

# Capítulo 1

---

## Introdução

---

---

## 1.1- Introdução

Semicondutores são materiais de condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes<sup>1</sup>. Seu uso é muito importante na fabricação de componentes eletrônicos tais como diodo, transistores e dispositivos fotossensíveis, os quais são empregados na maioria dos equipamentos eletrônicos como computadores, TVs, telefones, entre outros.

Devido à grande importância desses dispositivos na sociedade atual, esse trabalho se dedica a estudar as propriedades elétricas do Dissulfeto de Molibdênio de poucas camadas na aplicação de transistores de efeito de campo. Esse semiconductor foi escolhido, uma vez que tem sido apontado como um material promissor na fabricação de transistores, apresentando alta mobilidade e alto ganho de corrente. Portanto, essa dissertação teve como objetivo realizar a preparação, caracterização e fabricação de transistores por efeito de campo de cristais de poucas camadas de MoS<sub>2</sub>, a qual foi dividida em seis capítulos

Após esta introdução, tem-se o capítulo 2, que trata da apresentação do cristal de MoS<sub>2</sub>. Nele está contida a cristalografia do material, com seus parâmetros de rede e estrutura de bandas. Também estão presentes alguns métodos de produção de poucas camadas, tais como microesfoliação mecânica, esfoliação química e deposição química na fase vapor (CVD).

O capítulo 3 traz o estudo de transistores de efeito de campo. Para isso, o capítulo inicia-se fazendo uma abordagem sobre os modos de operação do capacitor MOS (metal-óxido-semicondutor), os quais formam a base para o entendimento do transistor (*metal oxidized field effect transistor*) MOSFET que foi utilizado nesse trabalho. Assim, são apresentadas as características principais dos transistores, bem como a metodologia para se calcular a mobilidade e densidade de portadores a partir de curvas típicas na análise de transistores FET.

No capítulo 4 são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na dissertação. A microscopia óptica, a microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia Raman e fotoluminescência foram usadas na caracterização e identificação de poucas camadas de MoS<sub>2</sub>. Também são mostradas as técnicas empregadas na fabricação dos transistores de efeito de campo. São elas: litografias

ópticas e eletrônicas e deposição de filmes finos. Além disso, o sistema de medidas elétricas utilizado na caracterização elétrica dos transistores também é apresentado.

O capítulo 5 contém a parte experimental, onde são mostrados os resultados obtidos na identificação e caracterização elétrica de poucas camadas de MoS<sub>2</sub>. Aqui são apresentadas uma análise dos resultados obtidos e uma comparação desses com os encontrados na literatura. Por fim, o capítulo 6 é a conclusão da dissertação.

---

# Capítulo 2

---

## Dissulfeto De Molibdênio

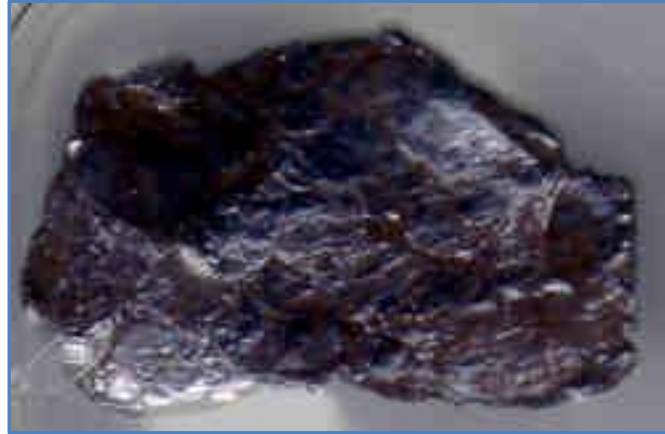
---

## 2.1- Introdução

Esse capítulo se dedica a abordar as características gerais do Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ). Portanto, serão apresentadas algumas propriedades do material, seus parâmetros de rede, tipos de ligações inter e intra-camadas e os métodos de produção de poucas camadas a partir do mineral retirado da natureza.

## 2.2- O Dissulfeto de Molibdênio

O Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), da família dos dicalcogênios, tem sido estudado desde 1927 devido às suas qualidades lubrificantes que são comparadas às do grafite, mica e talco<sup>2</sup>. Este material é considerado muito importante para esses fins, já que possui boas propriedades antifriccionais e pode substituir os lubrificantes líquidos, que aos poucos estão sendo eliminados por apresentarem diversos problemas ambientais e insalubres. Outro fator significativo para o seu uso é a disponibilidade do mineral molibdenita na natureza<sup>3</sup>, que além de abundante, é relativamente barato. Esse também é utilizado na indústria aeroespacial, células solares, baterias de estado sólido e em aplicações a vácuo<sup>4</sup>. Uma foto do mineral molibdenita é apresentada na [Figura 2.1](#).



**Fig. 2.1:** Foto do mineral molibdnita<sup>5</sup> (retirado de 5)

Atualmente, o MoS<sub>2</sub> está se destacando na literatura por apresentar propriedades interessantes na fabricação de transistores. O cristal possui *gap* direto da ordem de 1,8 eV para monocamada, cuja espessura é de 0,65 nm<sup>6-8</sup>, e *gap* indireto da ordem de 1,29 eV para *bulk* de MoS<sub>2</sub>. A presença de *gap* direto na monocamada, também permite explorar as propriedades ópticas do MoS<sub>2</sub>, que pode ser aplicado na fabricação de células solares e no estudo de fotodetectores<sup>9</sup>.

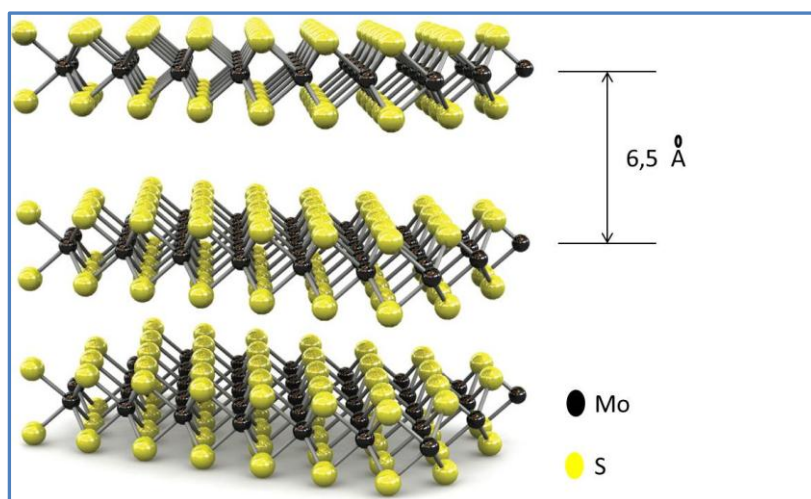
Outra propriedade importante para a fabricação de transistores é a mobilidade do material. Trabalhos na literatura apontavam baixa mobilidade, em torno de 0,5 à 3 cm<sup>2</sup>/Vs para transistores feitos a partir de monocamada de MoS<sub>2</sub><sup>6-8, 10, 11</sup>. Porém, Radisavljevic e colaboradores<sup>7, 8</sup> demonstram que a deposição de 30 nm de HfO<sub>2</sub> para a fabricação de um *top gate* pode aumentar a mobilidade para um valor em torno de 200 cm<sup>2</sup>/(Vs), que é comparável à mobilidade dos filmes de 2 nm de silício e das nanofitas de grafeno com um *gap* de 400 meV.

Além de possuir *gap* direto e alta mobilidade, os transistores fabricados a partir de monocamada de MoS<sub>2</sub> também apresentam alta razão I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub>, maior que 10<sup>8</sup> sob a aplicação de baixa tensão, e exibem baixo limite de tensão limiar de 74 mV/dec<sup>7</sup>. Devido a essas propriedades, trabalhos na literatura<sup>7, 8, 12</sup> já apontam a fabricação dos primeiros circuitos integrados que possuem baixa dissipação de energia e um ganho de tensão maior que 4, o que o torna hábil na fabricação de amplificadores de sinais elétricos. A monocamada de MoS<sub>2</sub> também apresenta alto módulo de Young<sup>13</sup>, E = 0,33 ± 0,07 TPa, fazendo com que o cristal se torne atrativo em aplicações que requerem materiais semicondutores flexíveis.

Portanto, estudos que visam o entendimento e o aprimoramento das propriedades da monocamada do MoS<sub>2</sub> se fazem necessário. Desse modo, essa dissertação se dedica a compreender as propriedades eletrônicas do material, para que futuramente, se possa investir em aplicações eficientes e que tragam grandes benefícios, tanto no meio acadêmico, quanto na fabricação de dispositivos em larga escala, como fotodetectores, circuitos integrados, sensores, e outros.

### 2.3- Estrutura eletrônica do Dissulfeto de Molibdênio

A estrutura do Dissulfeto de Molibdênio é composta de S-Mo-S como demonstrado na [Figura 2.2](#). Sua monocamada tem 0,65 nm de espessura e consiste de dois planos hexagonais de átomos de enxofre, S, intermediados por outro plano de átomos de molibdênio, Mo. Os átomos que compõem cada plano se conectam através de ligações iônica-covalentes para formar a monocamada do material<sup>8, 11</sup>. No caso de mais de uma camada, a interação entre elas é feita por ligações do tipo Van-der-Waals, o que possibilita a técnica de clivagem micromecânica para obtenção de mono e poucas camadas de MoS<sub>2</sub><sup>7, 11, 14, 15</sup>.



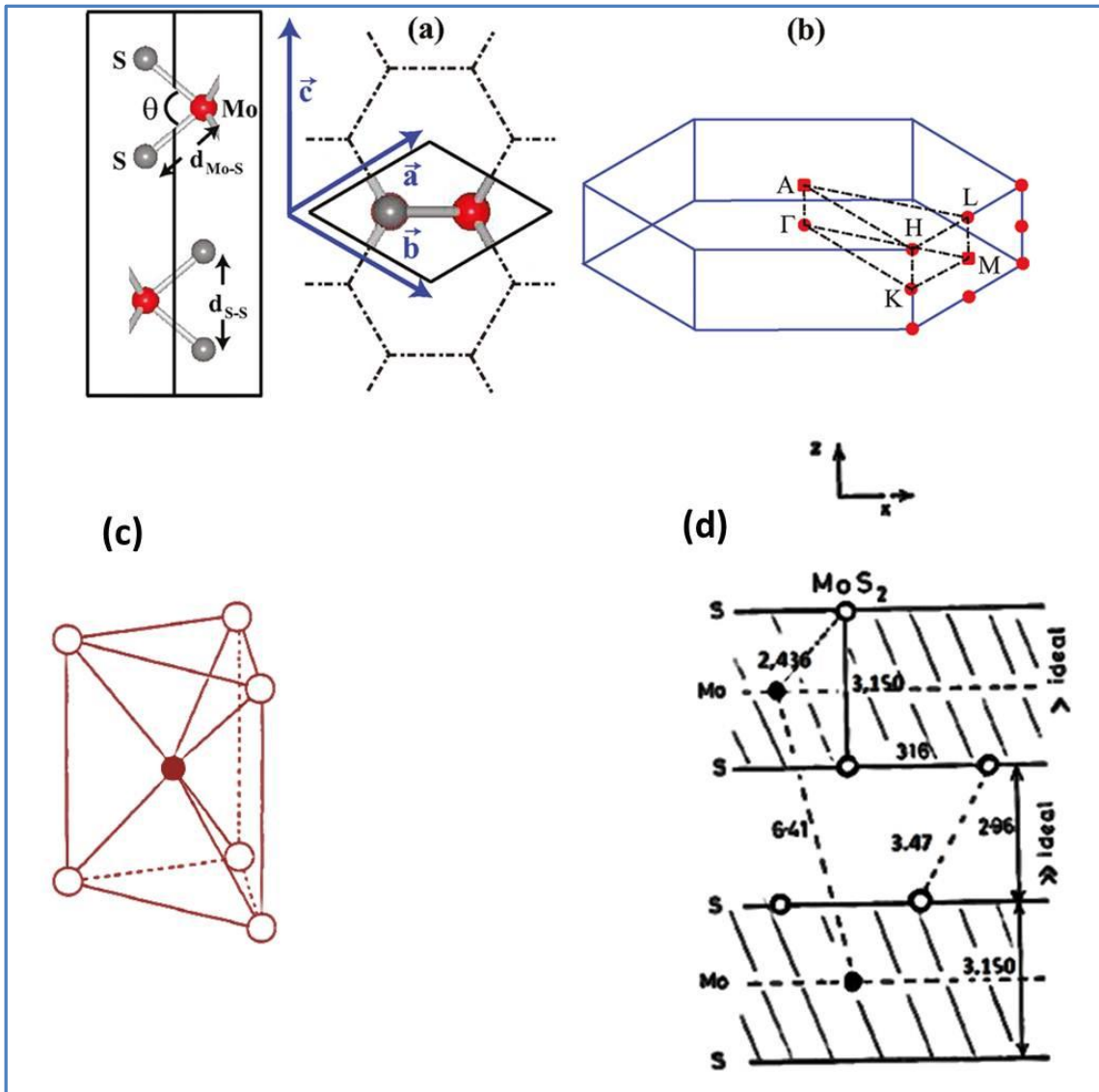
**Fig. 2.2:** Representação tridimensional da estrutura do MoS<sub>2</sub>. A espessura de 0,65 nm da monocamada também pode ser visualizada<sup>7</sup> (retirada de 7)

---

O *bulk* do MoS<sub>2</sub>, formado por várias camadas do material, apresenta *gap* indireto de 1,2 eV e mobilidade de 10 a 50 cm<sup>2</sup>/Vs<sup>14, 16</sup> à temperatura ambiente, obtida experimentalmente. À medida que o número de camadas diminui seu *gap* aumenta e se torna direto, com valor de 1,8 eV para monocamadas, e sua mobilidade apresenta valores em torno de 200 cm<sup>2</sup>/Vs<sup>6-8, 10, 11, 17</sup>, também obtidos experimentalmente. Uma consequência importante do *gap* direto para monocamadas está nas aplicações ópticas e óptico-eletrônicas de semicondutores, uma vez que transições eletrônicas entre bandas não necessitam de fônons.

A monocamada do Dissulfeto de Molibdênio pode ser entendida como um cristal bidimensional. A [Figura 2.3](#) mostra uma representação de sua rede direta juntamente com seus vetores unitários **a**<sub>1</sub> e **a**<sub>2</sub>, seus parâmetros de rede e as distâncias entre os átomos de Mo – S, S – S, Mo – Mo e entre camadas.





**Fig. 2.3:** Representação da estrutura do  $\text{MoS}_2$ . Em (a) tem-se a estrutura atômica do  $\text{MoS}_2$  vista lateralmente e por cima. A célula unitária está delineada e possui três átomos na base. As constantes de rede  $|a| = |b|$ ,  $c$  e os parâmetros de estrutura interna estão indicados. A estrutura consiste de Mo (esfera vermelha) e S (esfera cinza) localizados nos cantos dos hexágonos vistos por cima. (b) A correspondente Zona de Brillouin com as direções de simetria<sup>18</sup> (retirada de 18). (c) Representação prismática trigonal do  $\text{MoS}_2$ <sup>19</sup> (retirada de 19) e em (d) uma representação contendo os parâmetros de rede<sup>19, 20</sup> (retirada de 19 e 20). Em (c) e (d) os círculos preenchidos representam os átomos de molibdênio enquanto que os círculos vazios representam os átomos de enxofre; os números indicados entre os átomos são as distâncias intra e inter e camadas dos átomos de Mo-Mo, S-S e Mo-S.

A distância entre os átomos, assim como seus parâmetros de rede, são mostrados na tabela abaixo.

**Tabela. 2.1:** Valores contendo as constantes de rede  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$  e  $c$ , parâmetros de estrutura interna tais como as distâncias entre  $d_{\text{Mo-S}}$ ,  $d_{\text{S-S}}$  e o ângulo  $\theta$  formado entre as ligações S-Mo-S<sup>18</sup>.

$a$ (Å)	$C$ (Å)	$d_{\text{Mo-S}}$ (Å)	$d_{\text{S-S}}$ (Å)	$\theta$
3.22	12.41	2.43	3.15	80.56

Desta forma, os vetores da rede direta representados na Figura 2.3 (a) são dados pelas equações 2.1, tendo como base os parâmetros da tabela 2.1 e da Figura 2.3 (d).

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right) \quad \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right) \quad (2.1)$$

Onde  $a = |\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 3,220 \text{ \AA}$

Na Figura 2.3 (b) é mostrada a primeira Zona de Brillouin do Dissulfeto de Molibdênio. Os vetores da rede recíproca  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  podem ser obtidos através da condição de ortonormalidade entre os vetores da rede direta e recíproca é dada por<sup>21</sup>:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.2)$$

Sendo  $\delta_{ij}$  o delta de Kronecker:

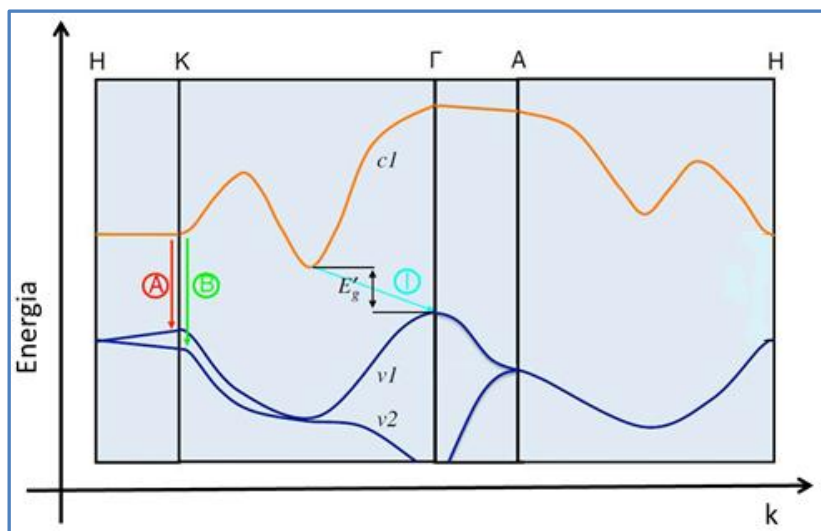
$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j \\ 1, & \text{se } i = j \end{cases} \quad (2.3)$$

Aplicando a equação 2.2 na equação 2.1 obtém-se os vetores da rede recíproca do MoS<sub>2</sub>.

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}, 0 \right) \quad \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}, 0 \right) \quad \vec{b}_3 = (0, 0, c) \quad (2.4)$$

A partir da equação 2.4 e do valor da constante de rede,  $4\pi/\sqrt{3}a$ , é construída a rede recíproca do material e estabelecida a primeira zona de Brillouin como mostrada na Figura 2.3 (b). Nessa Figura, também estão presentes as direções de

simetria; tais direções foram usadas no cálculo da estrutura de banda do material apresentada na Figura 2.4.



**Fig. 2.4:** Estrutura de banda simplificada do bulk de  $\text{MoS}_2$ , mostrando o fundo da banda de condução  $c1$  e o topo das bandas de valência  $v1$  e  $v2$ . A e B são as transições de *gap* direto e I é a transição de *gap* indireto<sup>11</sup> (retirada de 12)

Na Figura 2.4 é mostrado a estrutura de banda simplificada do  $\text{MoS}_2$  em que a curva em laranja representa a banda de condução e as curvas em azul a banda de valência. As setas A e B indicam as transições de *gap* direto enquanto I mostra a transição da *gap* indireto.

## 2.4- Métodos de Produção

Devido ao grande interesse no estudo do  $\text{MoS}_2$  várias rotas de produção de poucas camadas do material podem ser encontradas na literatura<sup>17, 22-25</sup>. Cada processo possui suas vantagens e desvantagens e, portanto, é importante saber para qual finalidade o método está sendo utilizado. A seguir, serão apresentados três importantes procedimentos: microesfoliação mecânica, adotado nessa dissertação, esfoliação química e deposição química na fase vapor. Deve-se ter em mente que tais

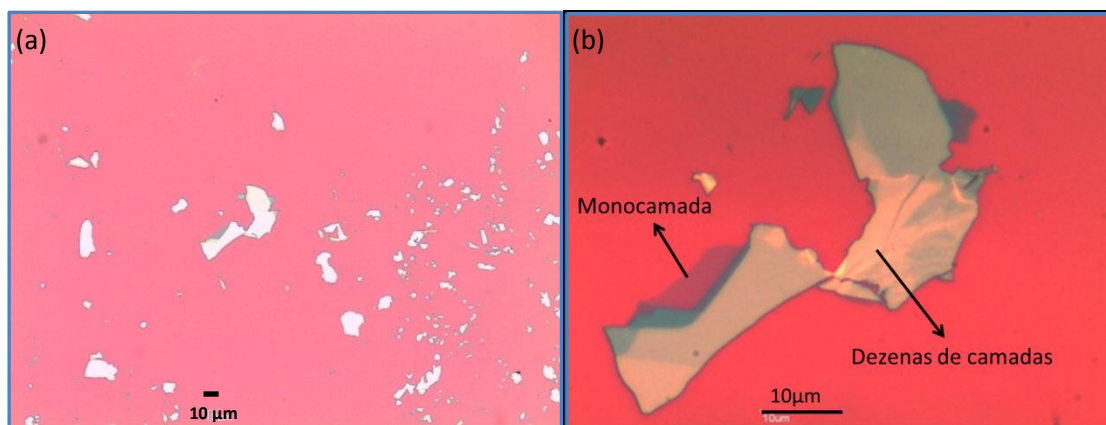
---

métodos não constituem uma rota definida, mas que estão em constante desenvolvimento. O importante é optar pelo procedimento mais adequado para a aplicação desejada.

### 2.4.1- Microesfoliação Mecânica

O método utilizado na microesfoliação mecânica da molibdenita, também conhecido como clivagem micromecânica, é o mesmo que foi usado pelo primeiro grupo a conseguir produzir grafeno, Andre Geim da Universidade de Manchester<sup>26</sup>. Tal método consiste em depositar parte do cristal de MoS<sub>2</sub> sobre um pedaço de fita adesiva de modo que o plano do cristal fique paralelo ao plano da fita. O lado oposto da fita é então colocado no topo do cristal de forma que se tenha um sanduiche fita/cristal/fita<sup>14</sup>. Em seguida, os dois pedaços da fita são separados. Como dito anteriormente, a força de atração entre as camadas do cristal é fraca, do tipo Van-der-Waals, logo o cristal é separado em duas fatias, cada uma sobre um pedaço da fita, e um novo processo pode ser realizado até que o material esteja espalhado sobre toda a superfície da fita. A seguir a fita contendo o material é colocada sobre o substrato de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e friccionada no mesmo. Esse método não é utilizado apenas para grafeno e MoS<sub>2</sub>, mas também para BN, NbSe<sub>2</sub> e outros dicalcogênios que possuem os mesmos tipos de ligações intra e entre-camadas<sup>23</sup> citadas acima.

A detecção do material depositado sobre o substrato é feita através de um microscópio óptico. As várias camadas de MoS<sub>2</sub> apresentam contrastes distintos para diferentes espessuras<sup>27</sup>. Um exemplo é demonstrado na [Figura 2.5](#), onde a coloração se torna mais transparente à medida que o número de camadas diminui.



**Fig. 2.5:** Dissulfeto de Molibdênio esfoliado micromecanicamente sobre um substrato de  $\text{SiO}_2$ , em torno de 300 nm de óxido. Imagens óticas com menor **(a)** e maior **(b)** magnitude. À medida que a espessura diminui a coloração se torna mais transparente, saindo do amarelo (dezenas de camadas) indo para o verde-azulado até se tornar cinza transparente (para monocamada).

Após a aderência, é necessário que se faça uma limpeza de possíveis resíduos de cola que ficam no material, já que esses podem prejudicar a mobilidade de portadores. Isso pode ser feito aquecendo a amostra em atmosfera rica em hidrogênio e argônio.

Através desse método de esfoliação, obtêm-se camadas de  $\text{MoS}_2$  cristalinas com tamanhos suficientes, maiores que  $4\mu\text{m}$ , para a deposição de contatos metálicos e fabricação de transistores. Porém, embora tal processo seja ótimo para o estudo das propriedades fundamentais do  $\text{MoS}_2$ , esse não pode ser usado para uma aplicação em larga escala. Desta forma, outros meios de produção precisam ser desenvolvidos.

## 2.4.2- Esfoliação Química

Dentre os métodos existentes de esfoliação química e líquida<sup>16, 24, 28, 29</sup>, será citado o via intercalação de lítio, por ser uma rota atrativa na síntese de larga escala de monocamadas de  $\text{MoS}_2$ .

A intercalação de lítio é realizada imergindo 3 g de cristal natural de  $\text{MoS}_2$  em 3 ml de 1,6 M da solução de butillítio misturado com hexano por 2 dias, em um frasco contendo argônio. Após os 2 dias, o  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  é lavado com hexano no intuito de retirar

---

o excesso de lítio e resíduos orgânicos. A esfoliação é feita após a lavagem colocando o  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  para ultrasonificar em água por 1 hora. A mistura é centrifugada várias vezes para remover o material não esfoliado e o excesso de lítio na forma de  $\text{LiOH}$ . Filmes finos são obtidos após a filtração em uma membrana de celulose com poros de 25 nm, sendo depois transferidos para um substrato<sup>17</sup>.

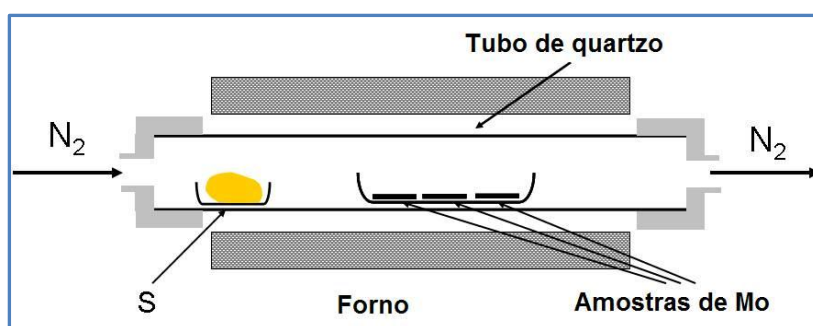
A desvantagem desse método consiste na perda de algumas propriedades semicondutoras do  $\text{MoS}_2$ , devido às mudanças estruturais que ocorrem durante a intercalação do lítio. Isso acontece porque a fase metálica que emerge a partir da intercalação do lítio domina as propriedades do material esfoliado. Porém, como forma de resolver esse problema, um *annealing* suave à temperatura de 300 °C pode ser feito a fim de restaurar gradualmente a fase semicondutora. Assim, o  $\text{MoS}_2$  esfoliado passa a exibir *gap* similar às monocamadas esfoliadas mecanicamente, indicando que suas propriedades semicondutoras são restauradas<sup>17</sup>. A Figura 2.6 contém imagens do filme de  $\text{MoS}_2$  fabricado a partir desse método.



**Fig. 2.6:** Em (a) é apresentado uma fotografia de um filme de  $\text{MoS}_2$  flutuando em água (imagem de cima) e depositada em uma placa de vidro (imagem de baixo). Em (b) a fotografia do filme colocado em um pedaço de garrafa PET e em (c) Imagem de AFM de um filme com espessura média de 1,3 nm. O filme consiste de regiões que são monocamadas misturadas a outras de mais camadas (retirada de 17).

### 2.4.3- Deposição química na fase vapor (CVD)

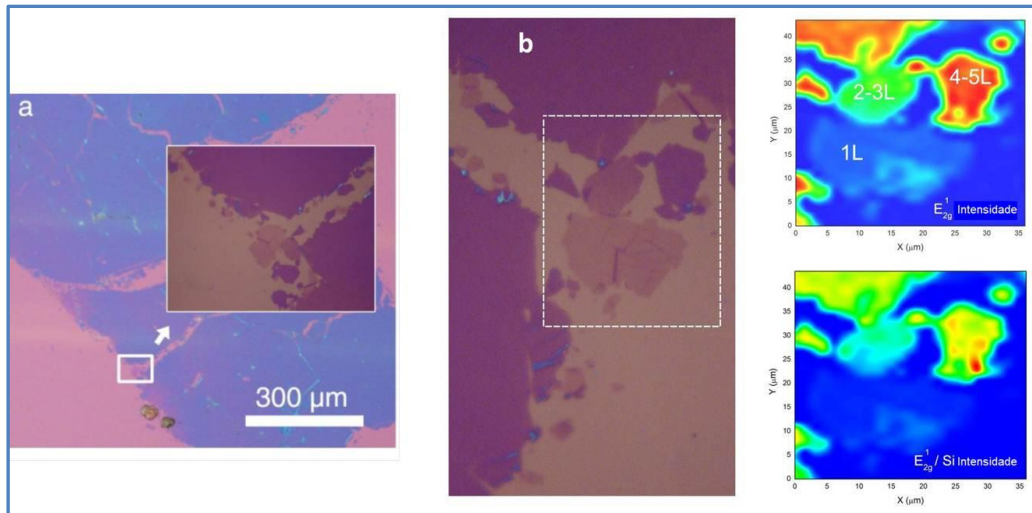
O método de deposição química na fase vapor (CVD) é uma via interessante na obtenção de grandes áreas de mono e poucas camadas de MoS<sub>2</sub>. Esse método consiste na deposição de filmes finos de Mo em um substrato de SiO<sub>2</sub> o qual é colocado em um barco de cerâmica e introduzido dentro do tubo de quartzo, como apresentado na Figura 2.7.



**Fig. 2.7:** Esquema de um sistema de CVD utilizado na preparação de amostras de MoS<sub>2</sub><sup>25</sup> (adaptada de 25)

O barco contendo filme de Mo deve ser colocado no meio do tubo, enquanto outro contendo S puro deve ser posto na zona de baixa temperatura. O processo é realizado deixando passar, inicialmente, um fluxo de N<sub>2</sub> durante 15 minutos. A seguir, a temperatura do forno é elevada a 500°C em 30 minutos e posteriormente a 750°C em 90 minutos, permanecendo nessa temperatura por mais 10 minutos antes de ser resfriada até a temperatura ambiente<sup>25</sup>.

A Figura 2.8 contém imagens de um filme de MoS<sub>2</sub> obtido por esse processo. Na Figura 2.8 (a) é selecionada uma seção que contém regiões de mono e poucas camadas. Na Figura 2.8 (b) essa imagem é transladada e, à sua direita, estão dois mapas que representam as intensidades dos picos de Raman de acordo com o número de camadas. Nesse método é possível controlar o número de camadas através da espessura do Mo pré-depositado no substrato de SiO<sub>2</sub>.



**Fig. 2.8:** Imagens contendo o filme de MoS<sub>2</sub> obtido no processo de CVD. Em (a) Uma região onde está localizado mono e poucas camadas é selecionada. Em (b) a mesma região transladada. Ao lado mapas de intensidade dos picos de Raman caracterizam o número de camadas<sup>25</sup> (retirada de 25)

Medidas elétricas feitas nos filmes feitos a partir desse método mostraram que tais materiais possuem mobilidade da ordem de 0,004 a 0,04 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> a temperatura ambiente, que são de uma a duas ordens de grandeza menores que a do material esfoliado mecanicamente (0,5 a 3 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>). Isso constitui uma desvantagem para sua utilização na fabricação de transistores. Porém, tal processo é um dos mais promissores para produção em larga escala de filmes de monocamada de MoS<sub>2</sub>, o que justifica o desenvolvimento de rotas que otimizem a produção.

Entre os procedimentos abordados, o adotado nessa dissertação foi a microesfoliação mecânica. Ela foi utilizada por beneficiar a obtenção de MoS<sub>2</sub> cristalino. Esse método permite a fabricação de transistores bem como o estudo das características elétricas do MoS<sub>2</sub>, uma vez que minimiza a influência de fatores externos, que por ventura, poderiam interferir na produção do material e, por conseguinte, em suas propriedades.



# Capítulo 3

---

## Transistores De Efeito de Campo

---

---

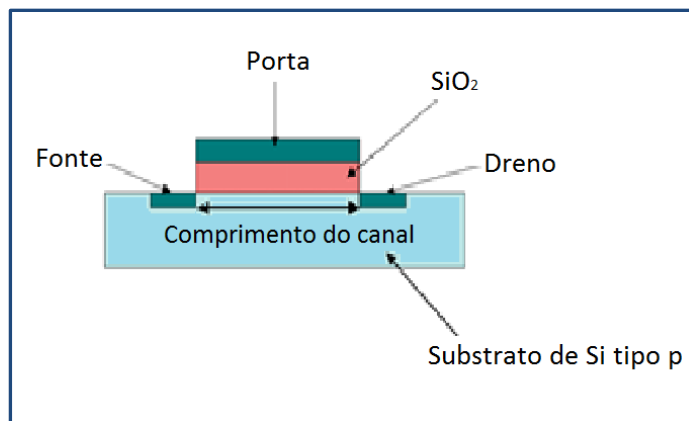
## 3.1 – Introdução

Neste capítulo, será feita uma breve abordagem sobre os transistores de efeito de campo (FET) do tipo metal-óxido-semicondutor. Esse estudo se faz necessário para a compreensão dos resultados obtidos no [capítulo 5](#).

## 3.2 - Transistores

O Transistor de efeito de campo (do inglês *Field Effect Transistor* FET) foi citado, pela primeira vez, em uma patente por Julius Edgar Lilienfeld, um pesquisador ucraniano que migrou para os Estados Unidos da América na década de 20 do século passado. A ideia, inicialmente proposta por ele, era controlar a condutividade de um material aplicando um campo elétrico transversal. Porém, a fabricação de tal dispositivo só foi anunciada em 1948 quando John Bardeen, Walter Houser Brattain e William Bradford Shockley o produziram nos laboratórios da Bell Telephone. Esse fato proporcionou a eles o Prêmio Nobel em 1956<sup>30</sup>.

O FET recebeu este nome devido ao seu princípio de funcionamento. Ele se baseia no fato de que portadores majoritários podem ir de um terminal chamado **fonte** para outro chamado **dreno** formando uma corrente de deriva através de uma região chamada **canal**. Tal corrente é controlada por uma tensão de entrada aplicada entre a fonte e outro canal chamado **porta**. A [Figura 3.1](#) mostra o esquema de um transistor de efeito de campo contendo os terminais mencionados e um substrato de silício tipo-p.



**Fig. 3.1:** Esquema de um transistor de efeito de campo (FET) contendo os terminais fonte, dreno e porta<sup>31</sup> (retirada de 31).

Dentre os tipos de transistores existentes, três podem ser citados como principais: Transistor de efeito de campo de junção, metal-semicondutor e porta isolada. Algumas diferenças podem ser enfatizadas no intuito de diferir tais dispositivos. No primeiro, a região de depleção de uma junção p-n reversamente polarizada pode variar de espessura de acordo com a tensão aplicada à porta; no segundo, tem-se que seu princípio de funcionamento é semelhante ao transistor de efeito de campo de junção, porém, a porta é formada por uma junção metal-semicondutor. Por fim, o transistor de efeito de campo com porta isolada apresenta uma região isolante cuja finalidade é separar o terminal metálico da porta do semicondutor<sup>30</sup>.

Entre os transistores abordados acima, o de fundamental importância para o estudo desse trabalho é o FET com porta isolada, de modo que, daqui por diante, todas as menções a serem feitas serão sobre esse transistor.

Na fabricação de transistores, o mais usual é utilizar o óxido do próprio semicondutor para fazer o papel de isolante. Desse modo, esse transistor é mais conhecido como FET metal-óxido-semicondutor (do inglês *metal-oxide-semiconductor* - MOSFET). O MOSFET também é conhecido como transistor unipolar, já que seu transporte de corrente é devido à polaridade dos portadores (elétrons no caso de dispositivos de canal-n, por exemplo).

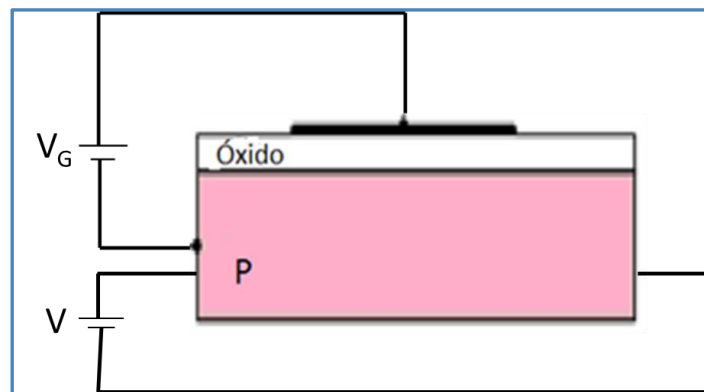
Para entender o princípio de funcionamento de um MOSFET, uma breve discussão sobre o capacitor metal-óxido-semicondutor (MOS) se faz necessário.

---

Assim, a próxima seção é dedicada ao estudo de tal capacitor antes de prosseguir para a abordagem sobre MOSFET.

### 3.3- Capacitores MOS

Os capacitores MOS são formados por uma estrutura metal-óxido-semicondutor, como apresentado na [Figura 3.2](#).



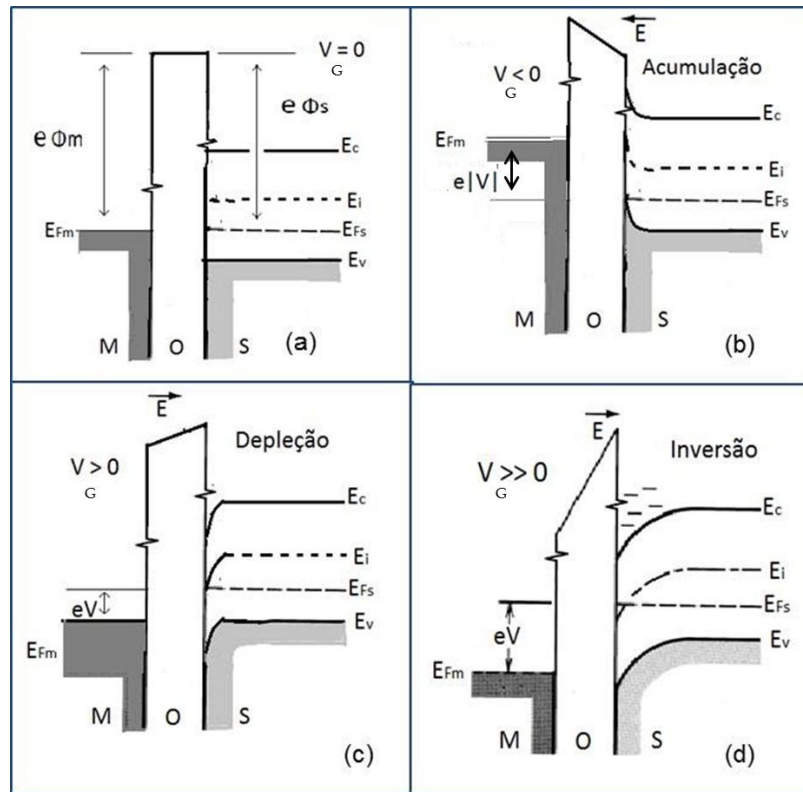
**Fig. 3.2:** Esquema de um capacitor MOS contendo um semicondutor do tipo p<sup>32</sup> (retirada de 32).

Uma diferença de potencial entre o contato metálico da porta e o semicondutor pode ser estabelecida de forma que diferentes modos de operação dos capacitores são obtidos, dependendo da intensidade e polaridade da tensão aplicada. Um estudo sobre os modos de operação desses capacitores será apresentado no próximo item.

#### 3.3.1- Modo de operação dos capacitores MOS

Esse item, como mencionado, é dedicado ao modo de operação dos capacitores MOS. Para isso, uma análise sobre o comportamento do capacitor quando se aplica distintos valores da diferença de potencial,  $V_G$ , entre a porta e o semicondutor

tipo p, será feita. Para acompanhar melhor esse procedimento, um diagrama de energia é mostrado na [Figura 3.3](#). Nesse caso, será considerado um capacitor ideal, no qual nenhuma corrente flui na sua estrutura. Além disso, nenhuma diferença de potencial  $V$  é aplicada ao longo do semiconductor, mantendo seu nível de Fermi constante.



**Fig. 3.3:** Diagrama de energia no capacitor MOS para valores diferentes do potencial aplicado entre a porta e o semiconductor tipo p<sup>30</sup>. Em (a) tem-se  $V_G=0$ ; em (b)  $V_G<0$ ; em (c)  $V_G>0$  e em (d)  $V_G>>0$  (retirada de 30). Onde  $\phi_m$  e  $\phi_s$  são as funções trabalho do metal e do semiconductor respectivamente,  $E_{Fm}$  e  $E_{Fs}$  são os níveis de Fermi do metal e do semiconductor,  $E_i$  é o nível de Fermi intrínseco do semiconductor e  $E_c$  e  $E_v$  são as bandas de condução e de valência do semiconductor.

Na [Figura 3.3 \(a\)](#) uma situação de equilíbrio pode ser observada. Nessa circunstância  $V_G = 0$  e os níveis de Fermi do metal e do semiconductor são iguais. Nesse caso, o capacitor é considerado ideal, uma vez que no equilíbrio, nenhuma carga é formada na interface do óxido e do semiconductor e o diagrama de bandas não apresenta encurvamentos. Na [Figura 3.3 \(a\)](#), também são mostradas as funções

---

trabalho do metal  $\phi_m$  e do semiconductor  $\phi_s$ . Tais funções trabalho são definidas em relação à banda de condução do óxido que separa o metal do semiconductor. Em geral,  $\phi_m$  e  $\phi_s$  possuem valores diferentes mas, para simplificar a análise, serão consideradas iguais<sup>30</sup>. Os níveis de Fermi do metal,  $E_{Fm}$ , e do semiconductor,  $E_{Fs}$ , também podem ser notados, juntamente com as energias do fundo da banda de condução  $E_c$ , do topo da banda de valência  $E_v$  e o nível de Fermi intrínseco do semiconductor  $E_i$ .

O caso para o qual  $V_G < 0$  é apresentado na [Figura 3.3 \(b\)](#). Para continuar com esta análise, o leitor deve recordar que um semiconductor do tipo-p é constituído por buracos na banda de valência e de íons negativos formados pelas ligações das impurezas com o material semiconductor. Quando  $V_G < 0$ , cargas negativas são acumuladas no metal. Essas cargas repelem os elétrons de superfície do semiconductor, oriundos da banda de valência, para o interior do material. Em seus lugares, são deixados buracos que se somam aos já existentes no semiconductor tipo-p. Como os portadores majoritários nesse tipo de condutor são buracos, o aparecimento de cargas positivas corresponde ao acúmulo de buracos na interface semiconductor-óxido, desse modo, tal capacitor é conhecido como **capacitor de acumulação** e um campo elétrico é formado no sentido semiconductor-metal<sup>30</sup>.

Ao se avaliar o comportamento das energias nesse capacitor tem-se que, nos metais, os elétrons sofrem um acréscimo  $e|V|$  comparado ao estado de equilíbrio devido ao campo negativo  $V_G$  aplicado. Esse acréscimo, é tal que, a banda de condução do óxido sofre uma inclinação e a diferença entre os níveis de Fermi do metal e do semiconductor é dada por  $e|V|$ . Assim, uma curvatura, para cima, é formada em  $E_c$ ,  $E_i$  e  $E_v$  do semiconductor. Como pode se percebido o nível de Fermi do semiconductor  $E_{Fs}$  não é alterado, uma vez que, a diferença de potencial aplicada não resulta em uma movimentação de cargas no semiconductor, pois, uma camada de óxido, que é isolante, está presente.

Para  $V_G > 0$  duas configurações diferentes podem ser obtidas, [Figuras 3.3 \(c\) e \(d\)](#). Inicialmente uma análise da [Figura 3.3 \(c\)](#) será realizada onde  $V_G$  possui valor positivo, porém pequeno. Nesse caso, cargas positivas são acumuladas na superfície do metal. Elas atraem os elétrons, que são portadores minoritários do semiconductor tipo-p, para próximos da interface semiconductor-óxido. Esses elétrons se recombinam com os buracos ali existentes diminuindo o número de portadores majoritários. O que deve ser observado é que embora o número de buracos tenha diminuído, ele ainda continua sendo o portador majoritário no semiconductor. Ao comparar  $E_{Fm}$  com a situação de equilíbrio, tem-se um decréscimo equivalente a  $eV$  nesse valor. Isso induz

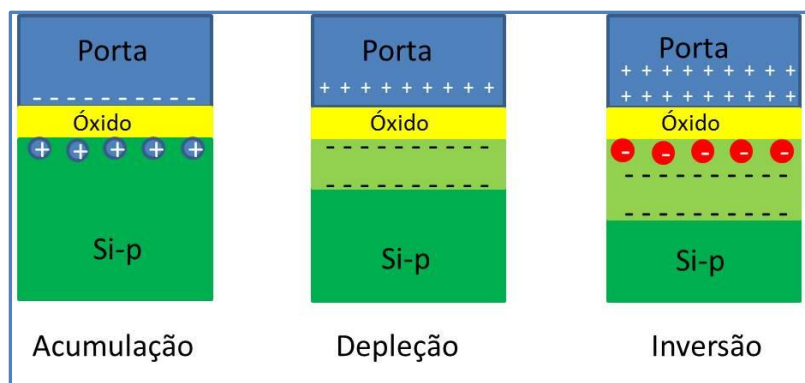
um comportamento contrário ao observado na situação da [Figura 3.3 \(b\)](#) para os valores de  $E_c$ ,  $E_i$  e  $E_v$  juntos à interface. Pode ser notado também que, diferentemente da [Figura 3.3 \(b\)](#),  $E_i$  se aproxima de  $E_{FS}$  na interface indicando uma diminuição no número de buracos perto do óxido, região de carga induzida, como mencionado anteriormente. O nome dado a esse capacitor é **capacitor de depleção**<sup>30</sup>.

No parágrafo acima, foi mencionado que o potencial aplicado era positivo e pequeno. Agora será discutido o que acontece quando o valor da diferença de potencial aumenta.

Ao se aplicar valores elevados para  $V_G > 0$ , a intensidade do campo elétrico induzido irá aumentar. Correspondentemente, um aumento das cargas positivas acumuladas na superfície do metal e das cargas negativas junto à interface do semiconductor irá ocorrer. Esse aumento de cargas negativas gera uma região de carga induzida maior e com maior curvatura das bandas, como mostrado na [Figura 3.3 \(d\)](#). Assim, na superfície do semiconductor, o nível de Fermi intrínseco,  $E_i$ , se posiciona abaixo do nível de Fermi do semiconductor,  $E_{FS}$ . Desse modo, a banda de condução fica mais próxima do nível de Fermi do semiconductor do que a banda de valência, resultando em uma superfície tipo-n na interface do semiconductor.

O fenômeno descrito acima recebe o nome de **inversão**, uma vez que os portadores majoritários no semiconductor deixam de ser buracos e passam a ser elétrons, isto é, um semiconductor tipo-p se comporta como um do tipo-n<sup>30</sup>. A tensão, na qual ocorre essa inversão, é dita limiar (do inglês *threshold*  $V_{th}$ ). Esse caso é importante no estudo do MOSFET, como será discutido posteriormente.

A [Figura 3.4](#) também mostra um diagrama comparativo entre os capacitores de acumulação, depleção e inversão, respectivamente. Esse diagrama auxilia na visualização do preenchimento dos buracos e/ou na inversão de portadores. Nele, pode ser notada a aproximação dos elétrons, portadores minoritários do semiconductor tipo-p, junto à interface semiconductor-óxido devido à aplicação de  $V_G < 0$ . Para o caso do capacitor de inversão, o círculo vermelho indica os elétrons que passaram a ocupar a banda de condução do material.



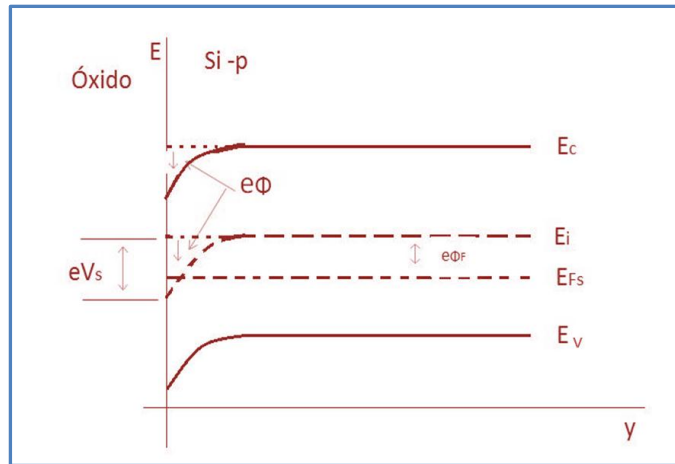
**Fig. 3.4:** Representação do capacitor MOS para valores diferentes do potencial aplicado entre a porta e o semiconductor. Na Figura à esquerda é mostrado um capacitor de acumulação ( $V_G < 0$ ); na posição central um capacitor de depleção ( $V_G > 0$ ) e à direita um capacitor de inversão ( $V_G \gg 0$ )<sup>33</sup> (retirada de 33).

### 3.3.2- Tensão limiar

O capacitor de inversão descrito na seção 3.3.1, expõe uma circunstância que somente ocorre para o caso em que  $V_G > 0$  e  $V_G > V_{th}$ , a qual foi descrita para um semiconductor do tipo-p. Observações análogas às discutidas, também podem ser feitas para um semiconductor do tipo-n. Porém, para esse semiconductor, o modo acumulação do capacitor acontece para  $V_G > 0$  e, os modos depleção e inversão para  $V_G < 0$ . Isso se deve ao fato de que os portadores majoritários do semiconductor tipo-n são os elétrons.

No presente caso, semiconductor tipo p, uma tensão limiar  $V_{th}$  foi citada como tensão limite, a qual distingue um capacitor do tipo depleção do capacitor de inversão. Como apresentado na Figura 3.3 (d),  $E_c$  e  $E_i$  desviam para baixo da sua posição de equilíbrio nas proximidades da interface quando  $V_G > 0$ . Assim, na Figura 3.5 pode-se ver o potencial elétrico, chamando de  $\Phi$ , e o desvio de  $E_c$  e de  $E_i$ , chamado de  $e\Phi$ .





**Fig. 3.5:** Diagrama de energia no Si-p próximo à interface do óxido em um capacitor MOS com  $V_G > V_{th}$ <sup>30</sup> (retirada de 30).

A separação entre  $E_i$  e  $E_{Fs}$  é dada por  $e\Phi_F$ , sendo essa separação para  $E_i$  e  $E_{Fs}$  longe da interface. Desta forma, pode ser observado que para o caso onde  $V_s > \Phi_F$ , deve existir uma faixa estreita em que  $E_i < E_{Fs}$ . Quando essa condição é atingida tem-se a inversão de portadores. Porém, para que de fato a inversão ocorra de forma eficaz, é necessário que a concentração  $n$  de elétrons na superfície seja comparável à concentração de buracos no semiconductor  $p \approx N_a$ , dada por<sup>30</sup>:

$$N_a = ni e^{e\Phi_F/kBT} \quad (3.1)$$

sendo  $N_a$  a concentração de portadores por unidade de volume e  $ni$  a concentração de elétrons por unidade de volume para o semiconductor intrínseco.

Com base na discussão feita no parágrafo anterior, pode-se obter uma condição para que ocorra a camada de inversão. Para isso, vê-se na [Figura 3.5](#) que para que se tenha  $n = N_a$  em  $y = 0$ , é preciso que  $V_s = 2\Phi_F$ . E como  $n = n_i^2/p$ , da equação 3.1 obtém-se<sup>30</sup>:

$$V_s \geq 2\Phi_F = 2 \frac{k_B T}{e} \ln \frac{N_a}{ni} \quad (3.2)$$

Para essa situação, pode-se encontrar a carga obtida na região de máxima depleção:

$$Q_d = 2\sqrt{\epsilon_s e N_a \phi_F} A \quad (3.3)$$

---

Onde  $\epsilon_s$  é a permissividade do semiconductor e  $A$  é a área da seção transversal do semiconductor. Relacionando a equação anterior com a [equação 3.2](#), a diferença de potencial limiar para o capacitor MOS ideal é dada por<sup>30</sup>:

$$V_{th} = \frac{Q_d}{C_i} + 2\phi_F \quad (3.4)$$

Onde  $C_i$  é a capacitância por unidade de área. Para os casos reais, deve ser levado em consideração que as funções trabalho do metal e do semiconductor não são geralmente iguais e que existem cargas no interior do óxido. Devido a essas considerações<sup>30</sup>

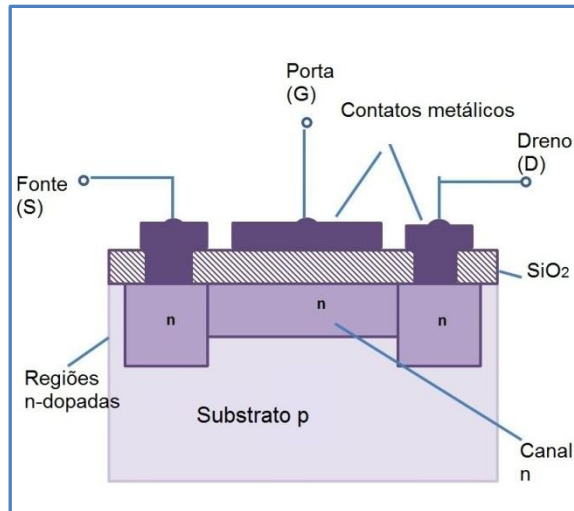
$$V_{th} = \frac{Q_d}{C_i} + 2\phi_F + \phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_i} \quad (3.5)$$

onde  $Q_{ox}$  é o conjunto de cargas por unidade de área presentes no óxido e  $\phi_{ms}$  é a diferença da função trabalho entre o metal e o semiconductor.

### 3.4- O Transistor de Efeito de Campo

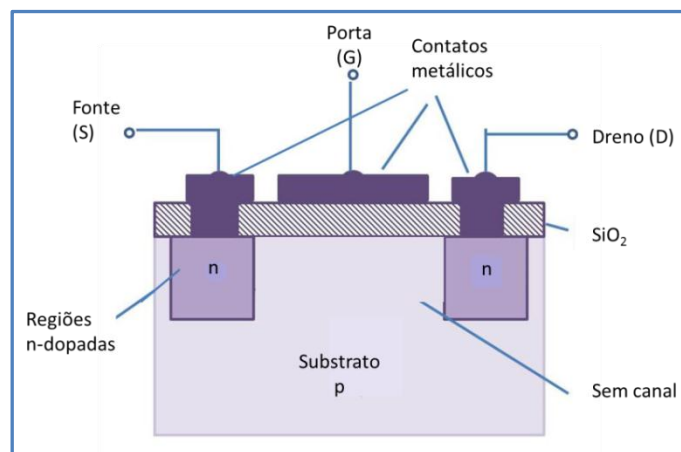
Agora serão apresentados dois tipos de transistores de efeito de campo, **depleção** e **acumulação**<sup>34</sup>, cujo modo de operação se baseia no capacitor MOS discutido nas seções anteriores.

A [Figura 3.6](#) mostra o esquema de um MOSFET tipo depleção, no qual o dreno e a fonte estão conectados às regiões dopadas tipo-n por meio de contatos metálicos. Essas regiões estão ligadas entre si através de um canal tipo-n. Também pode ser observado, que a porta se encontra separada do canal n devido a presença da camada de  $\text{SiO}_2$  que funciona como isolante, logo, não há conexão direta entre a porta e o canal do MOSFET. Essa camada de  $\text{SiO}_2$  garante uma alta impedância de entrada no transistor, o que é desejável, já que nenhuma corrente de porta, conhecida como corrente de fuga dos transistores  $I_G$ , é requerida.



**Fig. 3.6:** MOSFET tipo depleção de canal n e substrato dopado tipo-p, (adaptada de 34).

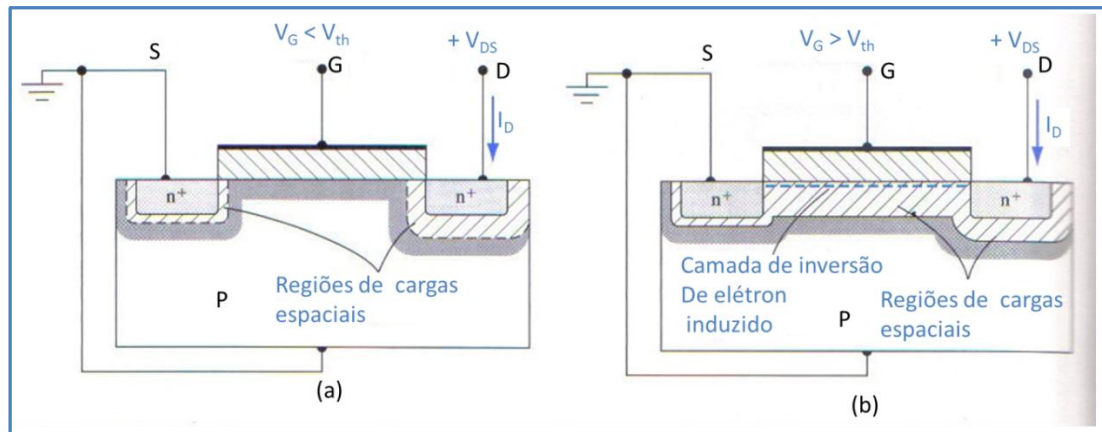
Já a Figura 3.7 mostra um MOSFET tipo acumulação de canal n. A principal diferença entre esses transistores é a presença, ou não, de um canal n quando  $V_G = 0$ . Para o transistor tipo depleção, esse canal já existe, e pode ser devido a uma camada de inversão ou a uma região dopada tipo-n intencionalmente<sup>35</sup>. No caso do dispositivo tipo acumulação, esse canal é induzido para  $V_G > V_{th} > 0$ .



**Fig. 3.7:** MOSFET tipo acumulação de canal n<sup>34</sup> (adaptada de 34)

Diferentemente do MOSFET tipo depleção de canal n, nenhuma corrente é observada entre o dreno e a fonte para o transistor tipo acumulação quando  $V_G = 0$  e quando a tensão fonte-dreno ( $V_{DS}$ ) é diferente de zero. Porém, para  $V_G > V_{th}$ , um canal

é formado, de forma que, ao se aplicar um valor pequeno para  $V_{DS}$ , os elétrons da camada de inversão fluem da fonte para o dreno. Isso pode ser observado na [Figura 3.8](#).



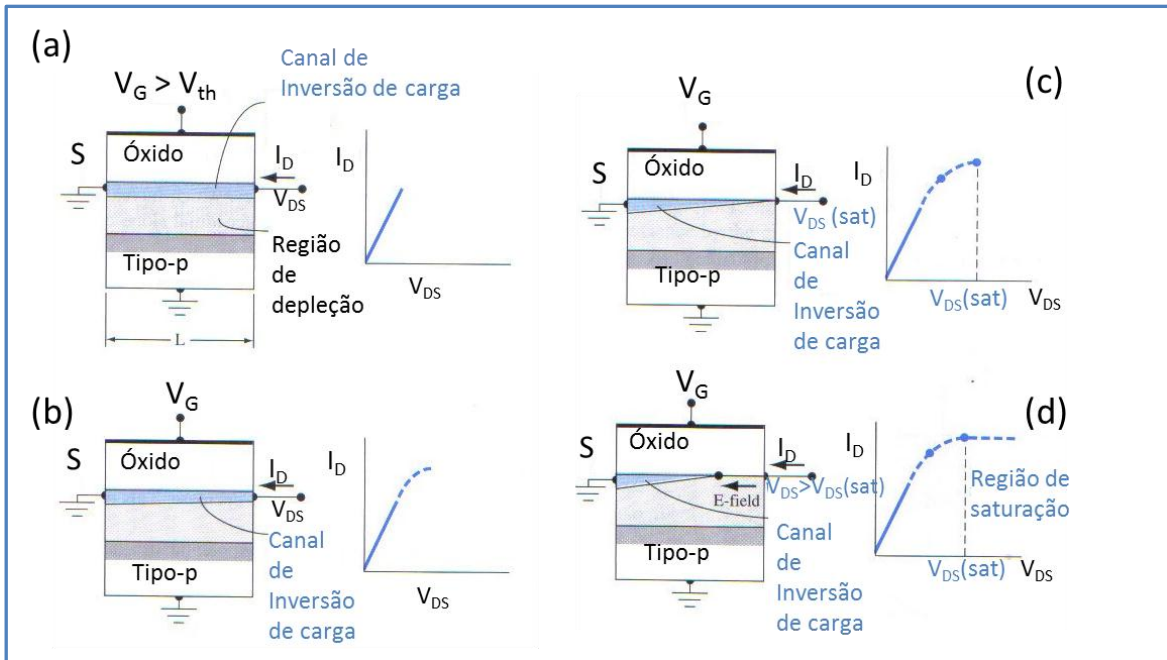
**Fig. 3.8:** MOSFET modo acumulação de canal-n. (a) com  $V_G < V_{th}$  e (b) com  $V_G > V_{th}$ <sup>35</sup> (retirada de 35)

Dessa forma, a [Figura 3.8 \(a\)](#) mostra o caso em que  $V_G < V_{th}$  e a [Figura 3.8 \(b\)](#) o caso em que  $V_G > V_{th}$ . Em (a) pode ser notado que não existe camada de inversão. O que caracteriza corrente zero entre os terminais para  $V_{DS} \neq 0$ . Já em (b), há a camada de inversão, de modo que a corrente é diferente de zero para  $V_{DS} \neq 0$ .

### 3.4.1- Características $I_{SD} \times V_{DS}$

No final da última seção, [seção 3.4](#), foi apresentada a possibilidade do aparecimento de um canal n induzido em um substrato de Si do tipo-p através de um campo aplicado, para isso,  $V_G$  foi relacionado com uma diferença de potencial limiar  $V_{Th}$ . Sabe-se que, quando  $V_G > V_{Th}$ , uma corrente pode ser estabelecida no canal n através de uma tensão  $V_{DS}$  aplicada entre a fonte e o dreno. Porém, ainda não foi discutido o que acontece quando se mantém  $V_G$  constante e aumenta  $V_{DS}$ .

A [Figura 3.9](#) mostra o comportamento do transistor tipo acumulação quando  $V_G > V_{th}$  para diferentes valores de  $V_{DS}$ .



**Fig. 3.9:** Seção transversal com os respectivos gráficos de  $I_D \times V_{DS}$  quando  $V_G > V_{th}$  para (a) valores de  $V_{DS}$  pequenos; (b) valores altos de  $V_{DS}$ ; (c)  $V_{DS} = V_{DS(sat)}$  e (d)  $V_{DS} > V_{DS(sat)}$ <sup>35</sup> (retirada de 35).

Na Figura 3.9 (a) tem-se o caso em que  $V_{DS}$  é pequeno. Nessa situação, os elétrons da camada de inversão fluem da fonte em direção ao dreno. Pode-se notar que a camada de inversão é constante ao longo do comprimento do canal. A correspondente curva de  $I_D \times V_{DS}$  é apresentada ao lado da estrutura MOSFET.

A Figura 3.9 (b) mostra a situação em que  $V_{DS}$  aumenta de valor. Nesse caso, começa a ocorrer um estreitamento do canal na região próxima ao dreno<sup>34, 36, 37</sup> devido à queda de tensão no canal. Isto é, à medida que se caminha ao longo do canal da fonte para o dreno, a tensão (medida em relação à fonte) aumenta a partir de 0 até  $V_{DS}$ . Portanto, a tensão entre a porta e os pontos ao longo do canal diminui de  $V_G$  na fonte para  $V_G - V_{DS}$  no dreno. Isso provoca uma diminuição na inclinação da curva  $I_D \times V_{DS}$ .

Quando  $V_{DS}$  aumenta ao ponto em que a diferença de tensão entre a porta e o canal seja de  $V_{th}$  no final do dreno, ocorre o **estrangulamento** do canal próximo do terminal do dreno, como mostrado na Figura 3.9 (c). Desse modo, a inclinação da curva  $I_D \times V_{DS}$  é igual a zero, refletindo o fato de o canal estar estrangulado. Assim, pode-se escrever que<sup>35</sup>

---

$$V_G - V_{DS(sat)} = V_{th} \quad (3.6)$$

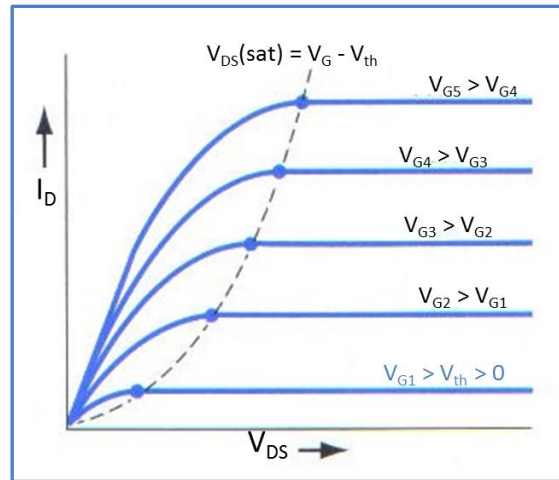
onde  $V_G$  é a tensão da porta em relação ao dreno e  $V_{DS(sat)}$  é a tensão para a qual a densidade de carga no canal de inversão é zero no terminal do dreno. Equivalentemente:

$$V_{DSsat} = V_G - V_{th} \quad (3.7)$$

Assim, pela [equação 3.7](#) tem-se que para  $V_{Th}$  fixo, quanto maior é o valor de  $V_G$ , maior é o valor da tensão de saturação.

Quando  $V_{DS}$  fica maior do que  $V_{DS(sat)}$ , o ponto do canal onde a carga de inversão é zero move em direção ao terminal da fonte, como mostrado na [Figura 3.9 \(d\)](#). Nesse caso, os elétrons saem do terminal da fonte em direção ao dreno e, então, no ponto onde a carga fica nula os elétrons são varridos pelo campo elétrico para o dreno. A região da curva  $I_D \times V_{DS}$  para o qual isso ocorre é chamada de região de saturação.

A [Figura 3.10](#) mostra uma família de curvas de  $I_D \times V_{DS}$  para diferentes  $V_G$  para um MOSFET no modo acumulação de canal-n. Nota-se que quando  $V_G$  troca de valor, a curva  $I_D \times V_{DS}$  também varia. Isso se deve ao fato de que para valores maiores de  $V_G$  tem-se um aumento inicial na inclinação da curva  $I_D \times V_{DS}$ . Também pode ser observado, na [equação 3.7](#), que o valor de  $V_{DS(sat)}$  é uma função de  $V_G$ . Assim, valores diferentes para a tensão de saturação são encontrados.



**Fig. 3.10:** famílias de curvas  $I_D \times V_{DS}$  para um MOSFET modo acumulação de canal- $n$ <sup>35</sup> (retirada de 35).

Diante do que já foi discutido na seção anterior e na atual tem-se, de modo objetivo, que para um MOSFET tipo acumulação:

- Não há corrente entre o dreno e a fonte, transistor desligado, quando  $V_G < V_{th}$ , **região de limiar**;

- Quando  $V_G > V_{th}$  e  $V_{DS} < V_{DSsat}$ , ocorre fluxo de corrente entre o dreno e a fonte, transistor ligado, **região linear**. Nesse modo o transistor opera como se fosse um resistor cuja corrente é dada por<sup>37</sup>

$$I_D = \frac{W\mu C_i}{L} \left( V_{DSsat} - \frac{1}{2} V_{DS} \right) V_{DS} \quad (3.8)$$

onde  $\mu$  é a mobilidade do portador,  $L$  e  $W$  são o comprimento e largura do canal, respectivamente, e  $C_i$  é a capacitância do óxido entre a porta e o semicondutor.

- Quando  $V_G > V_{th}$  e  $V_{DS} = V_{DSsat}$  o transistor continua ligado, porém uma parte do canal é desligada na região de *pinch-off*, **região de saturação**. Nesse modo a corrente é dada por<sup>37</sup>

$$I_D = \frac{W\mu C_i}{L} (V_{DSsat})^2 \quad (3.9)$$

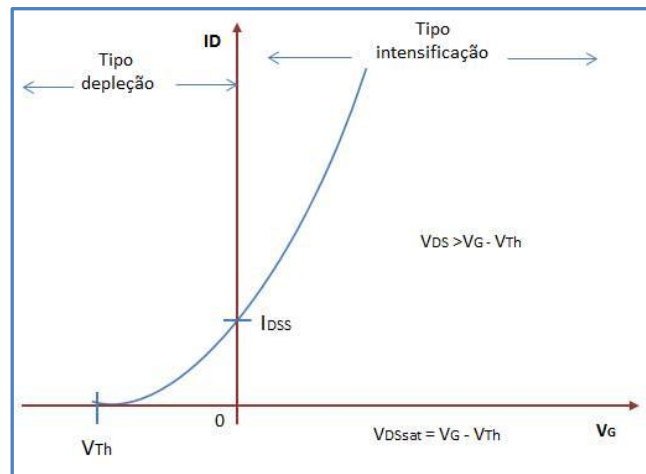
O tratamento nessa seção foi baseado, como já mencionado, no MOSFET tipo acumulação. Quando se analisa o MOSFET tipo depleção as características  $I_D \times V_{DS}$

são similares às do dispositivo anterior, exceto que o  $V_{Th}$  para o MOSFET de canal n é negativo<sup>36</sup>.

Outro parâmetro importante para o MOSFET tipo depleção é o valor da corrente de saturação para  $V_G = 0$ , que é dado por<sup>36</sup>

$$I_{DSS} = \frac{1}{2} \mu C_i \frac{W}{L} (V_{Th})^2 \quad (3.10)$$

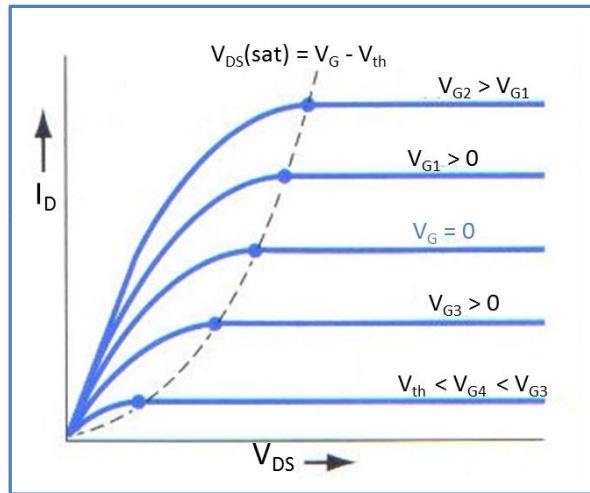
onde  $W$  é a largura do canal. Esse parâmetro, juntamente com o valor de  $V_{Th}$ , também podem ser observados em um gráfico  $I_D \times V_G$ , como o da [Figura 3.11](#).



**Fig. 3.11:** Características de  $I_D \times V_G$  do MOSFET tipo depleção de canal n mostrando a tensão limiar  $V_{Th}$  e a corrente de saturação  $I_{DSS}$ <sup>36</sup> (retirada de 36).

A [Figura 3.12](#) mostra uma família de curvas  $I_D \times V_{DS}$  para um MOSFET tipo depleção de canal-n, assim como foi apresentado para o MOSFET do tipo acumulação de canal-n na [Figura 3.10](#). Igualmente, pode ser notado uma região em que o transistor opera linearmente e outra em que ocorre a saturação da corrente.





**Fig. 3.12:** famílias de curvas  $I_D \times V_{DS}$  para um MOSFET modo depleção de canal- $n$ <sup>35</sup> (retirada de 35).

Portanto, do mesmo modo que foi feita uma análise para o MOSFET tipo depleção e acumulação de canal  $n$  pode-se, de forma similar, descrever o comportamento desses dispositivos para o caso de canal  $p$ . Nesse caso, o substrato utilizado é tipo- $n$  de forma que, as polaridades das tensões e o sentido da corrente são invertidos nos dois tipos de transistores de efeito de campo apresentados.

### 3.5- Transporte elétrico

Nas seções anteriores, foi abordado como a tensão na porta  $V_G$  influencia na posição do nível de Fermi e na concentração de cargas em um MOSFET. Já nesta seção,  $V_G$  será usada para se obter a mobilidade e a concentração de portadores através de medidas experimentais do transistor de efeito de campo.

A corrente que passa no canal do MoS<sub>2</sub>, é análogo ao comportamento de um MOSFET na região linear  $V_G > V_{Th}$ . Essa corrente tem a forma apresentada na equação 3.8.

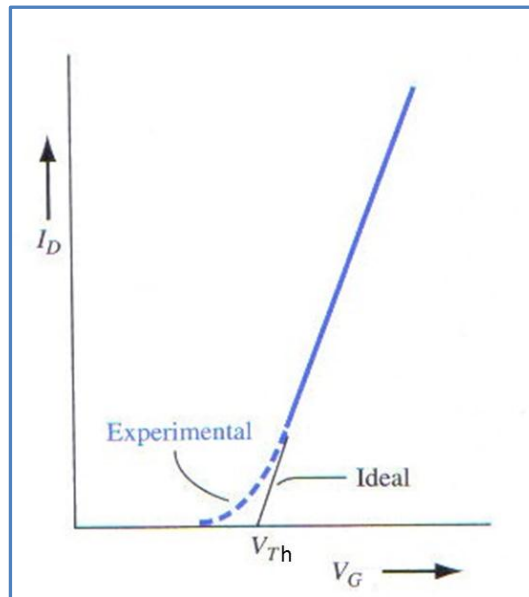
Diferenciando a equação 3.8 em relação à tensão na porta, obtém-se a transcondutância:

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} = \frac{W\mu C_i}{L} V_{DS} \quad (3.11)$$

Assim, pode-se calcular a mobilidade elétrica do portador do transistor.

$$\mu = \frac{g_m L}{WC_i V_{DS}} \quad (3.12)$$

Experimentalmente, tanto a transcondutância quanto  $V_{Th}$  são obtidas através da curva de  $I_D$  x  $V_G$  do transistor em questão. A transcondutância é encontrada por meio da inclinação da curva mencionada, enquanto que  $V_{Th}$  é obtida projetando a curva de corrente no eixo da tensão  $V_G$ . Um exemplo da projeção é mostrado na Figura 3.13.



**Fig. 3.13:** Obtenção da tensão  $V_{Th}$  a partir das medidas de  $I_D$  x  $V_G$ . A tensão  $V_{Th}$  é obtida pela projeção da curva, enquanto que a transcondutância pode ser encontrada através da inclinação<sup>35</sup> (retirada de 35).

Já a densidade de cargas pode ser estimada usando a carga total  $Q$  com o canal fechado. Na tensão limiar tem-se:

$$Q = neAL = V_{Th} C_i \quad (3.13)$$

de forma que:

$$n = \frac{V_{Th} C_i}{eAL} \quad (3.14)$$

onde A é a área da seção reta.

No capítulo anterior, foram apresentadas as propriedades gerais do MoS<sub>2</sub> e no capítulo atual um estudo sobre transistores de efeito de campo. O próximo capítulo se dedica às técnicas experimentais usadas nesse trabalho para que posteriormente, no [capítulo 5](#), uma abordagem clara e sucinta possa ser feita sobre as propriedades elétricas do material.

---

# Capítulo 4

---

## Técnicas Experimentais

---

## 4.1 - Introdução

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais abordadas neste trabalho. Tais técnicas foram utilizadas na fabricação e caracterização elétrica dos transistores de efeito de campo.

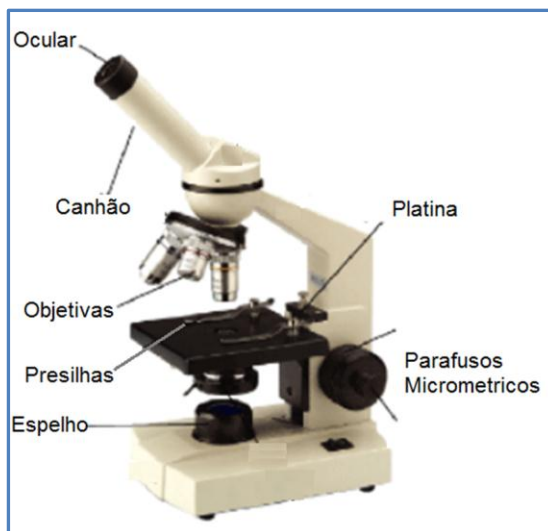
## 4.2- Caracterização das Amostras

Os procedimentos apresentados a seguir, foram utilizados na caracterização das amostras de Dissulfeto de Molibdênio. Através deles, foi possível a identificação do material sobre o substrato de silício, assim como, a sua espessura e número de camadas.

### 4.2.1- Microscopia Óptica

O microscópio é um dos instrumentos mais versáteis e utilizados no laboratório de semicondutores, sendo frequentemente empregado na análise de circuitos integrados e na identificação de partículas e defeitos.

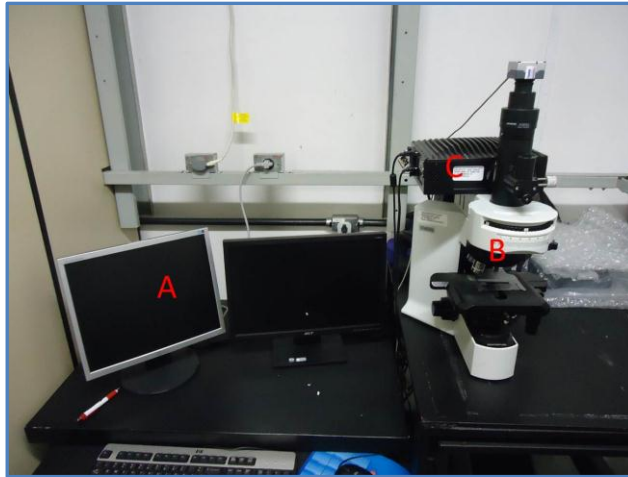
Como pode ser observado pela [Figura 4.1](#), o microscópio óptico tem basicamente dois sistemas de lentes convergentes, a ocular e a objetiva. A ocular funciona como uma lupa que fornece imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou pela objetiva, se localizando próxima ao olho do observador ou do dispositivo fotográfico. A objetiva apresenta pequena distância focal e fornece uma imagem real e aumentada do objeto em estudo, se localizando perto do mesmo. Para unir os dois conjuntos de lentes, tem-se um tubo óptico. A esse tubo, microscópios modernos incorporam filtros, analisadores, prismas, espelhos, etc.



**Fig. 4.1:** Esquema de um microscópio óptico. Em destaque, estão os elementos que o compõem<sup>38</sup> (retirada de 38).

O sistema de iluminação consiste de uma fonte luminosa, de um diafragma, que regula a quantidade de luz que vai atingir o campo do microscópio, e um condensador, que distribui regularmente no campo visual do microscópio a luz refletida pelo espelho ou diretamente da fonte luminosa. Além do sistema de iluminação e do conjunto de lentes têm-se a platina, que é uma base onde se coloca o objeto de estudo e onde um orifício central possibilita a passagem dos raios luminosos concentrados pelo condensador. Juntamente está o sistema de translação vertical com precisão macrométrica e micrométrica, responsáveis pelos movimentos verticais da platina, tirando ou colocando o objeto em foco<sup>39</sup>.

O microscópio também pode estar conectado a um computador por onde é possível, através de um software adequado, armazenar e tratar as imagens obtidas. O microscópio utilizado nesse estudo é mostrado na [Figura 4.2](#). Ele está interligado a um computador e a um aparelho de espectroscopia Raman.



**Fig. 4.2:** Foto do microscópio óptico do laboratório de nanomateriais do departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. As letras em vermelho destacam em A o monitor do computador acoplado ao microscópio, B o microscópio óptico e C o aparelho de espectroscopia Raman.

Nessa pesquisa, sua utilização foi de extrema importância, pois através de análises feitas no mesmo, foi possível identificar os flocos de poucas camadas de MoS<sub>2</sub> e monitorar a fabricação dos transistores.

#### **4.2.2- Microscopia de Varredura por Sonda – Microscopia de Força Atômica (AFM)**

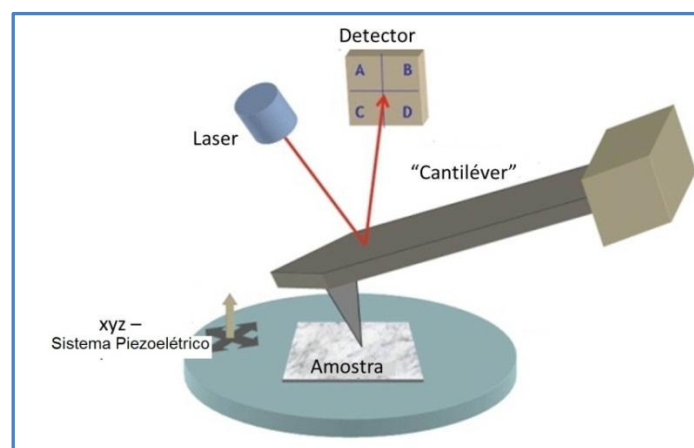
A microscopia de varredura por sonda (SPM - do inglês *Scanning Probe Microscopy*) é uma ferramenta importante na caracterização de superfícies de metais e de semicondutores em escala atômica. Essa técnica utiliza-se de uma sonda que interage com a superfície de uma amostra e, através dessa interação, podem ser determinadas algumas propriedades morfológicas, químicas e estruturais. Dentre os possíveis modos de operação do SPM, um em particular, é de grande interesse nessa dissertação, a microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*), a qual será abordada nos próximos parágrafos.

O AFM, ou ainda SFM (*Scanning Force Microscope*), tem como princípio realizar medidas de deflexões de um suporte (cantiléver), de 100 a 200  $\mu\text{m}$  de

---

comprimento e baixa constante elástica, cuja extremidade livre está acoplada uma sonda com comprimento  $100 \pm 5 \mu\text{m}$  e espessura de  $35 \pm 5 \mu\text{m}$ <sup>40</sup>. Essas deflexões são decorrentes das forças que agem entre a sonda e a amostra. Dependendo da informação que se deseja obter, técnicas diferentes podem ser utilizadas na aquisição das imagens, tais como a forma do movimento da sonda sobre a superfície e a distância desta da amostra durante a varredura.

A Figura 4.3 mostra um diagrama de funcionamento de um AFM, onde uma varredura da amostra é feita por intermédio de um sistema piezoelétrico que se desloca nas posições x,y e z com precisão de décimo de angstrom<sup>41</sup>. O deslocamento é controlado por um circuito que tem como função manter a força ou a altura constante. Para determinar o quanto o cantiléver deflete é usado um sistema óptico com laser e um fotodetector. Os dados coletados são armazenados e utilizados na formação da imagem que é obtida por intermédio de um software.

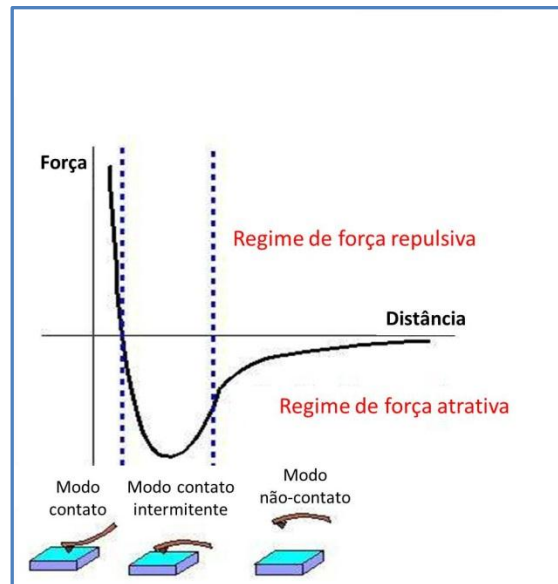


**Fig. 4.3:** Diagrama de funcionamento de um AFM mostrando seus principais itens<sup>42</sup> (retirada de 42).

Analisando o processo de interação entre a sonda e a amostra tem-se que, quando a sonda se aproxima da superfície, forças atrativas existentes na região, como forças de Van der Waals, crescem até que os orbitais eletrônicos da amostra e da sonda começam a se repelir. À medida que a distância diminui, a força eletrostática de repulsão aumenta enfraquecendo a força atrativa. Isso acontece até as forças se tornarem positivas, ou seja, quando a sonda entra em contato com a amostra e as



forças de repulsão passam a dominar<sup>41</sup>. A Figura 4.4 mostra um gráfico da força em função da distância que separa a sonda da amostra e os modos de operação do AFM.



**Fig. 4.4:** Gráfico da força em função da distância que separa a amostra da sonda. Também podem ser visualizados os modos de operação do AFM de acordo com o tipo de força presente na interação<sup>43</sup> (retirada de 43).

Devido aos tipos de forças presentes na interação amostra-sonda, a técnica de SPM pode ser classificada em contato, não contato e intermitente.

Modo **não-contato**: é quando o aparelho é operado na região atrativa, onde a separação entre a ponta e a superfície da amostra é da ordem de  $10 - 100 \text{ nm}$ <sup>41</sup>. Nesta região, a ponta do AFM se enverga na direção da amostra, como mostrado na Figura 4.4, e forças de Van der Waals, eletrostática, magnéticas, capilares e outras podem ser medidas fornecendo informações sobre a superfície. A força total é da ordem de  $10^{-12} \text{ N}$ , o que minimiza possíveis deformações na amostra. Nesse modo, o cantiléver é colocado a vibrar próximo de sua frequência de ressonância, porém ocorrerão mudanças no valor de sua frequência devido às forças de interação entre a ponta e a superfície da amostra.

Modo **contato**: é quando o aparelho opera na região repulsiva, em que a separação entre a ponta e a superfície da amostra é da ordem de angstroms. Este modo é o mais básico de operação do AFM<sup>41</sup>. Nesta região, a ponteira do AFM se dobra, afastando-se da amostra e a força de repulsão permite um mapeamento em

---

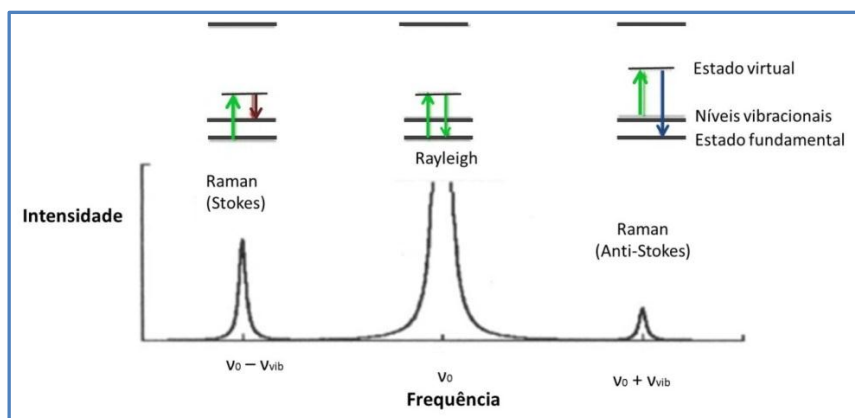
alta resolução da superfície, porém, um cuidado maior deve ser tomado para que a agulha não danifique a superfície. Nesse contato, a força repulsiva entre a agulha e a amostra é da ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  N, sendo necessário um sistema com boa sensibilidade para detectar a deflexão.

Modo **contato intermitente**: esse modo também é conhecido como *quasi non-contact* ou *tapping mode*. Ele funciona similar ao modo não contato, porém, o cantiléver é colocado bem próximo da amostra até que a agulha a toque levemente. A sonda oscila com amplitude entre 20 e 100 nm e durante a varredura ela entra em contato com a amostra por um curto intervalo de tempo com frequência em torno de 50 000 e 500 000 vezes por segundo<sup>41</sup>. Todos esses modos podem ser visualizados na [Figura 4.4](#).

O uso dessa técnica foi importante para a determinação da espessura do material MoS<sub>2</sub>. O modo escolhido para a realização das medidas foi o intermitente, por ter a vantagem de amenizar os efeitos de contaminação da amostra, como sujeira ou camada residual de água. Através dela, do uso da espectroscopia Raman e da fotoluminescência, foi possível a identificação de poucas camadas do material em estudo. A seguir, as demais técnicas serão tratadas.

### 4.2.3- Espectroscopia Raman

O efeito Raman é o fenômeno que resulta da interação da luz com os modos vibracionais e rotacionais de um material. Ele consiste de um espalhamento inelástico, no qual o fóton espalhado possui energia maior (processo anti-Stokes) ou menor (processo Stokes) que a energia do fóton incidente. Já no caso do espalhamento elástico (Rayleigh), a energia do fóton espalhado é a mesma do fóton incidente<sup>44</sup>. A [Figura 4.5](#) mostra um diagrama contendo os dois tipos de espalhamento.



**Fig. 4.5:** Espalhamento Raman e Rayleigh de uma excitação à frequência  $\nu_0$ . Pode-se observar a transição do fóton do estado fundamental a um estado virtual<sup>45</sup> (retirada de 45).

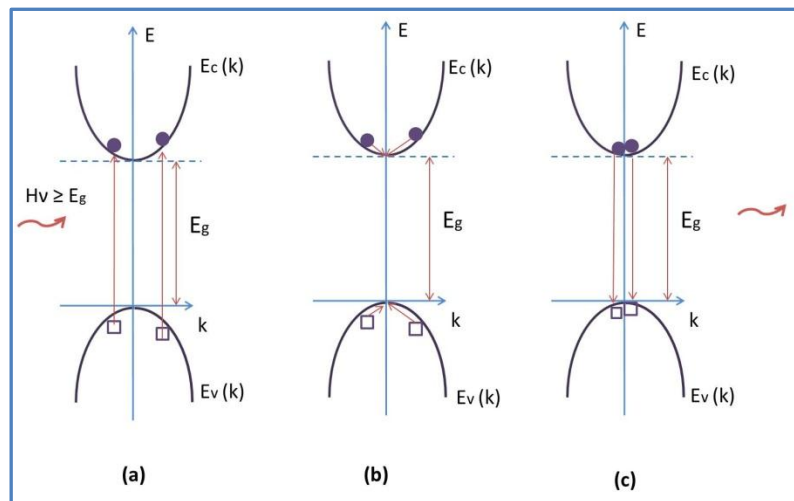
A diferença de energia entre os fótons no espalhamento Raman está relacionada com a criação ou destruição de fônons ópticos do cristal, o que resulta na obtenção de diversas linhas Stokes e anti-Stokes do espalhamento. Como cada material possui modos de vibração específicos, essa técnica é viável na identificação do mesmo. Nessa dissertação, o uso da espectroscopia Raman foi importante na identificação do MoS<sub>2</sub> de poucas camadas, a qual será abordada no [capítulo 5](#).

#### 4.2.4- Fotoluminescência

A luminescência pode ser classificada como a emissão de luz por um corpo devido a algum estímulo externo<sup>46</sup>. Dentre os tipos existentes de luminescência como quimiluminescência, mecanoluminescência, eletroluminescência e termoluminescência, a de interesse nesse trabalho é a fotoluminescência que consiste de um estímulo prévio por fótons.

O fenômeno da fotoluminescência se refere à emissão de radiação eletromagnética de um material após ter sido submetido a uma excitação luminosa. Para isso, são utilizados fontes de luz monocromáticas, tais como lasers e lâmpadas seguidas de monocromadores, de modo que o objeto seja excitado com energia conhecida. Fisicamente, o processo consiste em três etapas principais, **excitação**, **relaxação** e **recombinação**, as quais serão descritas a seguir.

A excitação é a incidência de luz com energia maior ou igual que a do *gap* de um semicondutor, que cria pares elétron-buraco mediante a promoção de elétrons na banda de valência para níveis desocupados na banda de condução. Em seguida, ocorre a relaxação, na qual os elétrons vão para o fundo da banda de condução liberando o excesso de energia adquirida à rede cristalina, por emissão de fônons. Da mesma forma, o buraco que surgiu devido à migração do elétron para a banda de condução, também relaxa para o topo da banda de valência. Depois de um intervalo de tempo, que é em geral extremamente curto entre  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$  segundos<sup>47</sup>, o elétron retorna para o seu nível fundamental recombinando com o buraco. A diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental é emitida em forma de fótons, a qual é estudada no fenômeno da fotoluminescência. A **Figura 4.6** mostra a dinâmica desse processo.



**Fig. 4.6:** Recombinação banda-banda. Em (a) excitação, em (b) relaxação e em (c) recombinação de portadores<sup>46</sup> (retirada de 46).

A fotoluminescência é um fenômeno que não ocorre de maneira isolada dentro do cristal excitado, existindo vários outros processos de decaimento que podem ser radiativos ou não, entre estes poderíamos citar a recombinação de superfície. Diante disso, a energia emitida através de um fóton em uma transição direta, na qual o momento é conservado, é dada pela seguinte expressão:

$$h\nu = E_g - E_x \quad (4.1)$$

onde  $E_g$  é a energia correspondente a largura da banda proibida do semicondutor e  $E_x$  é a energia de ligação do par elétron-buraco.

Nesse trabalho, foram feitas medidas de fotoluminescência de várias amostras de  $\text{MoS}_2$ . Os resultados obtidos serão analisados e discutidos no [capítulo 5](#).

## 4.3- Fabricação do Transistor de Efeito de Campo

A fabricação dos transistores de efeito de campo se inicia com a deposição do Dissulfeto de Molibdênio sobre o substrato de silício e sua caracterização através das técnicas apresentadas na [seção 4.2](#). Após essa etapa, é realizado o processo de limpeza de cola, litografia e, em seguida, a deposição dos metais usados nos contatos elétricos.

### 4.3.1- Processo de litografia

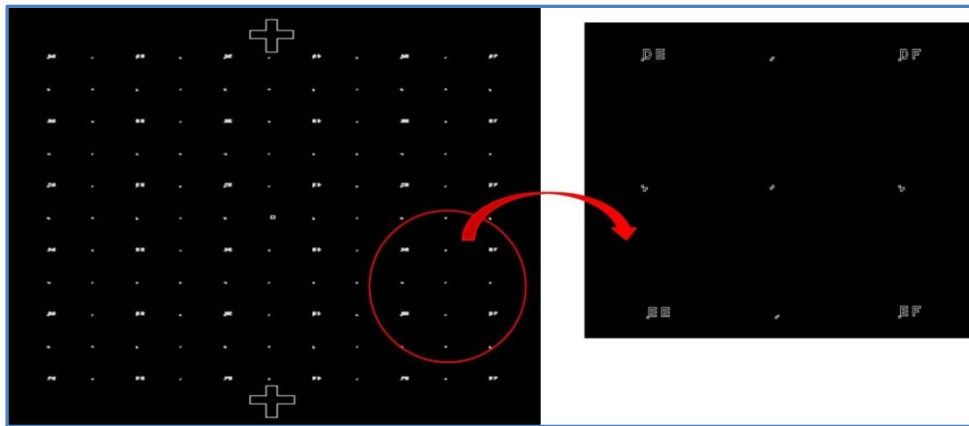
Nessa dissertação, foram empregados dois processos de litografia denominados litografia óptica e litografia por feixe de elétrons. Ambos serão abordados a seguir.

#### 4.3.1.1- Litografia Eletrônica

A litografia consiste em um processo que sensibiliza uma camada de resiste, em geral um polímero orgânico, o qual está sobre o substrato que se deseja fazer a gravação<sup>48</sup>. No caso da litografia eletrônica o que sensibiliza o resiste é o feixe de elétrons, que possui comprimentos de onda de poucos nanômetros (nm) e, no caso da litografia óptica, são os fótons, com comprimentos de onda no ultravioleta<sup>49</sup>.

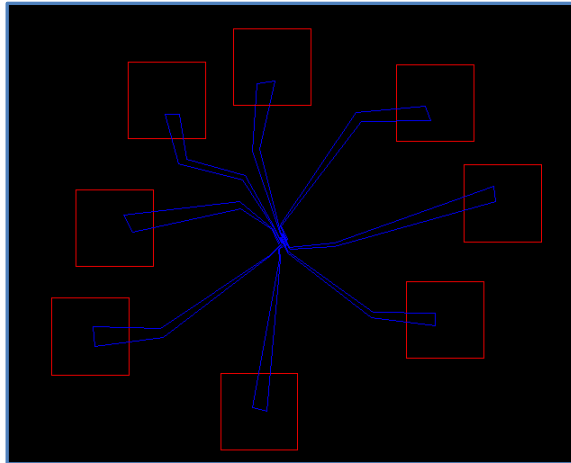
Abaixo, encontram-se descritas as etapas utilizadas no processo de litografia eletrônica<sup>50</sup>.

- 
- Inicialmente, é executado um primeiro procedimento de limpeza do substrato Si altamente dopado e com uma camada de 300 nm de óxido de silício:
    - Os substratos são colocadas em béqueres contendo tri-cloro-etileno (TCE), acetona e álcool isopropílico, respectivamente. As mesmas devem permanecer cerca de 5 minutos, em contato com cada solvente por vez, sendo agitadas no aparelho de ultrassom. O intuito dessa limpeza é a eliminação de materiais orgânicos.
  - Segunda limpeza do substrato:
    - Os substratos são colocadas em um forno para serem aquecidas por 30 minutos a 1000°C em atmosfera oxidante. Nesse processo, são eliminados restos de sujeiras orgânicas que por ventura, ainda tenham permanecido na superfície da amostra.
  - Após a segunda limpeza, a deposição do MoS<sub>2</sub> no substrato é realizada através do processo de microesfoliação mecânica, [seção 2.3.1](#). Logo em seguida, faz-se o mapeamento óptico para identificar o número de camadas dos cristais.
  - A amostra, então, é levada ao forno com um fluxo de 500 sccm de Ar e 500 sccm de H<sub>2</sub> por 3 horas a 400°C. Essa etapa tem por finalidade retirar excessos de cola que se assentam sobre o MoS<sub>2</sub> durante a esfoliação.
  - Deposita-se a camada de PMMA 495K – C4 (polimetilmetacrilato) por *spin coating* em um processo que envolve duas etapas. A primeira, em uma rotação de 1000 rpm por 5 segundos e a segunda, em uma rotação de 4000 rpm por 55 segundos. Através desse processo obteve-se uma camada de PMMA em torno de 300 nm.
  - A amostra é aquecida, em chapa quente, a 180°C durante 2 minutos. Isso é necessário para melhorar a adesão do PMMA e para a evaporação do solvente.
  - Nessa etapa, as amostras são colocadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para a gravação das marcas de alinhamento feitas previamente no programa designCAD. Essas marcas, [Figura 4.7](#), são feitas em locais onde se encontram os cristais de MoS<sub>2</sub> escolhidos para a fabricação do dispositivo. Deve-se tomar o devido cuidado para que não haja sobreposição de marcas.



**Fig. 4.7:** Marcas de alinhamento usadas no processo de litografia por feixe eletrônico.

- Após a exposição, é realizado o processo de revelação. Coloca-se uma amostra, por vez, no MIBK (1:3 em IPA) agitando, manualmente, por cerca de 40 segundos. Depois disso a amostra é colocada rapidamente em álcool isopropílico por 20 segundos, também com agitação manual. Finalmente, a amostra é secada com jatos de  $N_2$ .
- Com o microscópio óptico, a localização das marcas de alinhamento é verificada e, a amostra encontra-se pronta para a confecção dos contatos elétricos no processo de litografia. Deve-se ressaltar que, nesse trabalho, não houve a necessidade de evaporar metais para que as marcas de alinhamento fossem utilizadas.
- As amostras são colocadas, novamente, no MEV para a realização do processo de litografia eletrônica. Aqui são utilizados desenhos de máscaras de contatos desenhados previamente no programa designCAD. Esses desenhos são lidos por um programa de computador e transferidos para a amostra através do feixe eletrônico. Um exemplo de máscara litográfica encontra-se na [Figura 4.8](#).

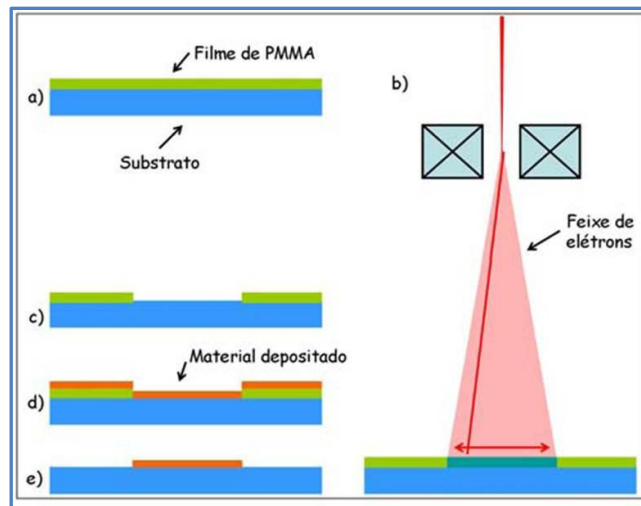


**Fig. 4.8:** Exemplo de uma máscara de contatos desenhada no programa designCAD.

- Após realizada a litografia, as amostras novamente passam pelo processo de revelação sendo agitadas manualmente por cerca de 2 minutos em MIKB (1:3 IPA) e, em seguida, agitas por 20 segundos em álcool isopropílico e secas com jatos de  $N_2$ .

Finalmente, após todas essas etapas, as amostras estarão prontas para a deposição dos metais utilizados na fabricação dos contatos eletrônicos. A seguir, na [Figura 4.9](#), tem-se a representação esquemática de um processo de litografia como foi descrito anteriormente.





**Fig. 4.9:** Esquema do processo de litografia por feixe de elétrons. Em (a) inicialmente é depositado um filme de PMMA, em (b) a amostra é levada ao microscópio eletrônico onde um padrão previamente desenhado, é gravado no PMMA pelo feixe de elétrons, em (c) o PMMA é revelado expondo áreas do substrato, em (d) é feita a deposição de um filme fino e em (e) o PMMA é removido<sup>50</sup> (retirado de 50).

Na Figura 4.9 (a) está representada a camada de filme de PMMA, verde, depositada sobre o substrato de silício, azul. Em (b) têm-se a representação da amostra exposta ao feixe eletrônico. Em (c) o PMMA é revelado expondo áreas do substrato. Já as Figuras 4.9 (d) e (e) mostram a etapa seguinte ao processo de litografia, na qual é feita a deposição de filmes finos. Essa técnica será tratada na seção 4.3.2, após o texto de litografia óptica.

### 4.3.1.2- Litografia óptica

Como mencionado anteriormente, na litografia óptica são utilizados fótons com energia no ultravioleta para sensibilizar o resiste. As etapas desse processo contêm os itens de limpeza do substrato e deposição do MoS<sub>2</sub> idênticos aos descritos na seção anterior. Entretanto, ao invés de se utilizar o PMMA, será usado um resiste sensível à luz (fotoresiste). A seguir, essas etapas serão descritas.

- Após a limpeza de cola, resultante da esfoliação, deposita-se uma camada de resiste S1813, por *spin coating*, em um processo que envolve duas etapas. A

---

primeira, em uma rotação de 1000 rpm por 5 segundos e a segunda, em uma rotação de 6500 rpm por 40 segundos.

- A amostra é aquecida em uma chapa quente, a 110°C durante 90 segundos, para uma melhor adesão do resiste e evaporação dos solventes.
- Nessa etapa, as amostras são colocadas na Laser Writer, para a gravação dos contatos feitos previamente no programa designCAD. A Laser Writer é um equipamento de fotolitografia que utiliza um laser de ultravioleta, com comprimentos de onda da ordem de 300 nm, em conjunto com um padrão desenhado previamente no programa designCAD. Esse sistema permite que os desenhos sejam feitos sobre a resina fotossensível diretamente pelo laser, sem a necessidade de uma máscara cromada.
- Após a exposição, é realizado o processo de revelação. Coloca-se a amostra no produto MF 321 agitando, manualmente, por cerca de 30 segundos. Retira-se a amostra do MF 321 e coloque-a rapidamente em água deionizada mexendo, também manualmente, por mais 30 segundos. Logo em seguida, a amostra é seca com jatos de N<sub>2</sub>.

Após essas etapas, as amostras estarão prontas para a deposição dos metais utilizados na fabricação dos contatos eletrônicos.

Deve-se ter em mente, que o produto final do processo de litografia óptica é semelhante ao da litografia por feixe eletrônico. A diferença consiste no fato de que a resolução do padrão desenhado com litografia eletrônica é melhor do que o desenhado com litografia óptica. Isso se deve ao fato de que o comprimento de onda dos elétrons é menor do que o comprimento de onda da luz podendo, assim, ser construídos padrões da ordem de dezenas de nanômetros, no caso da litografia eletrônica, e padrões da ordem de poucos microns, no caso da litografia óptica.

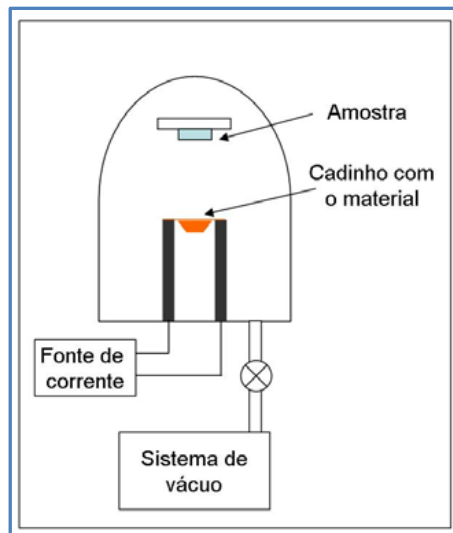
Desse modo, o importante é saber identificar a necessidade do uso de cada processo, uma vez que se ganha em resolução utilizando a litografia por feixe de elétrons, mas se perde em tempo, já que esse processo é mais demorado do que a litografia óptica.

### 4.3.2- Deposição de filmes finos

A deposição de filmes finos foi empregada para se obter os contatos metálicos na fabricação dos transistores de MoS<sub>2</sub>. Entre os tipos de deposição, a usada nessa dissertação foi a evaporação, a qual será retratada a seguir.

Na **deposição por evaporação**, o material a ser evaporado é colocado em um cadinho metálico, que não reage com o material. Esse cadinho é colocado dentro de uma câmara que possui sistema de vácuo cuja pressão de base geralmente é da ordem de 10<sup>-7</sup> Torr. Tal sistema tem por objetivos eliminar possíveis gases presentes na atmosfera que possam reagir com o material a ser evaporado, aumentar o livre caminho médio das moléculas presentes e diminuir a temperatura de ebulição do material, além de garantir uma boa limpeza do sistema<sup>50</sup>.

O cadinho fica em contato com um sistema por onde passa corrente elétrica. Durante a passagem de corrente, o material se aquece por efeito Joule e evapora, sendo depositado em todo lugar dentro da câmara. Ao entrar em contato com a amostra o material se condensa e forma filmes finos sobre a mesma<sup>51</sup>. A espessura dos filmes formados e as taxas de deposição podem ser controladas por um medidor de espessura, sendo que a taxa de deposição depende do material a ser utilizado. A corrente elétrica do sistema também é controlada e medida no intuito de se obter a temperatura necessária para que ocorra a evaporação. Processos sucessivos de deposições podem ser realizados com materiais diferentes, para isso, basta que mais de um cadinho seja colocado em contato com o sistema por onde passe corrente elétrica<sup>51</sup>. Na [Figura 4.10](#) é apresentado um esquema de um sistema de evaporação térmica.



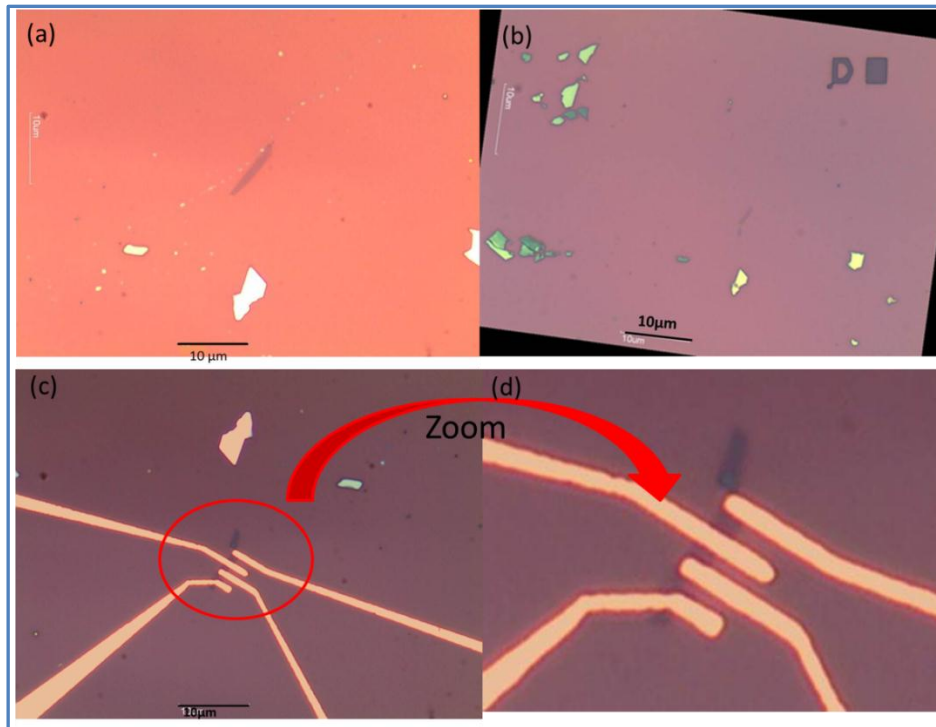
**Fig. 4.10:** Esquema de um sistema de evaporação térmica<sup>50</sup> (retirada de 50).

Embora muito simples, a evaporação por aquecimento resistivo apresenta algumas restrições<sup>50</sup>:

- metais refratários não podem ser evaporados devido ao seu alto ponto de fusão;
- evaporação do material do filamento pode contaminar o filme;
- não se consegue controlar a composição de ligas.

Através do processo de remoção *lift-off*, o restante do resiste que está sobre a superfície da amostra é removido juntamente com o excesso de metal, logo após a deposição do filme metálico. Tal processo consiste em encher um béquer com acetona e colocá-lo em um *hot-plate* a 50°C dentro de uma capela com exaustão ligada. Após certo tempo, o filme metálico começa a enrugar e a soltar da amostra até que fiquem somente os contatos elétricos. Para facilitar que o filme solte, a amostra pode ser agitada manualmente dentro do béquer que contém acetona e/ou, acetona fria pode ser jogada por cima do filme.

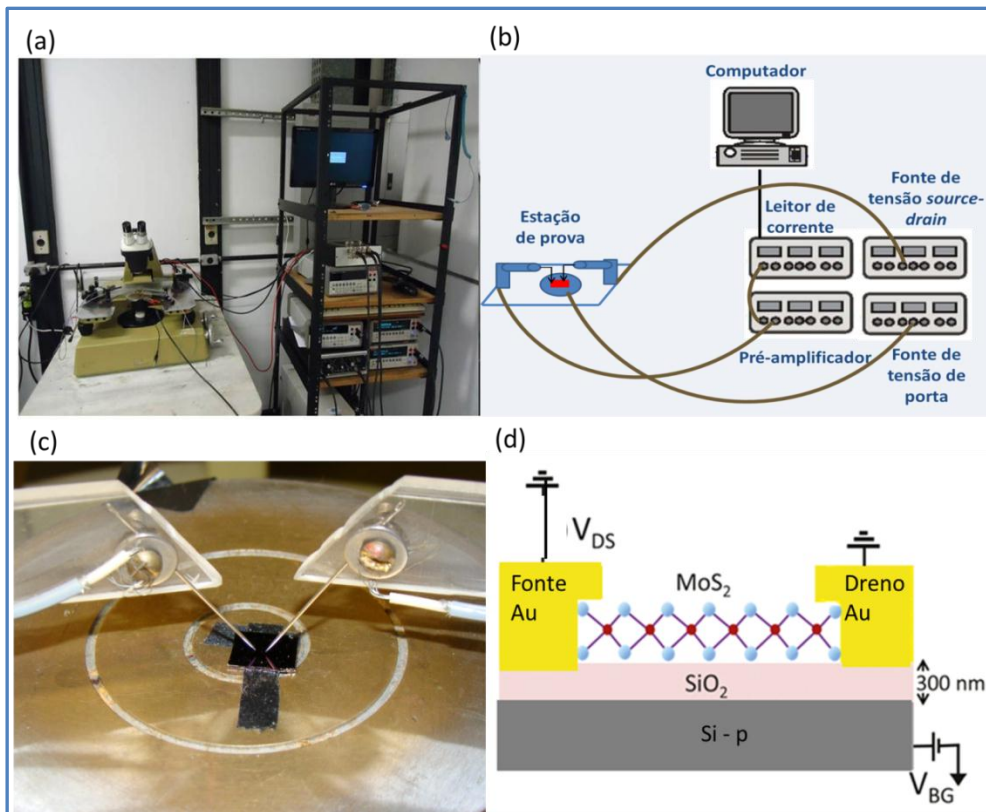
Em seguida, coloca-se a amostra dentro de um béquer que contém álcool isopropílico durante 1 minuto. Após a verificação da eficácia da remoção do excesso de metal e da litografia, finalmente a amostra estará pronta para ser estudada eletricamente. O resultado final de uma deposição de filmes finos é mostrado na Figura 4.11.



**Fig. 4.11:** Etapas da fabricação do dispositivo. **(a)** Identificação de poucas camadas de  $\text{MoS}_2$  com a ajuda de um microscópio óptico. **(b)** Deposição do resiste e alinhamento para o início do processo de litografia eletrônica. **(c)** Resultado da litografia após a deposição de filmes finos e **(d)** um zoom feito de **(c)** para que se tivesse melhor visualização do floco de  $\text{MoS}_2$ .

#### 4.4- Medidas elétricas

Para a realização das medidas elétricas foi usado o aparato experimental mostrado na [Figura 4.12](#).



**Fig. 4.12:** (a) Foto do aparato experimental usado durante as medidas elétricas. (b) Diagrama do aparato experimental mostrado em (a). (c) Visualização dos micromanipuladores na estação de prova. (d) Circuito de medida de um transistor de efeito de campo de uma camada de  $\text{MoS}_2$ . Os círculos em azuis na estrutura do  $\text{MoS}_2$  representam os átomos de enxofre e os círculos em vermelho os átomos de molibdênio (adaptada de 6).

Na Figura 4.12 (a) podem ser visualizados a estação de prova com os micromanipuladores, microscópio, as fontes de tensão, leitor de corrente e o pré-amplificador. Um esquema do mesmo aparato é mostrado em (b) enquanto que (c) contém um zoom da estação de prova e (d) um circuito de medida de um transistor de  $\text{MoS}_2$ .

Como observado através da Figura 4.12, as medidas são feitas encostando a ponta metálica dos micromanipuladores nos contatos elétricos, *pads*, obtidos pelo processo de litografia. Estes estão conectados a uma fonte de tensão que possibilita que uma diferença de potencial seja aplicada na amostra, gerando uma corrente elétrica entre os contatos fonte-dreno. Com o intuito de se alcançar maior sensibilidade, ou seja, permitir investigar amostras com correntes da ordem de até pA, um pré-amplificador é colocado em série no circuito. Assim, o sinal elétrico é

convertido em uma tensão DC e, enviado para um voltímetro (*source-meter*), que é, então, gravado no computador através de uma interface, *labView*.

Para investigação de transistores de efeito de campo de MoS<sub>2</sub>, faz-se necessário a aplicação de uma tensão de porta ( $V_G$ ) entre a base metálica da estação de prova e um dos contatos (fonte). Tal configuração é conhecida como transistor *back-gate*, a qual permite investigar como as cargas do MoS<sub>2</sub> reagem na presença de um campo elétrico.

A arquitetura *back-gate* é mostrada na [Figura 4.12 \(d\)](#). Através de medidas de corrente fonte-dreno, em função da tensão de porta, é possível obter informações importantes do material e que são relevantes para a sua aplicação em transistores, tais como: mobilidade, densidade de portadores,  $I_{on}/I_{off}$  e condutividade. Essas informações serão apresentadas para o MoS<sub>2</sub> no próximo capítulo.

---

# Capítulo 5

---

## Resultados Experimentais

---



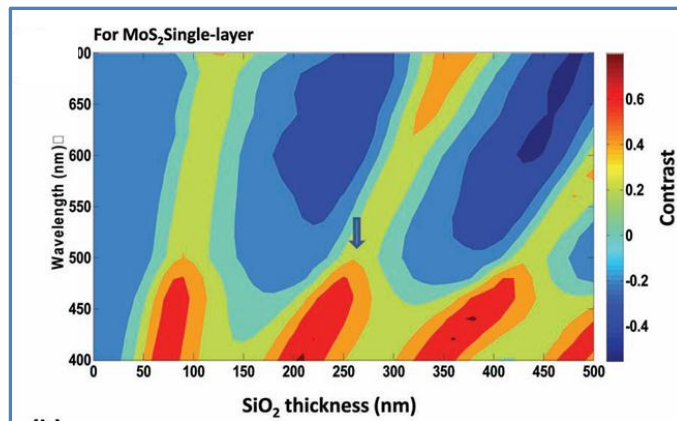
## 5- Resultados Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir do estudo de poucas camadas de MoS<sub>2</sub>. Para isso, o capítulo é dividido em duas partes principais, a primeira contendo a identificação de poucas camadas do Dissulfeto de Molibdênio e a segunda contendo a caracterização elétrica do mesmo.

### 5.1- Identificação de poucas camadas do MoS<sub>2</sub>

Para obtenção das amostras de poucas camadas de Dissulfeto de Molibdênio, foi utilizado o processo de microesfoliação mecânica descrito na [seção 2.4.1](#). Através deste método, flocos cristalinos com espessuras diferentes de MoS<sub>2</sub> foram depositados sobre o substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, de modo que, foi necessário o uso de técnicas que possibilitassem a identificação dos mesmos quanto ao número de camadas. Com esse intuito, a microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia Raman e fotoluminescência foram utilizadas nesse trabalho. A seguir, os resultados obtidos com o uso de cada uma delas são apresentados para duas amostras diferentes.

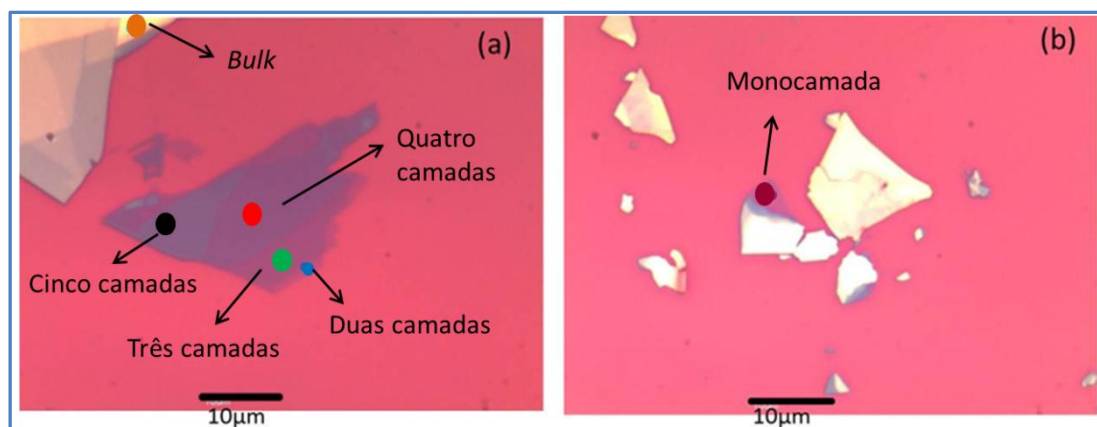
A utilização do microscópio óptico consiste na prática mais rápida e simples da localização e identificação de poucas camadas de MoS<sub>2</sub>. Estudos que estabelecem<sup>27, 52</sup> condições para a otimização do processo, levam em consideração o comprimento de onda da luz usada no microscópio e a espessura da camada de SiO<sub>2</sub> do substrato. A seguir, um gráfico contendo o contraste em função do comprimento de onda da luz e da espessura da camada de SiO<sub>2</sub> é mostrado na [Figura 5.1](#).



**Fig. 5.1:** Mapa do contraste óptico como função do comprimento de onda da luz e da espessura da camada de SiO<sub>2</sub> do substrato<sup>53</sup>. Figura retirada de 53.

Através da [Figura 5.1](#), pode-se notar que o contraste para os comprimentos de onda da luz visível exibe duas bandas características, com alto contraste positivo e com baixo contraste negativo. As quatro regiões com contraste positivo correspondem, aproximadamente, a espessura de SiO<sub>2</sub> entre 50-100 nm, 175-250 nm, 300-375nm e 450-500nm, o que implica que poucas camadas podem, a princípio, ser visíveis sobre tais substratos.

Desse modo, o substrato escolhido para a deposição das camadas de MoS<sub>2</sub> foi o que continha 300 nm de SiO<sub>2</sub>. Na [Figura 5.2](#) são mostradas imagens obtidas através do microscópio óptico. Pode-se perceber que o uso desse substrato ajudou na identificação das amostras de interesse, como retratado na [Figura 5.1](#).

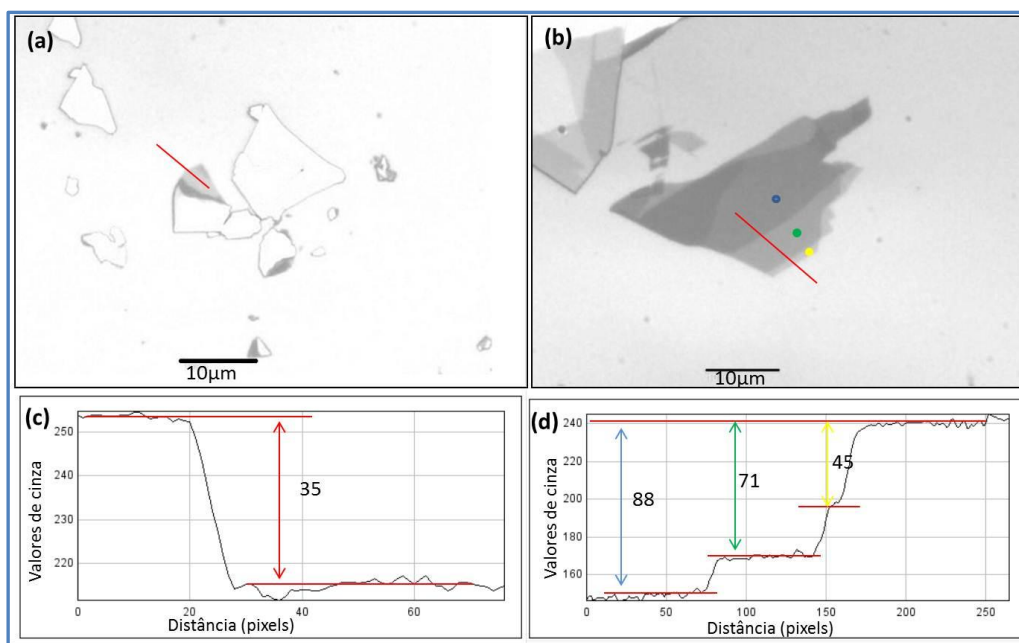


**Fig. 5.2:** Imagens de poucas camadas de  $\text{MoS}_2$  sobre o substrato de 300 nm de  $\text{SiO}_2$ , obtidas através de um microscópio óptico. Em (a) é mostrado um degradê da coloração verde-azulada. Os círculos preto, vermelho, verde e azul escuro mostram, nessa ordem, o contraste referente à diminuição do número de camadas do material e o círculo alaranjado mostra um bulk de  $\text{MoS}_2$ . Já em (b) pode-se perceber uma coloração mais transparente, círculo rosa, que corresponde a uma camada e uma coloração amarela que corresponde a várias camadas do material.

A Figura 5.2 expõe exemplos de poucas camadas de Dissulfeto de Molibdênio obtidas nesse trabalho. Nota-se que à medida que o número de camadas vai diminuindo, a coloração do  $\text{MoS}_2$  sai do amarelo (várias camadas), se torna verde-azulado (poucas camadas), até ficar cinza transparente (monocamada). Porém, a distinção entre a monocamada e a bicamada pode gerar dúvidas. Assim, um software de análise de imagens pode ser usado para conseguir tal distinção.

Esse procedimento baseia-se em obter a diferença de intensidade do contraste entre as camadas de  $\text{MoS}_2$  e o substrato de  $\text{SiO}_2$  com a ajuda de um software, o *Image J*. Seu uso consiste em utilizar uma imagem do microscópio óptico e tratá-la de forma a conseguir um contraste na escala de cinza. Os canais monocromáticos que podem ser utilizados no *Image J* são o vermelho (R), verde (G) e azul (B), sendo o canal R o mais usado, uma vez que esse fornece maior contraste.

A diferença de intensidade do contraste entre o  $\text{MoS}_2$  e o substrato de 300 nm de  $\text{SiO}_2$ , observadas no canal R, aumenta com o número de camadas do material possibilitando o uso associado do microscópio e do software na identificação de poucas camadas. A Figura 5.3 exhibe as imagens da Figura 5.2 tratadas no *Image J*.

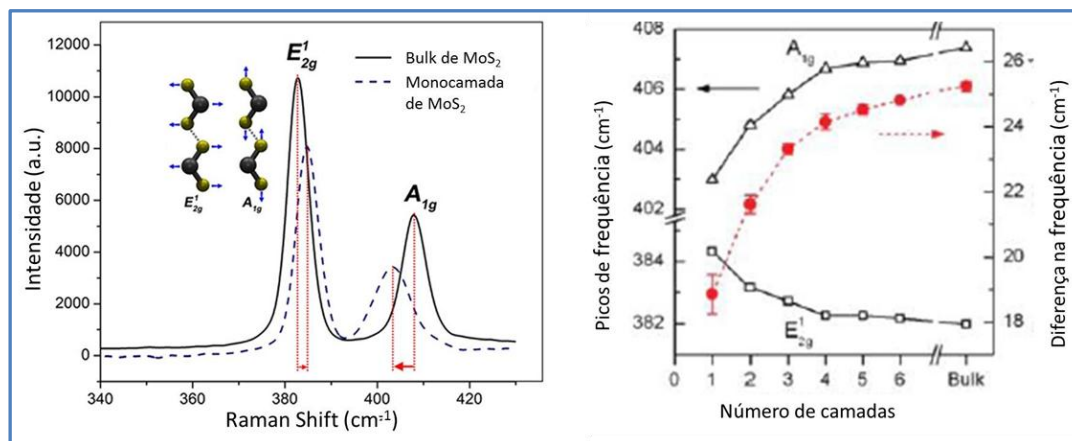


**Fig. 5.3:** Imagens de poucas camadas de MoS<sub>2</sub> sobre o substrato de 300 nm de SiO<sub>2</sub>, obtidas através do tratamento no software Image J. Em (a) e (b) tem-se a imagem fornecida pelo canal R. O traço em vermelho indica o local em que foi realizada a análise de contraste. Em (c) e (d) tem-se os gráficos de valores de cinza em função da distância, dos locais indicados em (a) e (b) respectivamente. Os valores ao lado das setas indicam a diferença dos tons de cinza entre o substrato e a amostra.

Comparando os valores dos tons de cinza obtidos após o tratamento no canal R, pode-se encontrar a diferença de contraste entre a amostra e o substrato. Essa diferença é mostrada na Figura 5.3, onde se conclui que em (a) tem-se uma típica monocamada com diferença de intensidade de 35. Já em (b) é apontado três regiões diferentes. O círculo amarelo indica uma bicamada, o verde tricamada e o azul quatro camadas, com diferenças de intensidade de 45, 71 e 88, respectivamente. Esses valores estão de acordo aos apresentados por H. Li et al<sup>54</sup>, sendo eles  $30 \pm 5$  para monocamada,  $50 \pm 5$  para bicamada e  $70 \pm 5$  para três camadas, não sendo mencionado possíveis valores para quatro camadas. Porém, como o valor obtido é superior aos valores encontrados para tricamadas, chega-se a conclusão de que o floco identificado pelo círculo azul corresponde a quatro camadas de MoS<sub>2</sub>. Para comprovar esses resultados outras técnicas foram utilizadas; a seguir é apresentado o Espectro Raman para as amostras da Figura 5.2.

Vários estudos sobre o Espectro Raman do MoS<sub>2</sub> estão presentes na literatura<sup>55, 56</sup>. Atualmente, é sabido que os modos E<sub>2g</sub><sup>1</sup> (~383 cm<sup>-1</sup> para o *bulk*) e A<sub>1g</sub>

( $\sim 408 \text{ cm}^{-1}$  para o *bulk*) são sensíveis ao número de camadas atômicas, o que torna interessante o uso desse método na identificação de poucas camadas do material. A [Figura 5.4](#) apresenta um espectro de Raman juntamente com os modos vibracionais presentes no Dissulfeto de Molibdênio.

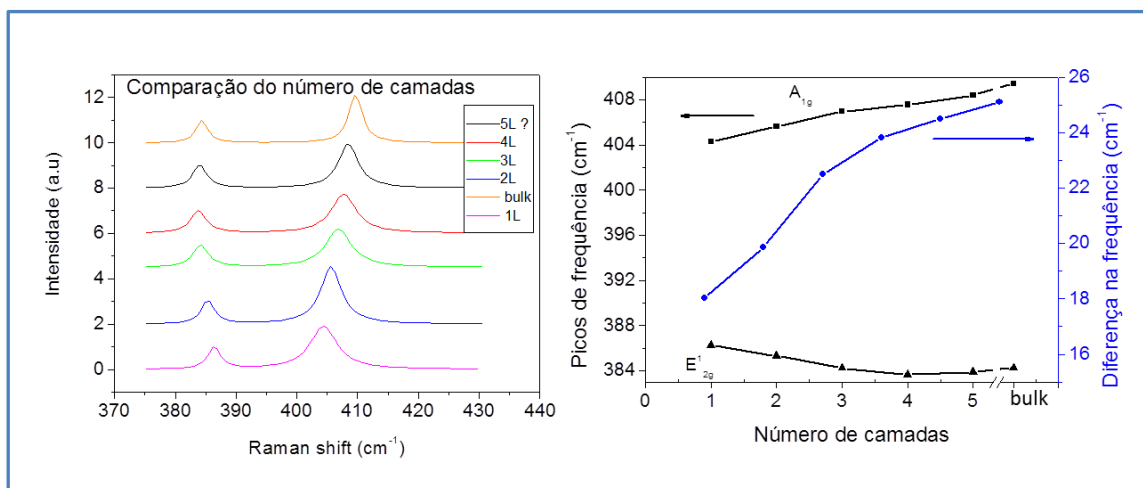


**Fig. 5.4:** (a) Espectro Raman do bulk e da monocamada do  $\text{MoS}_2$  sobre o substrato de  $\text{SiO}_2$ . À esquerda são mostrados os dois modos ativos do Raman:  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ , para os quais círculos amarelos representam os átomos de enxofre e círculos pretos representam os átomos de molibdênio. (b) Gráfico do número de camadas do  $\text{MoS}_2$  em função da posição dos picos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  visíveis em Raman. O eixo vertical à esquerda exibe o valor da frequência dos picos, enquanto que o eixo vertical à direita mostra a diferença de valor entre eles (retirada de 56 e 57).

Encontra-se em destaque na [Figura 5.4 \(a\)](#) os modos de vibração planar ativos em Raman  $E_{2g}^1$ , bem como os modos  $A_{1g}$ , os quais estão associados com a vibração dos sulfetos na direção fora do plano<sup>57, 58</sup>. Como podem ser observados, os modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  são sensíveis ao número de camadas, de forma que, seus picos se aproximam à medida que o número de camadas diminui. Isso pode ser notado, uma vez que quando ocorre o empilhamento de camadas de  $\text{MoS}_2$ , a força de Van der Waals presente entre elas aumenta a ação da força restauradora nos átomos modificando a vibração dos mesmos. Logo é observado um deslocamento para o azul do pico  $A_{1g}$ . Já o pico  $E_{2g}^1$  sofre um pequeno deslocamento para o vermelho refletindo a presença de interações adicionais, na mesma camada, devido ao empilhamento<sup>58, 59</sup>.

Já a [Figura 5.4 \(b\)](#) mostra a posição dos picos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  em função do número de camadas e a distância entre eles (vermelho). Pode-se notar que à medida que o

número de camadas diminui a distância entre os picos fica menor, sendo muito evidente para as quatro primeiras camadas. A partir de então, a posição dos picos tende à valores encontrados para o *bulk* do material, o que dificulta a análise. Assim, medidas de Raman são usadas<sup>6, 54, 57, 60</sup> de forma precisa na identificação de até quatro camadas de MoS<sub>2</sub>. A Figura 5.5 traz os dados de espectroscopia Raman em regiões predefinidas dos flocos mostrados na Figura 5.2.



**Fig. 5.5:** (a) Contém curvas do Espectro Raman obtidas para cada região das amostras mostradas na Figura 5.2. As cores das curvas são referentes às esferas colocadas sobre a local onde foi realizada a medida, como apresentado na Figura 5.2, de forma que cada linha corresponde a um número de camada diferente. (b) Contém o gráfico do número de camadas do MoS<sub>2</sub> em função da posição dos picos E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub>. O eixo vertical à esquerda exibe o valor da frequência dos picos, enquanto que o eixo vertical à direita mostra a diferença de valor entre eles.

O espectro de Raman apresentado na Figura 5.5 (a) foi obtido através de medidas realizadas no laboratório de Espectroscopia Raman do departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, com a ajuda da pesquisadora de pós-doutorado Sara Daniela da Costa, utilizando laser de 514,5 nm com potência menor que 1 mW sobre a amostra. No canto superior direito do gráfico, está presente a legenda contendo o número de camadas para cada linha mostrada. As linhas coloridas estão associadas a diferentes regiões da amostra onde foram feitas as medidas, conforme identificação dos círculos das Figuras 5.2 (a) e (b). Como era de esperar, a distância entre os picos alargou à medida que o número de camadas aumentou, como pode ser observado na Figura 5.5 (b). Assim, os valores encontrados

foram comparados aos apresentados na [Figura 5.4 \(b\)](#), de forma que, foi possível identificar o número de camadas em cada região.

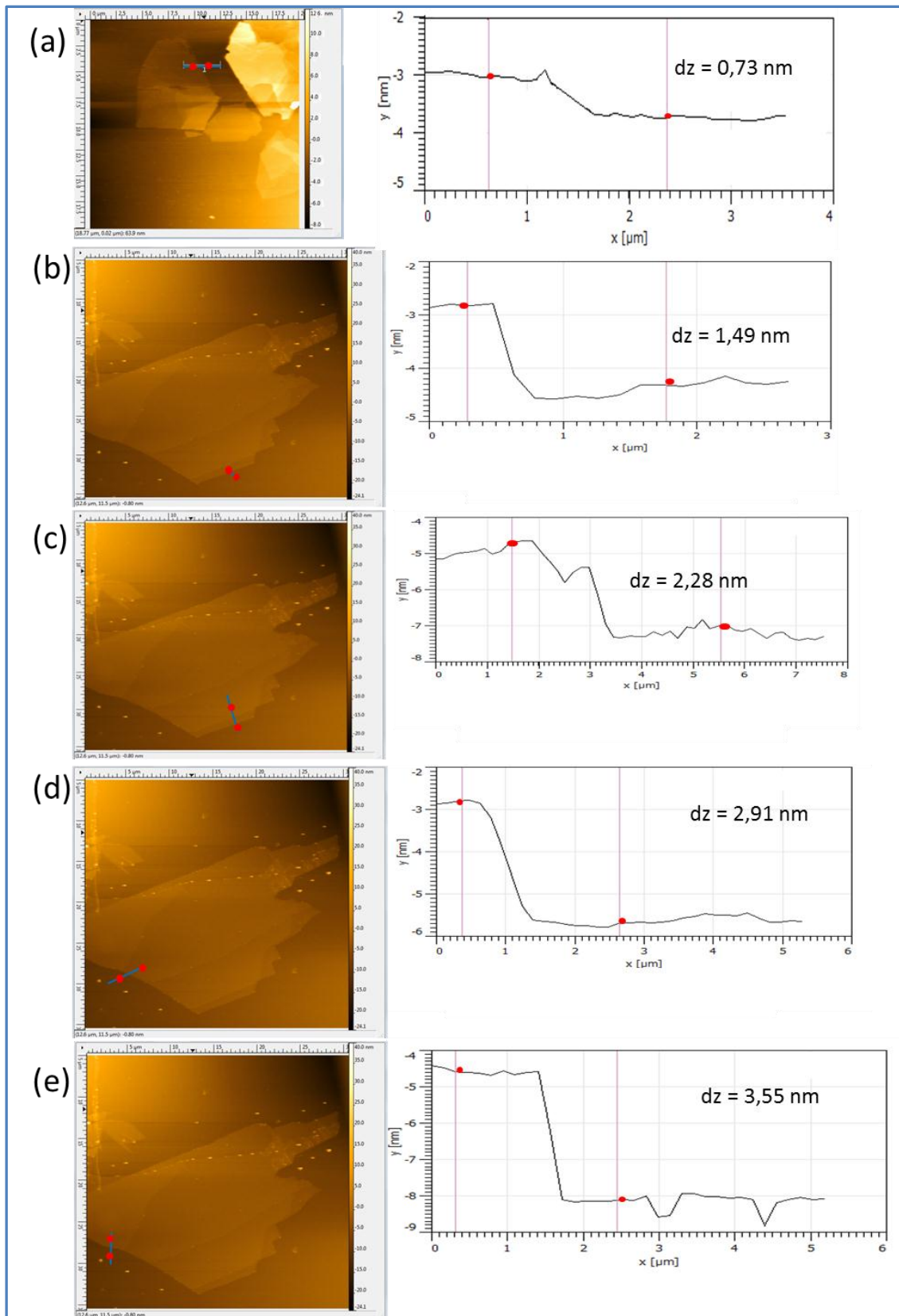
Portanto, a [Figura 5.5 \(b\)](#) mostra o comportamento do número de camadas em função da posição dos picos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  no eixo à esquerda bem como da distância entre os picos no eixo à direita. Tem-se que na região correspondente à curva rosa, a distância entre os picos é de  $18,03 \text{ cm}^{-1}$  o que equivale a uma monocamada. Já a curva azul escuro a distância entre os picos é de  $19,87 \text{ cm}^{-1}$  equivalente à duas camadas, a curva verde a distância é de  $22,50 \text{ cm}^{-1}$  equivalente à três camadas, a curva vermelha a distância é de  $23,83 \text{ cm}^{-1}$  equivalente à quatro camadas e a curva alaranjada a distância entre os picos é de  $25,12 \text{ cm}^{-1}$  equivalente ao *bulk* do material.

Para a região demarcada pela cor preta, o valor da distância entre os picos está muito próximo do encontrado para o *bulk*. À medida que o número de camadas fica superior a quatro, a diferença da distância entre os picos tende a zero. Assim, não se pode afirmar, com precisão, o número de camadas nesse local somente com o uso da espectroscopia Raman. Para se ter total certeza, o uso de outras técnicas se faz necessário, como por exemplo, a Microscopia de Força Atômica.

Baseando nisto, o AFM foi usado com a finalidade de obter a espessura das amostras de  $\text{MoS}_2$ . Esse método é útil, uma vez que consiste em uma prática rápida e direta na detecção do número de camadas da amostra. Assim, combinando todas as técnicas descritas acima a determinação do número de camadas pode ser realizada de forma precisa.

Valores de espessura de poucas camadas estão presentes na literatura<sup>6, 54, 60</sup>;  $0,8 \text{ nm}$  para monocamada,  $1,5 \text{ nm}$  para bicamada,  $2,1 \text{ nm}$  para tricamada e  $2,9 \text{ nm}$  para quatro camadas, aproximadamente. Tem-se, que o valor da espessura da monocamada pode apresentar certa discrepância,  $0,6 \text{ nm}$  a  $0,9 \text{ nm}$ , com o valor compatível a uma camada atômica das ligações S-Mo-S do cristal,  $0,65 \text{ nm}$ . Esse fato pode ser reflexo da presença de adsorbatos embaixo da amostra ou outras interações entre o filme e o substrato, não evidenciando alguma irregularidade estrutural<sup>58</sup>.

No intuito de dar continuidade ao estudo sobre a identificação de poucas camadas do  $\text{MoS}_2$ , a [Figura 5.6](#) apresenta imagens de AFM, realizadas no Laboratório de Nanoscopia coordenado pelo Professor Bernardo Neves com a ajuda da estudante de mestrado Luciana Cambraia, e os respectivos perfis das alturas das amostras abordadas anteriormente.



**Fig. 5.6:** Imagens e perfis obtidos por AFM de poucas camadas de MoS<sub>2</sub> sobre o substrato de 300 nm de SiO<sub>2</sub>. Em (a) tem-se uma monocamada, em (b) duas camadas, em (c) três camadas, em (d) quatro camadas e em (e) cinco camadas.

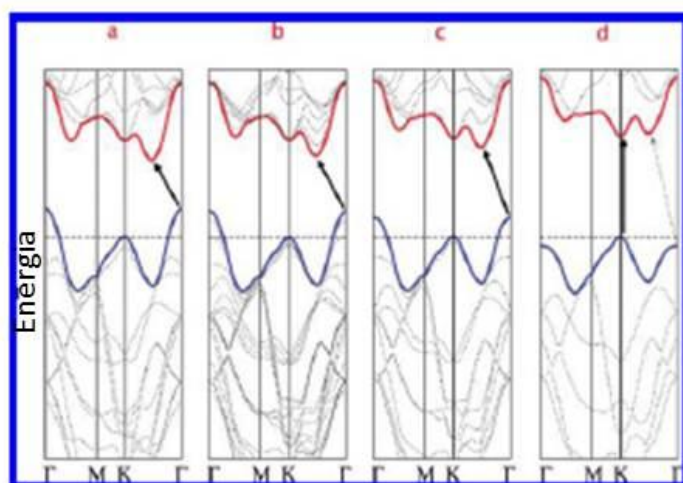


Na [Figura 5.6 \(a\)](#) pode ser observado que o material possui 0,78 nm de espessura, o que corresponde a uma monocamada. Em [\(b\)](#) tem espessura de 1,49 nm, ou seja, duas camadas de MoS<sub>2</sub>. Já em [\(c\)](#) a espessura de 2,28 nm está relacionada a um material de três camadas, enquanto que em [\(d\)](#) a espessura de 2,91 nm se refere a quatro camadas e em [\(e\)](#) 3,55 nm corresponde a cinco camadas.

O número de camadas encontrado está de acordo com o número obtido usando as técnicas de microscopia óptica e Espectroscopia Raman. Dessa forma, a técnica de AFM fornece uma maneira segura de obter o número de camadas do material através da identificação da sua altura.

Outra técnica usada na identificação de poucas camadas de Dissulfeto de Molibdênio foi a fotoluminescência. Ela foi utilizada, uma vez que a intensidade da emissão aumenta com a diminuição do número de camadas, se tornando extremamente forte para a monocamada e ausente no *bulk*. Isso concorda com o fato do MoS<sub>2</sub> ser um material de *gap* indireto para o *bulk* e *gap* direto para monocamadas.

Como a fotoluminescência está conectada às transições de energia entre as bandas de valência e de condução na primeira Zona de Brillouin, pode-se entender o que acontece acompanhando a estrutura de banda do material, apresentada na [Figura 5.7](#).



**Fig. 5.7:** Estrutura de banda do MoS<sub>2</sub>. **(a)** bulk, **(b)** quatro camadas, **(c)** bicamada e **(d)** monocamada. As setas pretas indicam a transição de menor energia (retirada de 59).

A Figura 5.7 contém a estrutura de banda do MoS<sub>2</sub> para diferentes espessuras. Na Figura 5.7 (a) pode-se notar uma transição de energia indireta para o *bulk* do material. À medida que o número de camadas diminui, o *gap* indireto aumenta, fazendo com que as transições de energia na zona de Brillouin mudem com a espessura da camada. Ao chegar aos limites da monocamada, Figura 5.7 (d), a energia de transição indireta torna-se tão elevada que o material altera para um semicondutor de *gap* direto. Com o aumento do *gap* indireto, a taxa de relaxação intrabanda, a partir dos estados excitados, diminui e a fotoluminescência fica forte. No caso da monocamada, a mudança no semicondutor para *gap* direto leva a um drástico aumento da intensidade na fotoluminescência<sup>61, 62</sup>, como será visto no espectro de fotoluminescência obtido para o MoS<sub>2</sub>.

Embora a distinção entre poucas e várias camadas possa ser realizada por esse método, ele não fornece a quantidade de camadas que o material possui, salvo o caso de monocamadas, que apresenta alta intensidade no espectro de fotoluminescência. Devido a essa alta emissão, a monocamada pode ser detectada com a ajuda de um microscópio óptico que possui um detector de fluorescência. A Figura 5.8 (a) mostra uma imagem obtida por um microscópio óptico com detector de fluorescência e (b) a mesma imagem sem o uso do detector. Deve-se notar que a escala das figuras são diferentes, de forma que, a posição da monocamada encontra-se deslocada de uma imagem para outra. Assim, a seta amarela em (a) e a seta preta em (b) apontam a localização da monocamada nas imagens.

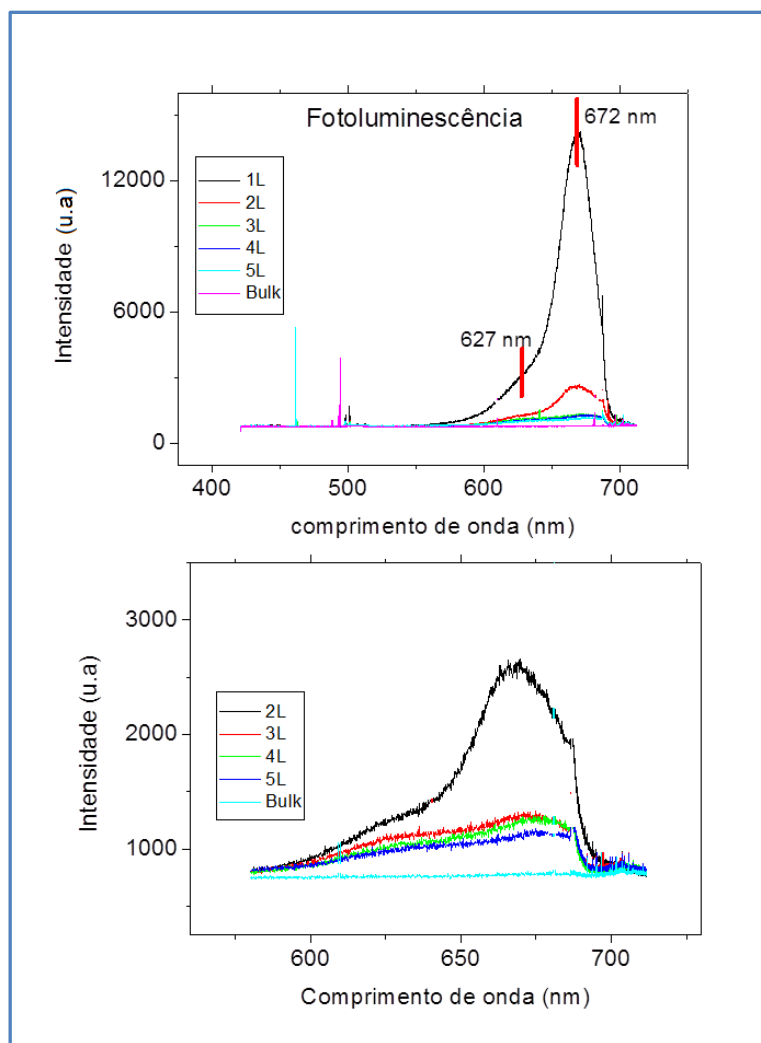


**Fig. 5.8:** (a) Imagem de monocamada utilizando um microscópio óptico com detector de luminescência. A seta aponta o local onde se localiza a monocamada. (b) A mesma imagem mostrando a monocamada e MoS<sub>2</sub> de multicamadas que estão em volta dela.

Na [Figura 5.8 \(a\)](#) é possível detectar a monocamada de MoS<sub>2</sub> através da luz que essa emite ao ser excitada. Essa imagem foi obtida utilizando o microscópio óptico da Sala Limpa do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Para a realização da mesma, é usada uma lâmpada de Hg cujo feixe passa por um filtro que transmite luz com comprimento de onda verde para a mostra e deixa passar luz com comprimento de onda no vermelho. A luz verde excita a monocamada de MoS<sub>2</sub>, que após ser excitada, emite luz na faixa do vermelho, de forma que essa pode ser observada através do microscópio.

Assim, o uso desse método consiste em uma forma rápida na identificação de monocamadas do MoS<sub>2</sub>. Isso se deve ao fato de que somente a monocamada é visível, enquanto que multicamadas não aparecem na imagem, como pode ser notado ao comparar as [Figuras 5.8 \(a\) e \(b\)](#).

Espectros de fotoluminescência também foram obtidos para amostras com diferentes espessuras, e apresentados na [Figura 5.9](#). As amostras usadas foram as mesmas apresentadas na [Figura 5.2](#), para que se desse continuidade ao estudo de caracterização.



**Fig. 5.9:** Espectro de fotoluminescência do  $\text{MoS}_2$ . Em (a) é mostrado o espectro de fotoluminescência desde monocamadas até o bulk, destacando o local onde ocorrem os picos. Em (b) é feito um zoom na região entre 550 a 730 nm, para se ter melhor visualização das curvas referentes a 2, 3, 4 e 5 camadas.

A Figura 5.9 mostra o espectro de fotoluminescência do Dissulfeto de Molibdênio para as amostras com diferentes espessuras. As indicações do número de camadas colocadas ao lado dos espectros são as mesmas apresentadas na Figura 5.5 e que estão de acordo com os resultados apresentados pelas outras técnicas. Esse espectro foi obtido no laboratório de Semicondutores do departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, sob a orientação do professor Flávio Orlando Plentz Filho. Para a sua realização, foi utilizado um aparato experimental que continha um laser de argônio de comprimento de onda de 488 nm e potência de 4 mW na amostra.

Podem ser observadas, na Figura 5.9, emissões de luminescência nos comprimentos de onda de 627 nm e 672 nm, as quais correspondem às transições diretas para poucas camadas do material<sup>11</sup>, 1,97 eV e 1,84 eV respectivamente. Como já mencionado, a emissão para a monocamada é mais intensa, comparada com as demais, e diminui à medida que o número de camadas aumenta até que não se tenha mais emissão (*bulk*). Em adição à fotoluminescência, são observados picos em torno de 500 nm, os quais corresponde aos espectros Raman do MoS<sub>2</sub> e do silício.

Desse modo, a fotoluminescência é uma medida consistente com as demais técnicas já apresentados para a identificação de monocamadas. Porém, como a intensidade dos picos de luminescência é baixa para amostras de várias camadas, o método deve ser utilizado juntamente com outros, como por exemplo, AFM, espectroscopia Raman e microscopia óptica, com o intuito de obter maior confiabilidade no resultado.

## 5.2- Caracterização Elétrica

Após a identificação de poucas camadas de Dissulfeto de Molibdênio, inicia-se a fabricação dos transistores através de processo convencional de litografia por feixe de elétrons, como descrito no capítulo 4. Ao final das etapas de fabricação, os transistores estão prontos para a sua caracterização elétrica.

No intuito de organizar os resultados obtidos, esta seção está dividida em três subseções: Estudo dos contatos elétricos em MoS<sub>2</sub> e caracterização dos transistores de MoS<sub>2</sub>.

### 5.2.1- Estudo dos Contatos Elétricos em Bulk de MoS<sub>2</sub>

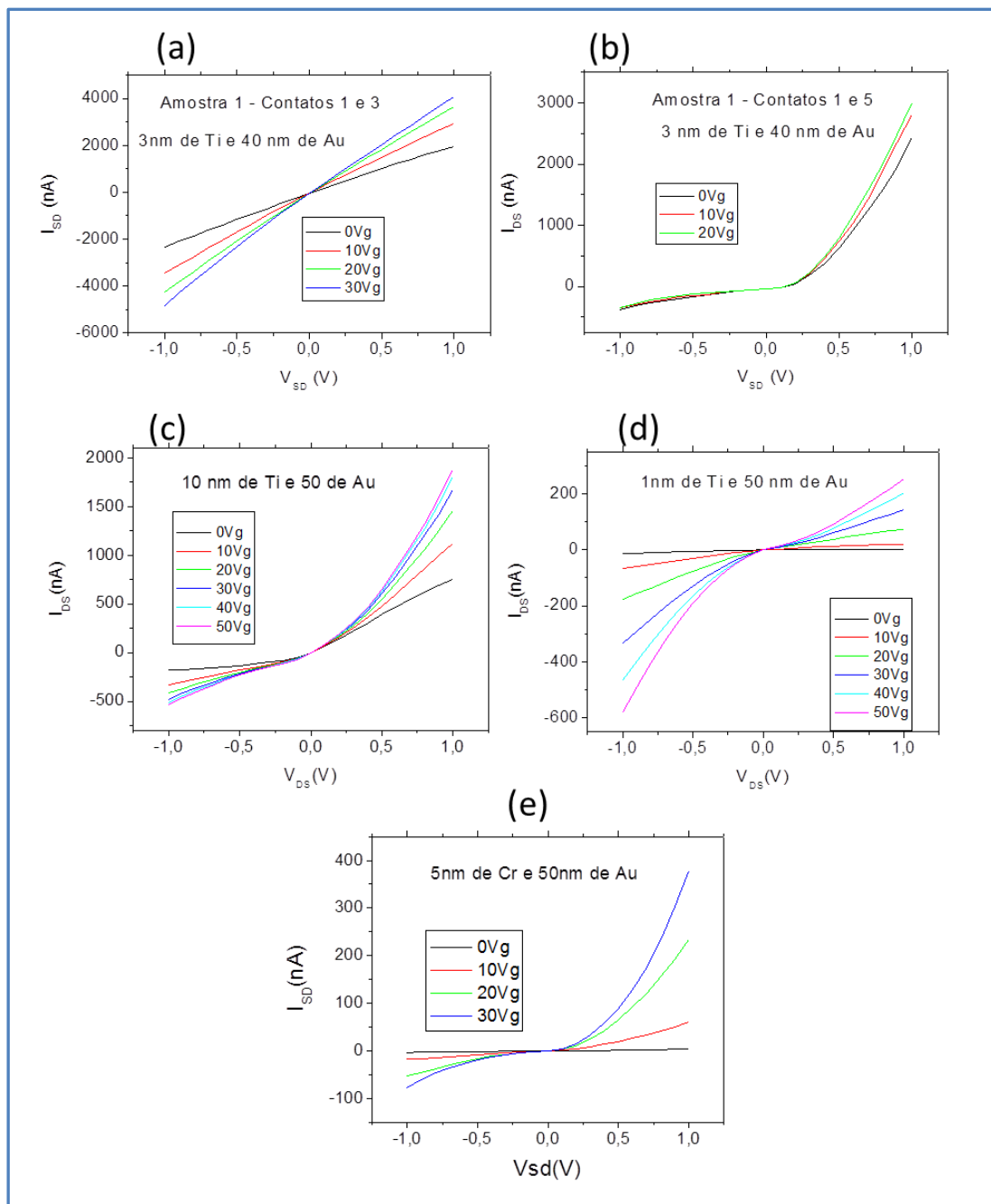
O Contato elétrico em semicondutores é uma questão importante e que requer atenção especial, pois, dependendo do tipo de metal escolhido, pode-se gerar junções ôhmicas e não-ôhmicas entre o metal utilizado como contato elétrico e o semicondutor. Contatos não-ôhmicos podem gerar barreiras como a do tipo Schottky que, se obtidos

---

de forma reprodutivas, são interessantes para estudos de dispositivos com características elétricas do tipo diodo. Entretanto, nesta dissertação estamos mais interessados no estudo das propriedades elétricas intrínsecas do MoS<sub>2</sub>. Para isso, a otimização da preparação de contatos elétricos do tipo ôhmicos se faz necessária para que as propriedades de transporte elétrico sejam dominadas pelo material e não pelo efeito da junção formada entre o contato elétrico e o semicondutor.

Com base nisso, o estudo das propriedades elétricas do MoS<sub>2</sub> iniciou-se utilizando como contatos elétricos Ti/Au<sup>7,8</sup>. A escolha destes dois metais se dá devido ao fato do ouro não oxidar facilmente, além de ser um excelente condutor, enquanto que o titânio oferece boa aderência ao substrato. Porém, durante a realização das medidas da corrente em função da tensão fonte-dreno, notou-se algumas não linearidades nas curvas  $I_{SD} \times V_{SD}$  que podem ser atribuídos a altas resistências de contato (devido ao processo de fabricação) ou a formação de barreiras Schottky como já mencionado acima. Essas não linearidades podem ser formadas quando há diferenças entre as funções trabalhos do semicondutor e do metal do qual os contatos elétricos são feitos.

A [Figura 5.10](#) mostra curvas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  para diferentes tensões de porta, as quais se diferem quanto à espessura da camada de Ti e Au. Para a realização dessas medidas, foi usado o aparato experimental descrito na [seção 4.4](#).



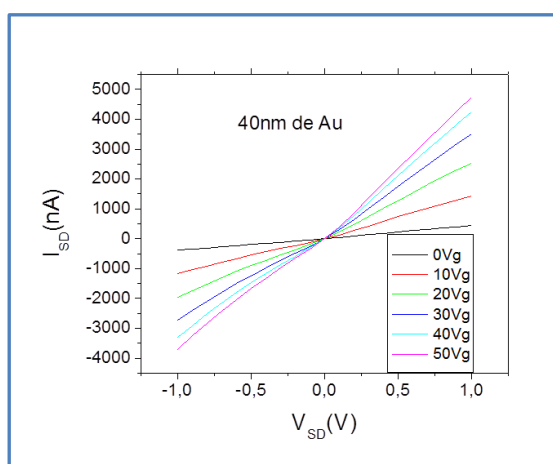
**Fig. 5.10:** Curvas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  para diferentes tensões de porta,  $V_G$ , para amostras de bulk de  $MoS_2$  feitas com contatos Ti/Au. **(a) e (b)** foram obtidos da amostra 1. Os contatos foram feitos com 3nm de Ti e 40 nm de Au. A amostra possui 6 contatos diferentes, sendo **(a)** a medida realizada entre os contatos 1 e 3 e **(b)** a medida entre os contatos 1 e 5. **(c)** Amostra 2, os contatos foram feitos com 10nm Ti e 50nm de Au. **(d)** Amostra 3, os contatos são de 1nm de Ti e 50 nm Au. **(e)** Amostra 4, contatos de 5 nm de Cr e 50 nm de Au.

As Figuras 5.10 (a) e (b) exibem duas curvas de linearidades diferentes para medidas realizadas em um mesmo *bulk* de  $MoS_2$ . Os contatos usados foram feitos

com 3nm de Ti e 40nm de Au, sendo depositados através do processo de evaporação descrito na [seção 4.3.2](#). A amostra possui 6 contatos diferentes, os quais foram utilizados na obtenção das medidas elétricas. Duas dessas curvas são mostradas. Em (a) pode-se notar a existência de um contato ôhmico enquanto que em (b) o contato é não-ôhmico. Foi observado, que em uma mesma amostra ocorreu tanto contato linear quanto não linear. Outras amostras contendo a mesma espessura de Ti/Au foram feitas, porém, o mesmo comportamento foi notado em todas elas. Este resultado já sugere que existe algum problema na interface entre o metal e o semiconductor, provavelmente gerada durante o processo de evaporação do metal.

Em seguida, espessuras diferentes dos metais foram testadas para a produção dos dispositivos, dois exemplos estão exibidos nas [Figuras 5.10 \(c\) e \(d\)](#). Em (c) é mostrado uma curva para o *bulk* de MoS<sub>2</sub> cujos contatos foram feitos com 10nm de Ti e 50nm de Au e, em (d) uma curva para contatos feitos com 1nm de Ti e 50nm de Au. Em ambas, é notada novamente a ocorrência de contatos não-ôhmicos.

Como já mencionamos o objetivo principal, nesse trabalho, é estudar as propriedades elétricas do Dissulfeto de Molibdênio. Desta forma, a formação de contatos não-ôhmicos não é desejada e, com o intuito de resolver esses problemas iniciais outros testes usando contatos elétricos feitos de Cr/Au e com apenas Au foram realizados. Os resultados obtidos com o uso de Cr/Au foram similares aos apresentados anteriormente para os contatos de Ti/Au, estando um exemplo mostrado na [Figura 5.10 \(e\)](#). Já o resultado obtido para contatos elétricos feitos apenas com Au é apresentado na [Figura 5.11](#).



**Fig.: 5.11:** Curvas de  $I_{SD}$  x  $V_{SD}$  para diferentes tensões de porta,  $V_G$ , para amostra feita com contatos de 40 nm de Au.



A [Figura 5.11](#) mostra uma curva da corrente em função da tensão fonte-dreno para diferentes tensões de porta,  $V_G$ . O gráfico apresentado foi feito em uma amostra em que se usou 40nm de Au como contato elétrico. Através da análise da figura, pode-se notar, além do efeito de campo devido a aplicação da tensão de porta, a formação de contatos ôhmicos, os quais também foram observados em praticamente todas as amostras feitas utilizando apenas Au.

Em junções onde o semicondutor é tipo n, como é o caso do  $\text{MoS}_2$ , contatos não ôhmicos podem ser constituídos quando a função trabalho do metal,  $\phi_m$ , for maior do que a função trabalho do semicondutor,  $\phi_s$ . Valores das funções trabalho dos metais utilizados nessa dissertação e do Dissulfeto de Molibdênio estão apresentados na [tabela 5.1](#).

**Tabela. 5.1:** Função trabalho dos metais<sup>35, 37, 63</sup> e do Dissulfeto de Molibdênio<sup>64, 65</sup> envolvidos na junção metal-semicondutor.

Elemento	Função Trabalho	Elemento	Função Trabalho
<b>Ti, Titânio</b>	4,33 eV	<b>Au, ouro</b>	5,0 eV
<b>Cr, Cromo</b>	4,5 eV	<b>MoS<sub>2</sub></b>	4,6 – 4,9 eV

Como mostrado na seção anterior, medidas elétricas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  apresentaram contatos não-ôhmicos para junções que continham Ti/Au e Cr/Au, e contatos ôhmicos para junções que continham somente Au. Ao comparar os valores das funções trabalho dos metais com a função trabalho do  $\text{MoS}_2$ , [tabela 5.1](#), o que se deveria esperar era a formação de barreira para junções Au/ $\text{MoS}_2$ , uma vez que a função trabalho do metal é maior que a função trabalho do semicondutor, e contatos ôhmicos para junções que continham Ti/Au e Cr/Au como metais, já que esses possuem função trabalho menor do que a do  $\text{MoS}_2$ . Porém, como mencionado, isso não foi observado experimentalmente.

Uma explicação para esse comportamento pode estar relacionada a uma variação entre os valores teóricos, [tabela 5.1](#), e experimentais das funções trabalho dos metais, a alguma contaminação (ou sujeira) presente na interface entre o metal e o semicondutor, ou a algum processo de oxidação dos contatos durante a sua evaporação. Como o Ti é um metal que oxida facilmente<sup>66</sup>, acredita-se que o mais provável que tenha acontecido, nesse caso, foi a sua oxidação durante o processo de

---

evaporação, descrito na [seção 4.3.2](#), onde o material teria reagido com restos de O<sub>2</sub> que por ventura ficaram na câmara de deposição. A oxidação do Ti altera o valor da função trabalho, que pode chegar em torno de 6,2 eV<sup>67</sup>. Similarmente ao Ti, o Cr também pode reagir com O<sub>2</sub> e ter um aumento de até 1,5 eV<sup>68, 69</sup> no valor de sua função trabalho. Esse fato explica a ocorrência de contatos não-ôhmicos na junção, já que em ambos os casos, a função trabalho do metal pode chegar a valores maiores que a função trabalho do MoS<sub>2</sub>.

Por outro lado, o Au é um metal que não sofre oxidação facilmente<sup>66</sup>, desse modo, sua função trabalho não altera com a presença de oxigênio dentro da câmara de deposição. Porém, o que se observa na literatura<sup>63, 66</sup>, é que os valores experimentais da função trabalho do Au oscilam entre 4,5 e 4,9 eV. Como esses valores estão na mesma faixa dos valores da função trabalho do MoS<sub>2</sub>, [tabela 5.1](#), contatos ôhmicos podem ser obtidos.

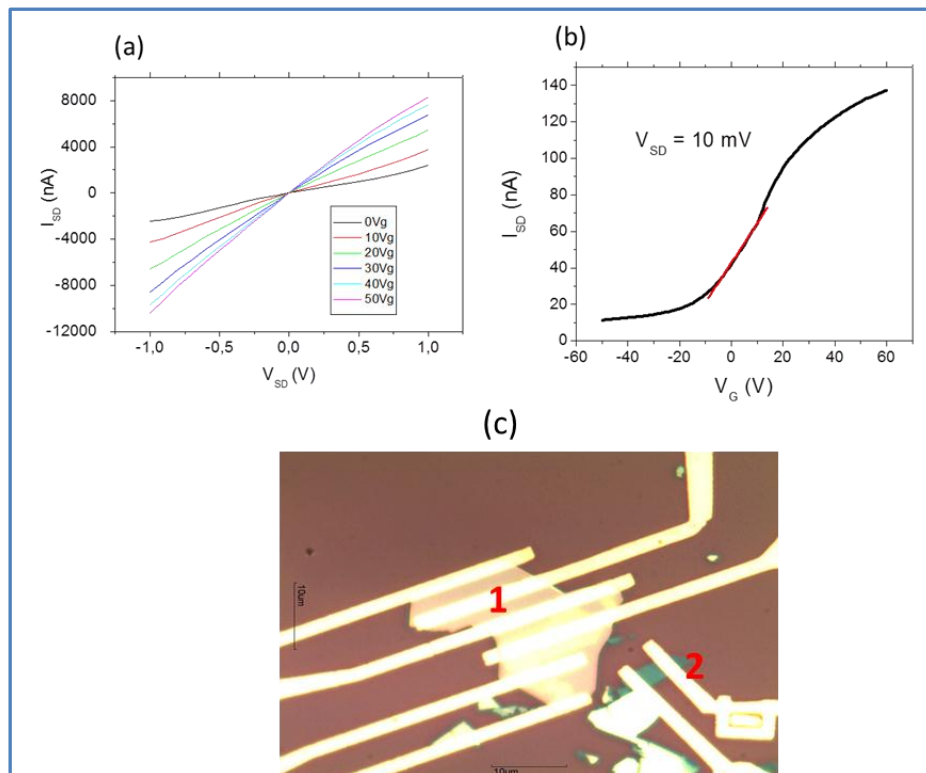
Assim, os contatos feitos apenas com Au foram escolhidos para a fabricação dos transistores de MoS<sub>2</sub>. Contudo, como o Au é um metal que se adere pouco ao substrato de SiO<sub>2</sub>, encontra-se dificuldade na realização das medidas elétricas, uma vez que os contatos arranham e se soltam com facilidade do substrato. Desse modo, ainda se procura alternativas para melhorar o procedimento de medidas elétricas dos transistores de MoS<sub>2</sub>, em especial, a qualidade da evaporação.

## 5.2.2- Caracterização dos Transistores de Efeito de Campo de MoS<sub>2</sub>

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos durante a caracterização dos transistores de MoS<sub>2</sub>. Para se ter melhor compreensão dos dados, primeiramente serão mostrados os resultados das medidas de I<sub>SD</sub> x V<sub>SD</sub> para diferentes tensões de porta V<sub>G</sub>, assim como medidas de I<sub>SD</sub> x V<sub>G</sub> em uma arquitetura do tipo *back-gate* para o *bulk* de MoS<sub>2</sub>. Em seguida, também serão apresentados os resultados encontrados para transistores de poucas camadas de MoS<sub>2</sub>, para que em seguida, sejam feitas as considerações e discussões necessárias.

## 5.2.2 – A - Resultados para o *bulk* de MoS<sub>2</sub>

Nesta subseção serão expostos os resultados das medidas elétricas de  $I_{SD}$  x  $V_{SD}$  em função da tensão de porta e as medidas de  $I_{SD}$  x  $V_G$ , para os transistores de *bulk* de MoS<sub>2</sub>. A Figura 5.12 mostra os gráficos referente a essas curvas, assim como uma imagem dos contatos feitos sobre o *bulk* de MoS<sub>2</sub>. Nessa imagem, o número 1 indica o transistor feito com o *bulk* de MoS<sub>2</sub> e o número 2 indica outro transistor feito com um número de camadas menor do que 10. Para ambos os dispositivos não foram feitas medidas de AFM que comprovassem a espessura dos materiais, desse modo, o número de camadas foi baseado no contraste óptico.



**Fig. 5.12** (a) Curvas de  $I_{SD}$  x  $V_{SD}$  para diferentes tensões de porta,  $V_G$ , para amostras feitas com *bulk* de MoS<sub>2</sub>. (b) Gráfico de  $I_{SD}$  x  $V_G$  para  $V_{SD} = 10$  mV; o traço em vermelho representa a inclinação da curva, ou seja, a transcondutância. (c) Imagem de transistores de efeitos de campo de *bulk* de MoS<sub>2</sub>. Os números representam os diferentes transistores; 1 indica um dispositivo com seis pontas e 2 um dispositivo com 2 pontas.

A Figura 5.12 (a) traz curvas que possuem características lineares, indicando que os contatos de ouro são ôhmicos. Com esses dados, e através da geometria da amostra, foi possível calcular a resistividade do material através do coeficiente angular obtido durante análise linear da curva  $I_{SD} \times V_{SD}$  para  $V_G = 0V$ . O valor encontrado foi de  $\rho = 0,24 \Omega \text{ cm}$ .

Ao analisar os gráficos em (a) e (b) percebe-se que o comportamento das curvas indica que o dispositivo é um MOSFET modo depleção de canal tipo-n<sup>35, 37</sup>, uma vez que a tensão limiar é negativa e o transistor está ligado em  $V_G = 0$ . Esse comportamento foi observado em todos os dispositivos fabricados durante o desenvolvimento da dissertação. Nesse caso, o MoS<sub>2</sub> que está sobre o óxido de silício funciona como o canal do transistor, o qual é encontrado na natureza dopado tipo-n<sup>22</sup>.

Através da curva  $I_{SD} \times V_G$ , pode-se encontrar a transcondutância do material, seção 3.5. A transcondutância é definida como a mudança na corrente  $I_{SD}$  com respeito a correspondente mudança na tensão de porta  $V_G$ <sup>35, 37</sup>:

$$g_m = \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_G} \quad (5.3)$$

sendo, também, às vezes referida como o ganho do transistor.

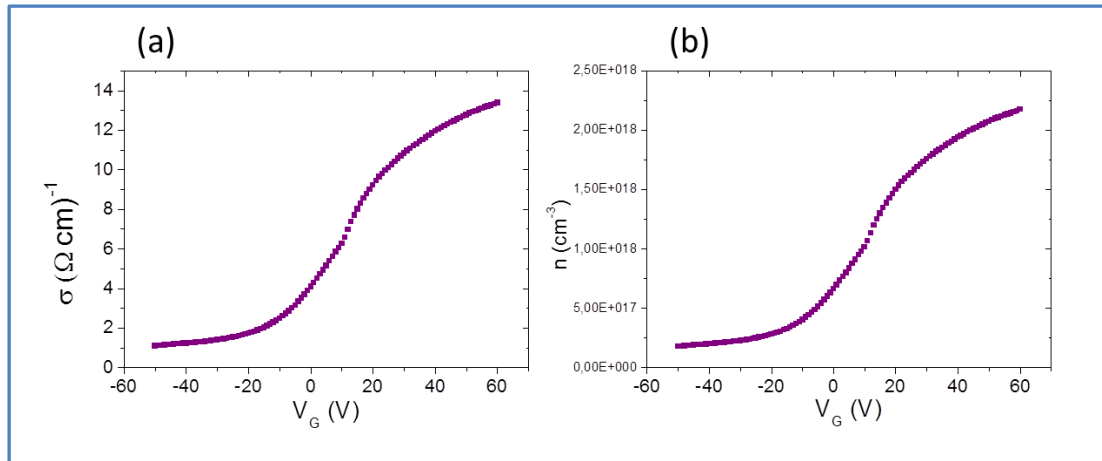
Para a referida amostra, foi obtido o valor de  $g_m = 2,31 \text{ nS}$ . Conhecendo esse valor, é possível encontrar a mobilidade de portadores do material, seção 3.5. Esse é um importante parâmetro do semiconductor, uma vez que descreve como os portadores irão se mover sob a aplicação de um campo elétrico. A mobilidade é geralmente expressa em  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ <sup>35, 37</sup>.

$$\mu = \left( \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_G} \right) \cdot \left( \frac{L}{WC_i V_{SD}} \right) \quad (5.4)$$

onde  $L = 11,7 \mu\text{m}$  é o comprimento do canal,  $W = 6,0 \mu\text{m}$  é a largura do canal, e  $C_i = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ F/m}^2$  é a capacitância entre o canal e o *back gate* por unidade de área ( $C_i = \epsilon_0 \epsilon_r / d$ ;  $\epsilon_r = 3,9$ ,  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$  e  $d = 300 \text{ nm}$ )<sup>7</sup>. O valor calculado para a mobilidade foi de  $\mu = 38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Outras importantes grandezas do transistor é a razão  $I_{on}/I_{off}$ , a condutividade  $\sigma$  e a densidade de portadores  $n$ . A primeira fornece o ganho de corrente, a qual foi calculada obtendo-se  $I_{on}/I_{off} > 12$ . Esse valor foi encontrado dividindo a corrente de

saturação pela menor corrente do gráfico de  $I_{SD} \times V_G$ . Já a condutividade e a densidade de portadores são apresentadas na [Figura 5.13](#).



**Fig. 5.13:** Curvas de (a)  $\sigma \times V_G$  e (b)  $n \times V_G$  para o bulk de  $MoS_2$ .

A condutividade foi calculada com base na equação:

$$\sigma = \frac{LI_{SD}}{AV_{SD}} \quad (5.5)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade,  $L$  e  $A$  são o comprimento e a área transversal do canal respectivamente,  $I_{SD}$  é a corrente e  $V_{SD}$  é o valor da tensão fonte-dreno, que esteve fixo em  $V_{SD} = 10$  mV. Para  $V_G = 0V$  obtém-se o valor de  $\sigma = 4,09$  ( **$\Omega \text{ cm}$** )<sup>-1</sup> para a condutividade.

A densidade de portadores foi obtida através da seguinte equação<sup>23</sup>:

$$n(V_G) = \frac{\sigma(V_G)}{e\mu} \quad (5.6)$$

em que  $n(V_G)$  é a densidade de portadores e  $\mu$  é a mobilidade. O valor da densidade de portadores encontrada foi de  $n = 6,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para  $V_G = 0V$ .

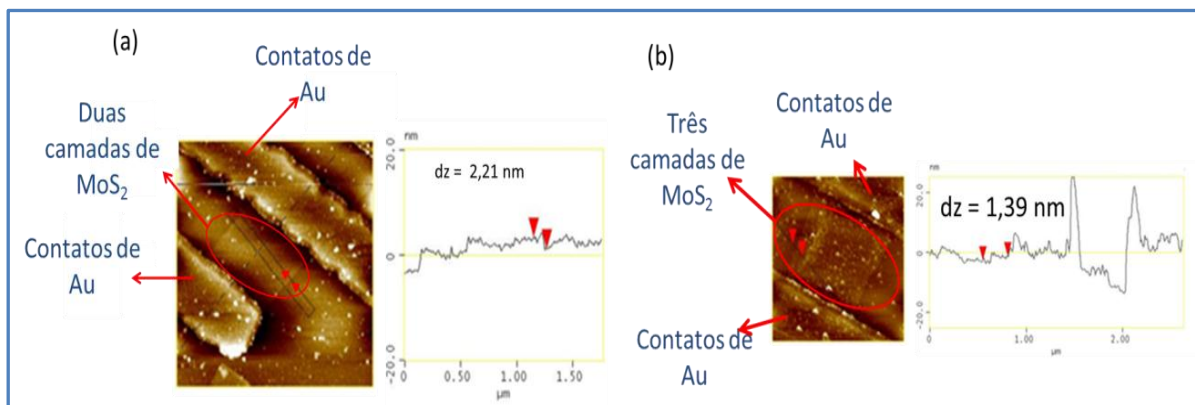
## 5.2.2 – B - Resultados para Duas e Três Camadas de MoS<sub>2</sub>

Medidas elétricas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  e  $I_{SD} \times V_G$  similares às realizadas para o *bulk* de MoS<sub>2</sub>, também foram feitas para duas e três camadas do material. Porém, para se obter os valores da condutividade e da densidade de portadores foi feita uma aproximação 2D para o MoS<sub>2</sub>, em que é desconsiderado a espessura do material, de forma que

$$\sigma = \frac{LI_{SD}}{WV_{SD}} \quad (5.7)$$

Onde  $\sigma$  é a condutividade, L e W são o comprimento e a largura do canal respectivamente,  $I_{SD}$  é a corrente e  $V_{SD}$  é o valor da tensão fonte-dreno. Desse modo, a unidade da condutividade será dada por  $(\Omega)^{-1}$ . Como a densidade de portadores é uma função da condutividade, a unidade dessa também sofrerá uma alteração e será dada por  $\text{cm}^{-2}$ , refletindo o fato do material ser considerado 2D.

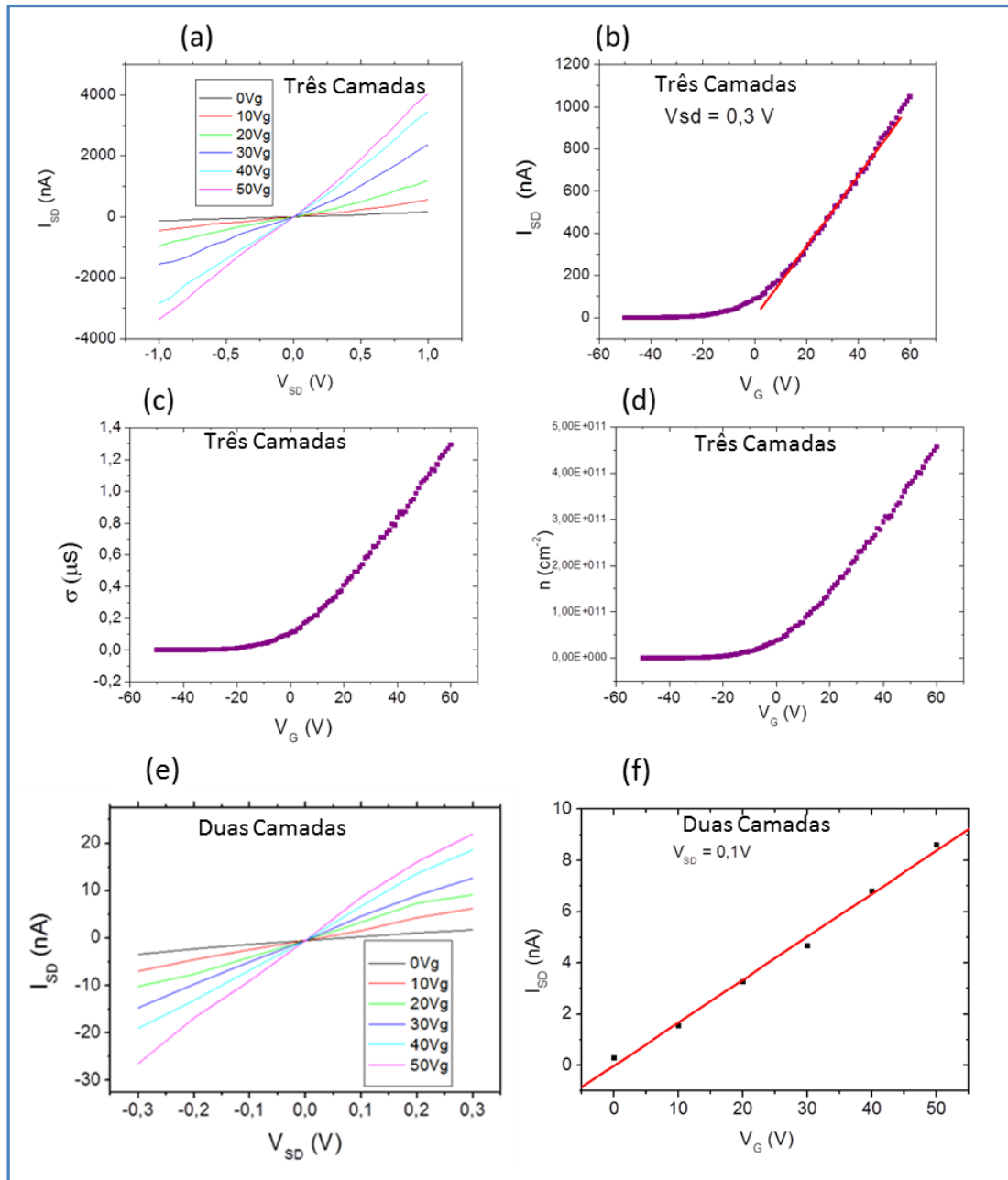
A Figura 5.14 mostra uma medida de AFM para um transistor de três e duas camadas fabricado durante o desenvolvimento desse trabalho.



**Fig. 5.14** Medida de AFM de um transistor (a) de três camadas de MoS<sub>2</sub> e (b) de duas camadas de MoS<sub>2</sub>. Em destaque pode-se notar o floco de MoS<sub>2</sub> e os contatos de Au.

Na Figura 5.14 encontra-se em destaque a altura da camada de MoS<sub>2</sub>, 2,21 nm para três camadas e 1,39 nm para duas camadas. Já a Figura 5.15 contém os gráficos

de  $I_{SD} \times V_{SD}$  e  $I_{SD} \times V_G$  obtidos através das medidas elétricas realizadas para esses transistores, assim como as curvas de condutividade e de densidade de portadores.



**Fig. 5.15:** Os gráficos apresentados são (a)  $I_{SD} \times V_{SD}$  para diferentes tensões de porta; (b)  $I_{SD} \times V_G$ ; (c)  $\sigma \times V_G$  e (d)  $n \times V_G$  para uma amostra com três camadas de MoS<sub>2</sub>. Em (b) é mostrado em vermelho o ajuste feito para o cálculo da mobilidade. Já (e) contém os gráficos  $I_{SD} \times V_{SD}$  para diferentes tensões de porta e (f)  $I_{SD} \times V_G$  para uma amostra com duas camadas de MoS<sub>2</sub>.

---

Os valores do comprimento e largura do canal do transistor de três camadas são  $L = 0,8 \mu\text{m}$  e  $W = 2,3 \mu\text{m}$ . Utilizando as equações 5.4 e 5.6, pode-se obter  $1,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  para a mobilidade e  $4,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$  para a densidade de portadores para  $V_G = 0\text{V}$ . Como pode ser observado através da Figura 5.15 (f), não foram efetuadas medidas de  $I_{SD} \times V_G$ , para a amostra de duas camadas. Durante a realização da medida, um dos contatos se rompeu e o dispositivo parou de funcionar. Outras amostras foram produzidas, porém os contatos de ouro danificavam facilmente ocasionando o não funcionamento do transistor.

Desse modo, foi plotado um gráfico de  $I_{SD} \times V_G$  utilizando os dados da curva de  $I_{SD} \times V_{SD}$ , Figura 5.15 (e). Para isso, fixou-se o valor da tensão fonte-dreno em  $V_{SD} = 0,1\text{V}$  e encontrou-se os valores da corrente para tensões de porta de  $V_G = 0\text{V}$  à  $V_G = 50\text{V}$  com um passo de  $10\text{V}$ . Assim, foi possível estimar o valor da mobilidade, da condutividade e da densidade de portadores. O gráfico obtido é mostrado na Figura 5.15 (f). Os valores do comprimento e largura do canal são  $L = 1,7 \mu\text{m}$  e  $W = 1,6 \mu\text{m}$  e a mobilidade encontrada foi de  $0,12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Como mencionado, o valor encontrado para a mobilidade é um valor estimado, uma vez que ele foi obtido através de dados extraídos de forma precária. Isso foi feito apenas para que tivesse algum valor de comparação com os demais transistores apresentados na dissertação.

Já as medidas com uma camada de  $\text{MoS}_2$  não foram realizadas. Várias tentativas foram feitas, porém ainda se tem dificuldade em encontrar cristais com tamanhos suficientes para a realização dos contatos elétricos. Na maioria dos casos, mesmo quando se encontrava amostras com tamanhos suficientes para a realização do processo de litografia, cerca de  $4 - 5 \mu\text{m}$ , essas sempre estavam encostadas em outros flocos de várias camadas. Isso dificultou o processo de litografia, de forma que essas amostras entravam em curto com o floco de várias camadas.

Assim, nessa seção foram apresentados as curvas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  e  $I_{SD} \times V_G$  para transistores de três camadas e bicamada de  $\text{MoS}_2$  fabricados durante a realização dessa dissertação. Através dos dados obtidos destas curvas, foi possível o cálculo da mobilidade e da densidade de portadores, os quais serão comparados aos valores encontrados para o *bulk* e discutidos na próxima seção.



## 5.2.2 – C - Discussão dos Resultados para o *Bulk* e Poucas Camadas de MoS<sub>2</sub>

Nas duas seções anteriores, foram apresentados os resultados obtidos para as curvas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  e  $I_{SD} \times V_G$  tanto para transistores fabricados a partir do *bulk* quanto a partir de três e duas camadas de MoS<sub>2</sub>. Esses resultados serão comparados e discutidos nesta seção.

As Figuras 5.12 (a), 5.15 (a) e 5.15 (e) mostraram curvas  $I_{SD} \times V_{SD}$  que possuíam comportamento linear, o que excluiu a possibilidade de contatos não-ôhmicos nas amostras apresentadas. Observando essas curvas, notou-se um aumento na corrente quando a tensão de porta sofreu um acréscimo. Isso indicou que o efeito de campo dos transistores fabricados foi dominado pelo canal do MoS<sub>2</sub> e não pelos contatos. Abaixo, na tabela 5.2, estão apresentados os resultados para a mobilidade, resistividade, densidade de portadores e  $I_{on}/I_{off}$  para as amostras de *bulk* três e duas camadas de MoS<sub>2</sub>. Para comparação, também foi incluído o transistor de uma camada a partir de dados da literatura<sup>7</sup>.

**Tabela 5.2:** A tabela contém informações sintetizadas dos resultados obtidos, durante esse trabalho, para amostras feitas a partir do *bulk*, três e duas camadas de MoS<sub>2</sub>. É também apresentado o resultado obtido na literatura para o transistor de uma camada de MoS<sub>2</sub>.

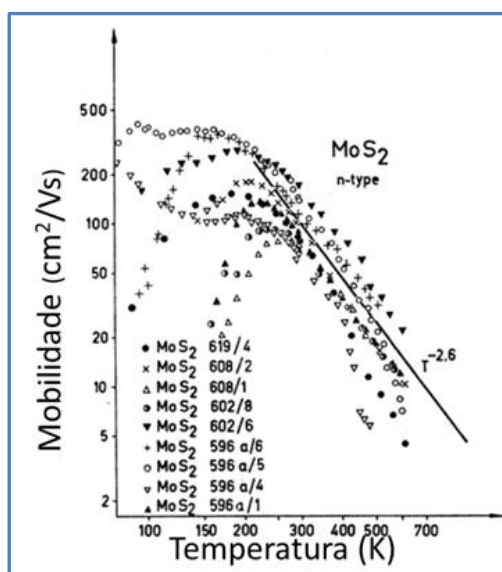
	<i>Bulk</i>	Três Camadas	Duas Camadas	Uma Camada**
$I_{on}/I_{off}$	> 12	>10 <sup>3</sup>	*	> 10 <sup>6</sup>
Mobilidade	38 cm <sup>2</sup> /Vs	1,77 cm <sup>2</sup> /Vs	0,12 cm <sup>2</sup> /Vs	200 cm <sup>2</sup> /Vs
Resistividade	~ 0,24 Ωcm	~10 <sup>6</sup> Ω	~10 <sup>8</sup> Ω	10 <sup>4</sup> Ω
Densidade de portadores	~10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>	~10 <sup>11</sup> cm <sup>-2</sup>	~10 <sup>11</sup> cm <sup>-2</sup>	~10 <sup>12</sup> cm <sup>-2</sup>

\* O valor de  $I_{on}/I_{off}$  não pode ser encontrado para transistores feitos a partir de duas camadas de MoS<sub>2</sub>, uma vez que não foi possível obter a curva de  $I_{SD} \times V_G$  para essas amostras.

\*\* Os dados apresentados para monocamada se referem aos obtidos por Radisavljevic e colaboradores<sup>7</sup>, na fabricação de transistores de efeito de campo na arquitetura top-gate.

Os valores obtidos experimentalmente e exibidos na [Tabela 5.2](#) para a resistividade e densidade de portadores, estão de acordo com os encontrados na literatura. Tem-se que para o *bulk*, a resistividade é da ordem de 0,3 - 4  $\Omega$  cm para  $V_G = 0V$  e a densidade de portadores é da ordem de  $10^{17}$   $cm^{-3}$  à temperatura ambiente<sup>14, 16</sup>. Já para poucas camadas, a densidade de portadores encontrada é da ordem de  $10^{12}$   $cm^{-2}$ , a resistividade fica em torno de  $10^6$   $\Omega$ <sup>7, 23, 70</sup> e a razão  $I_{on}/I_{off}$  é maior do que  $10^3$ <sup>14, 22, 54</sup>.

Ao comparar as grandezas apresentadas na [Tabela 5.2](#), pode-se notar que a mobilidade obtida para o *bulk* é maior do que a mobilidade para três e duas camadas e que a mobilidade encontrada na literatura<sup>7, 12</sup> para monocamada, 200  $cm^2/Vs$ , é maior do que os valores obtidos nesse trabalho. No intuito de compreender os diferentes resultados apresentados para a mobilidade, a [Figura 5.16](#) mostra uma curva da mobilidade em função da temperatura para o *bulk* de  $MoS_2$ <sup>10</sup>.

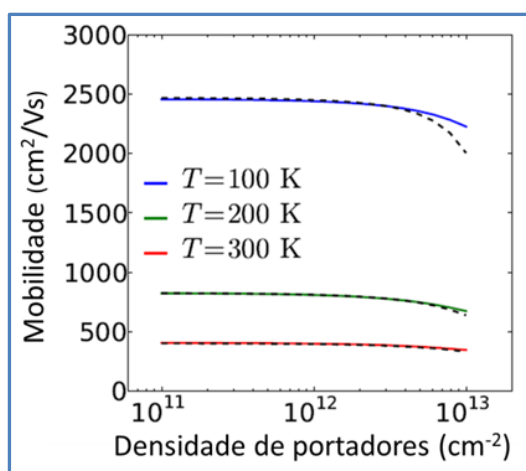


**Fig. 5.16:** Gráfico da mobilidade em função da temperatura para o *bulk* de  $MoS_2$ . Os pontos indicam o resultado experimental para diferentes amostras e o traço cheio o resultado teórico,(retirada de 10).

A [Figura 5.16](#) apresenta um gráfico da mobilidade Hall em função da temperatura obtido para diferentes amostras de *bulk* de  $MoS_2$ , sendo que, os pontos indicam os resultados experimentais e o traço cheio o resultado teórico. Percebe-se que o valor da mobilidade para a temperatura ambiente  $T = 300$  K encontra-se da ordem de 200  $cm^2/Vs$ . Esse valor é maior do que o obtido experimentalmente nos

transistores do tipo *bulk* fabricados nesta dissertação ( $38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). No caso dos transistores de três e duas camadas também encontramos mobilidades baixas,  $1,77 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  e  $0,12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  respectivamente. As mobilidades encontradas para *bulk*, três e duas camadas de  $\text{MoS}_2$  estão de acordo com os valores encontrados experimentalmente na literatura <sup>7, 9, 14, 22, 23</sup>.

No caso de apenas uma camada de  $\text{MoS}_2$ , para se ter uma idéia da ordem de grandeza de sua mobilidade, a Figura 5.17 apresenta um estudo teórico da mobilidade em função da temperatura e da densidade de portadores<sup>71</sup>. Os valores teóricos sugerem uma mobilidade em torno de  $2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  para  $T = 100\text{K}$  e de  $400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  para  $T = 300\text{K}$ . Analisando esses resultados, pode-se notar que enquanto a mobilidade diminui fortemente com o aumento da temperatura, ela é independente da densidade de portadores.



**Fig. 5.17:** Gráfico teórico da mobilidade em função da densidade de portadores para diferentes temperaturas para a monocamada de  $\text{MoS}_2$ , (retirada de 71).

Os valores da mobilidade dos portadores do  $\text{MoS}_2$ , tanto para monocamada quanto para o *bulk*, descritos acima, mostram-se bem maiores do que os obtidos experimentalmente para os transistores de  $\text{MoS}_2$ . Esta diferença pode ser explicada pelo fato da mobilidade ser muito sensível à qualidade do dispositivo fabricado, sendo influenciada por possíveis interações do canal de condução com seu ambiente e substrato. Por exemplo, possíveis solventes adsorvidos como água e impurezas, podem gerar novos centros espalhadores de carga e diminuir a mobilidade. Além disso, defeitos e fônons presentes no substrato e em contato com o canal de

---

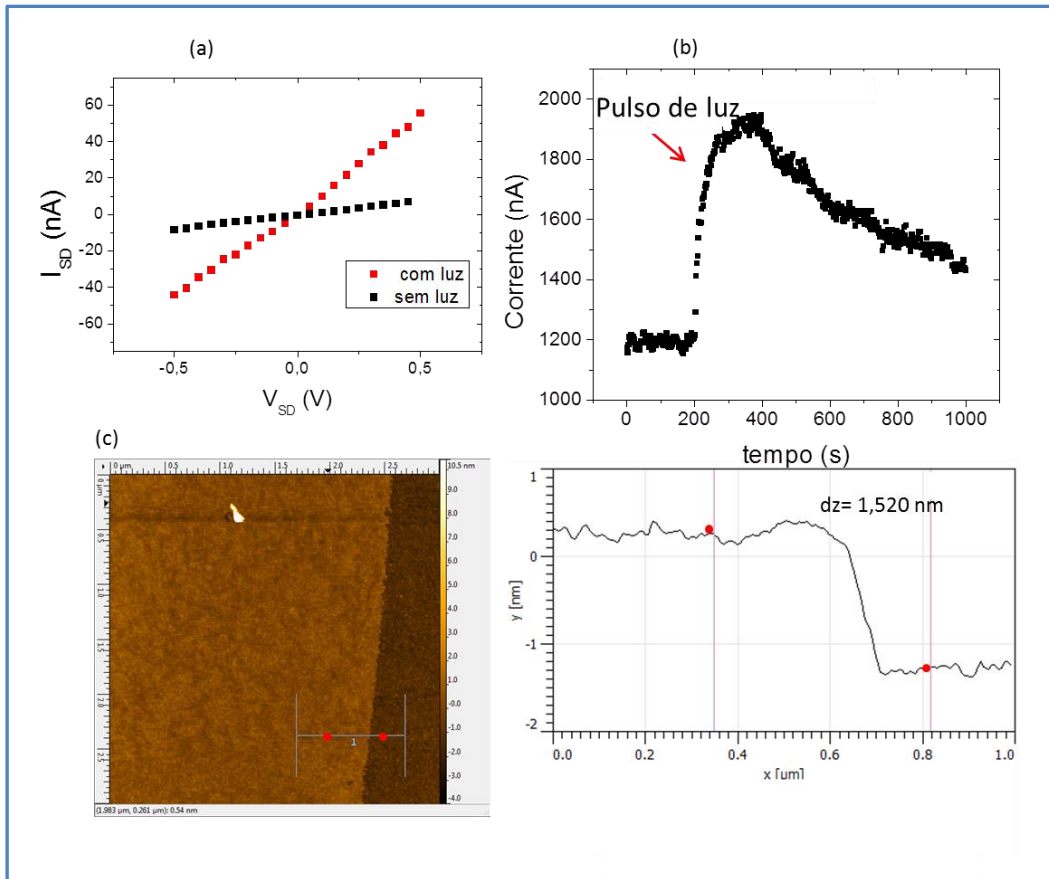
condução também podem se tornar fontes extras de espalhamento diminuindo ainda mais a mobilidade do transistor.

Contudo, o grupo de pesquisa da EPFL (Ecole Polytechnique Federale de Lausanne)<sup>7</sup>, baseando-se no alto valor teórico para a mobilidade dos transistores de monocamada, conseguiu desenvolver transistores utilizando a arquitetura *top-gate*. Neste trabalho, o HfO<sub>2</sub> foi usado como dielétrico, obtendo assim, uma mobilidade de 200 cm<sup>2</sup>/Vs para a monocamada de MoS<sub>2</sub>. Por esta metodologia, os pesquisadores resolveram muitos dos problemas descritos acima. A deposição camada por camada do HfO<sub>2</sub> sobre o MoS<sub>2</sub> e sua alta constante dielétrica-k, provavelmente contribuíram para a diminuição de impurezas (e consequentemente centros espalhadores) na superfície do material. Nesta mesma direção, a arquitetura *top-gate* também amorteceu a contribuição do fônon de MoS<sub>2</sub> polarizado na direção normal à camada do material. Esse resultado, constituiu um fato muito importante no estudo do MoS<sub>2</sub>, pois mostrou que é possível a fabricação de transistores de alta mobilidade utilizando o Dissulfeto de Molibdênio como canal de condução.

Na época em que esse trabalho foi realizado, ainda não possuímos em nosso Departamento um sistema de deposição de óxidos de alta qualidade que permitiria a fabricação de transistores na configuração *top-gate*. Recentemente, com a contratação do Prof. Ângelo Malachias, o Departamento de Física comprou um sistema de *Atomic Layer Deposition* que pode ser utilizado para tal fim. Desta forma, temos condições de em um futuro próximo realizar dispositivos nesta configuração.

### 5.3- Medidas Preliminares de Fotocorrentes

Durante a realização das medidas elétricas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  notou-se que ocorria um aumento na intensidade da corrente quando a luz do aparato experimental da estação de prova, [Figura 4.12](#), era acesa. Esse fato chamou a atenção, de forma que medidas comparando as curvas  $I_{SD} \times V_{SD}$  com e sem a influência da luz da estação de prova foram feitas. Um exemplo é mostrado na [Figura 5.118](#).



**Fig. 5.18:** (a) Curva de  $I_{SD}$  x  $V_{SD}$  mostrando a alteração na intensidade da corrente sob a influência de luz branca em uma amostra de duas camadas. E em (b) o comportamento da corrente quando acende e logo em seguida apaga a luz em um bulk. (c) AFM da amostra de duas camadas cuja medida é mostrada em (a).

A Figura 5.18 contém duas curvas que exemplificam o comportamento da corrente quando a luz do aparato de medidas é acesa. Em (a) tem-se duas medidas de  $I_{SD}$  x  $V_{SD}$  para uma amostra de duas camadas. A curva vermelha é realizada mantendo a luz do aparato acesa e a curva preta com a luz desligada. Pode-se notar que mantendo a lâmpada ligada a intensidade da corrente é maior do que mantendo a lâmpada apagada.

Já a Figura 5.18 (b) mostra a resposta da corrente quando a luz é acesa em algum momento durante a realização da medida. Os dados são colhidos inicialmente com a luz apagada e com o ambiente com a menor intensidade de luz possível. No tempo igual a 200 segundos, a lâmpada do aparato é acesa e posteriormente apagada. Percebe-se a resposta imediata da corrente que passa de 1200 nA para aproximadamente 2000 nA onde, em seguida, começa a diminuir de intensidade após ser removida a fonte de luz

---

Esse comportamento pode ser observado no Dissulfeto de Molibdênio porque o material apresenta um *gap* de energia. Logo, quando a energia de um fóton incidente é maior do que a energia do *gap*, em torno de 1,83 eV para monocamadas<sup>9</sup>, o fóton pode excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução gerando fotocorrente sob a aplicação de uma tensão fonte-dreno. Trabalhos que abordam o estudo de fotocorrente no MoS<sub>2</sub> estão presentes na literatura<sup>9, 22</sup>.

Porém tais dados foram coletados de acordo com as condições experimentais disponíveis no laboratório e, portanto, não foi possível ser feito um estudo mais sistemático. Contudo, esses resultados já apontam um caminho interessante no intuito de explorar as propriedades ópticas do MoS<sub>2</sub> em trabalhos futuros.

# Capítulo 6

---

# Conclusão

---

---

## 6.1- Conclusão

Nesta dissertação, foram estudadas técnicas de identificação de poucas camadas do Dissulfeto de Molibdênio e a caracterização elétrica do mesmo.

Dentre os métodos de obtenção de poucas camadas apresentados, o escolhido para a realização do trabalho foi a microesfoliação mecânica. Esse método foi adotado por fornecer amostras cristalinas e por já ser um processo bastante utilizado e conhecido, pelo nosso grupo de pesquisa, na obtenção de amostras de grafeno.

Porém, a obtenção de monocamadas pelo processo de microesfoliação mecânica se mostrou rara de forma que, em um substrato de  $\text{SiO}_2$  de  $1 \text{ cm}^2$ , a quantidade máxima de monocamadas encontradas eram duas e, em muitos casos zero. Durante a identificação das monocamadas percebeu-se que os comprimentos obtidos não ultrapassaram  $5 \mu\text{m}$  o que dificultou, inicialmente, a identificação do material e, posteriormente, a realização dos contatos elétricos para a fabricação de transistores de efeito de campo. Além disso, a dificuldade na fabricação de dispositivos de monocamada foi reforçada pelo fato de que as monocamadas sempre estavam juntas à flocos de maiores espessuras de  $\text{MoS}_2$ .

Para ajudar na caracterização de monocamadas de  $\text{MoS}_2$ , um estudo sobre a identificação de poucas camadas foi realizado. Quatro técnicas diferentes foram usadas com essa finalidade: Microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia Raman e fotoluminescência. A microscopia óptica se mostrou um meio rápido na identificação de poucas camadas, sendo a principal técnica utilizada. Para melhorar a sua eficácia, seu uso foi associado ao software Image J, o qual forneceu um espectro da diferença de intensidade do contraste entre as camadas de  $\text{MoS}_2$  e o substrato de  $300 \text{ nm}$  de  $\text{SiO}_2$ .

A microscopia de força atômica (AFM) foi a segunda técnica mais usada. Através dela foi possível obter a espessura do material e obter o número de camadas das amostras selecionadas após a identificação óptica. A espectroscopia Raman e fotoluminescência também ajudaram nessa identificação, sendo que a última foi mais eficaz para monocamadas, uma vez que a monocamada de  $\text{MoS}_2$  possui *gap* direto. Ao comparar os resultados obtidos com o uso das diferentes técnicas, notou-se que esses concordavam entre si. Porém, também percebeu-se a importância do uso



conjunto delas, de forma a respeitar os limite de cada uma e de minimizar possíveis erros de caracterização.

Após a identificação e caracterização das amostras de poucas camadas de MoS<sub>2</sub>, foram fabricados transistores de efeito de campo utilizando a arquitetura *back-gate*. Inicialmente, os dispositivos foram desenvolvidos usando Ti/Au e Cr/Au como contatos elétricos. Porém, com o uso desses metais, obteve-se medidas elétricas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  não lineares indicando a existência de contatos elétricos não-ôhmicos. Como o objetivo desse estudo é as propriedades intrínsecas do Dissulfeto de Molibdênio, se fazia necessário a existência de contatos ôhmicos, os quais foram obtidos através da fabricação de transistores utilizando apenas ouro como contatos elétricos.

Através das medidas elétricas de  $I_{SD} \times V_{SD}$  e  $I_{SD} \times V_G$  dos dispositivos fabricados, teve-se acesso a informações importantes do material, tais como mobilidade, densidade de portadores e condutividade. Constatou-se que os valores encontrados estão de acordo com os presentes na literatura, demonstrando que o processo utilizado na fabricação dos transistores foi adequado. Medidas elétricas que demonstraram a resposta do material ao estímulo de luz, também foram feitas. Tais medidas apontaram um caminho na realização de futuros trabalhos que explorem a existência de *gap* no MoS<sub>2</sub>.

Assim, através do desenvolvimento dessa dissertação, foi possível agregar um grande conhecimento sobre transistores de efeito de campo e sobre o Dissulfeto de Molibdênio. Esses conhecimentos serão bastante úteis nos próximos trabalhos, de forma que pesquisas de boa qualidade possam ser realizadas.

---

# Capítulo 7

---

## Referências Bibliográficas

---

## 7.1- Referências Bibliográficas

1. Kittel, C., Introdução à física do estado sólido. quinta edição ed.; Guanabara Dois, 1978.
2. Strapasson, G., Estudo da influência do lubrificante sólido MoS<sub>2</sub> nas propriedades de revestimentos protetores de TiN. Universidade de Caxias do Sul; Pró-reitoria de pesquisa, inovação e desenvolvimento tecnológico; coordenadoria de pesquisa e pós-graduação Strictu Sensu; programa de pós graduação em materiais, 2010.
3. Hu, J. J.; Bultman, J. E.; Muratore, C.; Phillips, B. S.; Zabinski, J. S.; Voevodin, A. A., Tribological properties of pulsed laser deposited Mo-S-Te composite films at moderate high temperatures. *Surface & Coatings Technology* 2009, 203, 2322-2327.
4. Zhang, X. L.; Prakash, B.; Lauwerens, W.; Zhu, X. D.; He, J. W.; Celis, J. P., Low-friction MoS<sub>2</sub> coatings resistant to wear in ambient air of low and high relative humidity. *Tribology Letters* 2003, 14, 131-135.
5. foto de um cristal de MoS<sub>2</sub>. <http://genevalunch.com/blog/2011/01/30/mos2-offers-tiny-chips-with-huge-energy-savings-swiss-find/>.
6. Ghatak, S.; Pal, A. N.; Ghosh, A., Nature os eletronic state in atomically thin MoS<sub>2</sub> field-effect transistors. *Acsnano* 2011, 5, 7707-7712.
7. Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A., Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature nanotechnology*, 2011, 6, 147-150.
8. Yoon, Y.; Ganapathi, K.; Salahuddin, S., How Good Can Monolayer MoS<sub>2</sub> Transistors Be? *Nano Letters* 2011, 11, 3768-3773.
9. Lee, H. S.; Min, S.-W.; Cnhang, Y.-G.; Park, M. K.; Nam, t.; Kim, H.; Kim, J. H.; Ryu, S.; Im, S., MoS<sub>2</sub> nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energy gap. *Nano Letters*, 2012, 12, 3695-3700.
10. Fivaz, R.; Mooser, E., Mobility of charge carriers in semiconducting layer structures. *Physical Review*, 1967, 163, 743-755.
11. Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F., Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 2010, 105, 136805-1 - 136805-4.
12. Radisavljevic, B.; Whitwick, M. B.; Kis, A., Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS<sub>2</sub>. *Acs Nano* 2011, 5, 9934-9938.
13. Castellanos-Gomez, A.; Poot, M.; Steele, G. A.; van der Zant, H. S. J.; Agrait, N.; Rubio-Bollinger, G., Elastic Properties of Freely Suspended MoS<sub>2</sub> Nanosheets. *Advanced Materials* 2012, 24, 772-775.
14. Ayari, A.; Cobas, E.; Ogundadegbe, O.; Fuhrer, M. S., Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides. *Journal of Applied Physics* 2007, 101, 014507-1 - 014507-5.
15. Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S., The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 2007, 446, 60-63.
16. Lee, K.; Kim, H. Y.; Lotya, M.; Coleman, J. N.; Kim, G. T.; Duesberg, G. S., Electrical Characteristics of Molybdenum Disulfide Flakes Produced by Liquid Exfoliation. *Advanced Materials* 2011, 23, 4178-4182.
17. Eda, G.; Yamaguchi, H.; Voiry, D.; Fujita, T.; Chen, M. W.; Chhowalla, M., Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub>. *Nano Letters* 2011, 11, 5111-5116.
18. Ataca, C.; Topsakal, M.; Akturk, E.; Ciraci, S., A Comparative Study of Lattice Dynamics of Three- and Two-Dimensional MoS<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 16354-16361.
19. McGovern, I. T.; Williams, R. H.; Parke, A. W., The electronic structure of MoS, and a-MoTe, by photoelectron spectroscopy using line and synchrotron sources. *IOPscience*, 1978, 12, 2689-2704.

- 
20. Wilson, J. A.; Yoffe, A. D., Transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics* 1969, 18, 193-335.
  21. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D., Solid state physics. harcourt College Publishers, 1976.
  22. Yin, Z. Y.; Li, H.; Jiang, L.; Shi, Y. M.; Sun, Y. H.; Lu, G.; Zhang, Q.; Chen, X. D.; Zhang, H., Single-Layer MoS<sub>2</sub> Phototransistors. *Acs Nano* 2012, 6, 74-80.
  23. Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K., Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2005, 102, 10451-10453.
  24. Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J.; Shvets, I. V.; Arora, S. K.; Stanton, G.; Kim, H. Y.; Lee, K.; Kim, G. T.; Duesberg, G. S.; Hallam, T.; Boland, J. J.; Wang, J. J.; Donegan, J. F.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Shmeliov, A.; Nicholls, R. J.; Perkins, J. M.; Grievson, E. M.; Theuwissen, K.; McComb, D. W.; Nellist, P. D.; Nicolosi, V., Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* 2011, 331, 568-571.
  25. Zhan, Y.; Liu, Z.; Najmaei, S.; Ajayan, P. M.; Lou, J., Large Area Vapor Phase Growth and Characterization of MoS<sub>2</sub> Atomic Layers on SiO<sub>2</sub> Substrate. *Materials Science, 2011, arXiv:1111.5072 [cond-mat.mtrl-sci]*.
  26. Kam, K. K.; Parkinson, B. A., Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group-VI transition-metal dichalcogenides. *Journal of Physical Chemistry* 1982, 86, 463-467.
  27. Benameur, M. M.; Radisavljevic, B.; Heron, J. S.; Sahoo, S.; Berger, H.; Kis, A., Visibility of dichalcogenide nanolayers. *Nanotechnology* 2011, 22, 125706 (5pp).
  28. Liu, L.; Kumar, S. B.; Ouyang, Y.; Guo, J., Performance Limits of Monolayer Transition Metal Dichalcogenide Transistors. *Ieee Transactions on Electron Devices* 2011, 58, 3042-3047.
  29. Hwang, H.; Kim, H.; Cho\*, J., MoS<sub>2</sub> Nanoplates Consisting of Disordered Graphene-like Layers for High Rate Lithium Battery Anode Materials. *Nano Letters*, 2011, 11, 4826-4830 12.
  30. Rezende, S. M., Materiais e dispositivos eletrônicos. 2ª edição ed.; Editora e livraria da física São Paulo, 2004.
  31. diagrama de um MOSFET. <http://www.ustudy.in/node/673>.
  32. diagrama de um capacitor MOS. [http://www.allaboutcircuits.com/vol\\_3/chpt\\_2/10.html](http://www.allaboutcircuits.com/vol_3/chpt_2/10.html).
  33. Zeghbrouck, B. V.; Devices, P. o. S.; Help, I.; Contents, I. T. o.; Slideshow, I.; Movie, I.; Principles of Semiconductor Devices. <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/> [2/28/2002 5:26:10 PM], 2002.
  34. Boylestad, R.; Nashelsky, L., Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos. sexta ed.; LTC: Livros técnicos e científicos editora: SA, 1998.
  35. Neamen, D. A., *Semiconductor Physics and Devices*. Third ed.; McGraw-Hill Companies: 2003.
  36. Sedra, A. S.; Smith, K. C., Microeletrônica. quarta ed.; Oxford University Press, 1999.
  37. Sze, S. M., Physics of semiconductor devices. second edition ed.; Wiley - Interscience, 1981.
  38. Netto, P. L. F., diagrama de um microscopio optico. [http://www.feiradeciencias.com.br/sala26/26\\_PBE01.asp](http://www.feiradeciencias.com.br/sala26/26_PBE01.asp), 1999.
  39. Santos, R. E. d., Microscópio Óptico. <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/MO.pdf>.
  40. Microscopia de Força Atômica (AFM). <http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part02.pdf>.
  41. Herrmann, P. S. P.; Silva, M. A. P. d.; Fo, R. B.; Job, A. E.; Colnago, L. A.; Frommer, J. E.; Mattoso, L. H. C., Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo
-

de Polímeros. Polímeros: Ciência e Tecnologia - Artigo de revisão. *Ciência e Tecnologia*, 1997, Out/Dez, 51-61.

42. Grayer, J., diagrama de funcionamento de um AFM. <http://scixchange.missouri.edu/blog-post/afm-an-introduction-part-iii/>, 2011.
43. Mondaini, F.; Penello, G. M., AFM- microscopia de força atômica. [omnis.if.ufrj.br/~germano/Apresentacoes/AFM.ppt](http://omnis.if.ufrj.br/~germano/Apresentacoes/AFM.ppt).
44. George Turrell; Corset, J., Raman Microscopy - Developments and applications. Academic Press Limited. *Elsevier Ltd*, 1996.
45. Murcia-Mascarós, S.; García-Ramos, J. V., diagrama do espalhamento Raman. <http://www.science4heritage.org/COSTG7/booklet/chapters/raman.htm#4.1.3>, 2008.
46. Machado, F. S., Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS. Universidade Federal de Minas Gerais - Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Física, 2010.
47. Laureto, E.; Dias, I. F. L.; Duarte, J. L.; Oliveira, D. d.; Filho, T.; Lourenço, S. A.; Meneses, E. A., A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. *Semina: ciências exatas e tecnológica, Londrina*, 2005, 26, 23-37.
48. [acseabra@lsi.usp.br](mailto:acseabra@lsi.usp.br), P. A. C. S.; Integráveis, L. d. S.; USP, E. P. d., Litografia para Microeletrônica. [http://www.lsi.usp.br/~acseabra/pos/5838\\_files/Litografia\\_texto.pdf](http://www.lsi.usp.br/~acseabra/pos/5838_files/Litografia_texto.pdf).
49. Silva, M. d. A. P. d., Dissertação: Estudo de litografia por feixe de elétrons para produção de padrões sobre substratos de heteroestruturas semicondutoras. Instituto de física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 1996.
50. Gonçalves, A.-M. B., Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Física, 2008.
51. Tatsch, P. J., Deposição de filmes finos. V oficina de microeletrônica. <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>.
52. Castellanos-Gomez, A.; Agrait, N.; Rubio-Bollinger, G., Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals. *Applied Physics Letters* 2010, 96, 213116 (pp3).
53. Late, D. J.; Liu, B.; Matte, H.; Rao, C. N. R.; Dravid, V. P., Rapid Characterization of Ultrathin Layers of Chalcogenides on SiO<sub>2</sub>/Si Substrates. *Advanced Functional Materials* 2012, 22, 1894-1905.
54. Hai Li; Gang Lu; Zongyou Yin; Qiyuan He; Hong Li; Qing Zhang; Zhang, H., Optical Identification of Single- and Few-Layer MoS<sub>2</sub> Sheets. *Small*, 2012, 8, 682-686.
55. Yang, D.; Sandoval, S. J.; Divigalpitiya, W. M. R.; Irwin, J. C.; Frindt, R. F., Structure of single-molecular-layer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B* 1991, 43, 12053-12056.
56. Sandoval, S. J.; Yang, D.; Frindt, R. F.; Irwin, J. C., Raman Study and lattice-dynamics of single molecular layers of MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B* 1991, 44, 3955-3962.
57. Najmaei, S.; Liu, Z.; Ajayan, P. M.; Lou, J., Thermal effects on the characteristic Raman spectrum of molybdenum disulfide MoS<sub>2</sub> of varying thicknesses. *Applied Physics Letters* 2012, 100, , 013106 (pp4).
58. Changgu Lee; Hugen Yan; Louis E. Brus; Tony F. Heinz; James Hone; Ryu, S., Anomalous Lattice Vibrations of Single and Few-Layer MoS<sub>2</sub>. *Acs Nano*, 2010, 4, 2695-2700.
59. Li, H.; Zhang, Q.; Yap, C. C. R.; Tay, B. K.; Edwin, T. H. T.; Olivier, A.; Baillargeat, D., From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman Scattering. *Advanced Functional Materials* 2012, 22, 1385-1390.
60. Li, H.; Yin, Z. Y.; He, Q. Y.; Huang, X.; Lu, G.; Fam, D. W. H.; Tok, A. I. Y.; Zhang, Q.; Zhang, H., Fabrication of Single- and Multilayer MoS<sub>2</sub> Film-Based Field-Effect Transistors for Sensing NO at Room Temperature. *Small* 2012, 8, 63-67.

- 
61. Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y. B.; Li, T. S.; Kim, J.; Chim, C. Y.; Galli, G.; Wang, F., Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>). *Nano Letters* 2010, 10, 1271-1275.
  62. Jason K. Ellis; Melissa J. Lucero; Scuseria, G. E., The indirect to direct band gap transition in multilayered MoS<sub>2</sub> as predicted by screened hybrid density functional theory. *Applied Physics Letters*, 2011, 99, 261908 (pp3).
  63. W. M. H. Sachtler; G. J. H. Dorgelo; Holscher, A. a., The work function of gold. *Surface Science*, 1966, 5, 221-229.
  64. Giridharagopal, R.; Kelly, K. F., Substrate-dependent properties of polydiacetylene nanowires on graphite and MoS<sub>2</sub>. *Acs Nano* 2008, 2, 1571-1580.
  65. Williams, R. H.; McEvoy, A. J., Photoemission studies of MoS<sub>2</sub>. *Physica Status Solidi B-Basic Research* 1971, 47, 217-224.
  66. Lince, J. R.; Carre, D. J.; Fleischauer, P. D., Scottky-barrier formation on a covalent semiconductor without Fermi-level pinning - The metal MoS<sub>2</sub> (0001) interface. *Physical Review B* 1987, 36, 1647-1656.
  67. Resasco, D. E.; Haller, G. L., A model of metal-oxide support interaction for RH on TiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* 1983, 82, 279-288.
  68. J. J. Attema; M. A. Uijtewaal; G. A. de Wijs; Groot, R. A. d., work function anisotropy and surface stability of half-metallic CrO<sub>2</sub>. *Physical Review*, 2008; 77, 165109 (pp9).
  69. Meier, F.; Pescia, D.; Schriber, T., Oxygen-induced magnetism of the non-reconstructed chromium (100) surface. *Physical Review Letters* 1982, 48, 645-648.
  70. Zhang, Y. J.; Ye, J. T.; Matsushashi, Y.; Iwasa, Y., Ambipolar MoS<sub>2</sub> Thin Flake Transistors. *Nano Letters* 2012, 12, 1136-1140.
  71. Hee Sung Lee; Sung-Wook Min; Youn-Gyung Chang; Min kyu Park; Taewook Nam; Hyungjun Kim; jae Hoon Kim, S. R.; Im, S., first principles study of the phonon-limited mobility en n-type single-layer MoS<sub>2</sub>. arXiv:1201.5284v1 [cond-mat.mtrl-sci], 2012.