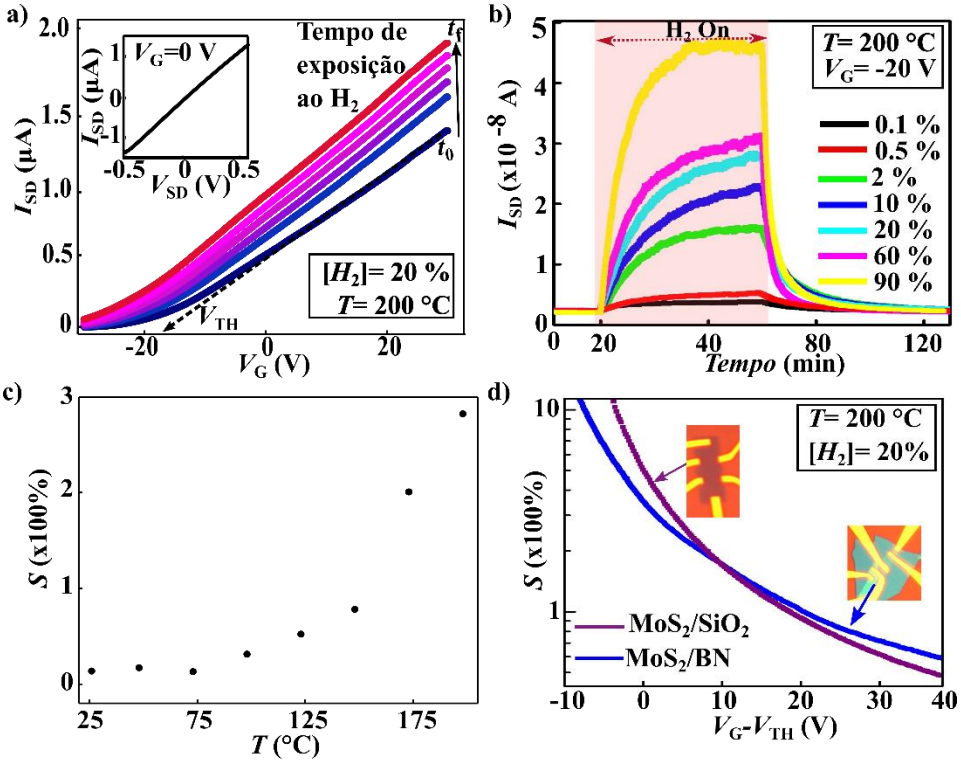


**Figura 4.8:** Estudo da interação do $H_2$ em $MoS_2$ FET suportados em h-BN com $V_{SD}$ = 0.1 V. a) Curvas $I_{SD}$×$V_G$ para o transistor $MoS_2$/BN, em exposição à 20% de $H_2$. *Inset*: Curva $I_{SD}$×$V_{SD}$ para $V_G$ = 0 V, antes da exposição ao $H_2$; b) Corrente em função do tempo para diferentes concentrações de hidrogênio em $V_G$= -20 V fixo; c) Sensibilidade em função da temperatura: de 25 °C até 200 °C. d) Comparação entre a sensibilidade do dispositivo $MoS_2$/BN (curva azul) e $MoS_2/SiO_2$ (curva roxa);

Finalmente, na figura 4.8d apresentamos uma comparação entre a sensibilidade das amostras $MoS_2$/BN (curva azul) e $MoS_2/SiO_2$ (curva roxa). Como foi observado anteriormente para a amostra $MoS_2/SiO_2$, a sensibilidade aumenta quando $V_G$ aproxima-se da tensão limiar do dispositivo. Como as tensões limiares desses dois dispositivos são diferentes, apresentamos uma normalização no eixo horizontal em termos da tensão limiar na ausência de hidrogênio de cada dispositivo. Dessa forma iremos comparar os dispositivos em regiões com aproximadamente mesma concentração de portadores no canal. Esses resultados mostram que

as sensibilidades para os dois substratos são bastante próximas. Sendo assim, temos uma forte evidência que o mecanismo não ocorre fundamentalmente devido à interação entre as moléculas $H_2$ e o substrato.

Como discutido na presente seção, acreditamos que a reação associada ao sensoriamento de hidrogênio ocorre na monocamada de $MoS_2$, tendo em vista que a interface $MoS_2$/metal foi eliminada através da detecção de $H_2$ em configuração de medida com quatro contatos e a interface $MoS_2/SiO_2$ também é menos provável devido à medida de dispositivos $MoS_2$/BN. Desse modo, na próxima seção, iremos discutir o modelo para descrever a reação entre o hidrogênio e a monocamada de $MoS_2$.

## 4.5- Mecanismo proposto para a interação entre a monocamada de $MoS_2$ e o $H_2$

Mediante aos resultados apresentados na seção 4.4, podemos afirmar que o mecanismo de detecção do $H_2$ ocorre no canal do $MoS_2$. Sendo assim, precisamos compreender como a interação com $H_2$ resulta no aumento da condutividade do $MoS_2$ de maneira reversível. Existem alguns trabalhos teóricos na literatura que sugerem possíveis explicações para hipóteses desse aumento na condutividade [73,74].

O principal mecanismo proposto por nós consiste na adsorção dissociativa do hidrogênio facilitada pela presença de vacâncias de enxofre ($V_S$) no $MoS_2$, como ilustrado na figura 4.9. Acreditamos que o aumento em $\Delta G$ ocorre devido à transferência de cargas das moléculas de $H_2$ para o canal do $MoS_2$, representada pela seguinte reação: $H_2 \overset{MoS_2}{\Longrightarrow} 2H^+ + 2e^-$. Nesse caso, após a dissociação do $H_2$, elétrons são doados para a banda de condução do $MoS_2$ produzindo a resposta do sensor. Como mencionado na seção 1.4, trabalhos teóricos e experimentais reportam que a existência de $V_S$ aumenta a atividade catalítica do $MoS_2$ [19,20]. Estas referências mostram que a evolução de hidrogênio, por exemplo, é efetivamente melhorada devido à criação de $V_S$ na monocamada de $MoS_2$ [19,20]. Por esse motivo, discutiremos a seguir a adsorção dissociativa do $H_2$ na ausência e presença de $V_S$.

Quando consideramos uma monocamada perfeita de $MoS_2$, após a dissociação do $H_2$, os átomos H podem se ligar tanto a átomos de enxofre quanto a átomos de molibdênio. Trabalhos teóricos mostram que, neste caso, os átomos H preferem se ligar aos átomos de enxofre, apresentando energia necessária relativamente menor em comparação a ligação com átomos

Mo. Os átomos H afetam as propriedades eletrônicas do $MoS_2$, promovendo uma metalização da superfície devido à doação de elétrons [27,74,75]. Yakovkin *et al.* [75] investigaram a instabilidade dessa ligação e sugeriu que alguns átomos H podem sobrepor a barreira de potencial para a dessorção e formarem novamente moléculas de $H_2$ em altas temperaturas.

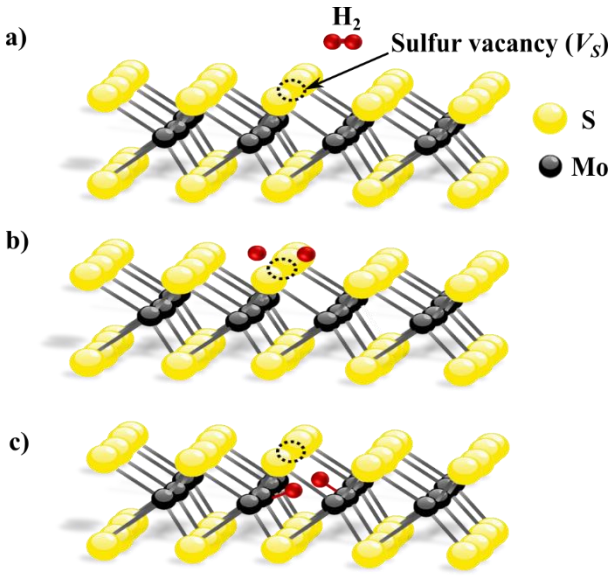


**Figura 4.9:** Representação da adsorção dissociativa do $H_2$ sobre as vacâncias de enxofre ($V_S$) do $MoS_2$. a) Aproximação da molécula de hidrogênio da superfície do $MoS_2$; b) Dissociação da molécula de $H_2$ induzida pela presença de $V_S$; c) Adsorção dos átomos H nos sítios de defeito,

Por outro lado, estudos de DFT indicam que a dissociação das moléculas de hidrogênio é mais favorável se existem vacâncias de enxofre na monocamada de $MoS_2$ (Figura 4.9a). Este cenário é energeticamente mais favorável do que a dissociação do $H_2$ em uma camada de $MoS_2$ perfeitamente estequiométrica [27,66], assim como foi reportado em trabalhos que estudam as propriedades catalíticas do $MoS_2$ [19,20]. Deste modo, após a dissociação do $H_2$ (Figura 4.9b), os átomos H ligam aos átomos Mo [66,67], como ilustrado na figura 4.9c. Considerando os argumentos apresentados acima, e sabendo que vacâncias de enxofre são naturalmente criadas durante o processo de esfoliação mecânica de monocamadas de $MoS_2$ [76], sugerimos que a transferência de carga provavelmente se origina da adsorção dissociativa do $H_2$ devido à presença de vacâncias $V_S$.

Para investigar a influência das vacâncias de enxofre no mecanismo da adsorção dissociativa do hidrogênio no $MoS_2$, cobrimos a superfície do $MoS_2$ com óxido de alumínio ($Al_2O_3$), utilizando a técnica de deposição em camadas atômicas (ALD) e monitoramos a resposta desse dispositivo ao $H_2$. Estes experimentos foram realizados em colaboração com o

professor Ângelo Malaquias (DF-UFMG). Trabalhos anteriores mostram que o $Al_2O_3$ cresce preferencialmente sobre bordas e defeitos localizados, onde a estrutura covalente é descontinuada, quebrando a periodicidade da superfície [77,78]. Desse modo, o $Al_2O_3$ blinda os defeitos intrínsecos do material, incluindo as $V_S$ na monocamada de $MoS_2$. Considerando essa hipótese e assumindo que a origem da resposta do sensor corresponde a adsorção dissociativa do $H_2$ nas $V_S$, esperamos observar uma redução na sensibilidade após a deposição de $Al_2O_3$ sobre o $MoS_2$ FET.

Diferentes espessuras de $Al_2O_3$ foram diretamente depositadas sobre topo do dispositivo em temperatura de 150 °C, usando como percursores TMA (Trimetilalumínio, percursor do Al) e $H_2O$. O crescimento de $Al_2O_3$ via ALD consiste em dois processos básicos. Inicialmente realizamos um tratamento na superfície por meio de 50 pulsos de TMA, o qual reage com os sítios disponíveis (vacâncias, bordas e defeitos pontuais) no $MoS_2$. Em seguida, realizamos ciclos alternados de TMA (0.015 s) e $H_2O$ (0.015 s), com 30 s de purga após cada pulso, para obter os $MoS_2/Al_2O_3$ FETs. A espessura de calibração produzida por cada ciclo de TMA/$H_2O$ é de aproximadamente 0.09 nm [77,79]. Na figura 4.10a e b mostramos a imagem de AFM de um floco de $MoS_2$ antes e após o crescimento de 100 ciclos de $Al_2O_3$, respectivamente, para evidenciar a morfologia do filme de óxido. O filme de $Al_2O_3$ é altamente não uniforme devido à nucleação preferencial sobre as bordas e defeitos. Além disso, o $Al_2O_3$ cresce em formato de nanoesferas, o que pode ser explicado pela baixa energia de superfície do $MoS_2$ devido à presença de poucas ligações pendentes [78,79].

Na figura 4.10c, apresentamos as curvas $I_{SD}\times V_G$ para um dispositivo de $MoS_2$ antes (curvas pretas) e após o crescimento de 5 ciclos de $Al_2O_3$ (curvas vermelhas). Esse número de ciclos foi adotado com objetivo de evitar a formação de um filme completo sobre o dispositivo, promovendo somente a passivação de parte das vacâncias $V_S$. As curvas tracejadas representam as correntes iniciais na ausência de $H_2$, enquanto as curvas sólidas representam as correntes após 60 min de exposição ao $H_2$ em temperatura fixa de 200 °C e [$H_2$] = 20%. De acordo com essas curvas de transferência, observamos que a corrente do $MoS_2/Al_2O_3$ FET aumenta em comparação ao seu valor inicial na ausência de $Al_2O_3$. A mobilidade também aumenta de aproximadamente 34 para 52 $cm^2/V.s$. Este comportamento é consistente com trabalhos anteriormente reportados na literatura, os quais afirmam que a cobertura de $Al_2O_3$ produz efeito de blindagem dielétrica [80].

Gostaríamos de ressaltar que ainda observamos a interação do $H_2$ com o $MoS_2$ mesmo após o crescimento de 5 pulsos de $Al_2O_3$. No entanto, verificamos uma redução na transferência de

carga do hidrogênio para o canal do $MoS_2$, indicando uma diminuição no número de sítios ativos para adsorção do $H_2$. A carga transferida para o dispositivo de $MoS_2$ antes do crescimento é $n$ ~7.4x$10^{11}$ $cm^{-2}$, enquanto para o transistor de $MoS_2/Al_2O_3$ obtivemos uma transferência de $n$ ~ 3x$10^{10}$ $cm^{-2}$. Para o caso do dispositivo $MoS_2/Al_2O_3$, estimamos este valor da carga transferida por meio do deslocamento de $V_{TH}$ obtido pela extrapolação da região linear das curvas $I_{SD}$×$V_G$ entre -17 V e -20 V.

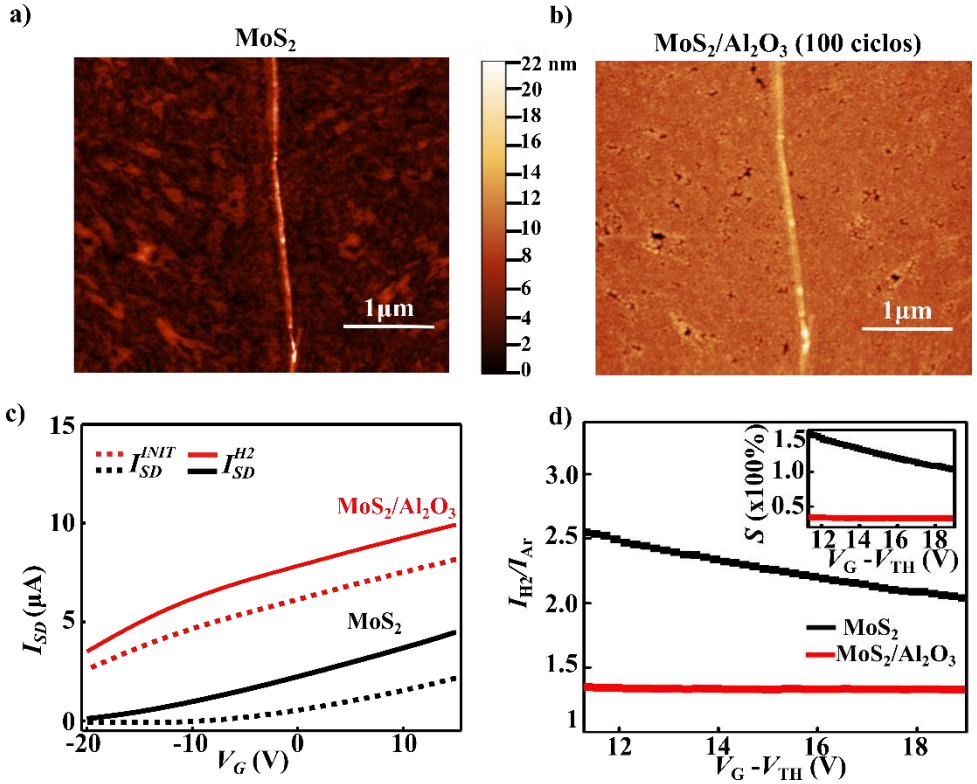


**Figura 4.10:** Comparação da sensibilidade de dispositivos de $MoS_2$ antes e após crescimento de $Al_2O_3$. a) e b) imagem de AFM do $MoS_2$ antes e após o crescimento de 100 pulsos de $Al_2O_3$, respectivamente; as medidas em c) e d) foram realizadas nas mesmas condições de [$H_2$] = 20%, $V_{SD}$=1 V e 200 °C. c) Curvas $I_{SD}$×$V_G$ do dispositivo de $MoS_2$ antes (curvas pretas) e após crescimento de 5 ciclos de $Al_2O_3$ (curvas vermelhas), antes (linhas tracejadas) e após a exposição ao $H_2$ (linhas sólidas). d) Ganho na corrente ($I_{H2}/I_{Ar}$) em função da normalização em termos da tensão limiar ($V_G$-$V_{TH}$) para os dispositivos de $MoS_2$ e $MoS_2$ /$Al_2O_3$. *Inset*: Sensibilidade em função da normalização em termos da tensão limiar.

Para demostrar a redução na reatividade do $MoS_2$ ao $H_2$ após o crescimento de $Al_2O_3$, apresentamos na figura 4.10d o ganho na corrente ($I_{H2}/I_{Ar}$) em função da normalização em termos da tensão limiar ($V_G$-$V_{TH}$). Essa normalização foi adotada porque $V_{TH}$ muda

drasticamente após o crescimento do óxido. O ganho na corrente é menor para o dispositivo $MoS_2/Al_2O_3$ representado pela curva vermelha em comparação ao dispositivo de $MoS_2$ sem óxido (curva preta). Além disso, $I_{H2}/I_{Ar}$ para o dispositivo $MoS_2/Al_2O_3$ FET é próximo de 1, indicando um pequeno aumento na corrente em comparação ao seu valor inicial antes da exposição ao $H_2$. No *inset* da figura 4.10d, mostramos que a sensibilidade *S* diminui após o crescimento do $Al_2O_3$. Essas reduções no ganho e na sensibilidade demostram uma parcial passivação dos sítios reativos para a adsorção dissociativa do hidrogênio na monocamada, evidenciando que as $V_S$ desempenham um papel importante na interação do $H_2$ com o $MoS_2$. Uma redução similar na sensibilidade do sensor de $H_2$ baseado em flocos de $MoS_2$ alinhados verticalmente foi observada após a passivação das bordas do dispositivo através da deposição de filmes de ZnO [65].

Como discutido acima, a interação entre o hidrogênio e a monocamada continua a ocorrer após o recobrimento do dispositivo com $Al_2O_3$, mesmo quando números maiores de ciclos de $Al_2O_3$ são crescidos sobre o dispositivo. Acreditamos que isso ocorre, pois, o $H_2$ é uma molécula pequena, portanto pode alcançar tanto o topo quanto o fundo da monocamada em contato com o substrato. Nesse caso, mesmo após a passivação das vacâncias existentes no topo da monocamada, é possível que o $H_2$ continue interagindo com a superfície inferior entre o $MoS_2$ e o substrato, produzindo a resposta do sensor. Essa interação do hidrogênio com ambos os lados da monocamada é consistente com os longos tempos de resposta e dessorção obtidos.

Na figura 4.11a, analisamos mais cuidadosamente a resposta do $MoS_2$ (sem $Al_2O_3$) ao hidrogênio em função do tempo, na qual percebemos claramente esses dois diferentes mecanismos, realçados pela região 1 e 2 no gráfico. Acreditamos que o aumento rápido na corrente durante o processo de adsorção (ou rápida diminuição, no caso da dessorção) pode ser explicado pela interação do hidrogênio com o topo da monocamada, enquanto que o longo tempo de resposta (ou retorno) pode ser explicado pela interação com a superfície inferior da monocamada. Além disso, o maior tempo de dessorção do $H_2$ em comparação com o tempo de adsorção está relacionado com o fato das moléculas ficarem "presas" entre o $MoS_2$ e o substrato e, por isso, terem maior dificuldade em dessorver.

Gostaríamos de ressaltar que verificamos um aumento no tempo de resposta e recuperação do dispositivo de $MoS_2/Al_2O_3$ em comparação ao dispositivo de $MoS_2$ antes do crescimento, conforme pode ser observado na figura 4.11b. Este resultado é consistente com a atenuação dos processos rápidos de adsorção e dessorção devido à passivação das vacâncias no topo da monocamada, de forma que o processo de detecção, nesse caso, ocorre principalmente devido à difusão das moléculas de $H_2$ entre o $MoS_2$ e o substrato.

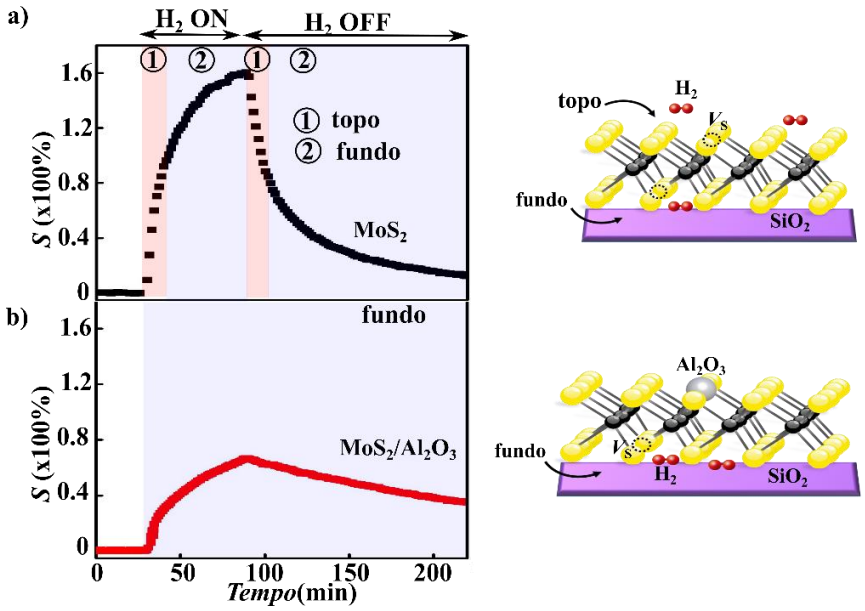


**Figura 4.11:** Sensibilidade em função do tempo de exposição ao $H_2$, em uma diferença de tensão limiar fixa igual a ($V_G$-$V_{TH}$) = 14 V para um dispositivo tradicional de $MoS_2$ (a) e um dispositivo com camada de $Al_2O_3$. A região 1, realçada pela cor rosa, corresponde a interação do $H_2$ com o topo da monocamada, enquanto a região realçada pela cinza, corresponde a interação do $H_2$ com o fundo da monocamada. Após o crescimento do $Al_2O_3$ no topo do dispositivo, os mecanismos de adsorção de dessorção correspondente à interação com o topo da monocamada são atenuados.

Portanto, com base na discussão presente nessa seção, acreditamos que a resposta do sensor pode ser melhorada por meio do aumento das vacâncias $V_S$ na superfície do $MoS_2$. Na literatura, encontramos vários trabalhos que discutem diferentes métodos para produção de vacâncias na monocamada. Por exemplo, Donarelli *et al.* [81] propõem a criação de vacâncias $V_S$ no $MoS_2$ através do tratamento térmico na faixa de temperaturas de 200-400 °C em condições de ultra-alto vácuo. Com base nesse trabalho, realizamos experimentos para verificar o efeito na sensibilidade ao $H_2$ devido às diferentes temperaturas de tratamento. Como nosso sistema de medidas não é capaz de operar em temperaturas acima de 200 °C e em condições de ultra-alto vácuo, comparamos a sensibilidade de uma amostra tratada em temperatura de 100 °C e após tratamento em 200 °C em atmosfera inerte de Argônio. O experimento consistiu nas seguintes etapas:

**1-** Primeiramente, realizamos o condicionamento de um dispositivo de $MoS_2$ FET recém-preparado em temperatura de 100 °C, durante 12 h em atmosfera de Argônio. Este dispositivo nunca havia sido submetido ao tratamento de térmico (T.T) em 200 °C. Em

seguida, realizamos medidas elétricas na presença de [$H_2$] = 20 % em temperatura de 100 °C.

**2-** Após essa medida, aumentamos a temperatura para 200 °C e realizamos um novo tratamento térmico durante 12 h. Em seguida, diminuímos novamente a temperatura para 100 °C e realizamos a medida em presença de hidrogênio [$H_2$]= 20%, mantendo os mesmos parâmetros da primeira medida.

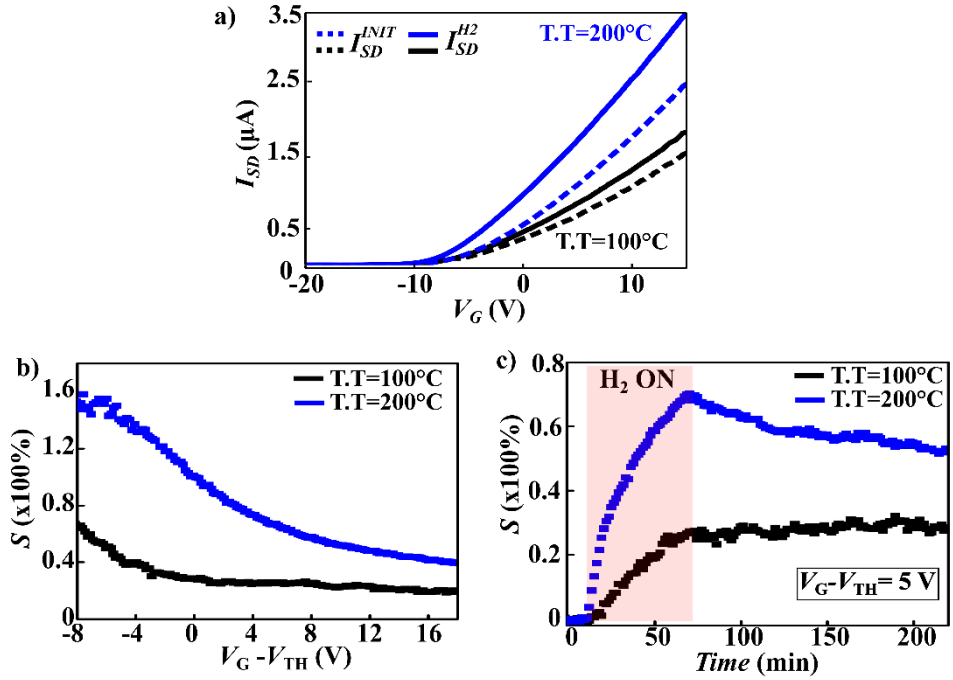


**Figura 4.12.** Comparação entre a sensibilidade de um dispositivo após diferentes tratamentos térmicos (T.T), para concentração fixa de [$H_2$] = 20 % e $V_{SD}$=1 V. a) Curvas $I_{SD}$×$V_G$ do dispositivo de $MoS_2$ após T.T em 100 °C (curvas pretas) e após o T.T em 200 °C (curvas azuis). As linhas tracejadas e contínuas representam a corrente antes e após a exposição ao $H_2$ respectivamente. b) Sensibilidade em função da normalização ($V_G$-$V_{TH}$). c) Sensibilidade em função do tempo de exposição ao $H_2$ para um valor fixo de diferença ($V_G$-$V_{TH}$) = 5 V.

É importante ressaltar que os experimentos em exposição ao $H_2$ foram realizados em na mesma temperatura de 100 °C, após cada T.T, tendo em vista que a sensibilidade varia com a temperatura. Na figura 4.12a, apresentamos as curvas de $I_{SD}$×$V_G$ após T.T= 100 °C (curvas pretas) e após T.T=200 °C (curvas azuis). Em ambos os casos, as linhas tracejadas representam a corrente inicial, enquanto as linhas sólidas representam a corrente após exposição a 20 % de $H_2$ durante 60 min. Após o T.T=200 °C, observamos um deslocamento na tensão limiar do

dispositivo, indicando um aumento na dopagem do tipo *n*, que pode estar relacionada à dopagem espontânea causada pela aumento nas vacâncias de enxofre [40,82] na monocamada.

Este experimento revela que o dispositivo ao ser tratado em temperatura de 200 °C apresenta sensibilidade maior em comparação ao tratamento em 100 °C, como pode ser visto na figura 4.12b. Além disso, na figura 4.12c, apresentamos a sensibilidade em função do tempo de exposição ao hidrogênio para um valor fixo de diferença de tensão limiar ($V_G$-$V_{TH}$)= 5 V. De acordo com o nosso mecanismo proposto e em acordo com o trabalho de Donarelli *et al.* este resultado indica que um número maior de vacâncias pode ter sido gerado na temperatura de 200 °C. Este experimento, adiciona uma importante evidência para o nosso modelo baseado na adsorção dissociativa do $H_2$, catalizada pela presença de *Vs.*

## 4.6- Conclusões parciais

Em resumo, nosso trabalho mostra que a modulação da condutividade no canal do $MoS_2$ domina o mecanismo de detecção de $H_2$. Propomos que essa modulação se origina do processo de transferência de carga devido a adsorção dissociativa do $H_2$. Esta adsorção é termicamente ativada, (figura 4.3a) a qual é facilitada pela presença de $V_S$ na monocamada [27,66]. A efetividade das $V_S$ para induzir transferência de carga implica que há um número limitado de sítios ativos para a reação ocorrer, colaborando com a saturação da transferência de carga, como mostrado na figura 4.1c. Após a passivação das $V_S$ no topo da monocamada com $Al_2O_3$, continuamos detectando hidrogênio, mas a sensibilidade diminui. Esse resultado é uma clara indicação que as $V_S$ exercem um papel importante na interação do $H_2$ com o $MoS_2$ e corrobora com a ideia de que a molécula de hidrogênio interage com ambos os lados da monocamada. O aumento observado na mobilidade do transistor de $MoS_2$ devido a interação com $H_2$ pode ser atribuída à blindagem dos sítios defeituosos de $MoS_2$ devido a adsorção das moléculas de hidrogênio. Além disso, acreditamos que a existência de $V_S$ pode contribuir com a instabilidade da ligação do hidrogênio, colaborando com a reversibilidade da reação, a qual é ativada pelo aumento na temperatura.

# 5. Histereses termicamente ativadas em transistores de $MoS_2$/ $SiO_2$ e $MoS_2$/BN

Neste capítulo estudamos a influência da temperatura nas propriedades elétricas dos dispositivos de $MoS_2/SiO_2$ e $MoS_2$/BN. Como já foi reportado na literatura, ambos os dispositivos apresentam histereses nas curvas de corrente em função da tensão de *gate*. No entanto, não existem muitos trabalhos que explicam o transporte elétrico em dispositivos de $MoS_2$/BN em altas temperaturas (maiores que ambiente), de modo que essa área não foi totalmente explorada. Neste contexto, temos dois objetivos principais neste capítulo: 1) discutir a origem das histereses nos nossos transistores de $MoS_2/SiO_2$ e $MoS_2$/BN na faixa de 25 °C à 200 °C com base na literatura existente; 2) apresentar nossa contribuição relacionada à observação de um comportamento anômalo da mobilidade em função dessa faixa de temperatura para os dispositivos de $MoS_2$/BN. A revisão dos modelos de histerese apresentada na primeira parte do capítulo é de extrema importância para a compreensão do modelo proposto para explicar esse comportamento anômalo.

## 5.1-Introdução

Como mencionamos anteriormente, os transistores de $MoS_2$ possuem grande potencial para serem aplicados em diferentes áreas devido a presença de *gap* direto (~1.8 eV) [15]. Estudos anteriores se concentraram em melhorar os parâmetros dos FETs, como a razão $I_{ON}/I_{OFF}$ e mobilidade, através de diversas estratégias. Por exemplo, Radisavljevic *et al*.[15] em 2011 utilizaram óxido de háfnio como top *gate* para aumentar a mobilidade dos transistores de $MoS_2$ de 0.5–3 $cm^2$/V.s reportada anteriormente por Novoselov *et al*. [48] para 200 $cm^2$/V.s. Após esses avanços, se faz necessário estudar a confiabilidade desse dispositivo, no que diz respeito a ocorrência de histereses nas curvas de corrente em função da tensão de *gate*. As histereses fazem com que os parâmetros do transistor dependam da direção e velocidade de varredura de tensões de *gate*, por exemplo, diminuindo a estabilidade e confiabilidade dos dispositivos [83–85]. No entanto, apesar do fenômeno de histerese ser frequentemente tratado como um

problema para o desempenho do dispositivo, ele pode ser convenientemente aplicado, por exemplo, em dispositivos de memória não-volátil termicamente assistidos [84,86].

Estudos existentes propõem que a origem das histereses observadas nas curvas de corrente em função da tensão de *gate* se deve a diferentes mecanismos como: moléculas adsorvidas, defeitos intrínsecos do $MoS_2$ e armadilhas existentes no óxido próximas da interface do $MoS_2$ ou próximas da interface p+ Si (*gate*) [84,86–92], conforme pode ser observado na figura 5.1.

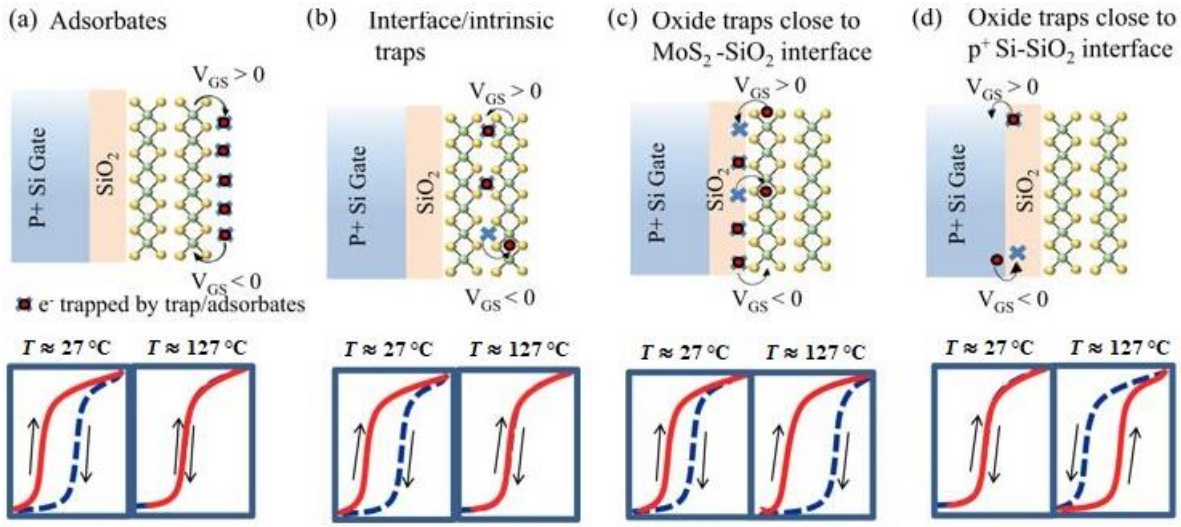


**Figura 5.1:** Representação dos diferentes modelos para explicar a presença de histerese nas curvas $I_{SD}\times V_G$ em transistores de $MoS_2$, onde $V_{GS}$ representa a tensão de *gate*. a) e b) Histereses causadas por moléculas adsorvidas e defeitos interfaciais no $MoS_2$; ambas colapsam para 127 °C. c) e d) representam as histereses causadas pela troca de cargas entre $SiO_2$ e $MoS_2$ e *gate*/$SiO_2$, respectivamente. Ambas se tornam maiores com o aumento da temperatura. (Figura adaptada de [84]).

As diferentes explicações propostas por cada autor se devem à diversidades no processo de preparação de amostras, além de diferenças nas condições de medida, como por exemplo, se os dispositivos foram medidos em vácuo ou atmosfera, a temperatura de medição, entre outros [84]. Como podemos observar na figura 5.1, em geral, a aplicação de determinados valores de tensões de *gate* (positivas ou negativas) favorecem a captura ou liberação de elétrons do canal do $MoS_2$, causando o surgimento de histereses. Outro aspecto importante é que essas histereses são extremamente dependentes da temperatura. A seguir, apresentamos a descrição sucinta de cada um desses mecanismos de histerese.

No caso de histereses causadas por moléculas adsorvidas no $MoS_2$, observou-se que valores positivos de $V_G$ propiciam a atração de moléculas de gases como $O_2$ e $H_2O$, que por sua vez capturam elétrons do canal. Já valores negativos de $V_G$ favorecem a liberação desses elétrons capturados pelas moléculas, conforme observado na figura 5.1a [84,87,88]. Note também que o aumento de temperatura de 27 °C para 127 °C faz com que a histerese desapareça [84]. Isso ocorre, pois, o tratamento térmico favorece a dessorção das moléculas da superfície do material. Este colapso da histerese para temperatura de 127 °C, também ocorre quando se considera os efeitos causados por defeitos intrínsecos do $MoS_2$, conforme representado na figura 5.1b. Neste caso, valores positivos de $V_G$ favorecem à captura de elétrons da rede para os defeitos na superfície do $MoS_2$, enquanto valores negativos de $V_G$ promovem a liberação destes elétrons para a rede [84,89].

Na figura 5.1c é representado o mecanismo para histereses causadas por defeitos na interface $SiO_2/MoS_2$, onde valores positivos favorecem a captura de elétrons da rede para os defeitos no óxido e $V_G$ negativos causam a liberação destes para a rede novamente [84,90]. Por fim, para as histereses causadas por defeitos na interface *gate*/$SiO_2$, conforme representado na figura 5.1d, observamos que valores de $V_G$ positivos promovem a liberação dos elétrons presos nos defeitos do $SiO_2$ para o *gate*, enquanto valores negativos promovem a captura de elétrons do *gate* para os defeitos [84,86]. Além disso, por meio das figuras 5.1c e 5.1d, verificamos que as histereses associadas à armadilhas existentes no óxido próximas da interface do $MoS_2$ ou próximas da interface p+ Si aumentam consideravelmente com a temperatura, indicando uma energia térmica necessária para a ativação dos defeitos no óxido [84]. Discutiremos esses dois últimos mecanismos, mais detalhadamente, na próxima seção 5.3, devido a relevância destes para as histereses observadas neste trabalho.

Finalmente, apresentamos na tabela 5.1 a relação de trabalhos existentes, em termos do tipo de dispositivo, dependência com a temperatura e mecanismo que explica as histereses. Conforme podemos observar nessa tabela, alguns trabalhos estudam o transporte elétrico em transistores de $MoS_2$/ $SiO_2$ em altas temperaturas e além disso, fornecem modelos detalhados para explicar o fenômeno de histerese. Por outro lado, trabalhos que estudam histereses de $MoS_2$/BN são realizados à temperatura ambiente. Nesta tabela, nós restringimos a citar trabalhos que estudam o mecanismo de histerese em curvas de corrente em função da tensão de *gate*. Existe também um estudo, não citado na tabela 5.1, em que Illarionov *et al.* [83] verificaram a presença de histereses em temperatura de 165 °C nas curvas de corrente em função da tensão aplicada entre a fonte e o dreno ($I_{SD}\times V_{SD}$) tanto para dispositivos $MoS_2/SiO_2$

quanto para $MoS_2$/BN. No entanto, este trabalho não discute todas os aspectos da operação do dispositivo $MoS_2$/BN submetido à esta temperatura.

| Tipo de dispositivo | Mecanismo de histerese | Faixa de temperatura | Referências |
|---|---|---|---|
| $MoS_2/SiO_2$ | Moléculas adsorvidas | Ambiente | [87][88] |
| $MoS_2/SiO_2$ | Cargas presas no óxido próximo do $MoS_2$ | -263 °C-25 °C | [90] |
| $MoS_2/SiO_2$ | Cargas presas no óxido próximo do Si p+ | -73 °C-225 °C | [86] |
| $MoS_2/SiO_2$ com *top gat*e de $Al_2O_3$ | Cargas presas em ambos os óxidos do *top gate* e *back gate* | Ambiente-125°C | [91] |
| $MoS_2/SiO_2$+ $MoS_2$ suspenso | Defeitos intrínsecos + cargas presas no óxido | Ambiente-127°C | [84] |
| $MoS_2/SiO_2$+ $MoS_2$ suspenso | Defeitos e armadilhas intrínsecos do $MoS_2$ (vacâncias, etc) | Ambiente | [89] [84] |
| $MoS_2/SiO_2$+ $MoS_2$/hBN | Cargas presas no óxido | Ambiente | [92] |

**Tabela 5.1:** Trabalhos existentes à respeito de histereses em dispositivos de $MoS_2/SiO_2$ e $MoS_2$/BN, principais mecanismos e temperaturas de trabalho.

Neste contexto, primeiramente discutiremos, com base na literatura, os principais mecanismos que descrevem as histereses nos nossos dispositivos. Em seguida, estudaremos a transporte elétrico em dispositivos de $MoS_2$/BN na faixa de 25 °C à 200 °C, destacando semelhanças e diferenças em comparação com os dispositivos $MoS_2/SiO_2$. Esta revisão dos mecanismos de histerese apresentada na primeira parte do capítulo é fundamental para o entendimento do modelo proposto para explicar esse comportamento anômalo da mobilidade nos dispositivos $MoS_2$/BN. Acreditamos que esse fenômeno se deve ao aprisionamento de cargas na interface hBN-SiO2, tendo em vista que não observamos este comportamento para os dispositivos $MoS_2/SiO_2$.

## 5.2- Histerese em dispositivos de $MoS_2$

A figura 5.2 apresenta as curvas de $I_{SD}\times V_G$ para temperaturas de 25 °C até 200 °C, tanto para os dispositivos $MoS_2/SiO_2$ (figura 5.2a) quanto para os dispositivos $MoS_2$/BN (figura 5.2c). Definiremos a direção de varredura de tensões de *gate* negativos para positivos como varredura direta e a varredura em sentido contrário como varredura reversa. Podemos verificar que a presença de histereses se torna mais significativa a medida que a temperatura aumenta, sugerindo a necessidade de uma energia de ativação para estados de defeitos, que possivelmente causam essa histerese. Além disso, verificamos nas figuras 5.2a e c que ambos os dispositivos apresentam histereses caracterizadas como anti-horárias, ou seja, a corrente obtida na varredura direta, em geral, é menor que a corrente obtida na varredura reversa. Outro aspecto interessante é que a condutividade e mobilidade (diretamente proporcional à inclinação da curva $I_{SD}\times V_G$) dos transistores de $MoS_2/SiO_2$ diminuem com o aumento da temperatura. Essa dependência de $\mu\times T$ nessa faixa de temperatura é consistente com o que foi observado anteriormente por Jiang *et al*. [93]. Por outro lado, a condutividade e mobilidade dos transistores de $MoS_2$/BN aumentam com o aumento da temperatura. Discutiremos em detalhes a dependência da mobilidade com a temperatura na seção 5.4.

A evolução dessas histereses em função da temperatura pode ser observada por meio da diferença na tensão limiar obtida na varredura direta e varredura reversa $\Delta V_{TH}=|V_{TH}^{direta}-V_{TH}^{reversa}|$. As figuras 5.2b e d apresentam $\Delta V_{TH}$ em função da temperatura para os dispositivos $MoS_2/SiO_2$ e $MoS_2$/BN, respectivamente. Observamos que a histerese para o dispositivo $MoS_2/SiO_2$ apresenta uma maior dependência com a temperatura em comparação ao dispositivo $MoS_2$/BN, nos quais ocorre um salto $\Delta V_{TH}$ apenas em 200 °C. Conforme mencionamos na seção 4.4, o BN possui uma superfície com menos impurezas carregadas, em comparação aos defeitos e armadilhas carregadas presentes nos substratos $SiO_2$/Si [54,55]. Portanto, essa atenuação da dependência da histerese para temperaturas inferiores a 200 °C pode estar associada a redução de estados de defeitos na interface $SiO_2/MoS_2$ [55].

Em temperatura ambiente verificamos uma pequena histerese para ambos os dispositivos. De acordo com figura 5.1, nessa temperatura, as histereses podem ser influenciadas por moléculas adsorvidas, defeitos interfaciais no $MoS_2$ e armadilhas carregadas na interface $SiO_2/MoS_2$. Como sempre realizamos tratamento térmico dos dispositivos em 200 °C e atmosfera de Argônio por várias horas, acreditamos que os efeitos relacionados à água e demais moléculas adsorvidas em sua superfície [87,88] podem ser eliminados. Além disso a utilização do BN como substrato diminui o efeito de cargas presas na interface $SiO_2/MoS_2$.

Portanto, em temperatura ambiente acreditamos que as histereses em nossos dispositivos possuem contribuições majoritárias associadas à armadilhas e defeitos intrínsecos do $MoS_2$ (vacâncias, etc) [84].

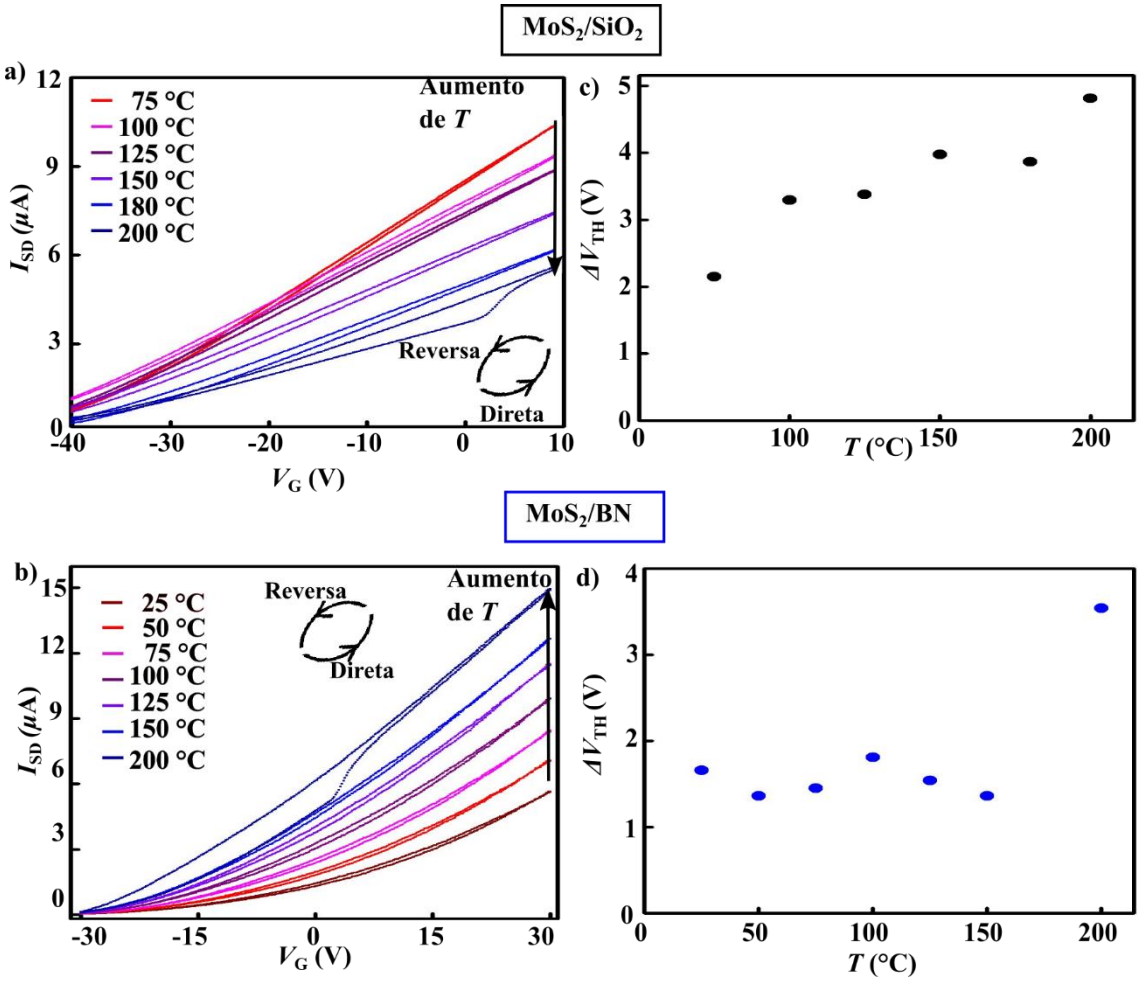


**Figura 5.2:** Estudo do comportamento de histereses em dispositivos de $MoS_2/SiO_2$ e $MoS_2$/BN para a faixa de temperaturas de 25 °C a 200 °C. A varredura direta é definida como a varredura de tensões de *gate*: $V_G$ negativo → $V_G$ positivo, enquanto a varredura reversa corresponde a varredura no sentido contrário: $V_G$ positivo → $V_G$ negativo. a) e c) representam as curvas $I_{SD}\times V_G$ com varredura direta e reversa em diferentes temperaturas para os dispositivos $MoS_2/SiO_2$ e $MoS_2$/BN, respectivamente. b) e d) representam $\Delta V_{TH}$ em função da temperatura para dispositivo $MoS_2$/SiO2 e $MoS_2$/BN, respectivamente.

Através das figuras 5.2b e 5.2d, percebemos que a troca de substrato permitiu a atenuação da dependência da histerese com a temperatura nos dispositivos $MoS_2$/BN, causando, de fato, uma diminuição na interação dos defeitos no $SiO_2$ próximos ao $MoS_2$. Porém, a utilização de BN não foi capaz de eliminar o fenômeno histeréticos para temperaturas de

200 °C. Conforme este resultado, podemos dizer que em 200 °C a origem da histerese deve-se a troca de cargas extrínsecas devido a aplicação de tensão de *gate* entre o Si p+ e o $SiO_2$, que passa a ser dominante em altas temperatura, conforme observado na figura 5.1d [84].

Como as histereses em temperatura ambiente são bem menores em comparação às temperaturas altas, nossa discussão na próxima seção terá foco no mecanismo detalhado de histereses em 200 °C.

## 5.3- Efeito de "degrau" nas curvas $I_{SD}\times V_G$

Como podemos observar nas figuras 5.2a e c, as curvas de corrente em função da tensão de *gate* apresentam um "degrau" na curva de corrente, próximo de $V_G$= 0 V. Verificamos experimentalmente que este fenômeno ocorre para todos os dispositivos em substrato $SiO_2$ ou h-BN em temperaturas próximas à 200 °C, sempre em torno de valores positivos próximos de $V_G$= 0 V, independentemente da tensão limiar do dispositivo. Além disso, observamos que para um mesmo dispositivo, caso a varredura direta inicie-se em um valor mais negativo de tensão de *gate*, mantendo-se os demais parâmetros constantes, ocorre um aumento do "degrau" na corrente em torno de 0 V, com o pode ser observado na figura 5.3. Ambas as medidas da figura 5.3 foram realizadas com mesma taxa de varredura de potenciais de 2 V/s.

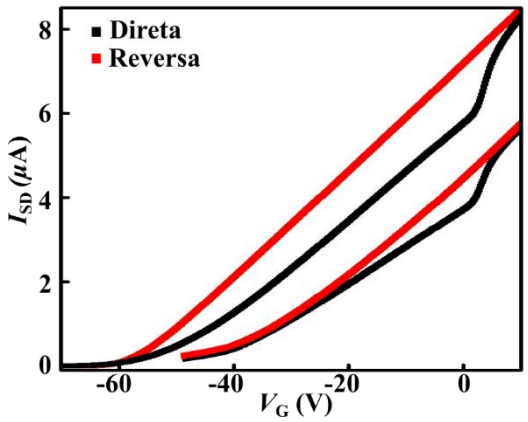


**Figura 5.3:** Curvas $I_{SD}\times V_G$ de um mesmo dispositivos $MoS_2/SiO_2$ em temperatura de 200 °C e mesma taxa de varredura, porém em para diferentes faixas de tensões de *gate* negativas aplicadas.

Esse fenômeno é análogo ao observado por Rumyantsev *et al.* [94] para dispositivos de grafeno em temperaturas superiores à 227 °C, o qual verificou a presença de "*memory steps*"

nas curvas $I_{SD}\times V_G$ desses dispositivos. Este trabalho foi de grande importância para a compressão dos possíveis mecanismos propostos para explicar as histereses em $MoS_2$. Segundo as referências [86,93], este "degrau" nas curvas $I_{SD}\times V_G$ do $MoS_2$ pode ser explicado pelas diferentes escalas de tempo em processos de trocas de cargas entre o *gate*, óxido e canal de $MoS_2$. A seguir discutiremos esse fenômeno, baseados nas discussões de Kaushik *et al.*[84] e He *et al.* [86], as quais são totalmente consistentes com o que observamos neste trabalho. Inicialmente, discutiremos o efeito considerando um dispositivo de $MoS_2$ suportado em $SiO_2$. Posteriormente, realizaremos uma comparação entre as histereses em dispositivo $MoS_2/SiO_2$ e $MoS_2$/BN.

Na figura 5.4a apresentamos um clico completo de varredura igual a 2 V/s para um outro dispositivo $MoS_2/SiO_2$ onde aplicou-se um grande valor negativo de potencial em relação ao seu valor de $V_{TH}$. Em outras palavras, o dispositivo permaneceu desligado em uma grande faixa de valores de tensões de *gate* na varredura reversa. Verificamos que neste caso, há o surgimento de uma grande histerese, com um "degrau" bastante definido em comparação as histereses da figura 5.3. Verificamos também uma ligeira mudança no decaimento da corrente reversa em torno de -20 V. Este tipo de histerese é bastante semelhante às curvas de corrente em função do *gate* observadas anteriormente na referência [86]. A seguir, discutiremos o porquê de cada um destes aspectos nas curvas $I_{SD}\times V_G$ são observados.

Inicialmente, explicaremos os processos de troca de carga envolvidos em uma varredura direta. Para tensões de *gate* bastante negativas, cargas do *gate* são injetadas no óxido, conforme representado no processo 1, da figura 5.4b. À medida que ocorre a varredura em valores negativos, uma quantidade maior de elétrons são "armazenados" no óxido. Estas cargas produzem um campo repulsivo adicional nas cargas do canal do $MoS_2$, fazendo com que o dispositivo permaneça mais tempo desligado (ausência de elétrons na banda de condução) na varredura direta [86]. Note que esse modelo é consistente com a figura 5.4a, onde o dispositivo permanece desligado na varredura direta por um maior intervalo de tensões de *gates* negativas em comparação a varredura reversa.

Porém, quando a tensão de *gate* atinge 0 V, as cargas armazenadas no óxido retornam para o *gate*, causando um rápido aumento no campo elétrico atrativo sentido pelas cargas do $MoS_2$ e consequentemente ocorre um rápido aumento na corrente, surgindo um "degrau", conforme pode ser visto na varredura direta da figura 5.4a. O diagrama de bandas para essa etapa está ilustrado no processo 2 da figura 5.4b. Portanto, espera-se que quanto mais negativos sejam os valores de tensão de *gate* aplicados inicialmente no dispositivo, maior será a quantidade de cargas armazenadas no óxido, e, consequentemente, maior o campo repulsivo

que atuará nas cargas no canal de $MoS_2$. Quando $V_G$ atingir valores positivos, invertendo o campo criado pelas cargas presas no óxido, mais intenso será o crescimento da corrente ("degrau"). Por essa razão, verificamos uma histerese mais pronunciada na curva com varredura em tensões de *gate* mais negativas apresentada na figura 5.3.

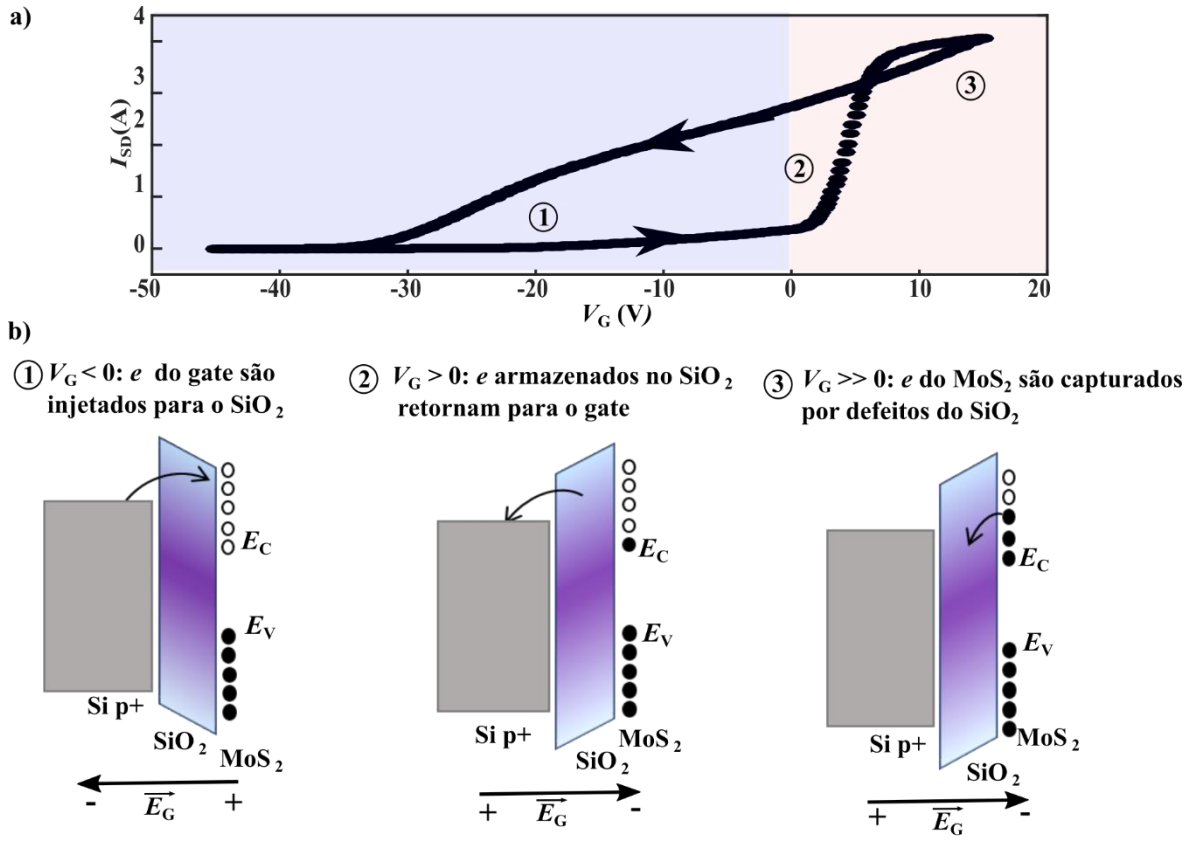


**Figura 5.4:** Modelo fenomenológico para a presença de histerese nas curvas $I_{SD}$×$V_G$, além do "degrau" em torno de 0 V na varredura direta em temperaturas de 200 °C. a**)** Ciclo completo de varredura para um dispositivo de $MoS_2/SiO_2$ medido. b) Modelo proposto por He *et al.* [86] para a evolução da estrutura de bandas para um dispositivo de $MoS_2/SiO_2$ com aplicação de uma varredura direta e respectivo campo elétrico criado pela tensão de *gate* ($\overrightarrow{E_G}$). Os círculos preenchidos correspondem a estados ocupados na banda de condução ($E_C$) e valência ($E_V$) do $MoS_2$. Os processos de trocas de cargas entre gate, óxido e $MoS_2$ correspondem a três etapas: 1) Aplicação de valores negativos de tensão favorecem o armazenamento de elétrons no óxido, e consequentemente induzem um campo elétrico repulsivo extra nas cargas no $MoS_2$; 2) Valores positivos próximos de 0 V fazem que os elétrons do óxido retornem para o *gate*, resultando em um campo elétrico atrativo nas cargas do canal, causando um aumento instantâneo ("degrau") da corrente no canal. 3) Para valores suficientemente positivos de tensão, elétrons do $MoS_2$ podem ser capturados por defeitos no $SiO_2$.

Para a varredura reversa, consideramos inicialmente um valor positivo de tensão de *gate* sendo aplicado no $MoS_2$. Este valor de $V_G$ pode favorecer que elétrons do canal do $MoS_2$ sejam capturados por defeitos no $SiO_2$, conforme observado no processo 3 da figura 5.4c. Quando a tensão de *gate* muda de positiva para negativa, ocorre a interrupção deste fluxo de cargas do $MoS_2$ para os defeitos do óxido. Por fim, à medida que o tensão atinge valores suficientemente negativos novamente, inicia-se novamente o processo de armazenamento de elétrons do *gate* para o óxido, conforme representado no processo 1 da figura 5.4b. Esse armazenamento de elétrons no óxido é consistente com a ligeira mudança no decaimento da corrente em torno de -20 V para a varredura reversa na figura 5.4a [86].

Em resumo, segundo o modelo proposto pelas referências [84,86], as histereses nas curvas $I_{SD}$x$V_G$ ocorrem devido à necessidade de se atingir valores suficientemente negativos na varredura de volta para que o processo de acúmulo de cargas do *gate* para o óxido se inicie. Por outro lado, como a varredura direta começa em valores de tensão negativos, já existem cargas presas no óxido.

Para estudar as escalas de tempo que envolvem estes processos de captura de cargas do *gate* e $MoS_2$ para as armadilhas carregadas no $SiO_2$, He *et al.* [86] realizaram curvas $I_{SD}$×Tempo para valores de tensão de *gate* fixos. Como podemos observar na figura 5.4b, valores negativos de tensão de *gate* estão associados ao aprisionamento de elétrons do *gate* para o $SiO_2$ (processo 1), enquanto valores de tensão de *gate* positivas favorecem a captura de elétrons do $MoS_2$ para o $SiO_2$ (processo 3). Portanto, as curvas de $I_{SD}$ ×*Tempo* com $V_G$ negativos nos dão informações à respeito do processo 1, e as curvas de $I_{SD}$ ×*Tempo* com $V_G$ positivos estarão associadas ao processo 3. He *et al.* [86] verificaram que em curvas $I_{SD}$ ×*Tempo* onde tensão de *gate* negativa é aplicada, a corrente cai rapidamente com o tempo. Isto indica que o processo correspondente ao armazenamento de elétrons no óxido (etapa 1) responsável pela diminuição de portadores no $MoS_2$, é um processo rápido. Já a aplicação de valores positivos de $V_G$ (etapa 3, descrita na figura 5.4b) faz com que a curva de $I_{SD}$×*Tempo* decaia mais lentamente, mostrando que o aprisionamento de cargas do $MoS_2$ para os defeitos no óxido é um processo mais lento em comparação à transferência de elétrons do *gate* para o mesmo. Por fim, a dependência no surgimento do degrau com a temperatura pode ser entendida como a necessidade de energia térmica suficiente para acessar os estados de defeitos no óxido.

Finalmente, como tentativa para identificar o mecanismo dominante nas histereses dos dispositivos de $MoS_2$ em 200 °C, comparamos a condutância ($G$) em função da tensão de *gate* para os dois dispositivos suportados em $SiO_2$ e BN, conforme apresentado na figura 5.5. Podemos verificar que as histereses são comparáveis, apesar do BN promover uma redução no

efeito de cargas aprisionadas na interface $MoS_2/SiO_2$ [54,55]. Deste modo, acreditamos que a maior contribuição para as histereses em 200 °C surge do aprisionamento e liberação de cargas na interface $Si+/SiO_2$. Além disso, veremos na seção 5.4, que para o caso dos dispositivos $MoS_2$/BN, temos que considerar cargas adicionais aprisionadas na interface $BN/SiO_2$.

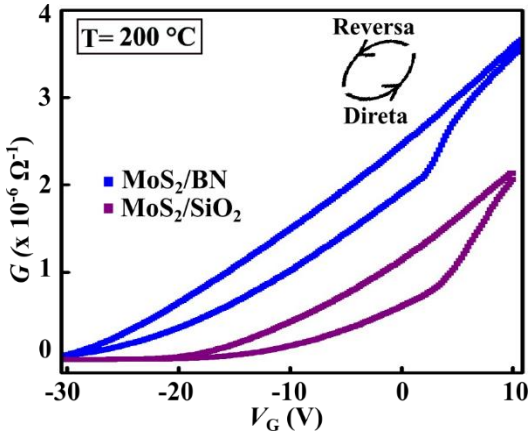


**Figura 5.5:** Comparação entre as curvas de condutância (*G*) em função da tensão de *gate* para os dispositivos de $MoS_2/SiO_2$ e $MoS_2$/BN em temperatura de 200 °C. As medidas foram obtidas com mesma taxa de varredura e faixas de tensões de *gate* aplicadas.

## 5.4- Comportamento anômalo da transcondutância em dispositivos de $MoS_2$/BN

A dependência da mobilidade do MOSFET de um material 2D com a temperatura pode ser analisada através do pela lei de Matthiessen dada pela equação 5.1, considerando-se o espalhamento por fônons e o espalhamento Coulombiano:

$$\mu = \left(\frac{1}{\mu_c T^{\alpha}} + \frac{1}{\mu_{ph} T^{\gamma}}\right)^{-1} \tag{5.1}$$

Onde $\mu_C$, $\mu_{ph}$ denotam a mobilidade limitada pelo espalhamento Coulombiano, a mobilidade limitada por fônons, respectivamente. Os expoentes $\alpha$, $\gamma$ representam a dependência com temperatura. No regime de altas temperaturas, como as deste trabalho, o espalhamento por fônons é dominante. Este processo está relacionado com o potencial necessário para que os elétrons sejam espalhados por vibrações da rede. Sendo assim, à medida que a temperatura aumenta, a vibração na rede aumenta, causando uma diminuição da mobilidade ($\mu \propto T^{-\gamma}$) [54,95]. Para dispositivos de $MoS_2/SiO_2$, Jariwala *et al.* [49] verificaram que para temperaturas

$T$>100 K, o fator γ é aproximadamente 0,62. Já para $T$<100 K a mobilidade apresentou um comportamento de saturação limitado pelo espalhamento Coulombiano.

Na figura 5.6a apresentamos a dependência da transcondutância de um dispositivo $MoS_2/SiO_2$ com a temperatura, na faixa de 75 °C a 200 °C. Sabemos que a mobilidade FET é diretamente proporcional a transcondutância, segundo a equação 2.8. Logo, é esperado que a transcondutância diminua com a temperatura. Assim, verificamos que tanto os valores de $g_m$ obtidos na varredura direta, quanto os valores obtidos na varredura reversa diminuem à proporção que a temperatura aumenta.

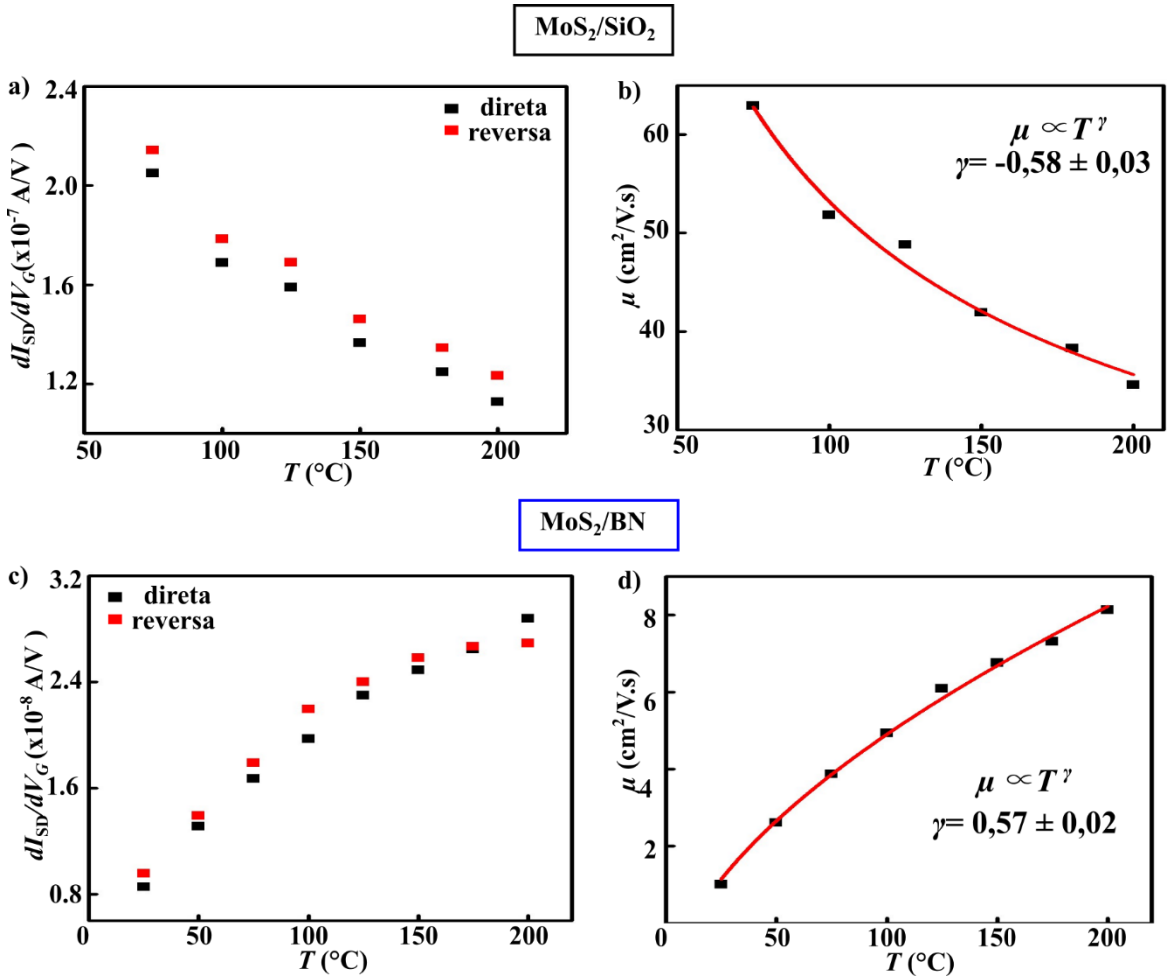


**Figura 5.6:** Estudo da mobilidade em função da temperatura para transistores de $MoS_2$ em diferentes substratos. a) e b) representam a transcondutância ($dI_{SD}/dV_G$) e mobilidade para o dispositivo $MoS_2/SiO_2$, respectivamente. A dependência da mobilidade com o inverso da temperatura $T$ do dispositivo $MoS_2/SiO_2$ indica que o transporte nesse regime de altas temperaturas é dominado pelo espalhamento por fônons. c) e d) representam a transcondutância ($dI_{SD}/dV_G$) e mobilidade para o dispositivo $MoS_2$/BN, respectivamente. A mobilidade desse dispositivo apresenta uma dependência anômala com a temperatura $T$.

Na figura 5.6b, apresentamos a mobilidade (varredura direta) para o $MoS_2/SiO_2$, onde realizamos um ajuste da curva com base na dependência genérica da mobilidade com a temperatura $\mu \propto T^{\gamma}$, em que o expoente representa o mecanismo dominante. Neste caso, obtemos um valor para o coeficiente igual a $\gamma$= -(0.58±0.03). Portanto, para essa faixa de temperatura, a mobilidade dos nossos dispositivos $MoS_2/SiO_2$ é, de fato, dominada pelo espalhamento de fônons, diminuindo de valor com o aumento de T, assim como foi observado anteriormente por Jiang *et al*. [93].

Em oposição ao comportamento verificado para os dispositivos $MoS_2/SiO_2$, observamos na figura 5.6c que a transcondutância para os dispositivos $MoS_2$/BN aumenta à medida que a temperatura aumenta na faixa de 25°C a 200°C. Além disso, observamos uma diferença entre os valores de transcondutância obtidos nas varreduras reversa e direta. Esta diferença está associada às trocas de cargas entre o *gate* e óxido como foi discutido na seção anterior.

Na figura 5.6d obtivemos um expoente positivo $\gamma$= (0.57±0.02) para o ajuste da mobilidade em função da temperatura. Esse comportamento é inusitado, pois assim como nos dispositivos $MoS_2/SiO_2$, esperávamos que o mecanismo de espalhamento por fônons fosse dominante. Desta forma, acreditamos que estes valores de mobilidade não são reais. Tal comportamento anômalo já foi verificado antes em dispositivos de grafeno suportados em BN [96]. Esse fenômeno possivelmente ocorre devido ao aprisionamento de cargas extras na interface $BN/SiO_2$, assim como proposto anteriormente nos dispositivos grafeno/BN por Alisson *et al.* [96].

Na figura 5.7a e b mostramos uma representação do diagrama para as bandas de energia do $MoS_2$/ BN. Para facilitar a compressão deste mecanismo, não ilustramos as trocas de cargas entre o *gate* e armadilhas no óxido de silício, que causam as diferenças nos valores de transcondutância. À medida que valores de tensão de *gate* negativos (positivos) são aplicados, ocorre um acúmulo de cargas na interface $MoS_2$/BN, as quais causam uma depleção (acumulação) adicional nos elétrons do canal do $MoS_2$. Deste modo, o modelo proposto pode ser representado por dois capacitores associados em série. Conforme representado na figura 5.6c, $C_{VG}$ representa a capacitância devido a aplicação de tensão de *gate* e a $C_{BN}$ capacitância associada ao aprisionamento de cargas na interface $BN/SiO_2$. A capacitância efetiva do dispositivo ($C_{EF}$) diminui devido à associação de dois capacitores série. Através da equação 2.10, sabemos que a mobilidade do transistor de efeito de campo é dada por:

$$\mu = \frac{g_m}{V_{SD}} \frac{L}{W C_{EF}}$$

Portanto, a diminuição na capacitância efetiva do sistema causará um aumento na mobilidade. Assim como verificamos que a temperatura causa um aumento das cargas aprisionadas no $SiO_2$, acreditamos que *T* também contribui para um maior armazenamento de cargas na interface BN/$MoS_2$. Desde modo, $C_{BN}$ aumenta com *T*, fazendo com que $C_{EF}$ diminuía e consequentemente $\mu$ aumente com o aumento da temperatura.

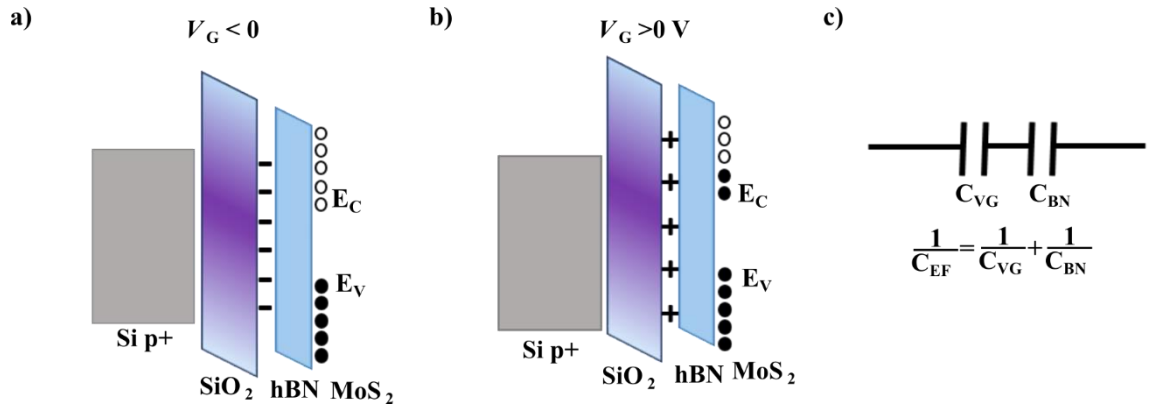


**Figura 5.7:** Modelo fenomenológico para o comportamento anômalo da mobilidade com a temperatura em dispositivos $MoS_2$/BN. a) e b) Representação das cargas aprisionadas entre o BN e o $SiO_2$ para a aplicação de tensões de *gate* negativa e positiva, respectivamente. c) A capacitância efetiva ($C_{EF}$) no dispositivo $MoS_2$/BN é obtida considerando dois capacitores associados em série, onde um desses capacitores representa a carga acumulada devido à aplicação de tensão de *gate* ($C_{VG}$) e o outro está relacionado ao aprisionamento de cargas na interface BN/ $SiO_2$ ($C_{BN}$). Como a capacitância efetiva diminui devido a associação em série, a mobilidade aumenta.

Por fim, propomos que esse efeito anômalo da mobilidade nos dispositivos $MoS_2$/BN em função da temperatura é útil para sensores de temperatura. A medição de temperatura é extremamente importante em dispositivos eletrônicos com circuitos compactados, como por exemplo em notebooks, que dissipam energia considerável na forma de calor [95]. Deste modo, o conhecimento da temperatura do sistema pode ser utilizado para evitar danos a microprocessadores de alto custo [95]. Sensores de temperatura baseados em semicondutores, em geral, apresentam uma faixa de operação de –55ºC a + 150ºC [95]. Neste caso, propomos um sensor de temperatura na faixa de 25-200 °C, além de ser um dispositivo escalável em dimensões nanométricas. A curva de mobilidade em função da temperatura representada na figura 5.6d pode ser utilizada para determinar a temperatura, por meio da seguinte equação:

$$\mu = 0.51\, T^{0.57} \qquad (5.2)$$

## 5.5- Alternativas para atenuação das histereses em dispositivo de $MoS_2$

Trabalhos relacionados a histereses em dispositivos de $MoS_2$ buscaram estratégias para a eliminação dos efeitos indesejáveis causados pela presença de defeitos ou armadilhas no óxido de silício. Alguns trabalhos, como pudemos verificar na tabela 5.1, fabricaram dispositivos suspensos de $MoS_2$ com finalidade de diminuir os efeitos de histereses [84,89]. No entanto, esses dispositivos não são capazes de eliminar a troca de cargas na interface *gate* e $SiO_2$ [84].

Acreditamos que a incorporação de uma camada de grafite entre o $SiO_2$ e o BN pode ser a solução para eliminar a histerese fundamentalmente causada pelo mecanismo de trocas de carga entre o Si (*gate*) e o $SiO_2$ nos dispositivos de $MoS_2$, além de recuperar o comportamento esperado da mobilidade em função da temperatura. Na figura 5.8 apresentamos um esquema de um dispositivo onde o *gate* corresponde ao grafite ($MoS_2$/h-BN/Grafite). Podemos observar que nesses dispositivos a monocamada de $MoS_2$ é livre da influência do $SiO_2$, evitando a contribuição de qualquer efeito do mesmo. Além disso, acreditamos que nesses dispositivos, as características intrínsecas do $MoS_2$ serão totalmente resgatadas pela eliminação da interface hBN/$SiO_2$. Alisson *et al.* verificaram que dispositivos de grafeno suportados em grafite não apresentam nenhum efeito de histerese, além disso, o efeito anômalo da mobilidade com a temperatura deixou se ser verificado.

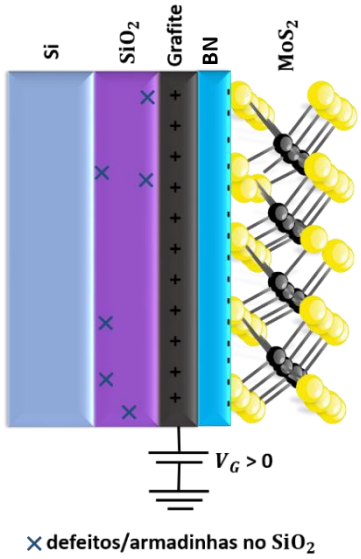


**Figura 5.8:** Representação do dispositivo $MoS_2$/h-BN/Grafite livre da influência de cargas presas na interface Si/$SiO_2$.

## 5.6- Conclusões parciais

Em resumo, neste capítulo nós investigamos a influência da temperatura no transporte eletrônico de transistores de $MoS_2/SiO_2$ e $MoS_2$/BN. Verificamos a existência de histereses dependentes da temperatura em ambos os dispositivos. Com base nos nossos dados e na literatura existente discutimos as possíveis causas para este comportamento. A existência de uma pequena histerese em temperatura ambiente está possivelmente associada aos defeitos intrínsecos do $MoS_2$. Para ambos os dispositivos em 200 °C, verificamos a ocorrência de "degrau" nas curvas $I_{SD}\times V_G$, que está associado fundamentalmente à troca de cargas entre o *gate* e o óxido do dispositivo, em concordância com trabalhos anteriormente reportados.

Verificamos que a diferença de $V_{TH}$ nas varreduras direta e reversa para os dispositivos suportados em BN apresenta uma dependência menor com a temperatura em comparação ao dispositivo $MoS_2/SiO_2$. $\Delta V_{TH}$ apenas aumenta consideravelmente para $T$= 200 °C. Esse comportamento de $V_{TH}$ com a temperatura é uma evidência experimental de que o BN é capaz de reduzir os efeitos de armadilhas na interface $SiO_2/MoS_2$ [55]. Por outro lado, ao comparamos as histereses em dispositivos suportados em BN e $SiO_2$ em temperatura de 200 °C, na qual estas são mais pronunciadas, verificamos que os fenômenos histeréticos são comparáveis. Isso é um indício de que as armadilhas existentes na interface óxido/$MoS_2$ exercem menor influência em comparação as armadilhas do óxido próximas do *gate.*

Finalmente, abordamos nossa contribuição para os estudos relacionados à histerese em $MoS_2$, a qual consiste da verificação de um comportamento anômalo na transcondutância em função da temperatura para os dispositivos $MoS_2$/BN. Tal fenômeno impossibilita a estimativa de valores reais de mobilidade para estes dispositivos. Acreditamos que este comportamento é resultado do aprisionamento de cargas na interface BN/$SiO_2$, que perturbam o comportamento intrínseco desses dispositivos.

# 6. Conclusões finais

Neste trabalho, apresentamos a fabricação de dispositivos de monocamada de $MoS_2$ com a finalidade de estudar suas propriedades elétricas e aplicações em sensores de hidrogênio. Os resultados mostraram que ambos os processos de adsorção e dessorção do hidrogênio na monocamada são extremamente dependentes da temperatura. Além disso verificamos que o mecanismo de interação do $H_2$ com o $MoS_2$ independe da escolha do substrato ou contatos metálicos. Os experimentos sugerem que o processo de transferência de carga do $H_2$ para o canal do $MoS_2$ domina do mecanismo de detecção.

Propomos que a transferência de carga se origina da adsorção dissociativa do $H_2$, a qual é facilitada pela presença de vacâncias de enxofre no $MoS_2$. Por meio dos experimentos em heterojunções de $MoS_2/Al_2O_3$, obtivemos uma evidência de que a molécula de hidrogênio pode interagir com ambos os lados da monocamada de $MoS_2$ (topo e fundo). Finalmente, demonstramos que o dispositivo de $MoS_2$ é um candidato promissor para o desenvolvimento de sensores de hidrogênio. Os sensores baseados em $MoS_2$ respondem a uma grande faixa de concentrações de hidrogênio, operando em temperaturas relativamente baixas. Além disso, não necessitam da presença de metais catalíticos dopantes (Pd, Pt) e recuperam suas condições iniciais após algumas horas.

Os estudos de transporte elétrico realizados em função da temperatura (de 25 °C até 200 °C) em dispositivo de $MoS_2/SiO_2$ e dispositivos $MoS_2$/BN demonstram que ambos os dispositivos apresentam histereses consideráveis nas curvas de $I_{SD}\times V_G$ temperaturas próximas à 200 °C. Discutimos a origem dessas histereses com base em nossos dados experimentais e em trabalhos existentes na literatura. Além disso, verificamos um comportamento anômalo na mobilidade em função da temperatura para os dispositivos $MoS_2$/BN. Acreditamos que esse comportamento pode ser explicado pelo aprisionamento de cargas na interface hBN-SiO2. Tais modificações no comportamento da transcondutância com a temperatura impedem obtenção dos valores reais de mobilidade para esse dispositivo.

Por fim, nosso estudo contribui para aplicações futuras em processos que utilizam as monocamadas de $MoS_2$ como catalizador, bem como sua interação com o $H_2$. Além disso, esse trabalho traz informações adicionais a respeito do transporte elétrico nos dispositivos de $MoS_2$/BN em altas temperaturas (25 °C-200 °C), o que é importante em aplicações práticas nas quais os dispositivos necessitam operar nessas temperaturas.

# 7. Perspectivas

As principais perspectivas correspondem à continuação do trabalho abordado no capítulo 5, sobre a investigação dos mecanismos de histerese em dispositivos de $MoS_2$ em temperaturas altas de 200 °C, além do comportamento anômalo da mobilidade em função da temperatura (na faixa de 25-200 °C) para os dispositivos $MoS_2$/BN. O objetivo inicial seria produzir dispositivos suportados em grafite ($MoS_2$/BN/Grafite). As medidas elétricas desse tipo de amostra não puderam ser realizadas por uma questão de tempo. No entanto, acreditamos que o grafite seria capaz de eliminar consideravelmente o mecanismo de histereses causado pelo aprisionamento e liberação de cargas na interface *gate*/$SiO_2$. Além disso, o $MoS_2$/BN/Grafite pode impedir o aprisionamento de cargas na interface BN/$SiO_2$, fazendo que o comportamento anômalo da mobilidade com a temperatura seja eliminado.

.

# Referências


[1] K.. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, I.. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science (80-. ). 306 (2004) 666–669. doi:10.1126/science.1102896.

[2] X.X. Li, L. Tao, Z. Chen, H. Fang, X.X. Li, X. Wang, J. Bin Xu, H. Zhu, Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics, Appl. Phys. Rev. 4 (2017) 021306. doi:10.1063/1.4983646.

[3] S.S. Varghese, S.S. Varghese, S. Swaminathan, K. Singh, V. Mittal, Two-Dimensional Materials for Sensing: Graphene and Beyond, Electronics. 4 (2015) 651–687. doi:10.3390/electronics4030651.

[4] W. Yang, L. Gan, H. Li, T. Zhai, Two-dimensional layered nanomaterials for gas-sensing applications, Inorg. Chem. Front. 3 (2016) 433–451. doi:10.1039/C5QI00251F.

[5] D. De Fazio, I. Goykhman, D. Yoon, M. Bruna, A. Eiden, S. Milana, U. Sassi, M. Barbone, D. Dumcenco, K. Marinov, A. Kis, A.C. Ferrari, High Responsivity, Large-Area Graphene/MoS2 Flexible Photodetectors, ACS Nano. 10 (2016) 8252–8262. doi:10.1021/acsnano.6b05109.

[6] B. Cho, J. Yoon, S.K. Lim, A.R. Kim, D.-H. Kim, S.-G. Park, J.-D. Kwon, Y.-J. Lee, K.-H. Lee, B.H. Lee, H.C. Ko, M.G. Hahm, Chemical sensing of 2D graphene/MoS2 heterostructure device, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 16775–16780. doi:10.1021/acsami.5b04541.

[7] B. Cho, M.G. Hahm, M. Choi, J. Yoon, Charge-transfer-based Gas Sensing Using Atomic-layer MoS2, (2015). doi:10.1038/srep08052.

[8] PhysicsWorld, https://physicsworld.com/a/dna-helps-turn-graphene-into-a-chemical-sensor/, (n.d.). doi:https://physicsworld.com/a/dna-helps-turn-graphene-into-a-chemical-sensor/.

[9] A.R. Cadore, E. Mania, A.B. Alencar, N.P. Rezende, S. de Oliveira, K. Watanabe, T.

Taniguchi, H. Chacham, L.C. Campos, R.G. Lacerda, Enhancing the response of NH3 graphene-sensors by using devices with different graphene-substrate distances, Sensors Actuators B Chem. 266 (2018) 438–446. doi:10.1016/j.snb.2018.03.164.

[10] R. Pearce, T. Iakimov, M. Andersson, L. Hultman, A.L. Spetz, R. Yakimova, Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO2 detection, Sensors Actuators B. Chem. 155 (2011) 451–455. doi:10.1016/j.snb.2010.12.046.

[11] H. Joong, D. Han, J. Ho, Z. Zhou, Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet, Sensors Actuators B. Chem. 157 (2011) 310–313. doi:10.1016/j.snb.2011.03.035.

[12] R. Ganatra, Q. Zhang, Few-layer MoS2: A promising layered semiconductor, ACS Nano. 8 (2014) 4074–4099. doi:10.1021/nn405938z.

[13] S. Bertolazzi, J. Brivio, A. Kis, Stretching and breaking of ultrathin MoS2, ACS Nano. 5 (2011) 9703–9709. doi:10.1021/nn203879f.

[14] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Atomically thin MoS2: A new direct-gap semiconductor, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 136805. doi:10.1103/PhysRevLett.105.136805.

[15] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS2 transistors, Nat. Nanotechnol. 6 (2011) 147–150. doi:10.1038/nnano.2010.279.

[16] B. Radisavljevic, A. Radenovic, A. Kis, J. Brivio, V. Giacometti1, Mobility engineering and a metal-insulator transition in monolayer $MoS_2$., Nat. Mater. 12 (2013) 815–20. doi:10.1038/nmat3687.

[17] X. Tong, E. Ashalley, F. Lin, H. Li, Z.M. Wang, Advances in MoS2-Based Field Effect Transistors (FETs), Nano-Micro Lett. 7 (2015) 203–218. doi:10.1007/s40820-015-0034-8.

[18] Z. Yuan, W. Zhang, P. Zhang, Y. Zhang, W. Bu, S. Guo, D. Zhao, Improvement in the hydrogen storage performance of the as-milled Sm–Mg alloys using MoS2 nano-particle catalysts, RSC Adv. 7 (2017) 56365–56374. doi:10.1039/C7RA10160K.

[19] G. Ye, Y. Gong, J. Lin, B. Li, Y. He, S.T. Pantelides, W. Zhou, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Defects Engineered Monolayer MoS2 for Improved Hydrogen Evolution Reaction, Nano

Lett. 16 (2016) 1097–1103. doi:10.1021/acs.nanolett.5b04331.

[20] H. Li, C. Tsai, A.L. Koh, L. Cai, A.W. Contryman, A.H. Fragapane, J. Zhao, H.S. Han, H.C. Manoharan, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, X. Zheng, Activating and optimizing MoS2 basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies., Nat. Mater. 15 (2015) 48–53. doi:10.1038/nmat4465.

[21] B.H. Kim, M. Park, M. Lee, S.J. Baek, H.Y. Jeong, M. Choi, S.J. Chang, W.G. Hong, T.K. Kim, H.R. Moon, Y.W. Park, N. Park, Y. Jun, Effect of sulphur vacancy on geometric and electronic structure of MoS2 induced by molecular hydrogen treatment at room temperature, RSC Adv. 3 (2013) 18424. doi:10.1039/c3ra42072h.

[22] Y. Tong, Z.H. Lin, J.T.L. Thong, D.S.H. Chan, C.X. Zhu, MoS2 oxygen sensor with gate voltage stress induced performance enhancement, Appl. Phys. Lett. 107 (2015) 5. doi:10.1063/1.4931494.

[23] H.H. Li, Z. Yin, Q. He, H.H. Li, X. Huang, G. Lu, D.W.H. Fam, A.I.Y. Tok, Q. Zhang, H. Zhang, Fabrication of single- and multilayer MoS2 film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature, Small. 8 (2012) 63–67. doi:10.1002/smll.201101016.

[24] B. Liu, L. Chen, G. Liu, A.N. Abbas, M. Fathi, C. Zhou, High-performance chemical sensing using Schottky-contacted chemical vapor deposition grown monolayer MoS2 transistors, ACS Nano. 8 (2014) 5304–5314. doi:10.1021/nn5015215.

[25] D.J. Late, Y.K. Huang, B. Liu, J. Acharya, S.N. Shirodkar, J. Luo, A. Yan, D. Charles, U. V. Waghmare, V.P. Dravid, C.N.R. Rao, Sensing behavior of atomically thin-layered MoS2 transistors, ACS Nano. 7 (2013) 4879–4891. doi:10.1021/nn400026u.

[26] M. Donarelli, S. Prezioso, F. Perrozzi, F. Bisti, M. Nardone, L. Giancaterini, C. Cantalini, L. Ottaviano, Response to NO2 and other gases of resistive chemically exfoliated MoS2-based gas sensors, Sensors Actuators B Chem. 207 (2015) 602–613. doi:10.1016/j.snb.2014.10.099.

[27] E.W. Keong Koh, C.H. Chiu, Y.K. Lim, Y.W. Zhang, H. Pan, Hydrogen adsorption on and diffusion through MoS2 monolayer: First-principles study, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 14323–14328. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.07.069.

[28] J.E. Padilha, H. Peelaers, A. Janotti, C.G. Van De Walle, Nature and evolution of the band-edge states in MoS2: From monolayer to bulk, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 90 (2014). doi:10.1103/PhysRevB.90.205420.

[29] N. Wakabayashi, H.G. Smith, R.M. Nicklow, Lattice dynamics of hexagonal MoS2 studied by neutron scattering, Phys. Rev. B. 12 (1975) 659–663. doi:10.1103/PhysRevB.12.659.

[30] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging photoluminescence in monolayer MoS2, Nano Lett. 10 (2010) 1271–1275. doi:10.1021/nl903868w.

[31] K. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. Heinz, Atomically Thin MoS2: A New Direct-Gap Semiconductor, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 136805. doi:10.1103/PhysRevLett.105.136805.

[32] C. Lee, H. Yan, L. Brus, T. Heinz, J. Hone, S. Ryu, Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS2, ACS Nano. 4 (2010) 2695–700. doi:10.1021/nn1003937.

[33] H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap, B.K. Tay, T.H.T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat, From bulk to monolayer MoS2: Evolution of Raman scattering, Adv. Funct. Mater. (2012). doi:10.1002/adfm.201102111.

[34] S. Luo, X. Qi, L. Ren, G. Hao, Y. Fan, Y. Liu, W. Han, C. Zang, J. Li, J. Zhong, Photoresponse properties of large-area MoS2 atomic layer synthesized by vapor phase deposition, J. Appl. Phys. (2014). doi:10.1063/1.4898861.

[35] Donald A. Neamen, Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles, Third Edit, 2003.

[36] S.M. Sze, K.K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, 2007. doi:10.1049/ep.1970.0039.

[37] S. Das, H.-Y. Chen, A.V. Penumatcha, J. Appenzeller, High Performance Multilayer MoS2 Transistors with Scandium Contacts, Nano Lett. (2012) 121219091726009. doi:10.1021/nl303583v.

[38] A. Allain, J. Kang, K. Banerjee, A. Kis, Electrical contacts to two-dimensional

semiconductors, Nat. Mater. 14 (2015) 1195–1205. doi:10.1038/nmat4452.

[39] L.P. Feng, J. Su, Z.T. Liu, Effect of vacancies in monolayer MoS2 on electronic properties of Mo-MoS2 contacts, RSC Adv. 5 (2015) 20538–20544. doi:10.1039/c4ra15218b.

[40] D. Liu, Y. Guo, L. Fang, J. Robertson, Sulfur vacancies in monolayer MoS2 and its electrical contacts, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 183113. doi:10.1063/1.4824893.

[41] Y. Du, L. Yang, H. Liu, P.D. Ye, Contact research strategy for emerging molybdenum disulfide and other two-dimensional field-effect transistors, APL Mater. (2014). doi:10.1063/1.4894198.

[42] A. de C. Gadêlha, Fotodetectores de Monocamada de Dissulfeto de Molibdenio (MoS2), Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

[43] B. Baugher, H.O.H. Churchill, Y. Yang, P. Jarillo-Herrero, Intrinsic Electronic Transport Properties of High Quality Monolayer and Bilayer MoS2, Nano Lett. (2013) 130809091841007. doi:10.1021/nl401916s.

[44] H.Z. Zongyou Yin, Hai Li, Hong Li, Lin Jiang, Yumeng Shi, Yinghui Sun, Gang Lu, Qing Zhang, Xiaodong Chen, Single-Layer MoS2 Phototransistors, ACS Nano. 6 (2012) 74–80.

[45] H. Liu, M. Si, Y. Deng, A.T. Neal, Y. Du, Switching Mechanism in Single-Layer Molybdenum Disulfide Transistors: An Insight into Current Flow across Schottky Barriers, ACS Nano. 8 (2014) 1031–1038.

[46] A.R. Cadore, Influência de Impurezas Ionizadas e Moléculas Adsorvidas no Mecanismo de Transporte Elétrico de Grafeno, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

[47] R. Fivaz, E. Mooser, Mobility of charge carriers in semiconducting layer structures, Phys. Rev. 163 (1967) 743–755. doi:10.1103/PhysRev.163.743.

[48] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A.K. Geim, T.M. Rice, Two-Dimensional Atomic Crystals, Proc. Natl. Acad. Sci. 102 (2005) 10451–10453. doi:10.1073/pnas.0502848102.

[49] D. Jariwala, V.K. Sangwan, D.J. Late, J.E. Johns, V.P. Dravid, T.J. Marks, L.J. Lauhon, M.C. Hersam, Band-like transport in high mobility unencapsulated single-layer MoS2 transistors, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 2–6. doi:10.1063/1.4803920.

[50] X.Y. Ma, Study of the Electrical Properties of Monolayer MoS2 Semiconductor, Adv. Mater. Res. 651 (2013) 193–197. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.651.193.

[51] K. Hippalgaonkar, Y. Wang, Y. Ye, D.Y. Qiu, H. Zhu, Y. Wang, J. Moore, S.G. Louie, X. Zhang, High thermoelectric power factor in two-dimensional crystals of MoS2, Phys. Rev. B. 95 (2017) 115407. doi:10.1103/PhysRevB.95.115407.

[52] G. Liu, S.L. Rumyantsev, C. Jiang, M.S. Shur, A.A. Balandin, Gas Sensing with h -BN Capped MoS2 Heterostructure Thin Film Transistors, IEEE Electron Device Lett. 36 (2015) 1202–1204. doi:10.1109/LED.2015.2481388.

[53] H. Xu, J. Wu, Q. Feng, N. Mao, C. Wang, J. Zhang, High responsivity and gate tunable graphene-MoS2 hybrid phototransistor, Small. 10 (2014) 2300–2306. doi:10.1002/smll.201303670.

[54] M.K. Joo, B.H. Moon, H. Ji, G.H. Han, H. Kim, G. Lee, S.C. Lim, D. Suh, Y.H. Lee, Electron Excess Doping and Effective Schottky Barrier Reduction on the MoS2/h-BN Heterostructure, Nano Lett. 16 (2016) 6383–6389. doi:10.1021/acs.nanolett.6b02788.

[55] M.Y. Chan, K. Komatsu, S.-L. Li, Y. Xu, P. Darmawan, H. Kuramochi, S. Nakaharai, A. Aparecido-Ferreira, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Tsukagoshi, Suppression of thermally activated carrier transport in atomically thin MoS2 on crystalline hexagonal boron nitride substrates, Nanoscale. 5 (2013) 9572–6. doi:10.1039/c3nr03220e.

[56] I. Silvestre, E.A. De Morais, A.O. Melo, L.C. Campos, A.M.B. Goncalves, A.R. Cadore, A.S. Ferlauto, H. Chacham, M.S.C.C. Mazzoni, R.G. Lacerda, Asymmetric effect of oxygen adsorption on electron and hole mobilities in bilayer graphene: Long- and short-range scattering mechanisms, ACS Nano. 7 (2013) 6597–6604. doi:10.1021/nn402653b.

[57] A.R. Cadore, E. Mania, E.A. Morais, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Lacerda, Tuning the pn junction at a metal-graphene interface via H2 exposure, Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 1–15.

[58] T. Hübert, L. Boon-brett, G. Black, U. Banach, Hydrogen sensors – A review, Sensors Actuators B. Chem. 157 (2011) 329–352. doi:10.1016/j.snb.2011.04.070.

[59] P. Soundarrajan, F. Schweighardt, Hydrogen Sensing and Detection, in: Hydrog. Fuel Prod. Transp. Storage, CRC Press, 2008: pp. 495–533.

[60] S. Öztürk, N. Kılınç, İ. Torun, A. Kösemen, Y. Şahin, Z.Z. Öztürk, Hydrogen sensing properties of ZnO nanorods: Effects of annealing, temperature and electrode structure, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 5194–5201. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.066.

[61] H.Y. Lee, H.L. Huang, C.T. Lee, Hydrogen sensing performances of Pt/i-ZnO/GaN metal-insulator-semiconductor diodes, Sensors Actuators, B Chem. 157 (2011) 460–465. doi:10.1016/j.snb.2011.05.001.

[62] C. Kuru, C. Choi, A. Kargar, D. Choi, Y.J. Kim, C.H. Liu, S. Yavuz, S. Jin, MoS2 Nanosheet-Pd Nanoparticle Composite for Highly Sensitive Room Temperature Detection of Hydrogen, Adv. Sci. 2 (2015) 1500004. doi:10.1002/advs.201500004.

[63] B.K. Miremadi, R.C. Singh, S.R. Morrison, K. Colbow, A highly sensitive and selective hydrogen gas sensor from thick oriented films of MoS2, Appl. Phys. A. 63 (1996) 271–275. doi:10.1007/s003390050383.

[64] Y. Liu, L. Hao, W. Gao, Z. Wu, Y. Lin, G. Li, W. Guo, L. Yu, H. Zeng, J. Zhu, W. Zhang, Hydrogen gas sensing properties of MoS2/Si heterojunction, Sensors Actuators, B Chem. 211 (2015) 537–543. doi:10.1016/j.snb.2015.01.129.

[65] A. V. Agrawal, R. Kumar, S. Venkatesan, A. Zakhidov, Z. Zhu, J. Bao, M. Kumar, M. Kumar, Fast detection and low power hydrogen sensor using edge-oriented vertically aligned 3-D network of $MoS_2$ flakes at room temperature, Appl. Phys. Lett. 111 (2017) 093102. doi:10.1063/1.5000825.

[66] D.C. Sorescu, D.S. Sholl, A. V Cugini, Density Functional Theory Studies of the Interaction of H , S , Ni - H , and Ni - S Complexes with the MoS 2 Basal Plane, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 239–249.

[67] S.W. Han, G.B. Cha, Y. Park, S.C. Hong, Hydrogen physisorption based on the dissociative hydrogen chemisorption at the sulphur vacancy of MoS2 surface, Sci. Rep.

7 (2017) 7152. doi:10.1038/s41598-017-07178-9.

[68] S.J. Choi, I.D. Kim, Recent Developments in 2D Nanomaterials for Chemiresistive-Type Gas Sensors, The Korean Institute of Metals and Materials, 2018. doi:10.1007/s13391-018-0044-z.

[69] K. Skucha, Z. Fan, K. Jeon, A. Javey, B. Boser, Palladium/silicon nanowire Schottky barrier-based hydrogen sensors, Sensors Actuators, B Chem. 145 (2010) 232–238. doi:10.1016/j.snb.2009.11.067.

[70] K. Zdansky, Highly sensitive hydrogen sensor based on graphite-InP or graphite-GaN Schottky barrier with electrophoretically deposited Pd nanoparticles, Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 1–10. doi:10.1186/1556-276X-6-490.

[71] A.R. Cadore, E. Mania, E.A. De Morais, K. Watanabe, T. Taniguchi, R.G. Lacerda, L.C. Campos, Metal-graphene heterojunction modulation via H2 interaction, Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 033109. doi:10.1063/1.4959560.

[72] D.K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, 2006. doi:10.1063/1.2810086.

[73] M. Calandra, Chemically exfoliated single-layer MoS 2: Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 88 (2013) 245428. doi:10.1103/PhysRevB.88.245428.

[74] S.W. Han, W.S. Yun, J.D. Lee, Y.H. Hwang, J. Baik, H.J. Shin, W.G. Lee, Y.S. Park, K.S. Kim, Hydrogenation-induced atomic stripes on the 2H- MoS2 surface, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 92 (2015) 241303. doi:10.1103/PhysRevB.92.241303.

[75] I.N. Yakovkin, N. V. Petrova, Hydrogen-induced metallicity and strengthening of MoS2, Chem. Phys. 434 (2014) 20–24. doi:10.1016/j.chemphys.2014.02.014.

[76] J. Hong, Z. Hu, M. Probert, K. Li, D. Lv, X. Yang, L. Gu, N. Mao, Q. Feng, L. Xie, J. Zhang, D. Wu, Z. Zhang, C. Jin, W. Ji, X. Zhang, J. Yuan, Z. Zhang, Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers, Nat. Commun. 1 (2015) 011002. doi:10.1038/ncomms7293.

[77] M. De Pauli, M.J.S. Matos, P.F. Siles, M.C. Prado, B.R.A. Neves, S.O. Ferreira, M.S.C.

Mazzoni, A. Malachias, Chemical stabilization and improved thermal resilience of molecular arrangements: Possible formation of a surface network of bonds by multiple pulse atomic layer deposition, J. Phys. Chem. B. 118 (2014) 9792–9799. doi:10.1021/jp503784v.

[78] S. Park, S.Y. Kim, Y. Choi, M. Kim, H. Shin, J. Kim, W. Choi, Interface Properties of Atomic-Layer-Deposited Al2O3 Thin Films on Ultraviolet/Ozone-Treated Multilayer MoS2 Crystals, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 11189–11193. doi:10.1021/acsami.6b01568.

[79] Y. Li, X. Li, H. Chen, J. Shi, Q. Shang, S. Zhang, X. Qiu, Z. Liu, Q. Zhang, H. Xu, W. Liu, X. Liu, Y. Liu, Controlled Gas Molecules Doping of Monolayer MoS2 via Atomic Layer Deposited Al2O3 Films, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017). doi:10.1021/acsami.7b08893.

[80] S.-W. Min, H.S. Lee, H.J. Choi, M.K. Park, T. Nam, H. Kim, S. Ryu, S. Im, Nanosheet thickness-modulated MoS2 dielectric property evidenced by field-effect transistor performance., Nanoscale. 5 (2013) 548–51. doi:10.1039/c2nr33443g.

[81] M. Donarelli, F. Bisti, F. Perrozzi, L. Ottaviano, Tunable sulfur desorption in exfoliated MoS2 by means of thermal annealing in ultra-high vacuum, Chem. Phys. Lett. 588 (2013) 198–202. doi:10.1016/j.cplett.2013.10.034.

[82] J. Su, N. Li, Y. Zhang, L. Feng, Z. Liu, Role of vacancies in tuning the electronic properties of Au-MoS2 contact, AIP Adv. 5 (2015). doi:10.1063/1.4927853.

[83] Y.Y. Illarionov, G. Rzepa, M. Waltl, T. Knobloch, A. Grill, M.M. Furchi, T. Mueller, T. Grasser, The role of charge trapping in MoS2/SiO2 and MoS2/hBN field-effect transistors, 2D Mater. 3 (2016) 035004. doi:10.1088/2053-1583/3/3/035004.

[84] N. Kaushik, D.M.A. Mackenzie, K. Thakar, N. Goyal, B. Mukherjee, P. Boggild, D.H. Petersen, S. Lodha, Reversible hysteresis inversion in MoS2 field effect transistors, Npj 2D Mater. Appl. 1 (2017) 34. doi:10.1038/s41699-017-0038-y.

[85] A. Di Bartolomeo, L. Genovese, F. Giubileo, L. Iemmo, G. Luongo, T. Foller, M. Schleberger, Hysteresis in the transfer characteristics of MoS2 transistors, 2D Mater. 5 (2018) 015014. doi:10.1088/2053-1583/aa91a7.

[86] G. He, H. Ramamoorthy, C.P. Kwan, Y.H. Lee, J. Nathawat, R. Somphonsane, M. Matsunaga, A. Higuchi, T. Yamanaka, N. Aoki, Y. Gong, X. Zhang, R. Vajtai, P.M. Ajayan, J.P. Bird, Thermally Assisted Nonvolatile Memory in Monolayer MoS2 Transistors, Nano Lett. 16 (2016) 6445–6451. doi:10.1021/acs.nanolett.6b02905.

[87] D.J. Late, B. Liu, H.S.S.R. Matte, V.P. Dravid, C.N.R. Rao, Hysteresis in single-layer MoS2 field effect transistors, ACS Nano. 6 (2012) 5635–41. doi:10.1021/nn301572c.

[88] T. Li, G. Du, B. Zhang, Z. Zeng, Scaling behavior of hysteresis in multilayer MoS2 field effect transistors, Appl. Phys. Lett. 105 (2014). doi:10.1063/1.4894865.

[89] J. Shu, G. Wu, Y. Guo, B. Liu, X. Wei, Q. Chen, The intrinsic origin of hysteresis in MoS2 field effect transistors, Nanoscale. 8 (2016) 3049–3056. doi:10.1039/c5nr07336g.

[90] Y. Park, H.W. Baac, J. Heo, G. Yoo, Thermally activated trap charges responsible for hysteresis in multilayer MoS2 field-effect transistors, Appl. Phys. Lett. 108 (2016) 083102. doi:10.1063/1.4942406.

[91] P.B. Shah, M. Amani, M.L. Chin, T.P.O. Regan, F.J. Crowne, M. Dubey, Analysis of temperature dependent hysteresis in MoS2 field effect transistors for high frequency applications, SOLID STATE Electron. 91 (2014) 87–90. doi:10.1016/j.sse.2013.10.010.

[92] C. Lee, S. Rathi, M.A. Khan, D. Lim, Y. Kim, S.J. Yun, D.H. Youn, K. Watanabe, T. Taniguchi, G.H. Kim, Comparison of trapped charges and hysteresis behavior in hBN encapsulated single MoS2 flake based field effect transistors on SiO2 and hBN substrates, Nanotechnology. 29 (2018) 335202. doi:10.1088/1361-6528/aac6b0.

[93] C. Jiang, S.L. Rumyantsev, R. Samnakay, M.S. Shur, A.A. Balandin, High-temperature performance of MoS2 thin-film transistors : Direct current and pulse current-voltage characteristics, 064301 (2015). doi:10.1063/1.4906496.

[94] S.L. Rumyantsev, G. Liu, M.S. Shur, A.A. Balandin, Observation of the memory steps in graphene at elevated temperatures, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 3–5. doi:10.1063/1.3596441.

[95] D. Wolpert, P. Ampadu, Temperature effects in Semiconductors, in: Manag. Temp. Eff. Nanoscale Adapt. Syst., 2012: pp. 1–174. doi:10.1007/978-1-4614-0748-5.

[96] A.R. Cadore, E. Mania, K. Watanabe, T. Taniguchi, R.G. Lacerda, L.C. Campos, Thermally activated hysteresis in high quality graphene/h-BN devices, Appl. Phys. Lett. 108 (2016) 13–18. doi:10.1063/1.4953162.

# Apêndices

# APÊNDICE A

# Preparação de filme de PDMS

Para preparar os filmes de PDMS utilizamos o kit SYLGARD 184 Elastomero de Silicone. Para produzir um filme com espessura de 2 microns aproximadamente, misturamos 12,3 g do reagente base e 1.23 gramas do agente de cura, que é responsável por promover o enrijecimento do PDMS. Em seguida, depositamos a mistura em uma placa de *petri* (raio de 12,3 cm), dentro de uma estufa de vácuo. É importante que a estufa esteja sobre uma superfície plana, para que o PDMS se distribua uniformemente sobre toda superfície. Ao despejarmos a mistura no centro da placa de *petri*, deixamos que o material de espalhe sozinho até as bordas da placa. Em seguida, fazemos e retiramos o vácuo da câmara por algumas vezes, para que as bolhas formadas durante a mistura se desmanchem. Deixamos secar o PDMS por 1 dia na estufa em vácuo. Ao utilizar o PDMS, o mesmo não pode estar totalmente sem aderência. Seguindo esta receita, o filme perderá a aderência após 3 dias da sua confecção. Para aumentar o tempo de aderência do filme, pode-se adicionar menor quantidade do agente de cura.

# APÊNDICE B

# Transferência via “pesca” de materiais 2D

Neste apêndice discutiremos um processo alternativo para transferência de materiais 2D em diferentes substratos, com base nas referências [1] e [2], principalmente. Chamamos esse procedimento alternativo de transferência via “pesca” pelo fato dos materiais 2D serem capturados em um substrato de origem por meio de um filme de policarbonato e liberados sobre o substrato final. O policarbonato é um material termoplástico, ou seja, quando submetido a uma dada temperatura tende a se deformar e ser remodelado novamente. Passamos a utilizar esse método no final do doutorado por se tratar de um processo que apresenta maior taxa de sucesso e rapidez em comparação ao procedimento discutido no capítulo 3. A transferência via pesca envolve três etapas que serão apresentadas a seguir.

## 1- Esfoliação dos flocos para transferência

Inicialmente realizamos a esfoliação mecânica dos flocos de interesse, como por exemplo, $MoS_2$ e hBN, utilizando a fita adesiva, assim como método descrito no capítulo 3. No entanto, após a esfoliação, todos os flocos devem ser transferidos para o substrato de $SiO_2$/Si. Este substrato deve ser limpo em acetona e álcool isopropílico, porém não se deve realizar nenhum plasma de limpeza. A realização de plasma faz com que os flocos fiquem fortemente aderidos ao substrato, dificultando o processo de “pesca”.

## 2- Confecção de membrana transparente

A primeira etapa corresponde a preparação de uma membrana transparente, que servirá como uma “pinça” que “pesca” o floco de interesse de um substrato e o solta sobre o topo de outro devido às diferentes temperaturas em que é submetida. Na figura B1 apresentamos uma representação esquemática da preparação dessa membrana, que corresponde a três etapas básicas:

1- Preparamos uma solução de 6% em massa de policarbonato Poly (Bisphenol A carbonate), da *Sigma-Aldrich* em clorofórmio. Essa solução deve ser agitada por 12 horas em temperatura ambiente em um agitador magnético. Em seguida, através de uma pipeta, depositamos algumas gotas de solução de policarbonato (PC) em uma lâmina de vidro. Colocamos uma segunda lâmina sobre as gotas de PC e a arrastamos para o lado. Deste modo, conseguimos um filme homogêneo de PC sobre uma das faces de cada lâmina. Essa etapa é ilustrada na figura B1a).

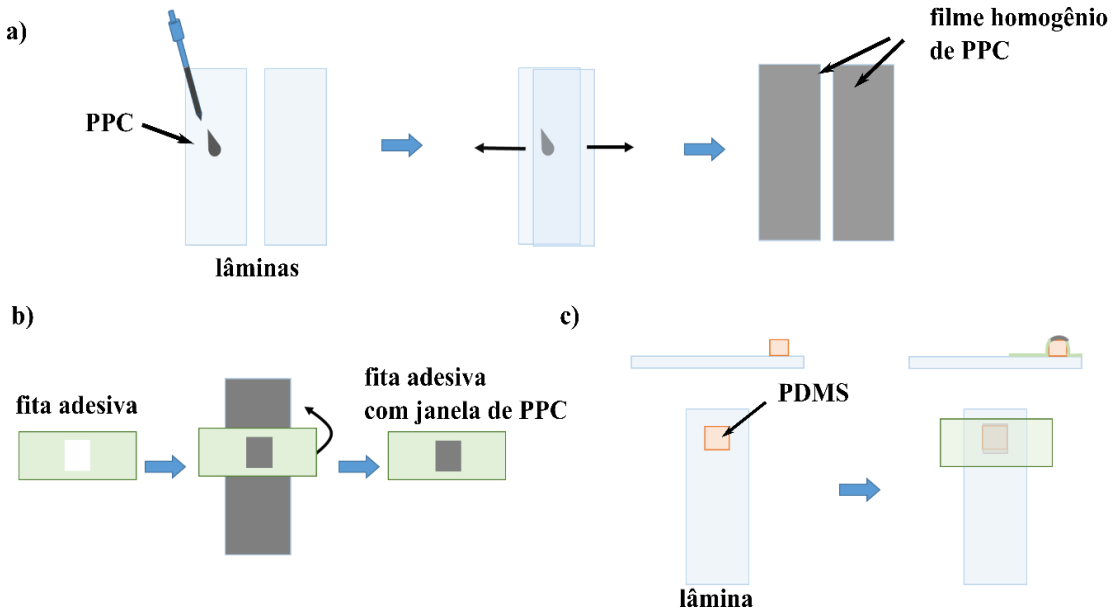


**Figura B1-** Ilustração da preparação de membranas transparentes. Apesar da figura apresentar cores para facilitar o entendimento, tanto o filme de PC, quanto o PDMS são transparentes. a) Preparação de um filme homogêneo de PC sobre as faces de duas lâminas: algumas gotas da solução são colocadas em uma das faces da lâmina e, em seguida, com ajuda de uma segunda lâmina espalhamos a solução. b) Preparação de uma janela em uma fita adesiva para a remoção do filme de PC da lâmina de vidro c) Um pequeno PDMS é depositado na lâmina de microscópio, em seguida colocamos a fita adesiva com a janela de PPC sobre o PDMS e utilizamos as bordas da fita para prendê-la na lâmina.

2- Com ajuda de um estilete, cortamos uma janela quadrada em uma fita adesiva, e posiciona-se o centro dessa janela com a face aderente sobre a lâmina de vidro com camada de PPC, como mostra a Figura B1b. Depois, passamos a pinça cuidadosamente

sobre região de contato entre a fita e o PC para aumentar a aderência, evitando o dano da região central do filme sobre a janela. Em seguida, realizamos pequenos riscos nas bordas do PC na região que se pretende iniciar a remoção da fita. Este procedimento facilitará o desprendimento do mesmo da superfície da lâmina. Por fim, removemos lentamente a fita da lâmina, tomando cuidado para não rasgar o filme de PC na janela. Gostaríamos de enfatizar que apesar de na ilustração da figura B1 o PC e o PDMS apresentarem cores para facilitar o entendimento da ilustração do processo, na realidade ambos se tratam de materiais transparentes. Caso contrário, não seria possível realizar o alinhamento entre essa membrana e o floco de interesse.

3- Cortamos um pequeno pedaço quadrado de PDMS e depositamos na superfície da lâmina de microscópio limpa, como mostra a Figura B1c. É importante o PDMS ainda possua aderência. Em seguida, a fita com a janela de filme de PPC deve ser posicionada de forma que a janela fique na superfície do PDMS, que se encontra fixado na lâmina de microscópio. Depois colamos as extremidades da fita na lâmina, garantindo o contato do filme em toda a região do PDMS e cortamos os excessos de fita.

## 3- Transferência de matérias 2D via “pesca”

Ilustramos todo o processo de transferência de materiais via “pesca” na Figura B2. Esse processo corresponde a duas etapas básicas, a “pesca” (figura B2a) e “transferência” (figura B2b). Primeiramente, realizamos o alinhamento entre $SiO_2$ contendo o material 2D e a membrana transparente. O sistema de transferência é análogo ao descrito no capítulo 3. O material 2D é colocado em uma base que possui controle de temperatura e a membrana transparente é fixada em um suporte com micromanipuladores nos eixos x, y, z. Utilizamos um microscópio óptico para localizar o floco e realizar o alinhamento. Em seguida, aquecemos a base contendo o substrato de $SiO_2$/Si até 70 °C, e aproximamos lentamente a membrana contendo o PPC até que uma pequena região do filme entre em contato com o substrato. Quando isso ocorre, subimos a temperatura até 90 °C, de forma com que o restante da membrana entre em contato com o substrato. Nesta etapa, é possível ver através do microscópio ótico o filme de PC englobando o material 2D por completo. Esperamos de 1-2 minutos e esfriamos o suporte com a amostra até temperatura ambiente e depois desfazemos o contato através do micromanipulador em z.

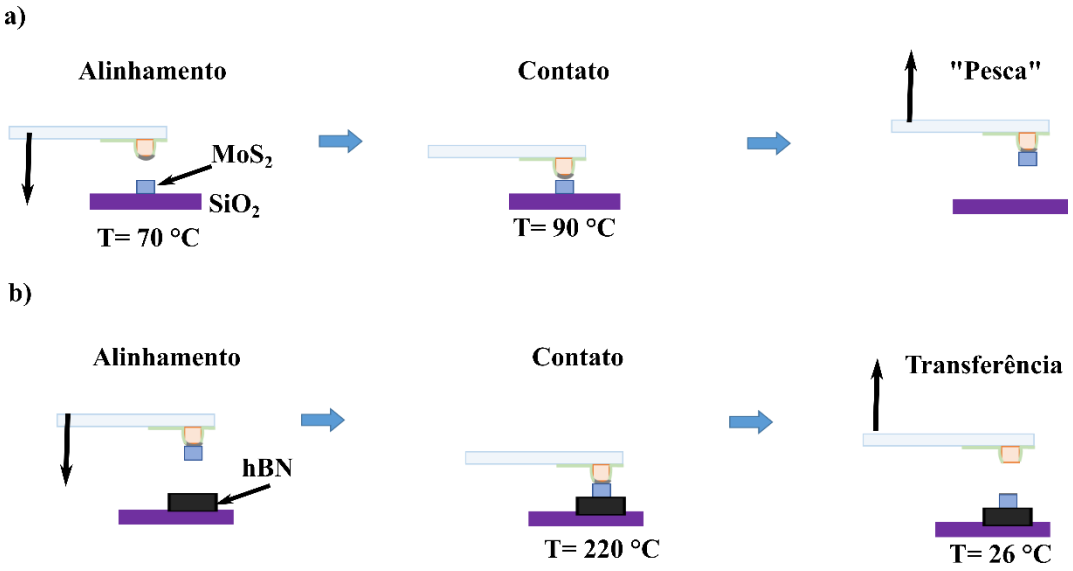


**Figura B2:** Procedimento para transferência a) Etapa de "pesca" do material 2D: ilustração da membrana transparente sendo aproximada do substrato com o material 2D que se deseja transferir; antes de encostar a membrana, o substrato deve estar a uma temperatura inicial de 70 °C; após realizar o contato, deve-se aumentar a temperatura para 90 °C. Para finalizar a pesca do material, a temperatura deve ser abaixada para ambiente, seguido pela descida do Z da lâmina de microscópio para desfazer o contato. b) Etapa de "soltura" do material 2D: aproximamos a membrana com o material 2D do floco que desejamos depositá-lo. A base deve estar a uma temperatura de 70 °C; encostamos a membrana no PC, e aquecemos a amostra até 220 °C e esperando por 1-2 min, para que o floco seja transferido; em seguida reduzimos a temperatura e desfazemos o contato, finalizando o processo de transferência.

Após realizada a "pesca" dos materiais de interesse (exemplo $MoS_2$) por meio da membrana transparente, iniciamos o processo para transferi-lo para o substrato final (exemplo floco de h-BN). Posicionamos novamente a membrana sobre o substrato final, nessa etapa a base do sistema de transferência deve estar à uma temperatura de 70 °C. Posteriormente, aquecemos a base até 220°C, e subimos o Z lentamente, até realizar o contato. Depois esperamos de 1-2 minutos para que todo o filme de PC se desprenda da membrana e fique sobre o substrato final. Após esse processo, o resíduo de PPC é removido via imersão do substrato em clorofórmio à temperatura de 40 °C durante 10 minutos e em seguida em álcool isopropílico.

Para a confecção de estruturas mais complexas como por exemplo um dispositivo $MoS_2$/BN/Grafite/SiO2, podemos realizar duas pescas consecutivas (1ª pesca: $MoS_2$ e 2ª pesca: hBN) com a mesma membrana, antes de transferir para o floco de grafite sobre o $SiO_2$.

Além de maior praticidade, essa técnica permite a obtenção de dispositivos mais limpos como por exemplo uma heteroestrutura BN/$MoS_2$/grafeno/BN/$SiO_2$. Nesse caso, utilizamos o grafeno para estabelecer os contatos elétricos com o $MoS_2$, de modo que as litografias adicionais só irão sujar a superfície de cima do BN que encapsula o dispositivo, fazendo com que o $MoS_2$ permaneça totalmente limpo.

# Referências

[1] A.R. Cadore, Estudo das Propriedades Elétricas e de Sensoriamento de H2 em Heteroestruturas Bidimensionais de Grafeno, Tese de Doutorado em Física, UFMG, (2017).

[2] F. Pizzocchero, L. Gammelgaard, B.S. Jessen, J.M. Caridad, L. Wang, J. Hone, P. Bøggild, T.J. Booth, The hot pick-up technique for batch assembly of van der Waals heterostructures, Nat. Commun. 7 (2016). doi:10.1038/ncomms11894.