

**Fotodetectores de Monocamada de Dissulfeto de  
Molibdênio (MoS<sub>2</sub>)**

Andreij de Carvalho Gadêlha

Março de 2015



Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Instituto de Ciências Exatas - ICEx

Programa de Pós Graduação em Física

Fotodetectores de Monocamada de Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ )

Andreij de Carvalho Gadêlha

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Cristiano Campos

Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Março de 2015

*Ajuda teu irmão nem que seja com pouco. O pouco com Deus é muito e o muito sem Deus é nada.*

*(Ditado Popular)*

# Agradecimentos

Agradeço a Deus, acima de tudo.

Agradeço a meu Pai e aos bons amigos. Agradeço a Jorge Gadêlha por ser irmão, amigo e pai. Agradeço a Izabel de Carvalho pelo zelo e preocupação. Agradeço a Maria pelo eterno zelo e exemplo. Agradeço a minha avó Maria Isabel, por tudo que tem feito por mim. Agradeço a minha irmã Kahena Gadêlha. Agradeço aos amigos e irmãos Wellington, Lena, Nega, Dinha e Wesley, e toda a turma de moc city, pela amizade e companheirismo. Agradeço a meus familiares por parte de mãe e pai. Gostaria de agradecer a Raul Corrêa pela ajuda e amizade. Agradeço a Ângelo, Oliva, Tsai e aos amigos que me receberam em BH.

Agradeço a meu orientador Leonardo Campos pelo bom exemplo de dedicação e honestidade. Leonardo sempre esteve disposto a ajudar, estando conosco até tarde, ou mesmo em finais de semana, nos ajudando em problemas relacionados a nossa pesquisa. Graças a ele, tive bons aprendizados de como fazer uma boa pesquisa. Agradeço a meu co-orientador Rodrigo Gribel por ser exemplo de orientação e maturidade. Rodrigo me introduziu ao laboratório de nanomateriais, mesmo sem me conhecer. Graças a sua maturidade e bondade, Rodrigo nos orienta profissional e pessoalmente. Gostaria de agradecer a Sérgio Oliveira por ser exemplo. Além de excelente profissional, é excelente pessoa.

Gostaria de agradecer a Alisson Cadore, por sua imensa dedicação ao laboratório e às pessoas que nele trabalham. Alisson realizou a litografia da maioria das amostras desta dissertação, além de várias outras de nossos colegas. Estas lhe custaram viagens cansativas, e apesar disso, nunca ouvi uma reclamação de sua parte. Gostaria de agradecer a Thiago Grasião por sua imensa boa vontade, dedicação e exemplo. Thiago é uma pessoa de grande valor. Agradeço-lhe a sincera amizade e lições que me transmitiu. Agradeço a Evandro Moraes por ter me ajudado no começo do mestrado. Agradeço aos colegas e amigos do laboratório

de nanomateriais: Ingrid, Gustavo, Wellisson, Leonel, Igor, Luan, Thiago Amarante, Edrian, Stella, Lídia, Lígia, Mangos, Diego Carvalho, Carlos, Alci. Agradeço aos professores Luiz Orlando, André Ferlauto e Myriano de Oliveira. Agradeço a Érick Ávila.

Gostaria de agradecer ao professor Leandro Malard pela ótima colaboração, e por ter montado o sistema de SPM na UFMG. Agradeço a Ana Maria de Paula por ter nos cedido, por diversas vezes, o laboratório de biofotônica para realizarmos nossas medidas. Agradeço a Mychel Silva e a Egleidson por terem me ajudado nas medidas óticas. Agradeço ao professor Ado Jório, por ter permitido fazer medidas de SPM no laboratório de nano-espectroscopia. Gostaria de agradecer a Lucas Lafetá por ter me ajudado com os alinhamentos da montagem ótica de SPM. Agradeço a Tonimar Alencar por ter cedido uma gravura do aparato experimental do microscópio de “Laser” pulsado.

Gostaria de agradecer aos amigos Bruno Carvalho, Eliel Silva e Sangran Soho pelo as medidas Raman. Gostaria de agradecer a Thales e a Ana Paula, por as medidas de AFM. Gostaria de agradecer a seu João e a Antônio de Pádua, pelos serviços prestados.

Gostaria de agradecer a Shirley pelo exemplo de pessoa, delicadeza e profissionalismo. Gostaria de agradecer às funcionárias da biblioteca e secretaria.

Gostaria de agradecer ao grande amigo Rafael Antunes, pela amizade e companheirismo. Gostaria de agradecer a Prisca. Agradeço à galera da república: Henrique e Leo. Gostaria de agradecer a toda essa galera massa da física: Ana Alves, Jojô da Bahia, Hobbit, Alana, Ariana, Natália, Leandra, Pumba, Alberto, Hakob, Wesley Safadão, Murilo, Artur, Júlia, Érick Martins, Marco Antônio, Carlos Parra, João, Paulinho, Bárbara, Denise, Davi, Érico, Lucas, Paloma, Thiago Stefan, Campolina, Eduardo Nery, Juliana, Alejandro, Nestor, Verônica, Lídia, Regiane, Gilberto, Tássius, Gláucia, Rogério, Diego, Leandro, Mário. Infelizmente não pude me lembrar de todos, desde já peço minhas humildes desculpas aos que esqueci.

Agradeço às boas amigas que fiz nesta vida, incluindo a turma da Bahia, do Ceará e das Minas Gerais.

Gostaria de agradecer ao importante apoio das agências: FAPEMIG, CAPES, CNPQ, INCT/Nanocarbono, CBPF, Rede de Nano- Instrumentação, Pós-graduação em Física e Pró-Reitoria de pesquisa da UFMG.

# Resumo

O MoS<sub>2</sub>, assim como o grafite, é um cristal composto por camadas atômicas, cuja monocamada pode ser obtida por esfoliação micromecânica. Sua vantagem, porém, é a existência de “Gap” direto de energia, o que favorece sua aplicação na área de optoeletrônica. Aproveitando este potencial, neste trabalho fabricamos transistores de efeito de campo, com base na monocamada de MoS<sub>2</sub>, e estudamos fotocorrentes. Foram utilizadas duas condições de excitação: Laser com energia maior e com energia menor do que o “Gap” da monocamada. No primeiro caso, obtivemos fotocorrentes mais intensas e com longos tempos de decaimento, demonstrando que o MoS<sub>2</sub> possui boa fotoresponsividade a esta energia. O segundo caso, no entanto, não seria factível, pois a excitação é menor que o “Gap” de energia. Apesar disto, todas as amostras apresentaram fotocorrentes, embora com magnitudes inferiores - o que sugere a presença de estados de defeitos interiores ao “Gap”. As medidas foram feitas com a amostra em diferentes ambientes e temperaturas. A fotocorrente, por sua vez, apresentou comportamentos distintos para as diversas condições impostas. Com base em nossos resultados, sugerimos que a fotocorrente em MoS<sub>2</sub> é mediada por estados de defeitos interiores ao “Gap”. Estes seriam os responsáveis pela fotocorrente com excitação abaixo do “Gap”.

**Palavras-chaves:** MoS<sub>2</sub>, materiais 2D, fotocondução com energia menor que o “Gap”, transistores de efeito de campo

# Abstract

MoS<sub>2</sub>, as graphite, is a layered crystal, with a monolayer counterpart obtained by mechanical exfoliation. Unlike graphene, it has a direct band gap, so it can be applied in optoelectronics. Taking advantage of this potential, we developed field-effect transistors, based on monolayer MoS<sub>2</sub>, to study its photocurrent properties. We investigate photocurrents in MoS<sub>2</sub> by using laser excitation with energy above the gap and with sub-band energy. In the first case, we achieved high photocurrents, with long decay time. These results point out that MoS<sub>2</sub> possess high sensitivity to light with energy larger than the band gap energy. In the second case, however, inter-band excitation is not possible but our devices show photoresponse, with low gains - which suggest the presence of defect states inside the gap. The measurements were carried out at diverse atmospheric and temperature conditions, and we observed the photocurrent behavior depends on these imposed conditions. Our results point out that the photocurrent in MoS<sub>2</sub> is governed by defects states inside the band gap. Those would take account for the sub-band gap photocurrent.

**Keywords:** MoS<sub>2</sub>, 2D materials, sub-band gap photocurrent, field effect transistors

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>II</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>IV</b>
<b>1 Introdução ao MoS<sub>2</sub></b>	<b>1</b>
<b>2 Preparação e Caracterização</b>	<b>7</b>
2.1 Microesfoliação Mecânica e Mapeamento Óptico . . . . .	7
2.2 Deposição Química na Fase Vapor . . . . .	11
2.3 Fabricação dos Dispositivos . . . . .	12
2.4 Caracterização Por Espectroscopia Raman . . . . .	16
<b>3 Junção Metal-Semicondutor</b>	<b>19</b>
3.1 Teoria . . . . .	19
3.1.1 Efeitos não ideais que Alteram a Barreira “Schottky” . . . . .	23
3.1.2 Processos de Transporte de Corrente na Junção . . . . .	26
3.2 Problemas de Contato em MoS <sub>2</sub> . . . . .	30
<b>4 Transistores de Efeito de Campo de MoS<sub>2</sub></b>	<b>36</b>
4.1 Teoria . . . . .	36
4.2 Técnicas Experimentais . . . . .	40
4.3 Resultados Experimentais . . . . .	41
<b>5 Teoria de Fotocorrente</b>	<b>47</b>
5.1 Mecanismos de Fotocorrente em MoS <sub>2</sub> . . . . .	47



5.2	Mecanismos de Fotocondutividade . . . . .	49
<b>6</b>	<b>Técnicas Experimentais de Fotocorrente</b>	<b>55</b>
<b>7</b>	<b>Resultados Experimentais de Fotocorrente</b>	<b>61</b>
7.1	Medidas de Microscopia de Fotocorrente por Varredura . . . . .	62
7.2	Medidas de Fotocorrente em Temperatura Ambiente . . . . .	71
7.3	Medidas de Fotocorrente em Vácuo . . . . .	85
<b>8</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>94</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>96</b>

# Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina do MoS <sub>2</sub> . . . . .	2
1.2	Estrutura de bandas do MoS <sub>2</sub> . . . . .	3
1.3	Espectroscopia Raman no MoS <sub>2</sub> . . . . .	4
1.4	Aplicações do MoS <sub>2</sub> . . . . .	6
2.1	Esquema de esfoliação micromecânica . . . . .	9
2.2	Métodos de esfoliação . . . . .	9
2.3	Imagem de microscopia de campo escuro, de um substrato, após o método de limpeza. . . . .	10
2.4	Imagens ópticas das amostras de MoS <sub>2</sub> esfoliadas . . . . .	12
2.5	Imagem óptica da amostra CVD . . . . .	13
2.6	Ilustração do processo de litografia . . . . .	15
2.7	Imagens ópticas do processo de litografia e deposição de metais . . . . .	16
2.8	Espectros Raman das amostras utilizadas . . . . .	18
3.1	Diagramas de banda de energia para a junção metal-semicondutor . . . . .	21
3.2	Diagramas de banda de energia para a junção metal-semicondutor com aplicação de “Bias” . . . . .	22
3.3	Diagramas de banda de energia para a junção metal-semicondutor, com correção do método das imagens. . . . .	24
3.4	Diagrama de banda de energia para a junção metal-semicondutor, representando os defeitos de interface. . . . .	25
3.5	Representação gráfica de dois tipos de processos que mediam o transporte na junção . . . . .	26
3.6	Diagramas de banda de energia para a junção metal-MoS <sub>2</sub> . . . . .	30

3.7	Curvas de $I_{sd} \times V_{sd}$ para as amostras utilizadas . . . . .	33
3.8	Esquema de barreiras “Schottky” assimétricas . . . . .	35
4.1	Ilustração do transistor de efeito de campo de MoS <sub>2</sub> . . . . .	37
4.2	Esquema de modulação da barreira “Schottky” com o “Gate” . . . . .	39
4.3	Montagem experimental para as medidas elétricas . . . . .	40
4.4	Curvas $I_{sd} \times V_{BG}$ para diferentes amostras . . . . .	43
4.5	“Annealing” térmico . . . . .	44
4.6	“Annealing” de “Laser” . . . . .	45
5.1	Esquema de geração e recombinação de portadores excitados . . . . .	51
6.1	Montagem experimental para as medidas sem vácuo. . . . .	56
6.2	Montagem experimental para as medidas em vácuo. . . . .	58
6.3	Aparato experimental para medidas de SPM. . . . .	59
7.1	Ilustração para medidas de fotocorrente em função da posição. . . . .	63
7.2	Medidas de fotocorrente em função da posição para K-M1 . . . . .	64
7.3	Medidas de fotocorrente em função da posição para K-B1 e SPI . . . . .	65
7.4	Medidas de SPM, com $\lambda=561$ nm, para a amostra SPI . . . . .	66
7.5	Medidas de SPM, com $\lambda=780$ nm e $\lambda=561$ nm, para a amostra K-M1 . . . . .	67
7.6	Medidas de SPM, com $\lambda=561$ nm, para a amostra SPI . . . . .	69
7.7	Medidas de SPM, com $\lambda=561$ nm, para a amostra SPI, sob diferentes valores de $V_{BG}$ . . . . .	70
7.8	Distorção das bandas com aplicação de $V_{BG}$ . . . . .	71
7.9	Medida de fotocorrente resolvida no tempo . . . . .	73
7.10	Medidas de TRPS sob atmosfera de N <sub>2</sub> com $\lambda=800$ nm . . . . .	74
7.11	Medidas de fotocorrente em função da potência, com $\lambda=800$ nm . . . . .	75
7.12	Medidas de SPM, com $\lambda=561$ nm, para a amostra SPI, sob diferentes valores de Potência . . . . .	75
7.13	Medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda e do tempo para K-M1 . . . . .	76

7.14	Medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda e do tempo para K-B1 . . . . .	77
7.15	Medidas de fotocorrente em função do tempo para SPI, para diversos comprimentos de onda . . . . .	79
7.16	Medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda para SPI . . . . .	80
7.17	Medidas de fotocorrente resolvida no tempo para a amostra CVD . . . . .	81
7.18	Medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda para a amostra CVD . . . . .	82
7.19	Comparação entre as medidas de TRPS das amostras utilizadas, com $\lambda=1000$ nm. . . . .	83
7.20	Mecanismo de fotocondução mediada por armadilha de buracos. . . . .	84
7.21	Medidas de TRPS para as linha 543 nm, 800 nm e 1000 nm, em temperatura ambiente e em baixas temperaturas . . . . .	87
7.22	Medidas de TRPS para $\lambda=800$ nm e $\lambda=1000$ nm , à temperatura de 79 K, utilizando o osciloscópio . . . . .	89
7.23	Medidas de $I_{sd} \times V_{BG}$ , e de fotocorrente em função de $g_m$ com e sem incidência de luz, com os comprimentos de onda de 543 nm, 800 nm e 1000 nm . . . . .	90
7.24	Medida de TRPS para a linha 543 nm, em temperatura ambiente e em baixa temperatura, para vários valores de $V_{BG}$ . . . . .	92

# Capítulo 1

## Introdução ao MoS<sub>2</sub>

O MoS<sub>2</sub> é um cristal formado por camadas atômicas, da família dos dicalcogênios de metais de transição (TMDCs). Os membros desta família em geral possuem a fórmula MX<sub>2</sub> - em que M é um metal de transição da família *IV*, *V* ou *VI*, da tabela periódica, e X é um calcogênio (S, Se ou Te) - cuja ligação química é do tipo X-M-X. Os TMDCs possuem uma ampla variedade de propriedades elétricas, que incluem condutores, supercondutores, semicondutores, semimetais, entre outros. Em particular, os dicalcogênios de Molibdênio e Tungstênio são semicondutores com “Gap” de energia variando do visível ao infravermelho. O “Bulk” dos TMDCs possui estruturas de diversos tipos, a depender da posição relativa das camadas atômicas. Uma monocamada de TMDC, porém, é formada por uma camada de átomos de metais, entre duas camadas de calcogênios, formando um sanduíche com arranjo hexagonal. Este arranjo, entretanto, pode ser de dois tipos, a depender da posição dos calcogênios em relação ao metal: trigonal prismático, 2H, e octaedral, 1T. Os cristais dos TMDCs, porém, se apresentam predominantemente na forma 2H, assim como as amostras utilizadas neste trabalho. A figura 1.1 apresenta uma ilustração da estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>, na forma 2H, bem como uma representação da célula unitária de 1T. Esta figura contém, ainda, o valor do espaçamento entre camadas atômicas do MoS<sub>2</sub>, que é de 0,65 nm.

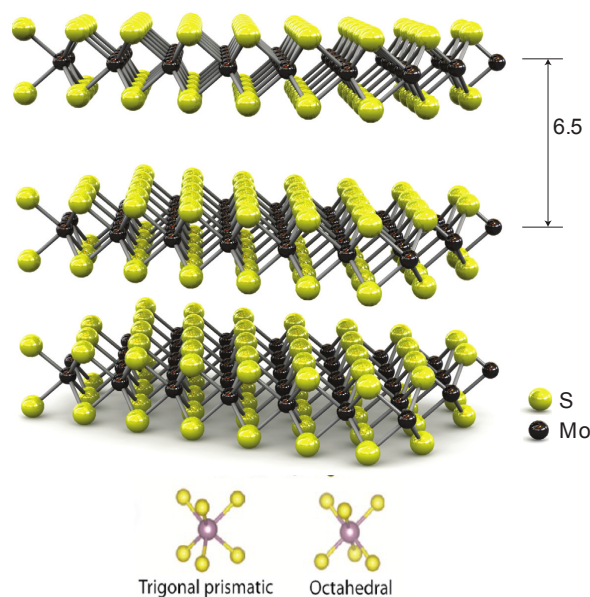


Figura 1.1: Ilustração da estrutura cristalina do  $\text{MoS}_2$ . Retirado de [1,2].

Devido à forma 2D do  $\text{MoS}_2$ , a estrutura eletrônica e o “Gap” de energia são fortemente afetados pelo confinamento quântico. Por exemplo, do “Bulk” de  $\text{MoS}_2$  para a respectiva monocamada, o “Gap” aumenta de 1,29 eV para 1,9 eV. Além disso, o “Gap” muda de indireto para direto [3], no “Bulk” o máximo da banda de valência é localizado no ponto  $\Gamma$ , enquanto que o mínimo da banda de condução está localizado entre os pontos  $\Gamma$  e  $K$ , ver figura 1.2 [4]. Os estados da banda de condução, no ponto  $K$ , são devidos, principalmente, ao orbital  $d$  do Mo e são pouco afetados pela interação entre as camadas atômicas. Os estados da banda de condução, próximos ao ponto  $\Gamma$ , porém, são resultantes da hibridização entre os orbitais  $p_z$ , do átomo de enxofre, e o  $d$ , do molibdênio, os quais são mais influenciados pela interação intercamada. Desta forma, ao reduzir o número de camadas, os estados da banda de condução, próximos a  $\Gamma$ , sofrem um acréscimo em energia, enquanto que os do ponto  $K$  permanecem praticamente constantes, o que dá origem ao “Gap” direto da monocamada [4–7], ver figura 1.2. Alguns trabalhos teóricos [7, 8] e experimentais [9, 10] relatam que as transições ópticas, em poucas camadas de  $\text{MoS}_2$ , são mediadas por excitons, ao invés de transições banda a banda. Em medidas de absorção de amostras de monocamada, por exemplo, é possível identificar dois picos, correspondentes aos excitons A e B. Estes, por sua vez, correspondem à cisão do topo da banda de valência, em dois estados, devido ao acoplamento spin-órbita [9].

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva, que tem sido utilizada nos materiais bidimensionais. Esta técnica baseia-se no espalhamento inelástico da

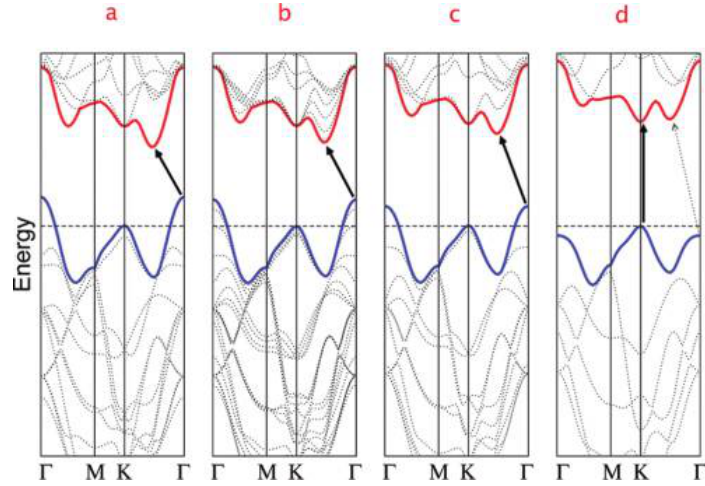


Figura 1.2: Estrutura de bandas do  $\text{MoS}_2$ . A figura *a* refere-se ao “bulk”, e as *b*, *c* e *d*, à tri-, bi e monocamadas, respectivamente. Retirado de [4].

luz por fônons da rede, portanto possibilita a identificação de fônons ópticos dos materiais, desde que os mesmos obedecem a determinadas regras de seleção. Cada material possui uma estrutura de fônons própria, logo a espectroscopia Raman é uma técnica confiável de identificação dos materiais. Com esta técnica, por exemplo, é possível identificar o  $\text{MoS}_2$ , bem como o número de camadas atômicas do mesmo. Este possui quatro modos Raman ativos ( $A_{1g}$ ,  $E_{2g}^1$ ,  $E_{2g}^2$  e  $E_{1g}$ ). Os modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  são fundamentais para a identificação do número de camadas de  $\text{MoS}_2$ , portanto iremos discuti-los brevemente. O  $E_{2g}^1$  é um modo no plano, resultado da vibração oposta, dos dois átomos de  $S$ , em relação ao de  $\text{Mo}$ . O modo  $A_{1g}$ , por sua vez, é um modo fora do plano, no qual apenas os átomos de enxofre se deslocam, em direção oposta (ver figura 1.3). Os modo  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  são afetados pela interação coulombiana de longo alcance das diferentes camadas. Do “Bulk” para a monocamada a energia do modo  $E_{2g}^1$  aumenta, enquanto que a do  $A_{1g}$  diminui. Esta variação em energia pode ser identificada por meio dos picos Raman associados a estes modos, cujas posições se deslocam. A diferença dos valores destas, portanto, aumenta com o número de camadas, ver figuras 1.3a-b, e é um método confiável para identificar este número (de forma inequívoca até 4 a 5 camadas) [11, 12].

Um potencial de aplicação, que vem sendo largamente estudado, do  $\text{MoS}_2$ , e outros calcogênios, é a valetrônica. A monocamada de  $\text{MoS}_2$  não possui simetria de inversão espacial, porém é protegida pela simetria de reversão temporal. Estas duas propriedades tornam os graus de spin e vale acoplados [13], o que possibilita o confinamento de cargas em estados de

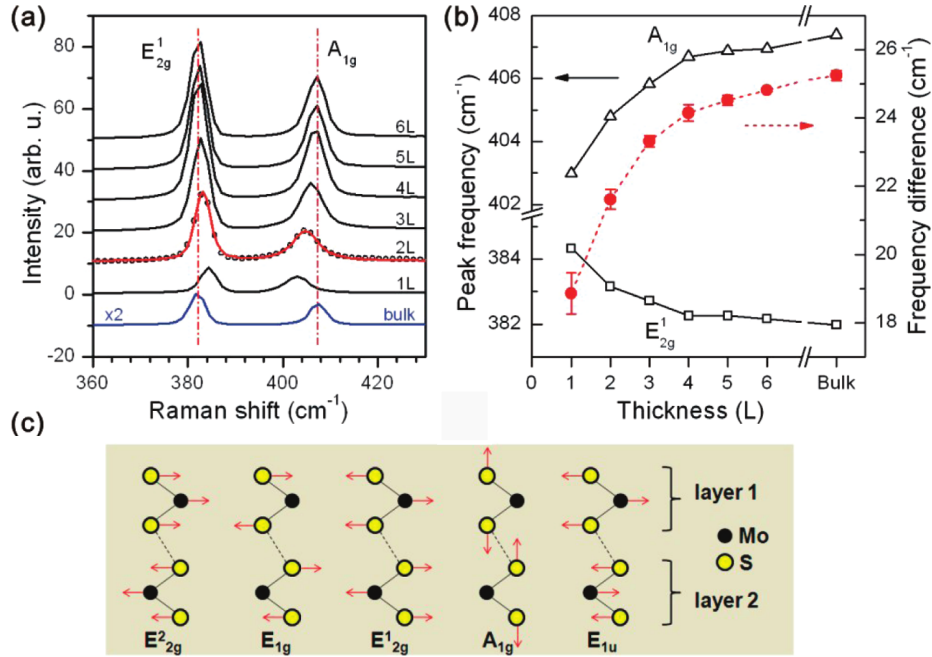


Figura 1.3: Modos Raman do MoS<sub>2</sub>. Em *a*, estão apresentados espectros Raman de MoS<sub>2</sub> para diversos números de camadas atômicas. Em *b* está apresentado a evolução dos picos A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub><sup>1</sup> com o número de camadas. Em *c* estão representados alguns dos modos Raman ativos do MoS<sub>2</sub>. Retirado de [12].

vale e de spin específicos. Vários trabalhos têm demonstrado o acesso a um dos vales, por meio de incidência de luz circularmente polarizada [14–16]. Aproveitando-se deste potencial, os pesquisadores K.F. Mak, *et al.* observaram o efeito Hall de vale em MoS<sub>2</sub> [17].

É requisito da eletrônica digital componentes elétricos que possam ligar e desligar a corrente de um circuito elétrico. Isto possibilita a obtenção dos códigos “0” e “1”, fundamentais na eletrônica digital. Um componente utilizado para esta finalidade é o transistor de efeito de campo (FET). A presença de um “Gap” de energia de 1.9 eV aumenta o potencial do MoS<sub>2</sub> como base para confecção de transistores de efeito de campo: valores altos de razão on/off (10<sup>8</sup>) foram obtidos, [1]. O transistor de MoS<sub>2</sub> é predominantemente do tipo *n*, devido à fixação do nível de Fermi perto da banda de condução, causada pela presença de vacâncias de enxofre [18]. Foram relatados, porém, transistores ambipolares de MoS<sub>2</sub> [19], bem como tipo *p* [20–22]. Cálculos teóricos estimam uma mobilidade de 410 cm<sup>2</sup>/V·s em temperatura ambiente, no regime de fônons ópticos, e de 2450 cm<sup>2</sup>/V·s em baixas temperaturas, no regime de fônons acústicos [23]. Os valores experimentais, porém, são sempre menores que os citados. Isto deve-se, entre outros motivos, ao espalhamento por impurezas do substrato,



uma vez que o  $\text{MoS}_2$  possui pouca blindagem. Este fato também explica os valores de mobilidade, de amostras de multicamada, serem maiores, uma vez que as camadas inferiores blindam os potenciais coulombianos das impurezas [24, 25]. Uma das alternativas para diminuir este espalhamento, é a deposição de dielétricos sobre o dispositivo. Estes, além de promover uma blindagem dielétrica, extingue o fônon homopolar (modo de vibração, fora do plano, com os átomos de enxofre vibrando, fora de fase, na direção normal ao plano do  $\text{MoS}_2$ ) [23, 26], resultando em um acréscimo de  $70 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  na mobilidade [23]. Por causa da fixação da energia de “Fermi”, alguns metais com alto valor de função trabalho, como Au e Ni, demonstraram curvas  $I \times V$  lineares [1, 25–28], devido, possivelmente, ao estreitamento da barreira “Schottky”. A resistência de contato, porém, reduz o potencial do transistor de  $\text{MoS}_2$ , pois subestima o valor da mobilidade em medidas de duas pontas [29], além de limitar o valor da corrente, quando o canal é reduzido a valores na escala de nanômetros [30]. Muitas estratégias têm sido empregadas para diminuir a resistência de contato no  $\text{MoS}_2$ , algumas destas serão citadas na seção 3.2.

Devido ao “Gap” direto da monocamada de  $\text{MoS}_2$ , entre outros, esta também possui grande potencial para o estudo da optoeletrônica. Já foram observados efeitos de fotocondutividade com alta responsividade ( $\sim 10^3 \text{ A/W}$ ) [27, 31], além de ter sido relatado efeito fototermoeletrico [32]. Além destes, também foi reportado efeito fotovoltaico com rendimento de 1% [22], e de eletroluminescência, porém com baixo rendimento quântico ( $\sim 10^{-5}$ ) [33]. Por possuir uma razão área/volume alta, baixa blindagem, e ainda modulação do nível de Fermi por tensão de “Gate”, o  $\text{MoS}_2$  possui alto potencial de sensoriamento químico e gasoso [34–36].

Em resumo, o  $\text{MoS}_2$  possui potencial de aplicação na eletrônica digital, optoeletrônica, valetrônica, sensoriamento, entre outros. A figura 1.4, por fim, ilustra o potencial de aplicação deste material 2D.

Devido ao potencial de aplicação do  $\text{MoS}_2$  em dispositivos fotodetectores, o objetivo deste trabalho é estudar e identificar os mecanismos das fotocorrentes observadas em nossas amostras de monocamada de  $\text{MoS}_2$ . Estas fotocorrentes foram obtidas com excitações abaixo e acima do “Gap” de  $\text{MoS}_2$ .

A preparação e a caracterização de nossas amostras são descritas no capítulo 2 desta dissertação. Os métodos de obtenção de monocamada de  $\text{MoS}_2$  são a esfoliação micromecânica de cristais, de diferentes fontes, e o crescimento químico na fase vapor (CVD). A litografia

---

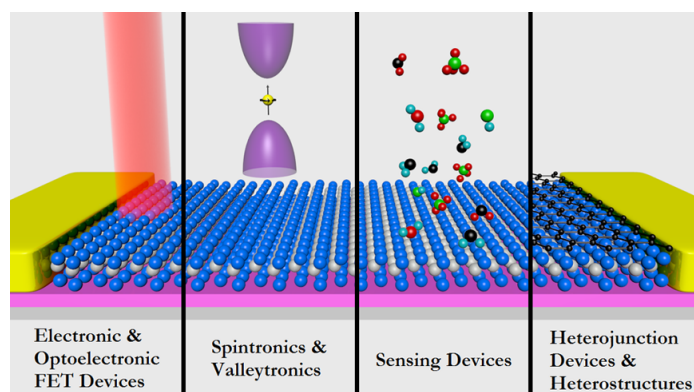


Figura 1.4: Ilustração do potencial de aplicação do  $\text{MoS}_2$ . Retirado de [37].

por feixe de elétrons, seguida por deposição de filmes finos, foram utilizadas para produzir os dispositivos. Para caracterizar nossas amostras, foram utilizados o contraste óptico e as espectroscopias de Raman e de fotoluminescência.

Os capítulos 3 e 4 contém a teoria básica de dispositivos semicondutores. Alguns tópicos básicos da teoria da junção metal-semicondutor, a qual é importante para entender o funcionamento do fototransistor de  $\text{MoS}_2$ , serão discutidos no capítulo 3. No capítulo 4, por sua vez, será apresentado o transistor de  $\text{MoS}_2$ , assim como as técnicas experimentais utilizadas nas medidas elétricas. Ainda no capítulo 4, são apresentadas as medidas elétricas, bem como alguns métodos de “annealing” que foram empregados.

No capítulo 5 serão abordados alguns aspectos básicos de fotocorrente, assim como seus mecanismos, os quais são: efeito fotovoltaico, efeito fototermoeletrico, efeito “photogating” e efeito de fotocondutividade. Os capítulos 6 e 7 contém a parte experimental desta dissertação. O capítulo 6 trata das técnicas experimentais utilizadas nas medidas de fotocorrente. A seguir, no capítulo 7, são discutidos e analisados as medidas e os resultados experimentais de fotocorrente. Estas medidas foram desempenhadas com diferentes técnicas e condicionamentos. No último capítulo, afinal, são apresentadas as conclusões e perspectivas deste trabalho.

## Capítulo 2

# Preparação e Caracterização

Neste capítulo, serão apresentados desde a preparação de MoS<sub>2</sub> utilizada - microesfoliação mecânica, e a deposição química na fase de vapor (CVD) - à fabricação dos dispositivos. Esta, por sua vez, compreende da litografia eletrônica à deposição de metais. Serão apresentados, também, os processos de caracterização do MoS<sub>2</sub> utilizados - o contraste óptico, a espectroscopia Raman, e a fotoluminescência.

### 2.1 Microesfoliação Mecânica e Mapeamento Óptico

A microesfoliação mecânica tem sido utilizada extensivamente, desde a descoberta experimental do grafeno [38], como método de obtenção, de poucas camadas, de cristais 2D. O grafeno, BN, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, fosforeno, entre outros, são exemplos de cristais dos quais foram obtidas poucas camadas por microesfoliação mecânica. É uma técnica útil por ser simples e barata: utiliza-se apenas de uma fita adesiva, e uma amostra do cristal a ser esfoliado.

Embora a esfoliação de grafeno seja bem conhecida e fornece amostras grandes de monocamada (30-50  $\mu\text{m}$ ), o mesmo não se aplica ao MoS<sub>2</sub>. Para confeccionar dispositivos,

uma amostra de pelo menos  $6 \mu\text{m}$  é necessária, pois cada eletrodo ou contato em  $\text{MoS}_2$  necessita de pelo menos  $1 \mu\text{m}$  [39]. No começo do meu mestrado, utilizamos a mesma técnica empregada para o grafeno. Com esta, era difícil obter poucas camadas com tamanho razoável, de  $\text{MoS}_2$ : em mais de 10 esfoliações, conseguimos obter apenas uma monocamada de  $6 \mu\text{m}$  de comprimento. A otimização deste processo, no entanto, nos custou quase um semestre de trabalho. Por fim, o modo de esfoliar  $\text{MoS}_2$  é diferente da empregada no grafeno e resulta em amostras de monocamada de até  $30 \mu\text{m}$ . Além disso, a frequência de obtenção de monocamadas aumentou para quase uma por amostra. Será descrito a seguir, este método de esfoliação.

O primeiro passo para esfoliar o  $\text{MoS}_2$  é pegar um pequeno pedaço do cristal natural, e colocar em um pedaço de fita adesiva azul (Blue Medium Tack, Semiconductor Equipment Corp.). Fecha-se e abre-se a fita, com o cristal dentro. Esta, por sua vez, pode ser utilizada várias vezes, e portanto é a matriz de nossas amostras. Em seguida, pega-se uma segunda fita, e a aperta levemente, com os dedos indicador e polegar, contra o cristal da fita matriz. É importante não utilizar outros objetos para pressionar as duas fitas, pois o cristal de  $\text{MoS}_2$  é bastante quebradiço. Retira-se, devagar, a segunda fita da matriz. Abre-se e fecha-se, esta última, de tal forma a esfoliar o cristal ao longo da fita. O número de vezes que este processo é realizado é de fundamental importância. Para o grafeno, este número é o maior possível. Para o  $\text{MoS}_2$ , porém, este número não pode ser grande. Este processo, no entanto, depende da fita utilizada, bem como do cristal, entretanto, no método aqui discutido, abre-se e fecha-se a fita, entre 4 a 6 vezes. Também não é factível esfoliar pouco, o ideal é parar a esfoliação no momento em que os grãos do cristal perdem o brilho.

Neste trabalho, foram utilizados dois tipos de cristais naturais. Um deles é usado pela maioria dos grupos de pesquisa, e foi comprado da empresa *SPI Supplies*. O outro cristal foi cedido pelo professor Dr. Klaus Krambrock, e possui origem italiana. Este último produziu amostras mais cristalinas e maiores que a primeira, além de ser mais puro, como será discutido no capítulo 7. Após o cristal ser esfoliado transfere-se a fita para um substrato de silício, com uma fina camada de  $285 \text{ nm}$  de  $\text{SiO}_2$ . Após colocar a fita em cima do substrato, tomando cuidado para não deixar bolhas, pressiona-se, levemente, a fita com o dedo, apenas para tirar as bolhas remanescentes. Logo após, retira-se, lentamente, a fita. O processo de esfoliação está ilustrado na figura 2.1. A figura 2.2 traz duas amostras de monocamada, em 2.2a, o

---

floco foi obtido por intermédio do mesmo método de esfoliar grafeno [40], e em 2.2*b*, por meio do método desenvolvido neste trabalho. Desta figura, pode-se notar que esta forma de esfoliar produz cristais grandes de monocamada de MoS<sub>2</sub>, enquanto que a utilizada para grafeno não o faz.

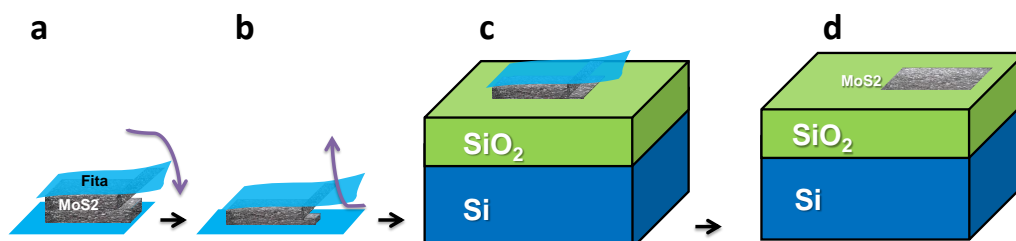


Figura 2.1: Esquema de esfoliação micromecânica, adaptado de [40]. No processo de esfoliação, abre-se (subfigura *a*) e fecha-se (subfigura *b*), por algumas vezes, a fita adesiva, a qual contém cristais de MoS<sub>2</sub>. A fita é então pressionada contra o substrato, *c*, e posteriormente retirada do mesmo. Desta forma os flocos do cristal são transferidos para o substrato, *d*.

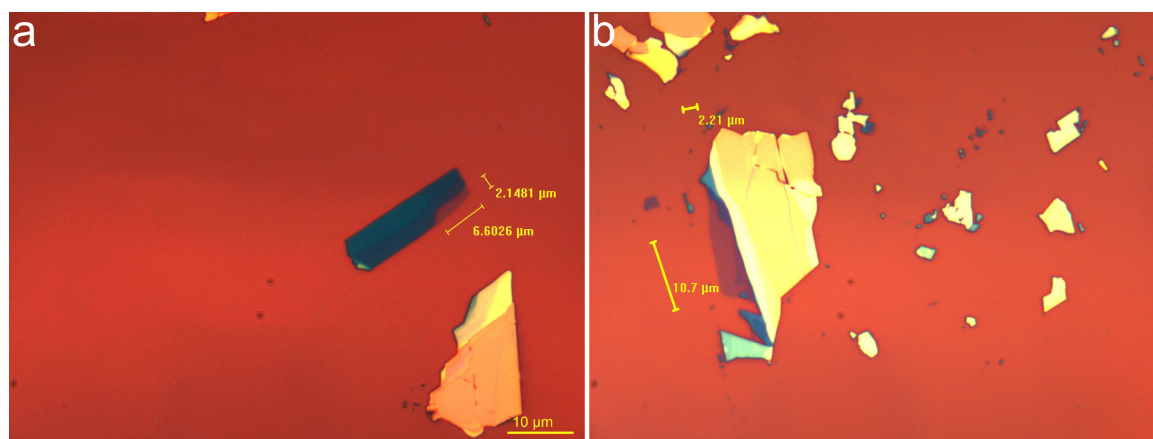


Figura 2.2: Amostras obtidas por dois métodos diferentes de esfoliação. A figura *a* corresponde ao método de esfoliação de grafeno, enquanto que a *b*, ao método desenvolvido neste trabalho. As duas figuras possuem a mesma escala.

É fundamental que o substrato esteja limpo, tanto para ajudar na adesão do MoS<sub>2</sub> na superfície do mesmo, bem como para que não existam sujeiras entre estes, as quais podem atuar como centro espalhadores de carga. Antes de realizar a transferência da fita para o substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, este é limpo da seguinte maneira:

1. imerge-se o substrato em um béquer com acetona e faz-se ultrassom por dois minutos
2. rapidamente transfere-se o substrato do béquer com acetona, para um béquer com álcool isopropílico (IPA), e faz-se outro ultrassom por dois minutos
3. retira-se o substrato e aplica-se, rapidamente, um jato de N<sub>2</sub> seco
4. após este processo, faze-se um plasma de O<sub>2</sub> na amostra, por dois minutos, com pressão, fluxo e potência de 60 mTorr, 20 sccm e 50%, respectivamente.

Uma imagem, capturada por microscopia de campo escuro, de um substrato, o qual foi submetido ao processo de limpeza, está apresentada em 2.3. Os pontos brilhantes representam sujeiras no substrato, os quais estão dispersos, deixando uma grande área limpa no mesmo. Boa parte dos substratos, limpos por esta técnica, apresentam grau de limpeza semelhante à figura 2.3, demonstrando a efetividade do nosso método.



Figura 2.3: Imagem de microscopia de campo escuro, de um substrato, após o método de limpeza.

Após a esfoliação, flocos de vários tamanhos e espessuras estão presentes na amostra. É preciso, no entanto selecionar as amostras de interesse - neste trabalho, amostras de mono e bicamadas foram utilizadas. Para tal, leva-se a amostra para um microscópio óptico. Varre-se, assim, toda esta à procura de flocos grandes de monocamada. Devido à mudança do contraste óptico com o número de camadas de MoS<sub>2</sub>, é possível identificar este número com o microscópio óptico [41–43]. Um parâmetro comumente utilizado para identificar, na microscopia óptica, o número de camadas, é o valor de cinza (GV), o qual mede a intensidade

de luz, de um determinado comprimento de onda, de um *pixel*, em uma imagem. Em [41], os autores utilizaram o programa *ImageJ* para separar a imagem da amostra em três canais de cores: verde, azul e vermelho. Por fim, utilizaram o canal vermelho, traçaram um perfil de intensidade de GV passando pelo substrato e pela amostra, e calcularam a diferença entre a intensidade de GV de ambos. O valor obtido, para a monocamada, foi de aproximadamente 30.

Apesar de terem sido esfoliadas várias amostras, serão apresentadas, aqui, apenas as que foram utilizadas nas medidas de fotocorrente. Estas são as K-M1 (monocamada), K-M2 (monocamada) e K-B1 (bicamada), do cristal fornecido pelo Professor Klaus, as quais estão no mesmo substrato, e a SPI (monocamada), proveniente do cristal da *SPI Supplies*. As fotos ópticas das amostras e os respectivos valores de cinza (GV), retirados do canal vermelho, estão apresentadas na figura 2.4. Os valores de GV obtidos estão em torno de 55 a 60, para a monocamada, e 85, para a bicamada. Apesar de estes serem maiores que os obtidos em [41], as técnicas de espectroscopia Raman confirmam que as amostras utilizadas são de MoS<sub>2</sub>. Será apresentada, a seguir, a técnica de deposição química na fase vapor.

## 2.2 Deposição Química na Fase Vapor

A esfoliação micromecânica é processo que gera amostras de alta qualidade, das quais é possível estudar propriedades intrínsecas. Esta técnica, porém, não é aplicável em larga escala, pois não é possível controlar o tamanho e número de camadas de MoS<sub>2</sub>. Várias técnicas têm sido empregadas para sintetizar poucas camadas de MoS<sub>2</sub>, uma delas é a deposição química na fase vapor (CVD). Grande esforço, porém, tem sido empregado nesta técnica [44, 45].

A amostra CVD utilizada, neste trabalho, foi produzida por esta técnica, e é proveniente do Center for 2-Dimensional and Layered Materials, na Penn State University. Será descrito nesta seção, um método CVD utilizado em MoS<sub>2</sub> [46].

Para crescer amostras de MoS<sub>2</sub>, utiliza-se de um tubo de quartzo, no meio deste contém um cadinho com pó de MoO<sub>3</sub>, em cima do qual coloca-se os substratos, de cabeça para baixo (onde MoS<sub>2</sub> será sintetizado). Um dos extremos do tubo, contém um cadinho com enxofre. O sistema é purgado com Argônio ultrapuro, fluxo de 500 sccm, por três minutos. O fluxo

---

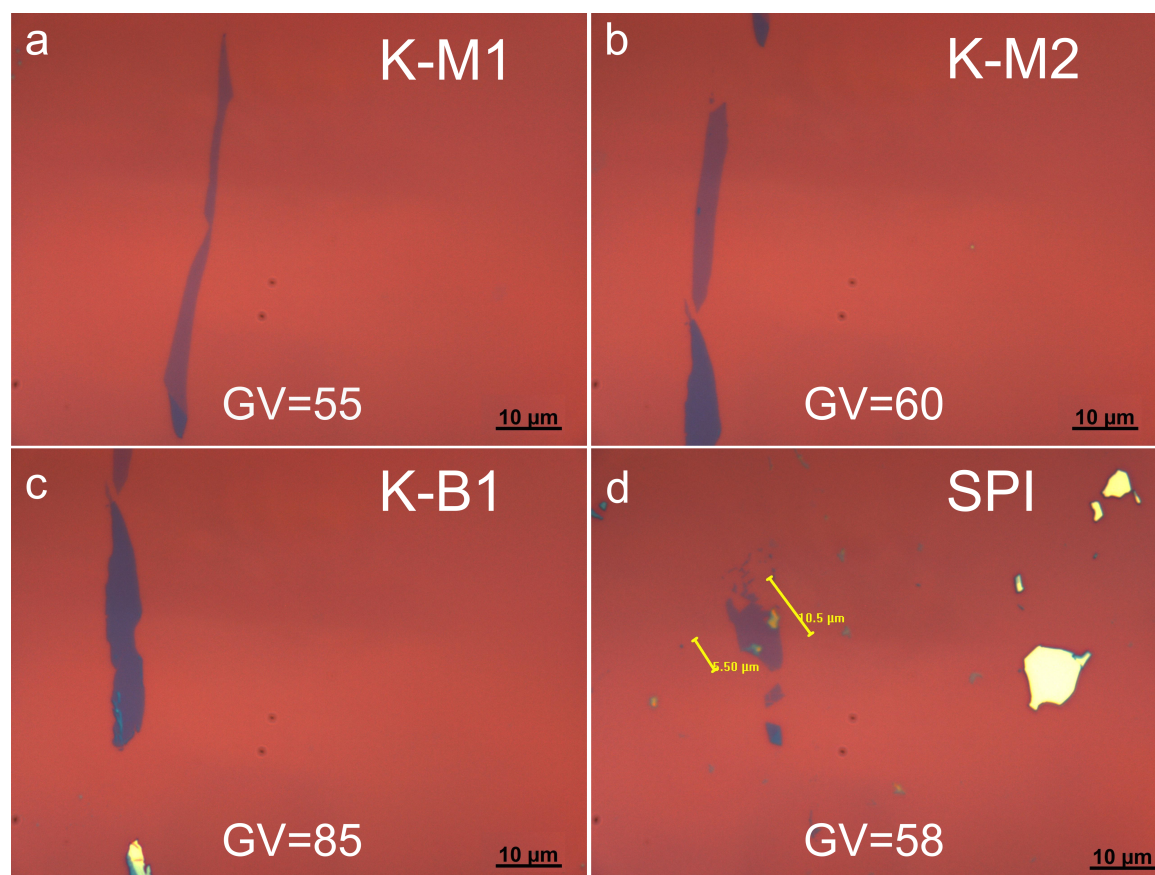


Figura 2.4: Imagens ópticas de amostras de MoS<sub>2</sub>. Nas figuras estão inseridos os valores de cinza (GV), retirados do canal vermelho, das amostras. As amostras K-M1, K-M2, K-B1, e SPI estão apresentadas nas figuras *a, b, c* e *d*, respectivamente.

de Ar é, posteriormente, reduzido para 5 sccm. Após isto, aquece-se o sistema para 650 °C a 15 °C/min, e mantém-se nesta por três minutos. Logo após, o sistema é resfriado até a temperatura ambiente. A temperatura do cadinho de enxofre permanece a aproximadamente 180 °C durante o processo. Algumas variações deste podem ocorrer, como por exemplo utilizar dois sistemas de aquecimento, de tal forma a controlar as temperaturas do enxofre e das amostras separadamente; depositar ou dispersar o MoO<sub>3</sub> no próprio substrato antes da sulfurização; aplicar “sementes” no substrato, antes de inseri-lo no forno, entre outros.

A figura 2.5, por fim, apresenta uma imagem óptica da amostra CVD utilizada neste trabalho, assim como o respectivo valor de cinza (GV).

### 2.3 Fabricação dos Dispositivos



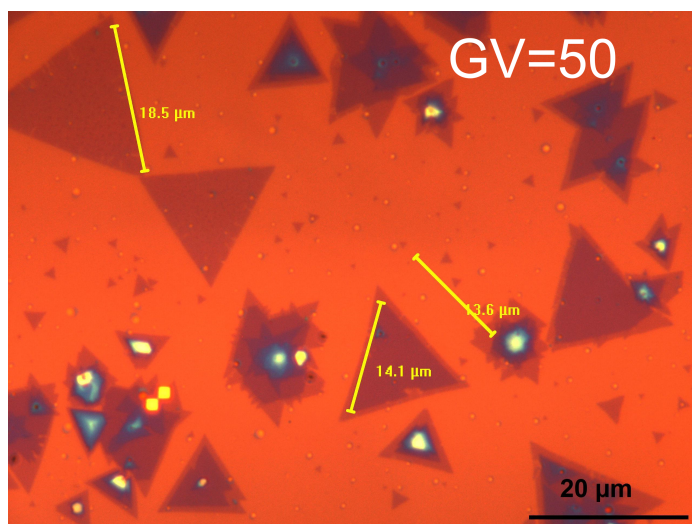


Figura 2.5: Imagem óptica da amostra CVD. Na figura está inserido o valor de cinza (GV) da amostra CVD.

Após a esfoliação mecânica, ficam alguns resíduos de cola pertencentes à fita, sobre os flocos de MoS<sub>2</sub>. Estes resíduos podem atrapalhar o contato entre os flocos e o metal a ser depositado. Para evitar este problema, realiza-se uma pós limpeza nas amostras, utilizando um sistema de forno com fluxo de gás. O processo é como se segue:

1. manter em fluxo, os gases H<sub>2</sub> e Ar, com valores de 700 sccm e 300 sccm, respectivamente
2. aumentar a temperatura até 350 °C, por uma hora
3. manter a temperatura a 350 °C por três horas

Após este processo, deposita-se o *eletroresist* PMMA 495k-C4 por “spin-coating”, no substrato. A receita de revestimento de PMMA é:

- 5 s na rotação de 500 RPM
- 45 s na rotação de 4500 RPM
- Aceleração de 1000 RPM/s
- Placa quente a 180 °C por três minutos.

Esta receita produz filmes de PMMA com espessura média de 320 nm.

Após a deposição do *eletroresist*, começa a etapa de litografia. Utiliza-se, nesta, um microscópio eletrônico de varredura *E – LINE*, da *RAITH*<sup>®</sup>, próprio para executar litografias. Primeiramente, é exposto um padrão de marcas de alinhamento nas amostras, com dose de  $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Após a exposição, estas são reveladas em  $\text{H}_2\text{O}:\text{IPA}$ , na proporção 1:3, a  $0^\circ\text{C}$ , por dois minutos, e depois coloca-se a amostra em *IPA* por trinta segundos. As litografias das amostras foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e no Centro de Componentes Semicondutores (CCS), com ajuda do Doutorando Alisson Cadore. Desde já manifesto meus votos de gratidão para os respectivos centros, e para o Alisson.

As amostras são posteriormente levadas para uma evaporadora térmica. Deposita-se primeiramente uma fina camada de titânio, apenas para aderência. Após isto, deposita-se uma camada de ouro. Os dados da evaporação das amostras estão listados na tabela 2.1:

Tabela 2.1: Especificações da evaporação de metais.

K	Ti	Au	SPI/CVD	Ti	Au
$P_t$ (mTorr)	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$P_t$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Espessura (nm)	1,1	60	Espessura	0,75	50

Após a evaporação, as amostras são imergidas em um béquer com acetona, por doze horas. Após isto, é feito o “lift-Off”, que é a remoção do PMMA coberto pela camada de metal evaporada. Uma das formas de executar o “lift-off” é aplicar um jato de acetona, com uma seringa ou uma pisseta, sobre o substrato. As amostras, após este processo, possuem marcas de alinhamento permanentes, as quais ajudam a alinhar o desenho dos contatos com o floco. Após desenhar estes, repete-se todo o processo de litografia, descrito aqui, porém expondo o “resist”, com o padrão de desenho dos contatos, com dose de  $450 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Posteriormente, o dispositivo é clivado, e inserido em um porta-dispositivos. Por fim, os contatos metálicos resultantes da litografia são contactados ao porta-dispositivos, por meio de soldas. O dispositivo, então, está pronto para uso. Não será discutido o processo de litografia eletrônica, de forma detalhada, porém a figura 2.6 ilustra o processo de fabricação de dispositivos.

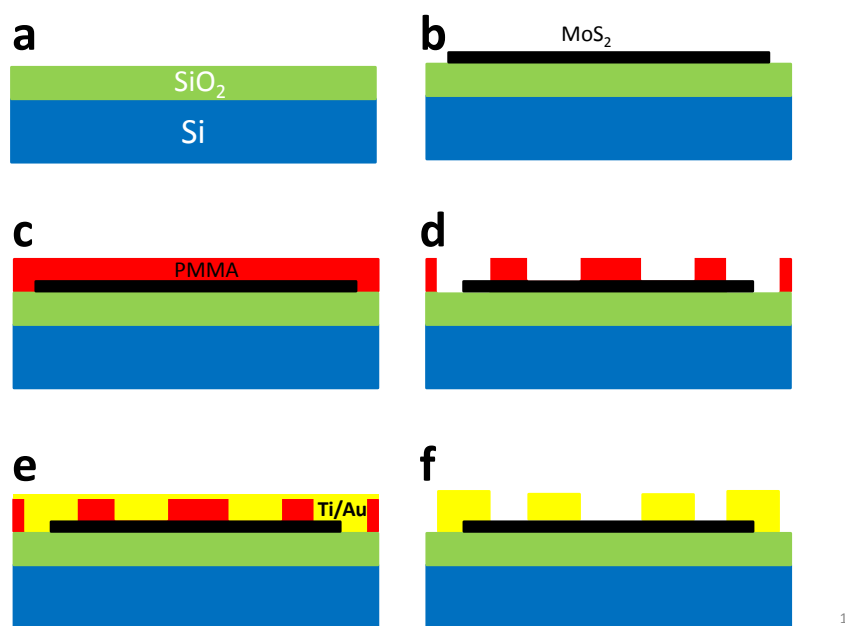


Figura 2.6: Ilustração do processo de litografia. Adaptado de [40]. Em *a* está representado um substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, enquanto que em *b* a transferência de MoS<sub>2</sub> para o mesmo. Posteriormente deposita-se *PMMA* sobre o substrato, *c*. É feito, então, a litografia eletrônica, e posterior revelação do *PMMA*, *d*. Deposita-se titânio e ouro *e*, e finalmente é realizado o “lift-off”, *f*.

As figuras 2.7, apresenta imagens ópticas da amostra K após a revelação (figuras 2.7a e 2.7b), e após o “lift-Off” (figuras 2.7c e 2.7d).

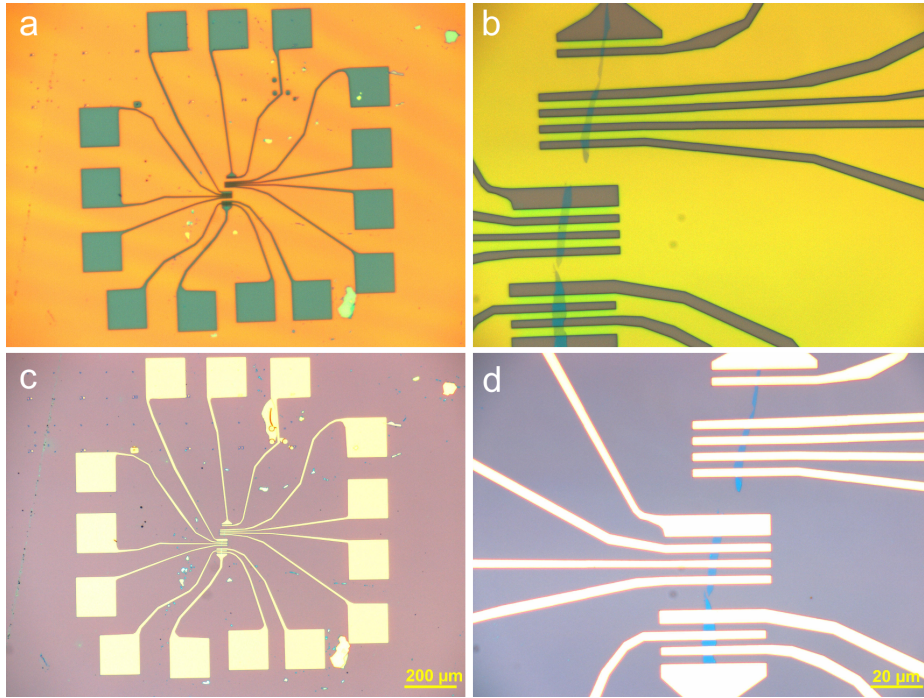


Figura 2.7: Imagens ópticas do processo de litografia e deposição de metais, para a amostra K. Em *a* a imagem corresponde ao dispositivo após a etapa de revelação, enquanto que a *b* é uma ampliação da mesma. A *c* contém uma imagem do dispositivo após o “lift-off”, e em *d* tem-se uma ampliação desta. As figuras *a* e *b* possuem as mesmas escalas que as *c* e *d*, respectivamente.

## 2.4 Caracterização Por Espectroscopia Raman

Uma forma confiável de identificar o número de camadas de MoS<sub>2</sub> é por espectroscopia Raman. Como foi discutido no capítulo 1, pode-se associar a diferença do deslocamento Raman, dos picos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}^1$ , ao número de camadas. Além disto, esta técnica permite identificar a presença de MoS<sub>2</sub>, o que foi importante para confirmar que o cristal K, o qual ainda não havia sido caracterizado, era de MoS<sub>2</sub>.

A figura 2.8 apresenta os espectros Raman das amostras K-M1, K-B1 e CVD. As posições dos picos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}^1$ , estão na faixa de 385,6-386,5 cm<sup>-1</sup> e 404,2-404,8 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, para as amostras de monocamada. A diferença entre os mesmos ( $\Delta w$ ) está na faixa de 17,9-19,2 cm<sup>-1</sup>, valores que correspondem à monocamada [11, 12]. Para a amostra K-B1,  $\Delta w = 22,2$  cm<sup>-1</sup>, valor que corresponde à bicamada. Serão apresentadas no capítulo 7, medidas de fotocorrente com energias de excitação abaixo do “Gap” da monocamada de MoS<sub>2</sub>. Os

---

espectros Raman, presentes aqui, junto com as imagens ópticas, provam que as amostras utilizadas nestas medidas são de monocamada e de bicamada. A figura 2.8e, por sua vez, apresenta uma medida de fotoluminescência para K-M1. Esta medida foi realizada com potência menor que  $1 \mu\text{W}$ , e com  $\lambda = 488 \text{ nm}$ . Um dos picos de fotoluminescência está localizado em  $1,87 \text{ eV}$ , resultado que está de acordo com as referências [4, 9].

---

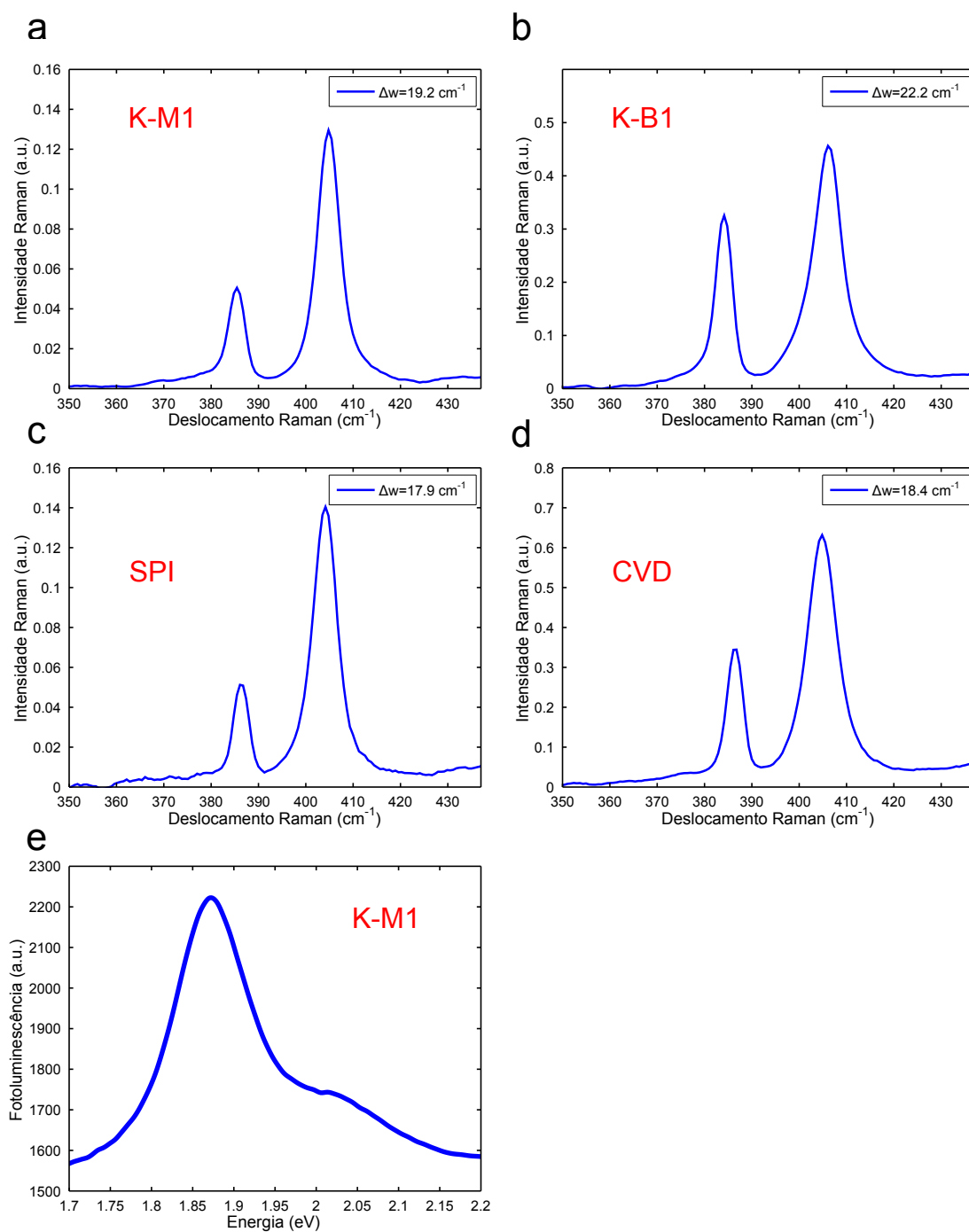


Figura 2.8: Espectros Raman das amostras K-M1, K-B1, SPI e CVD, nas figuras *a, b, c* e *d*, respectivamente. O comprimento de onda do “Laser” foi de 543 nm, a potência utilizada foi menor que 1 mW e o tamanho do “Spot” foi de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Em *e* tem-se uma medida de fotoluminescência, para a amostra K-M1. Para esta, a potência do “Laser” é menor que 1 mW, tamanho do “Spot” de 1  $\mu\text{m}$  e  $\lambda = 488\text{nm}$ . Ambos os “Lasers” utilizados são do tipo onda contínua (CW).

## Capítulo 3

# Junção Metal-Semicondutor

Sendo o MoS<sub>2</sub>, um semicondutor, obter contato elétrico por intermédio de metais não é uma tarefa fácil. Muito esforço, porém, vem sendo empregado pela comunidade científica, a fim de obter transistores com contatos Ôhmicos. Além de ser matéria importante para o estudo do transistor de MoS<sub>2</sub>, os efeitos resultantes da junção metal-semicondutor possuem influência nos processos ópticos do mesmo. Devido a isto, faz-se necessária a existência do presente capítulo. No começo deste, será apresentado a teoria básica da junção metal-semicondutor com base na referência [47] e, posteriormente, serão discutidos os problemas de contato em MoS<sub>2</sub>, bem como as dificuldades enfrentadas neste trabalho.

### 3.1 Teoria

As bandas de energia do conjunto metal-semicondutor, quando não estão conectados eletricamente, estão representadas na figura 3.1a. Nesta,  $e\chi$  é a eletroafinidade do semicondutor,  $e\phi$  é a diferença de energia entre a banda de condução e o nível de vácuo - comum ao metal e ao semicondutor. Tem-se ainda que  $e\phi_m$  é a função trabalho do metal (diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível de vácuo),  $e\phi_s$  é a função trabalho do MoS<sub>2</sub>,  $E_f$  é o nível de

Fermi, e  $E_c$  e  $E_v$  são as energias das bandas de condução e valência, respectivamente.  $e\phi_n$ , por fim, é a diferença entre as energias da banda de condução e do nível de Fermi.

Na figura 3.1a considera-se que  $e\phi_m > e\chi$ , e que o semicondutor é tipo  $n$ , assim o nível de Fermi do MoS<sub>2</sub> está acima do nível de Fermi do metal. Após os dois materiais serem postos em contato elétrico, o sistema entra em equilíbrio, de tal forma que o nível de Fermi destes estejam alinhados. Para que isto aconteça, é necessário que alguns elétrons do semicondutor sejam difundidos em direção ao metal, fazendo com o que o nível de Fermi sofra um decréscimo em energia. Quando este processo entra em equilíbrio, porém, acumulam-se cargas negativas na interface do metal, e cargas positivas no semicondutor, perto da junção. A região compreendida por estas cargas chama-se região de depleção, e a largura da mesma é denominada de  $x_n$ . Assim, perto da junção, o semicondutor possui menos elétrons na banda de condução do que ao longo do canal, portanto naquela região o nível de Fermi está mais afastado da banda de condução do que no meio do MoS<sub>2</sub>. Para que a energia de Fermi seja constante ao longo do sistema, no entanto, as bandas tendem a se distorcer próximo à junção. Este processo está ilustrado na figura 3.1b.

No caso em que a diferença de potencial, ou “Bias”, aplicada na junção possua valor nulo, um elétron enfrenta uma barreira de potencial ao cruzar a junção. O valor desta barreira, porém, depende do sentido no qual o elétron esteja deslocando. Se este for da esquerda para a direita, a barreira possui valor de  $e\phi_{B0}$ . Esta barreira, por sua vez, é denominada de barreira “Schottky”. Se o elétron estiver transitando da direita para a esquerda, porém, a barreira presente será o potencial “built-in” ( $eV_{bi}$ ). Em termos das grandezas intrínsecas do sistema, pode-se fazer:

$$e\phi_{B0} = e(\phi_m - \chi), \quad (3.1)$$

$$eV_{bi} = e(\phi_{B0} - \phi_n). \quad (3.2)$$

A barreira “Schottky” não depende, à *priori*, da dopagem do semicondutor, enquanto que  $V_{bi}$ , por depender de  $\phi_n$ , varia com a mesma. Ao aplicar-se um potencial ( $V_a$ ), ou “Bias”, negativo no semicondutor, em relação ao metal, as bandas irão distorcer-se. Como os diagramas de energia apresentados aqui representam a dinâmica do elétron, este “Bias” aumenta a energia das bandas do semicondutor, em relação ao metal, de um valor de  $-e(-V_a)$ .



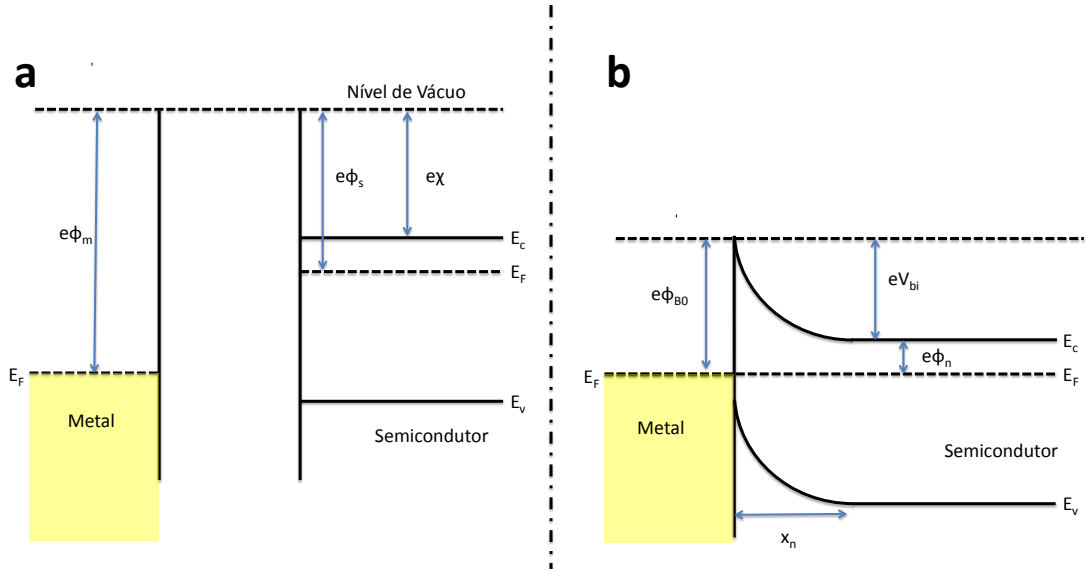


Figura 3.1: Diagramas de banda de energia para a junção metal-semicondutor. Em *a* os materiais estão separados e em *b*, estão conectados eletricamente.

Esta condição está ilustrada na figura 3.2*a*. Há uma redução, portanto, em  $V_{bi}$ , cujo novo valor é de  $V_{bi} \rightarrow V_{bi} - V_a$ , favorecendo a passagem de elétrons ao longo da junção. Este “Bias”, por sua vez, é denominado de “forward”. Ao aplicar-se um potencial ( $V_a$ ) positivo no semicondutor, porém, as energias das bandas deste são reduzidas, o que aumenta o potencial “built-in” ( $V_{bi} \rightarrow V_{bi} + V_a$ ), dificultando, assim, a passagem de elétrons, que transitam da direita para a esquerda, ao longo da junção. Este processo, por último, está ilustrado na figura 3.2*b*, e o “Bias” é denominado de “reverse”. A barreira “Schottky”, porém, é indiferente à aplicação de “Bias”, no entanto quando este é negativo, figura 3.2*b*, a barreira torna-se mais estreita, o que favorece a corrente por tunelamento.

Após o equilíbrio, a zero “Bias”, passa a existir um acúmulo de cargas negativas na superfície do metal, e positivas, no semicondutor, perto da junção. Este acúmulo, porém, gera um campo elétrico:

$$E(x) = -\frac{eN}{\epsilon_s}(x_n - x) \quad (3.3)$$

em que  $N$  é o número de elétrons na banda de condução,  $\epsilon_s$  é a permissividade elétrica do semicondutor e  $x_n$  é a largura da região de depleção. A coordenada  $x$  é medida ao longo da junção, e possui valor nulo exatamente na interface metal-semicondutor.

No modelo básico de junção metal-semicondutor, é utilizado o modelo de junção  $p^+n$ .

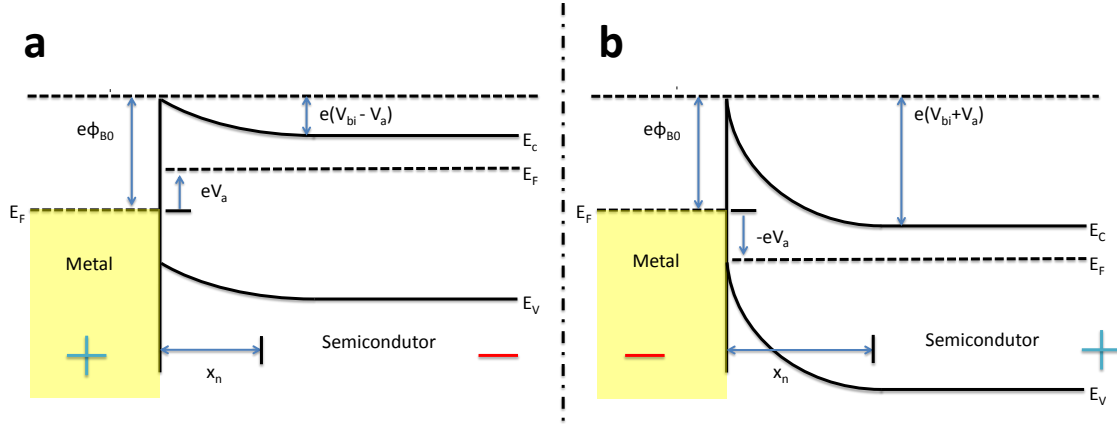


Figura 3.2: Diagramas de banda de energia para a junção metal-semicondutor. Em *a* existe um “Bias” negativo aplicado no semicondutor. Em *b*, por sua vez, é aplicado um “Bias” positivo no mesmo.

Neste, considera-se uma junção na qual um dos componentes possui valor de dopagem tipo *p* muito maior que o de dopagem tipo *n*, do outro material. Assim, a região de depleção correspondente ao lado *p* possui largura ( $x_p$ ) desprezível em relação à do lado *n* ( $x_n$ ). Desta maneira, a largura total da região de depleção é aproximadamente  $x_n$ . No modelo  $p^+n$ , tem-se que:

$$x_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_s(V_{bi} + V_a)}{eN}}. \quad (3.4)$$

O valor máximo campo elétrico da junção, portanto, será dado por:

$$E_{max} = \sqrt{\frac{2eN(V_{bi} + V_a)}{\epsilon_s}}. \quad (3.5)$$

Da equação acima, percebe-se que o campo elétrico e a largura da barreira variam tanto com a dopagem, quanto com o “Bias” aplicado. Assim, quanto maior for a dopagem, maior é o campo elétrico da junção, e menor é  $x_n$ , e vice-versa. Ainda mais, quanto maior for o “Bias” aplicado, maior será o campo, porém, maior será  $x_n$ , e vice-versa. Embora o que foi discutido até aqui seja a modelagem teórica mais simples para a junção metal-semicondutor, na realidade alguns fatores exercem influência sobre esta, portanto os valores teóricos de  $e\phi_{B0}$  diferem dos experimentais ( $e\phi_{Bn}$ ). Algumas correções, são, portanto, necessárias.

### 3.1.1 Efeitos não ideais que Alteram a Barreira “Schottky”

Quando um elétron transita em um meio dielétrico, cuja fronteira está encerrada por um metal, o mesmo sofre influência de uma carga imagem. A energia desta interação é dada por:

$$U(x) = \frac{-e}{16\pi\epsilon_s x}. \quad (3.6)$$

Novamente a coordenada  $x$  é medida ao longo da junção, e possui valor nulo na interface metal-semicondutor.

Se, além desta interação, existe um campo elétrico aplicado ( $E$ ), a energia total será dada por:

$$U(x) = \frac{-e}{16\pi\epsilon_s x} - Ex. \quad (3.7)$$

O valor máximo desta energia corresponde à posição  $x_m = \sqrt{\frac{e}{12\pi\epsilon_s E}}$ . Portanto a energia máxima é dada por:

$$U = e\Delta\phi = \frac{-eE}{4\pi\epsilon_s}. \quad (3.8)$$

A grandeza  $\Delta\phi$ , da equação anterior, é a correção que deve ser empregada na barreira “Schottky”, devido à carga imagem. Se o Campo elétrico  $E$  for o da barreira “Schottky”, equação 3.5,  $\Delta\phi$  será dependente do “Bias” e da dopagem. A figura 3.3 apresenta graficamente esta correção. A energia da barreira será, então, reduzida para  $e\phi_{Bn} = e(\phi_{B0} - |\Delta\phi|)$ . Esta é a primeira correção a ser feita no valor de  $e\phi_{B0}$ . A próxima, porém, é bem mais profunda e envolve defeitos de interface.

Os defeitos de interface promovem uma mudança apreciável na barreira “Schottky”, portanto uma abordagem geral para esta é baseada em duas suposições: existe uma camada, de pequena espessura ( $\delta$ ), que está entre o metal e o semicondutor, a qual é transparente para elétrons, mas suporta uma diferença de potencial; os estados de interface são uma propriedade da superfície do semicondutor, portanto é independente do metal utilizado. Uma vez que a superfície de contato entre o semicondutor e o metal não é perfeita, a referida camada é uma primeira aproximação para esta imperfeição. Uma grandeza que descreve bem os defeitos de interface é o nível neutro de energia  $e\phi_0$ , o qual é definido a partir da banda de valência, na interface. Acima deste nível, os estados são do tipo receptores, enquanto que abaixo deste,

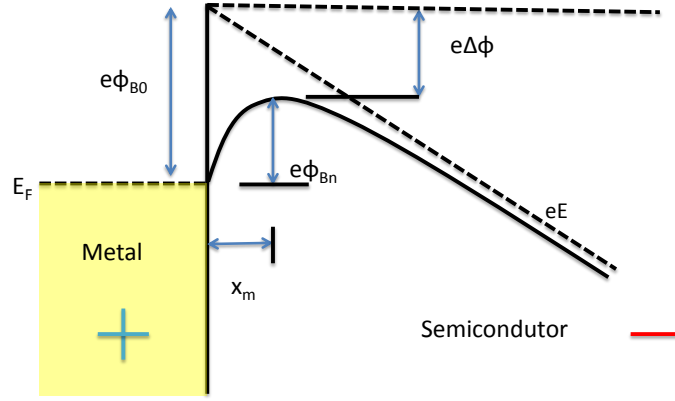


Figura 3.3: Diagramas de banda de energia para a junção metal-semicondutor, com correção do método das imagens.

são do tipo doadores. Desta forma, quando o nível de Fermi coincide com  $e\phi_0$ , a carga líquida dos estados de interface é nula. O nível de Fermi, assim, é fixado na interface. Este efeito, do inglês Fermi Level Pinning, foi atribuído à dopagem natural, tipo  $n$ , do MoS<sub>2</sub> [18].

A figura 3.4 contém as bandas de energia da junção, e um esquema para os estados de interface. Se considerarmos um semicondutor com estados de interface receptores com densidade  $D_{it}$  de estados/cm<sup>2</sup>-eV, no intervalo de  $e\phi_0 + E_v$  até  $E_F$ , a densidade superficial de carga de estados de interface ( $Q_{ss}$ ) é dada por:

$$Q_{ss} = -qD_{it}(E_g - e\phi_0 - e\phi_{Bn}). \quad (3.9)$$

A densidade superficial de carga da região de depleção ( $Q_{sc}$ ), por sua vez, será dada por:

$$Q_{sc} = eNx_n = \sqrt{2e\epsilon_s N(\phi_{Bn} - \phi_n)}. \quad (3.10)$$

Portanto a densidade superficial de cargas ( $Q_t$ ), total, será dada pela soma das 3.9 e 3.10. A mesma quantidade  $Q_t$  será induzida no metal, portanto a queda de tensão na camada interfacial será dada por:

$$\Delta = -\frac{\delta Q_t}{\epsilon_i}. \quad (3.11)$$

Em que  $\epsilon_i$  é a permissividade da camada interfacial. Tem-se, ainda, da figura 3.4, que:

$$\Delta = \phi_m - (\chi + \phi_{Bn}). \quad (3.12)$$



### 3.1.2 Processos de Transporte de Corrente na Junção

O transporte de portadores na junção é devido, principalmente, a portadores majoritários. Ou seja, a condução é mediada por elétrons, por exemplo, em um material do tipo  $n$ . Os dois processos mais frequentes em MoS<sub>2</sub>, porém, são a emissão termiônica ao longo da barreira de potencial, e o tunelamento quântico. Estes estão representados na figura 3.5, com “forward” “Bias” (transporte do semiconductor para o metal). O processo termiônico (1) é mais frequente em semicondutores dopados de forma moderada ( $n < 10^{11}$  C/cm<sup>2</sup> [25]), pois assim  $V_{bi}$  não é grande, e em temperaturas moderadas ( $T > 100$  K). O processo de tunelamento (2), por sua vez, é mais frequente em semicondutores bastante dopados ( $n \gg 10^{11}$  C/cm<sup>2</sup> [25]), devido ao estreitamento da barreira, e torna-se fundamental em baixas temperaturas ( $T < 100$  K). O tunelamento, além do mais, é responsável pela maioria dos contatos Ôhmicos [47].

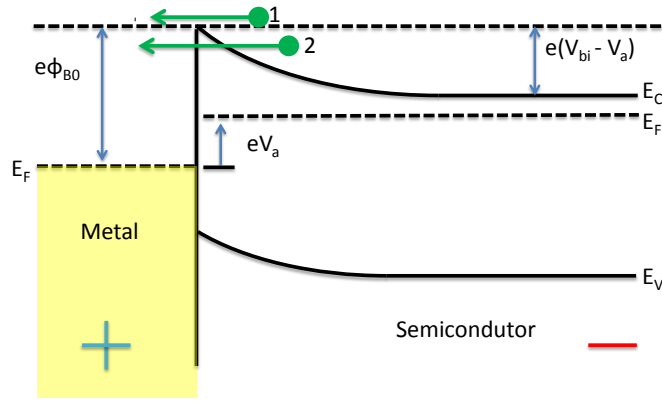


Figura 3.5: Representação gráfica de dois tipos de processos que mediam o transporte na junção. O processo 1 é o termiônico, e o 2 é o tunelamento quântico.

A teoria da emissão termiônica baseia-se nas seguintes suposições: a altura da barreira é muito maior que  $k_b T$ , tal que a aproximação Maxwell-Boltzmann se aplica; o equilíbrio térmico é estabelecido no plano que determina a emissão; e a existência de uma corrente líquida não afeta o equilíbrio. A densidade de corrente do semiconductor para o metal ( $J_{s \rightarrow m}$ ), neste processo, é dada pela concentração de elétrons com energia suficiente para sobressaltar a barreira de potencial:

$$J_{s \rightarrow m} = \int_{E_{min}}^{\infty} e v_x dn, \quad (3.16)$$

em que  $E_{min}$  é a energia mínima do elétron para que este possa ultrapassar a barreira,  $v_x$  é a

velocidade média do elétron no eixo  $x$ , e  $n$  é a densidade superficial de elétrons, que é função da energia.

Pode-se, desta forma, assumir que toda a energia dos elétrons da banda de condução seja cinética, logo:

$$E - E_C = \frac{m^*v^2}{2}, \quad (3.17)$$

em que  $m^*$  é a massa efetiva de elétrons no MoS<sub>2</sub> [47].

Como última consideração, a velocidade mínima em  $x$ , para atravessar a barreira, é dada por [47]:

$$\frac{m^*v_{0x}^2}{2} = e(V_{bi} - V_a). \quad (3.18)$$

Da equação 3.16, e das considerações 3.17 e 3.18, chega-se em:

$$J_{s \rightarrow m} = A^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{B0}}{k_bT}\right) \exp\left(\frac{eV_a}{k_bT}\right), \quad (3.19)$$

em que

$$A^* = \frac{4\pi em^*k_b^2}{h^3}. \quad (3.20)$$

Como a barreira de potencial no sentido metal  $\rightarrow$  semicondutor ( $\phi_{B0}$ ) é independente do “Bias” aplicado, a densidade de corrente, neste sentido ( $J_{m \rightarrow s}$ ), não será dependente do mesmo. Quando o sistema está em equilíbrio térmico ( $V = 0$  V), porém,  $J_{m \rightarrow s} = J_{s \rightarrow m}$ , portanto para obter o valor de  $J_{m \rightarrow s}$ , basta fazer  $V = 0$  V em 3.19:

$$J_{m \rightarrow s} = -A^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{B0}}{k_bT}\right). \quad (3.21)$$

A corrente total, por fim, será a soma de 3.19 e 3.21:

$$J_{s \rightarrow m} = A^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{B0}}{k_bT}\right) \left[ \exp\left(\frac{eV_a}{k_bT}\right) - 1 \right] = J_{TE} \left[ \exp\left(\frac{eV_a}{k_bT}\right) - 1 \right], \quad (3.22)$$

com

$$J_{TE} = A^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{B0}}{k_bT}\right), \quad (3.23)$$

em que  $J_{TE}$  é a corrente de “Bias” reverso, e representa a corrente máxima que pode ser obtida ao aplicar tensões negativas.

A equação 3.22 é a relação corrente-voltagem para o diodo metal-semicondutor, mediado pelo processo termiônico. O termo da equação 3.23 torna-se grande para altas temperaturas, e tende a um valor nulo, para  $T \rightarrow 0$ . Ainda mais, existe uma dependência exponencial da barreira “Schottky”, nesta equação. Logo para uma pequena redução na mesma, há um ganho apreciável na corrente.

Para baixas temperaturas, porém, ou caso o semicondutor esteja altamente dopado, o processo que tem maior influência na corrente é o tunelamento quântico. Para este, a corrente é dada por [47]:

$$J_{s \rightarrow m} = \frac{A^*}{k_b T} \int_{E_{Fm}}^{e\phi_{Bn}} F_s T(E) (1 - F_m) dE, \quad (3.24)$$

$$J_{m \rightarrow s} = \frac{A^*}{k_b T} \int_{E_{Fm}}^{e\phi_{Bn}} F_m T(E) (1 - F_s) dE. \quad (3.25)$$

Em que  $F_s$  e  $F_m$  são as distribuições de Fermi-Dirac para o semicondutor e metal, respectivamente.  $T(E)$  é a probabilidade de tunelamento, que depende da largura da barreira. Não existem soluções analíticas para as equações acima, no entanto podem ser resolvidas por métodos computacionais, o que resulta em, para a corrente “forward”:

$$J_{s \rightarrow m}^{Tun} \approx \frac{A^* T \pi \exp[-e(\phi_{Bn} - V_F)/E_{00}]}{c_1 k_b \text{sen}(\pi c_1 k_b T)}, \quad (3.26)$$

em que

$$c_1 = \frac{1}{2E_{00}} \log \left[ \frac{4(\phi_{Bn} - V_F)}{-\phi_n} \right], \quad (3.27)$$

e ainda

$$E_{00} = \frac{e\hbar}{2} \sqrt{\frac{N}{m^* \epsilon_e}}, \quad (3.28)$$

em que  $N$  é a dopagem do semicondutor.

A corrente de tunelamento, por sua vez, possui forte dependência com a dopagem (inexistente na corrente termiônica), implícita nas variáveis  $c_1$  e  $E_{00}$ . Já para a corrente “reverse”, tem-se a seguinte fórmula:



$$J_{m \rightarrow s}^{Tun} = A^* \left( \frac{E_{00}}{k_b} \right)^2 \left( \frac{\phi_{Bn} + V_a}{\phi_{Bn}} \right) \exp \left( - \frac{2e\phi_{Bn}^{3/2}}{3E_{00}\sqrt{\phi_{Bn} + V_a}} \right). \quad (3.29)$$

Expressão que também depende da dopagem.

Em circuitos elétricos contendo transistores, os mesmos são, geralmente, conectados eletricamente por metais. É de fundamental importância, porém, que a resistência elétrica da junção (resistência de contato,  $R_c$ ) seja desprezível, em relação à resistência do semicondutor. Caso este pré-requisito não seja satisfeito, as propriedades intrínsecas do mesmo serão ofuscadas pela resistência de contato. Denomina-se, por fim, de Ôhmico as junções cuja resistência de contato seja pequena, em relação ao dispositivo como um todo. Uma expressão para  $R_c$  é dada por:

$$R_c = \left( \frac{dJ}{dV} \right)_{V=0}^{-1}. \quad (3.30)$$

Esta equação, portanto, é definida a zero “Bias”, ou, aproximadamente, para valores pequenos de tensão.

Quando o mecanismo de condução é mediado pelo processo termiônico, uma equação aproximada para  $R_c$  é dada por:

$$R_c^{Ter} \propto \exp \left( \frac{e\phi_{Bn}}{k_b T} \right). \quad (3.31)$$

Desta forma, a resistência de contato, no processo termiônico, será pequena em altas temperaturas. Para o processo de tunelamento, a expressão de  $R_c$  é dada por:

$$R_c^{Tun} \propto \exp \left( \frac{e\phi_{Bn}}{E_{00}} \right). \quad (3.32)$$

Esta expressão é função exponencial da dopagem, portanto o valor de  $R_c^{Tun}$  é cada vez menor, para altos valores de  $N$ .

Comparando-se as equações 3.31 e 3.32, percebe-se que: para  $E_{00} \gg k_b T \Rightarrow N \gg (k_b T)^2$ . Esta condição implica que, em baixas temperaturas, ou em semicondutores altamente dopados, a resistência de corrente de tunelamento será desprezível em relação à termiônica. Para obter-se contatos com baixa resistência, portanto, é necessário empregar altos valores de dopagem, utilizar metais que formam junções com barreira “Schottky” pequena, ou ambos. Após esta seção, têm-se as bases para discutir os problemas de contato em MoS<sub>2</sub>.

### 3.2 Problemas de Contato em $\text{MoS}_2$

O primeiro passo na escolha de um metal, para conectar eletricamente o  $\text{MoS}_2$ , é a função trabalho do mesmo. A eletroafinidade do  $\text{MoS}_2$  é de aproximadamente 4 eV [48], portanto uma boa escolha de metal seria aquele cujo valor de função trabalho fosse o mais próximo possível de 4 eV. O  $\text{MoS}_2$ , porém, possui uma tendência natural de formar vacâncias de enxofre [18, 49], as quais dão origem a estados de defeito com energia de aproximadamente 1,4 eV, acima da banda de valência [18]. Esta energia coincide com a posição de neutralidade de carga, o que promove uma fixação da energia de Fermi perto da banda de condução, ver a subseção 3.1.1. Devido a isto, o transistor de  $\text{MoS}_2$  exibe condução do tipo  $n$ , para a maioria dos metais, inclusive para aqueles com alto valor de  $e\phi_m$  (Pd, Ni) [25, 50]. Já foi relatado, porém, condução do tipo  $p$ , com o material de grande função trabalho  $\text{MoO}_x$  [21]. A figura 3.6a apresenta um diagrama de energia com as funções trabalho de alguns metais, e a 3.6b apresenta uma correção destas, levando em conta a fixação da energia de Fermi. A tabela 3.1, por sua vez, apresenta os valores previstos ( $e\phi_{B0} = e\phi_m - e\chi$ ) e medidos ( $e\phi_{Bn}$ ) de algumas junções metal- $\text{MoS}_2$ .

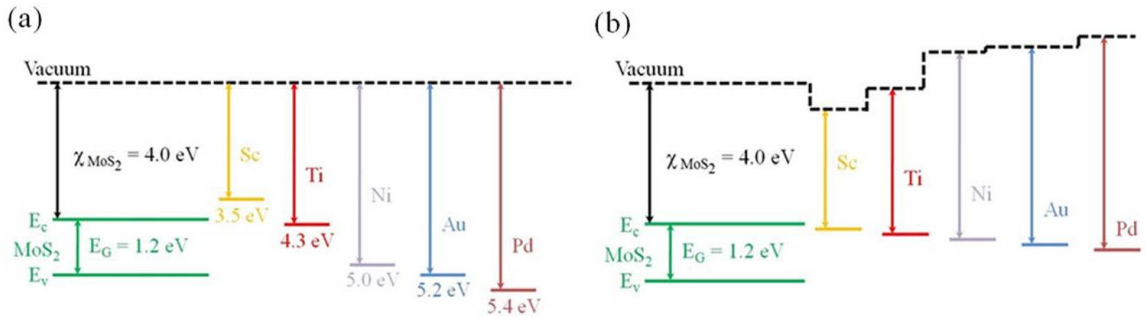


Figura 3.6: Diagramas de banda de energia para a junção metal- $\text{MoS}_2$ . Em *a* o esquema representa os valores reais da função trabalho para os diversos metais. Em *b*, a figura apresenta um ajuste destes valores, levando em conta a fixação do nível de Fermi. Retirado de [51].

Estudos experimentais [25] e teóricos [52, 53] atribuem aos metais, com função trabalho pequena (Sc, Ti), os menores valores de  $e\phi_{Bn}$ . Esta tendência está de acordo com a teoria, porém, em vários trabalhos, que utilizaram Au [1, 26–28] ou Ni [25] como eletrodos, os quais

Tabela 3.1: Função trabalho e barreira “Schottky” de vários metais com o MoS<sub>2</sub>.

Metal	Número de Camadas	$e\phi_{B0}$ prevista (eV)	$e\phi_{Bn}$ calculada (meV)	Referência
Pd	1	1.4	400	[50]
Au	1	1.2	126	[50]
Pl	3-18	1.9	239	[25]
Ni	3-18	1	150	[25]
Ti	3-18	0.3	50	[25]
Sc	3-18	-0.5	30	[25]
Ti/Au	1	-	72	[36]

possuem alto valor de função trabalho, foram apresentados comportamentos  $I \times V$  lineares. Por ser um material 2D, as junções metal-MoS<sub>2</sub> possuem uma barreira estreita, o que facilita o transporte mediado por tunelamento. Para os metais Au e Ni, no entanto, estas barreiras, embora maiores que os demais metais, podem ser ainda mais estreitas, logo o tunelamento, assistido por um processo térmico, pode ser o principal processo de condução. Embora estes metais apresentem curvas lineares, elas não são necessariamente Ohmica, pois os valores de resistência de contato destas curvas são grandes [25].

Ocorrem, porém, algumas variações de  $e\phi_{Bn}$  na literatura. Alguns fatores podem estar associados a esta flutuação: limpeza da superfície, qualidade e origem da amostra, “annealing”, nível de vácuo, método de evaporação, entre outros. Existem algumas abordagens, entretanto, que ajudam a melhorar o contato metal-MoS<sub>2</sub>. Recentemente, muitos grupos têm empregado o grafeno entre as interfaces metal-MoS<sub>2</sub> [54,55], pois o grafeno possui estrutura cristalina semelhante a do MoS<sub>2</sub>, além de que o nível de Fermi do mesmo é de fácil modulação. Este procedimento foi bem sucedido, trazendo uma redução de  $R_c$  de  $12,1 \pm 1,2 \Omega \cdot \text{mm}$  para  $3,7 \pm 0,3 \Omega \cdot \text{mm}$  [55]. Além disso, existem vários métodos de dopagem que reduzem a barreira “Schottky” efetiva: dopagem sólida [20]; dopagem gasosa [56]; dopagem molecular [57]; dopagem química [58,59]. Além disso, o artigo [59] apresenta uma das menores resistências de contato já obtidas em MoS<sub>2</sub>:  $R_c=0,5 \Omega \cdot \text{mm}$ . Tem-se ainda o método de “annealing” apresentado por Baugher *et al.* [29], o qual promoveu uma dopagem significativa, tipo  $n$ , no MoS<sub>2</sub>, reduzindo a barreira “Schottky” de tal forma que não-linearidades demonstraram-se ausentes, mesmo em baixas temperaturas. Um recente trabalho, porém, publicou um efeito

de “annealing” com “Laser” [60], o qual também foi observado neste trabalho, ver seção 4.3.

Este capítulo será finalizado com algumas medidas de corrente por tensão de dreno ( $Vsd$ ), realizadas no presente trabalho, para as amostras da seção 2.1. A figura 3.7 apresenta estas medidas, as quais possuem valores de resistividade que diferem em várias ordens de grandeza. A resistividade é usualmente obtida, da resistência, por meio da fórmula  $\rho = \frac{A}{L}R$ , em que  $A$  é a área transversal da amostra, e  $L$  é o comprimento da mesma. Para os materiais  $2D$ , porém, o valor de  $A$  é substituído por  $W$ , que é a largura do canal. Portanto, a resistividade é calculada por meio da equação:

$$\rho = \frac{W}{L}R, \quad (3.33)$$

para materiais  $2D$ , a resistividade possui a mesma unidade que a resistência ( $\Omega$ ).

As medidas da figura 3.7 foram realizadas em condições ambientes. A figura 3.7a apresenta uma curva  $I_{sd} \times Vsd$  com a amostra K-M1, com  $V_{BG} = 38$  V, a qual possui alto valor de resistividade ( $\rho = 3000$  M $\Omega$ ). Esta curva tem o formato típico de um diodo, ou seja, para valores negativos de  $Vsd$ , de até 10 V, não é possível medir passagem de corrente. A figura 3.7b, mostra a curva para a amostra K-B1, e o valor de resistividade obtido é da ordem de 1500 M $\Omega$ , com  $V_{BG} = 45$  V. Este gráfico, porém, apresenta condução para  $Vsd < 0$  V, em contraste à figura 3.7a. Em condições ambientes, porém, é esperado que a amostra de bicamada possua melhor desempenho de condução do que a de monocamada. Isto deve-se ao fato de que a bicamada blinda melhor os potenciais, de centros espalhadores de carga, do que a monocamada. As figuras 3.7c e 3.7d correspondem às amostras SPI e CVD, respectivamente. Os valores de resistividade obtidos foram de  $\rho = 400$  M $\Omega$  e  $\rho = 70$  M $\Omega$ , para SPI e CVD, respectivamente ( $V_{BG} = 0$  V para ambas as medidas).

Existem, porém, algumas propriedades em comum das curvas da figura 3.7: todas apresentaram curvas  $I_{sd} \times Vsd$  não lineares e assimétricas. Existe, ainda, um valor de  $Vsd$ , no qual a corrente passa a crescer de forma exponencial - região destacada em verde na presente figura. O “Bias”, *a priori*, não muda o valor de  $e\phi_{B0}$ , no entanto faz com que a barreira torne-se mais estreita, permitindo corrente por tunelamento, região destacada em verde, na figura 3.7. É interessante ressaltar que as amostras CVD, SPI e K estão em ordem crescente de valores de resistividade. Assim é necessário aplicar, nesta ordem, valores cada vez maiores de  $Vsd$ , para atingir a região destacada em verde, na figura 3.7. Estes fatos são

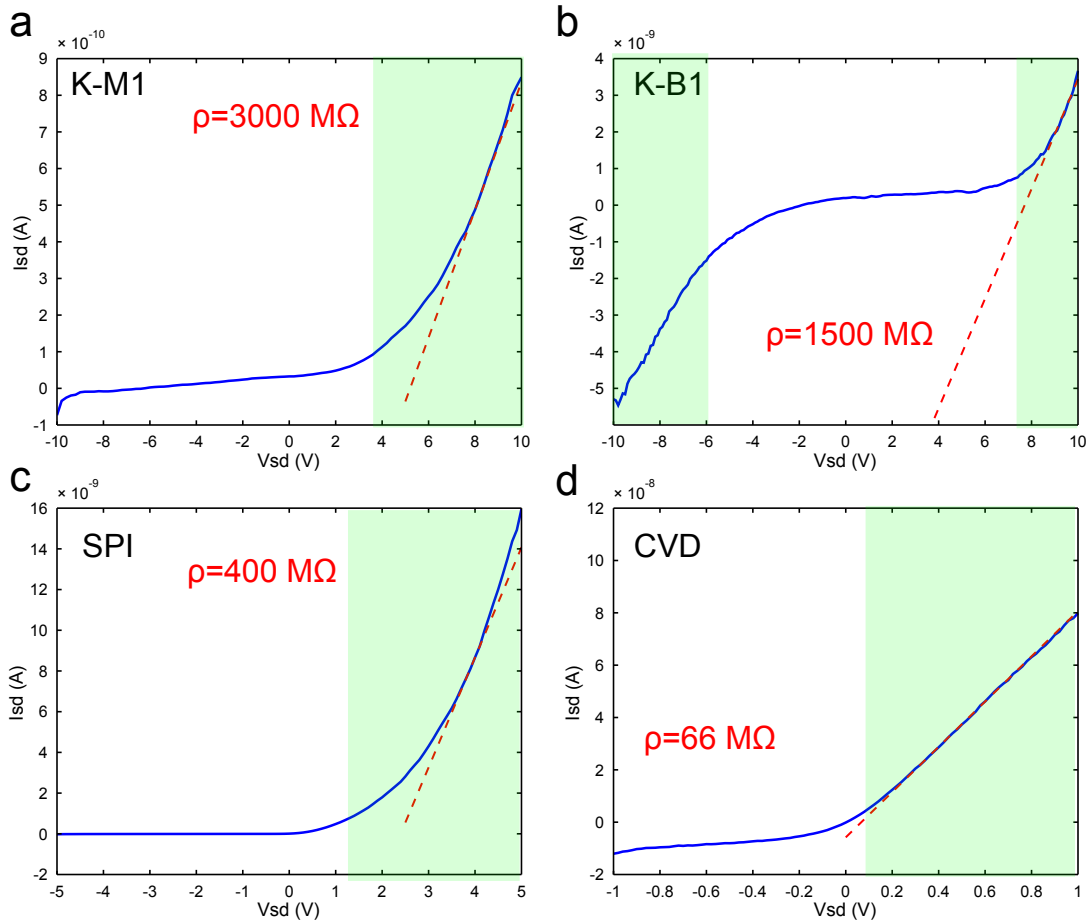


Figura 3.7: Curvas de  $I_{sd} \times V_{sd}$ . A curva de *a* para a amostra K-M1, foi obtida em condições ambientes ( $V_{BG} = 38 \text{ V}$ ). A curva *b* é para a amostra K-B1, e foi obtida em condições ambientes com  $V_{BG} = 45 \text{ V}$ . Em *c* a curva é para a amostra SPI, foi obtida também em condições ambientes, com  $V_{BG} = 0 \text{ V}$ . Em *d*, finalmente, tem-se a curva da amostra CVD, cuja medida foi realizada em condições ambientes com  $V_{BG} = 0 \text{ V}$ . As figuras contêm a resistividade das amostras, e na região destacada em verde, a barreira “Schottky” estreita de modo suficiente para permitir a corrente de tunelamento. A resistividade das amostras, por fim, está destacada nas figuras.

indicativos de que as larguras das barreiras “Schottky” destas amostras possuem valores com diferenças significativas. Surge, então, o questionamento: as amostras são todas de MoS<sub>2</sub> (o espectro Raman das mesmas comprova isto), e ainda foram depositados os mesmos metais sobre as mesmas, por quê então existe uma discrepância dos respectivos valores de  $\rho$ , das amostras? Uma possível explicação é que os flocos de MoS<sub>2</sub>, utilizados, possuem diferentes concentrações de defeito, como as vacâncias de enxofre. A amostra CVD, por exemplo, que

apresenta (naturalmente) uma estrutura defeituosa (devido ao processo de síntese utilizado), com presença frequente de vacâncias de enxofre, possui a menor resistividade das amostras utilizadas. Como já foi discutido, estas vacâncias promovem a fixação do nível de fermi perto da banda de condução, portanto a amostra CVD é naturalmente mais dopada que as outras [18, 61].

Outro comportamento comum da figura 3.7 é a assimetria das curvas, típicas de diodo. Uma possível explicação é que as barreiras dos respectivos eletrodos possuem valores de  $e\phi_{B0}$  diferentes. A figura 3.8 ilustra este fenômeno. Suponha-se que o eletrodo da direita possua uma barreira maior que a da esquerda, ou seja  $e\phi_{B0}^2 > e\phi_{B0}^1$ , ver figura 3.8a. Ao aplicar uma tensão positiva no eletrodo da direita ( $V_{sd} > 0$  V), a barreira da esquerda se estreitará, desde que  $e\phi_{B0}^1$  seja suficientemente pequeno, existirá corrente de tunelamento, ou mesmo termiônica, figura 3.8b. A passagem de corrente do semiconductor para o metal, porém, será possível por que  $V_{bi}$  decresce com o “Bias”, ver seção 3.1. Na situação inversa,  $V_{sd} < 0$  V, entretanto, a barreira  $e\phi_{B0}^2$  é tão grande que não permite a passagem de corrente, tunelamento ou termiônica, necessitando de um “Bias” maior para que haja um suficiente estreitamento da barreira, o que possibilita o tunelamento de corrente (figura 3.8c). Na figura 3.7b, no entanto, foi possível estreitar, com altos valores de “Bias”, as barreiras em ambas as junções, logo pode-se observar passagem de corrente com  $V_{sd} > 0$  V e  $V_{sd} < 0$  V. Estas assimetrias podem ter origem na evaporação da amostra, conforme a seção 2.3, pois foi utilizado uma evaporadora térmica - na maioria dos artigos utilizam-se “e-beam” - a qual não atinge pressões muito baixas ( $P < 10^{-6}$  mTorr). Este fato possibilita a existência de óxido de titânio na interface, o que dificulta a condução. No capítulo 4, porém, será discutido, de forma mais profunda, a experimentação e teoria dos processos que envolvem passagem de corrente em MoS<sub>2</sub>.

Neste capítulo foi apresentado a teoria de junção metal-semicondutor, bem como os fatores que influenciam na barreira resultante e processos de condução pertinentes. Foi discutido, também, a situação atual de problemas de contato em MoS<sub>2</sub>, bem como possíveis soluções para os mesmos. Por fim, foram apresentadas algumas medidas de  $I \times V$ , para várias amostras, sob diversas condições. As medidas apresentaram valores de resistência bastante diversificados. Além disso, todas as curvas apresentaram grande assimetria, refletindo, possivelmente, a diferença de  $e\phi_{B0}$  dos eletrodos utilizados. O próximo passo para solucionar este problema

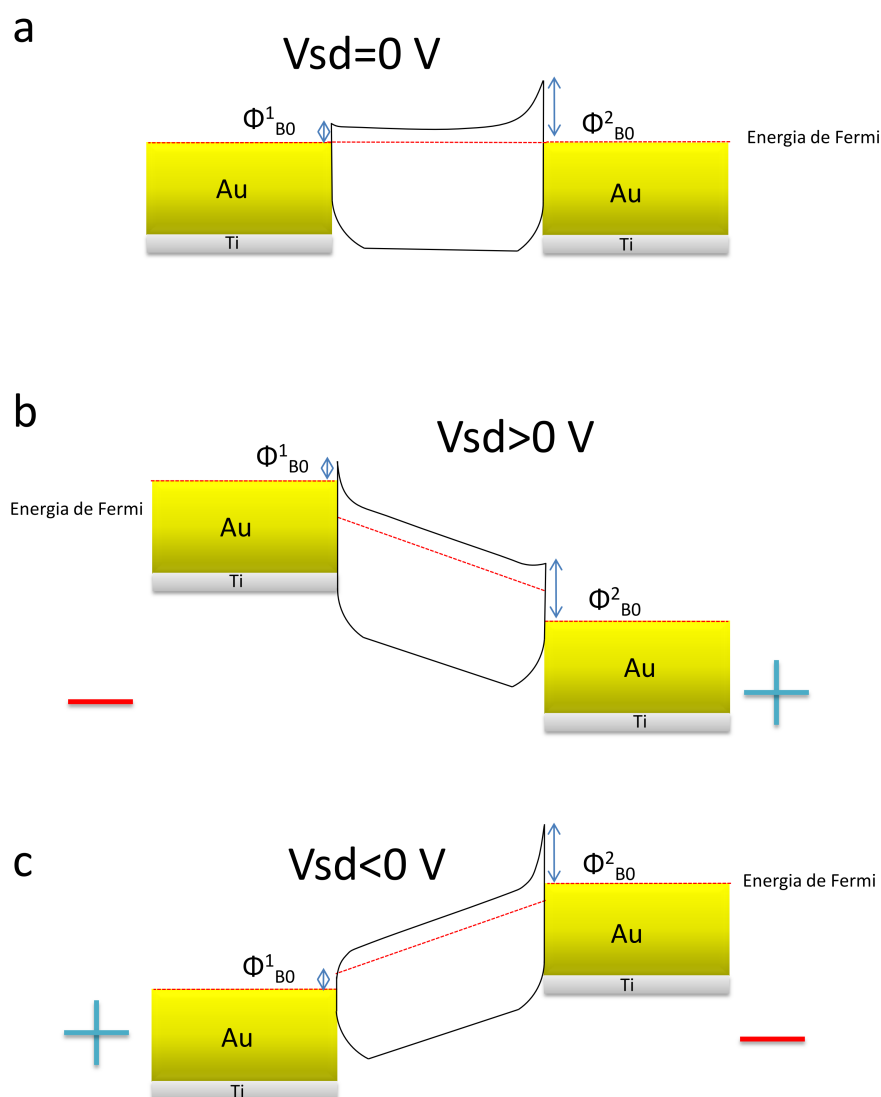


Figura 3.8: Esquema de barreiras “Schottky” assimétricas ( $\phi_{B0}^2 > \phi_{B0}^1$ ). Em *a*,  $V_{sd} = 0 \text{ V}$ , portanto o sistema está em equilíbrio e não há passagem de corrente. Na figura *b* é aplicado um “Bias” positivo no eletrodo da direita, assim elétrons tendem a se deslocar da esquerda para a direita. Uma vez que  $\phi_{B0}^1$  possui valores pequenos, há passagem de corrente pelo sistema. Na figura *c* é aplicado um “Bias” negativo no eletrodo da direita, assim elétrons tendem a se deslocar da direita para a esquerda. Estes sofrem influência de uma barreira  $\phi_{B0}^2$  com valores altos, desta forma não é possível a passagem de corrente.

será a deposição de contatos de Au, ao invés de Au/Ti, pois, com deposição ouro apenas, quase sempre as curvas  $I \times V$  são lineares [1, 26–28, 62].

## Capítulo 4

# Transistores de Efeito de Campo de MoS<sub>2</sub>

### 4.1 Teoria

O transistor de efeito de campo de MoS<sub>2</sub> (FET), utilizado neste trabalho, baseia-se em dopagem eletrostática. A figura 4.1, apresenta uma ilustração do transistor de efeito de campo de MoS<sub>2</sub>. Neste, existem dois eletrodos - que fazem contato com o MoS<sub>2</sub> -, a fonte, o qual está conectado eletricamente a uma fonte de tensão, e o dreno, o qual está aterrado. Um terceiro eletrodo, denominado de Porta ou “Gate”, é contactado na base do substrato de silício altamente dopado. Ao aplicar-se uma tensão positiva ( $V_{BG}$ ), por exemplo, na porta, portadores negativos são inseridos no MoS<sub>2</sub>, através do dreno. É formado, assim, um capacitor de placas paralelas, em que uma destas é o silício e a outra, o MoS<sub>2</sub>. Desta forma, com aplicação de  $V_{BG}$ , pode-se aumentar o número de elétrons na banda de condução ( $BC$ ) do MoS<sub>2</sub>, fazendo com que o nível de Fermi se aproxime da  $BC$ . Caso existam elétrons



suficientes nesta, ao aplicar-se um “Bias” na fonte, uma corrente irá fluir pelo circuito. O estado do transistor é então denominado de ligado (“on state”). Além de adicionar elétrons na banda de condução do MoS<sub>2</sub>, é possível retirá-los, com valores negativos de  $V_{BG}$ , fazendo com que nível de Fermi se aproxime do meio do “Gap” de energia. Assim, o transistor passa a não conduzir, o que corresponde ao estado desligado (“off state”). Existe porém, uma tensão limiar ( $V_{th}$ ), a partir da qual, o transistor passa do estado desligado para o ligado. Com a tensão de “Gate”, no entanto, é possível amplificar a corrente do FET, bem como desligá-la, propriedades fundamentais para a sua utilização na eletrônica digital. Uma grandeza importante de um transistor, por fim, que mede o potencial de amplificação do mesmo, é a razão entre as correntes no estado ligado, e no estado desligado,  $I_{on}/I_{off}$ .

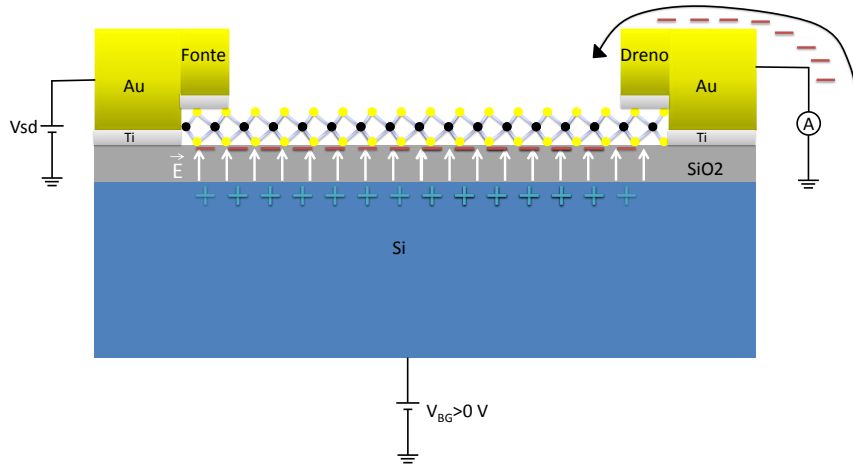


Figura 4.1: Ilustração do transistor de efeito de campo de MoS<sub>2</sub>.

No modelo de capacitor de placas paralelas, vale [40]:

$$Q = nAe = C(V - V_{th}), \quad (4.1)$$

em que  $Q$  é a carga injetada no MoS<sub>2</sub>,  $n$  é a densidade superficial de portadores,  $C$  é a capacitância do sistema,  $A$  é a área da placa do capacitor e  $V - V_{th}$  é a tensão efetiva aplicada no MoS<sub>2</sub>. Para  $C$ , tem-se a fórmula:

$$C = \frac{\epsilon_0 A \epsilon_{ox}}{d}, \quad (4.2)$$

em que  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e vale  $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ , e  $\epsilon_{ox}$  é a

permissividade elétrica relativa do SiO<sub>2</sub>, que vale 3,9. Por fim,  $d$  é a espessura do óxido - aqui foi utilizado  $d=285$  nm. Das equações 4.1 e 4.2, chega-se a:

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{e d} (V - V_{th}) = D_0 (V - V_{th}). \quad (4.3)$$

Usando a equação 4.3, é possível estimar a densidade de portadores, na banda de condução, em função do  $V_{BG}$  aplicado. E, por meio desta, é possível estimar a posição do nível de Fermi. Para tal, é necessário definir a densidade de estados ( $D(E)$ ) para o MoS<sub>2</sub>, que é calculada com base na suposição de que as bandas são parabólicas,  $E = \frac{\hbar k^2}{2m^*}$  [63]:

$$D(E) = \begin{cases} \frac{2m^*}{\pi \hbar^2}, & \text{se } E > E_g/2 \\ 0, & \text{se } -E_g/2 < E < E_g/2 \\ \frac{2m^*}{\pi \hbar^2} & \text{se } E < -E_g/2 \end{cases} \quad (4.4)$$

em que  $E_g$  é a energia do “Gap” de MoS<sub>2</sub>, e  $m^*$  é a massa efetiva, que, para este, é de  $0,48 \cdot m_e$  [23]. O valor “2”, que multiplica a equação acima, é devido a degenerescência de vale do MoS<sub>2</sub>. Na equação acima, o nível zero de energia foi considerado como sendo o meio do “Gap”. Para calcular a densidade superficial de carga, na banda de condução, pode-se fazer:

$$n = -e \int_{E_c}^{\infty} D(E) f(E - E_f) dE. \quad (4.5)$$

Colocando a equação 4.4 em 4.5, e utilizando o fato de que para  $E \gg k_b T$  a distribuição de Fermi aproxima-se da distribuição de Maxwell-Boltzmann, chega-se a:

$$n = \frac{-2em^*}{\pi \hbar^2} k_b T \exp \frac{E_f - E_c}{k_b T}. \quad (4.6)$$

Utilizando-se de 4.3, e invertendo a equação acima, chega-se a:

$$E_f = E_c + k_b T \ln \left[ \frac{\pi \hbar^2}{2em^* k_b T} D_0 (V - V_{th}) \right]. \quad (4.7)$$

Da equação 4.7, é possível calcular a posição do nível de Fermi em função da tensão de “Gate”. Outra grandeza importante para o transistor de efeito de campo é a mobilidade, que pode ser calculada dos gráficos  $I \times V_{BG}$ , da seguinte forma:

$$\mu = \frac{g_m}{V_{sd}} \frac{l}{w C_{ox}} \quad (4.8)$$

$$g_m = \frac{dI_{sd}}{dV_g} \quad (4.9)$$

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{d}, \quad (4.10)$$

em que  $g_m$  é a transcondutância.

Como foi discutido no capítulo 3, as junções de MoS<sub>2</sub> com a maioria dos metais possuem altos valores de barreira “Schottky”. Assim a resistência de contato torna-se alta. Com aplicação de tensão de “Gate”, porém, é possível diminuir os valores desta. Para altos valores de  $V_{BG}$ , ver figura 4.2, a barreira “Schottky” torna-se mais estreita, favorecendo o transporte por tunelamento.

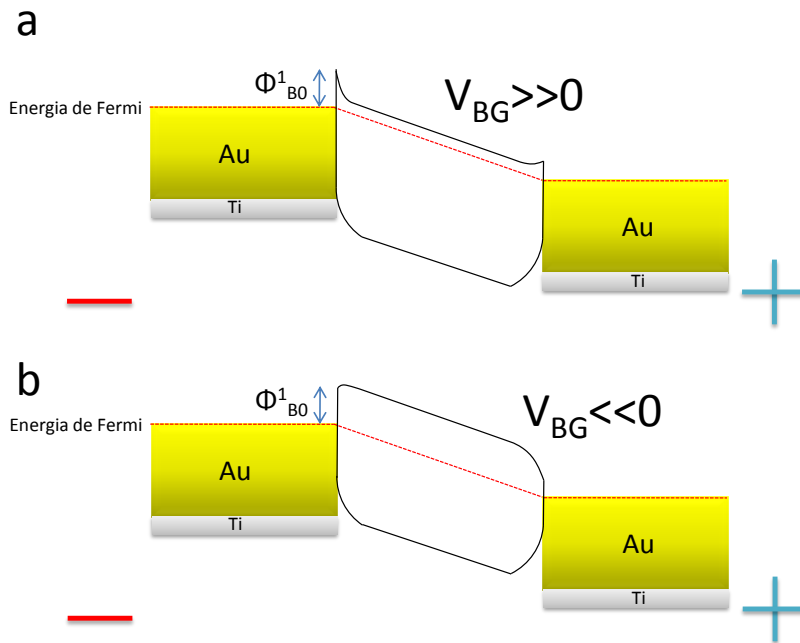


Figura 4.2: Esquema de modulação da barreira “Schottky” com o “Gate”. Em *a* é aplicado uma tensão de “Gate” muito maior que zero. Em *b*, porém, é aplicado uma tensão de “Gate” muito menor que zero.

Para valores baixos de  $V_{BG}$ , porém, a barreira torna-se larga, interrompendo a condução. Na referência [39] foi provado, ainda, que a resistência de contato diminui a uma taxa maior que a resistência do canal de MoS<sub>2</sub>, com aplicação de “Gate”. Pode-se dizer, assim, que o transistor de MoS<sub>2</sub> é de barreira “Schottky”, mais do que um transistor de efeito de campo. Devido a estas afirmações, a equação 4.8 - a qual supõe que a variação de  $I$  com o  $V_{BG}$  deve-se unicamente a efeito de campo - não é ideal para medir a mobilidade em transistores

de  $\text{MoS}_2$ . De fato, na referência [29], a mobilidade obtida, por efeito Hall, é diferente do valor calculado por efeito de campo.

## 4.2 Técnicas Experimentais

Após a finalização do processo de fabricação do dispositivo leva-se este para um porta amostras, o qual possui terminais elétricos, que por sua vez são controlados por um sistema de medidas. Neste trabalho, foram utilizados vários tipos de porta amostras, incluindo um criostato, e uma caixa metálica com encaixe para o “Chip”. Um esquema ilustrativo da montagem experimental, para um porta amostras arbitrário, está apresentado na figura 4.3.

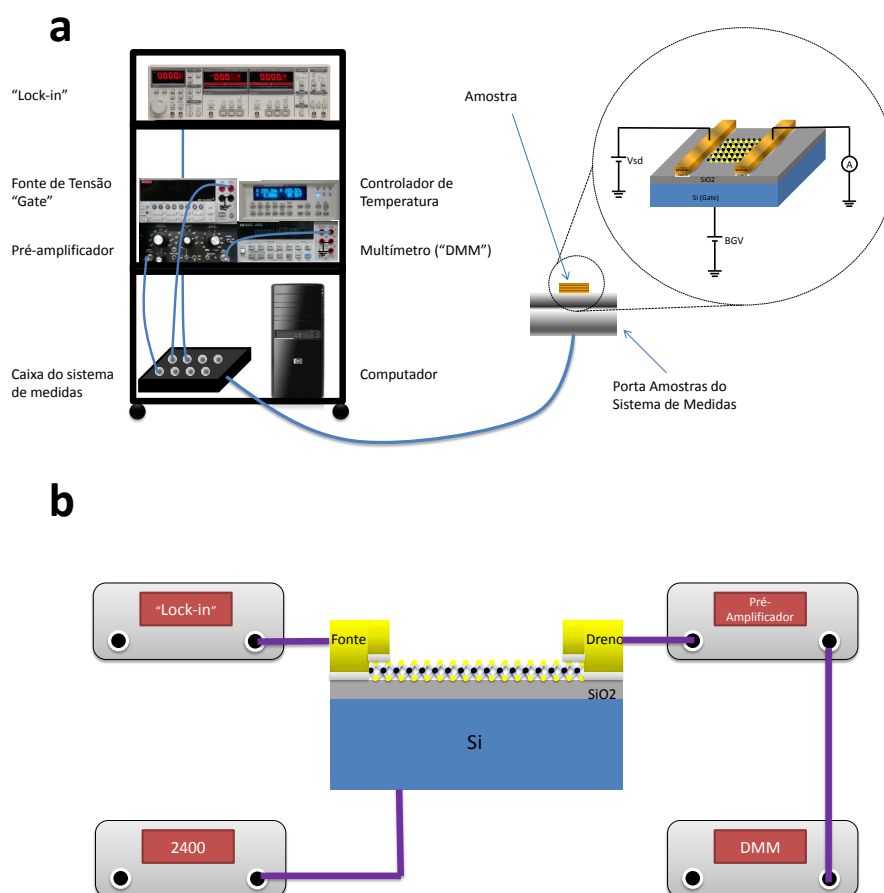


Figura 4.3: Montagem experimental para as medidas elétricas. Em *a* tem-se um representação realística da montagem. Em *b*, porém, tem-se uma representação esquemática da mesma.

Em nossa montagem experimental utiliza-se a saída de tensão contínua auxiliar do “Lock-in

Amplifier” para aplicar um “Bias” na fonte do dispositivo. O “Bias” é muitas vezes denominado de  $V_{sd}$ , e um valor não nulo deste produz uma corrente no dispositivo de  $\text{MoS}_2$ , atravessando o canal do mesmo, a qual é posteriormente coletada pelo dreno, que está conectado ao terra. A corrente passa então por um pré-amplificador. Este, por sua vez, gera uma tensão em sua saída, proporcional à corrente do dispositivo. Esta tensão é lida, finalmente, por um multímetro (HP Agilent 34401A). Existe ainda uma fonte de tensão (Keithley 2400), que aplica um potencial na base do dispositivo ( $V_{BG}$ ). Toda o controle destes equipamentos é feito pelo computador, por meio do software *Special Measure*.

Foram feitos alguns testes de “annealing” térmicos: com exposição a um “Laser”, e com aquecimento do porta amostras. Em ambos os casos, a amostra é inserida em um criostato, o qual possui sistema de aquecimento. Estas medidas foram realizadas em vácuo. Algumas medidas, de transporte elétrico, foram realizadas em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Para tal, o porta amostras foi inserido em uma câmara, na qual era mantida um fluxo de  $\text{N}_2$  seco. Tanto a montagem do criostato, quanto da atmosfera de  $\text{N}_2$ , serão melhor descritos no capítulo 6.

### 4.3 Resultados Experimentais

A figura 4.4 apresenta curvas de  $I_{sd} \times V_{BG}$ , em escala linear, 4.4a, e em escala logarítmica, 4.4b, para as amostras utilizadas. As medidas foram realizadas em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Percebe-se, da escala logarítmica, que o  $V_{th}$  das amostras são bastante diferentes: para as K-M1 e K-B1 o  $V_{th}$  é de 15 V, para a SPI, aproximadamente de -10 V, e para a CVD, menor que -10 V, porém não foram utilizadas tensões de “Gate” menores para identificar o valor exato. Vale ser ressaltado que estas medidas foram realizadas sob as mesmas condições, portanto demonstram que as amostras utilizadas possuem valores diferentes de dopagem natural. A amostra CVD, possui a maior dopagem (menor  $V_{th}$ ), como era de se esperar [61]. Há uma diferença não trivial, porém, entre as amostras esfoliadas. As amostras K-M1, e K-B1, provenientes do mesmo cristal, possuem altos valores positivos de  $V_{th}$ , enquanto que a SPI possui valor de  $V_{th}$  negativo. Uma interpretação para esta ampla variação, é que os flocos K, SPI e CVD - ambos amostras de  $\text{MoS}_2$  - estão em ordem crescente de concentração de defeitos. Os gráficos  $I_{sd} \times V_{sd}$  da figura 3.7 reforçam estes argumentos. Naqueles, os valores de resistividade aumentam na mesma ordem que os de  $V_{th}$ , na figura 4.4, o que pode

estar relacionado com o decréscimo do valor da barreira “Schottky” devido à presença de defeitos na amostra. Além disso, são necessários altos valores de  $V_{sd}$  para fazer circular uma corrente no canal da amostra K-M1. Com a amostra CVD, por outro lado, pequenos valores de  $V_{sd}$  são suficientes para fazê-lo. Os altos valores de  $V_{th}$ , para as amostras do cristal K, bem como as altas resistências de contato das mesmas, sugerem, portanto, que este possui maior grau de pureza e cristalinidade que outras fontes de MoS<sub>2</sub>.

As mobilidades das amostras, calculadas com base na equação 4.8, se comportam de forma semelhante a  $V_{th}$ , crescem na seguinte ordem: K (0,03 cm<sup>2</sup>/V·s), SPI (0,93 cm<sup>2</sup>/V·s), CVD (2,57 cm<sup>2</sup>/V·s). Estes valores de mobilidade são razoáveis, uma vez que as medidas foram realizadas em um atmosfera que não é ideal, sem a presença de “Top-Gate”, e ainda sem que houvesse sido feito algum “annealing” anterior às mesmas. Um dos principais fatores que desviam o valor experimental da mobilidade, do respectivo valor intrínseco, é a resistência de contato [30,39]. Todas as amostras em estudo exibiram grandes valores de  $R_c$ , ver figura 3.7, porém a amostra CVD é a mais defeituosa, logo possui menor resistência de contato. Desta forma a mobilidade da CVD calculada pela curva  $I_{sd} \times V_{BG}$  possui valor maior que os das outras amostras, porém estes valores são subestimados. Na seção 3.2, foram apresentados alguns métodos que diminuem a resistência de contato. Nesta seção, no entanto, serão brevemente discutidos dois tipos de “annealing” térmicos: manter a amostra em altas temperaturas, utilizando o controlador de temperatura do criostato, e por meio de incidência de “Laser”.

O processo de “annealing” térmico utilizado baseia-se em [29], e foi realizado com a amostra SPI, da seguinte forma: a amostra permanece em vácuo - em nossas medidas a pressão mínima foi de  $7,3 \cdot 10^{-6}$  mbar - e a temperatura do porta amostras é mantida em 120 °C por vinte horas, após isto a temperatura é acrescida até o valor de 200 °C, por duas horas, e posteriormente o aquecedor é desligado, fazendo com que a amostra seja resfriada até a temperatura ambiente. A figura 4.5 apresenta os resultados do “annealing”. Em 4.5a, são apresentadas curvas de  $I_{sd} \times V_{BG}$  para as etapas do processo, enquanto que em 4.5b são apresentadas curvas de  $I_{sd} \times V_{sd}$ . Percebe-se que a temperatura de T=120 °C não promoveu algum efeito significativo na amostra, embora a mesma tenha permanecido por vinte horas nesta temperatura. Em T=200 °C, porém, a amostra sofreu uma dopagem significativa, o que reflete o deslocamento de  $V_{th}$ , de aproximadamente 30 V, para a esquerda. Este

---

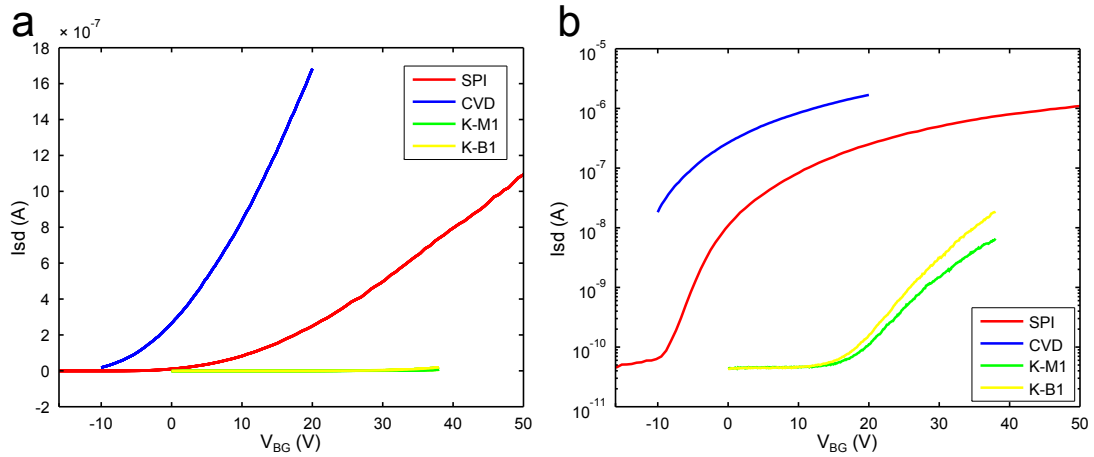


Figura 4.4: Curvas  $I_{sd} \times V_{BG}$  para diferentes amostras. O “Bias” utilizado foi de 1 V, 0,5 V e 5 V, para SPI, CVD e K-M1 (K-B1), respectivamente. Em *a* a escala é linear, e em *b*, logarítmica.

deslocamento pode estar associado a: aumento da corrente termiônica, devido à temperatura elevada; formação de vacâncias de enxofre, resultando em uma maior fixação da energia de Fermi perto da banda de condução [18, 64] (o que reduz  $e\phi_{Bn}$ ), bem como a indução de transporte por “hopping” [65]. Quando a temperatura volta a  $T=27$  °C, o  $V_{th}$  da amostra mantém-se deslocado de -15 V do valor inicial, portanto a amostra realmente sofreu um “annealing”. Este fato também está presente na figura 4.5*b*, pois a região em que  $V_{sd} > 0$  V, da curva  $I_{sd} \times V_{sd}$ , tornou-se mais linear, no final do processo. O “annealing”, aqui descrito não foi suficiente porém, para tornar os contatos Ôhmicos, pois no regime  $V_{sd} < 0$  V não é observado passagem de corrente.

A etapa de  $T=120$  °C promoveu uma leve melhora da mobilidade de  $0,64$  cm<sup>2</sup>/V·s para  $0,73$  cm<sup>2</sup>/V·s, enquanto que em  $T=200$  °C a mobilidade aumentou para  $1$  cm<sup>2</sup>/V·s. Quando a amostra retornou à temperatura ambiente, sua mobilidade manteve o valor de  $1,35$  cm<sup>2</sup>/V·s, ou seja praticamente dobrou de valor, quando comparado ao valor inicial. Embora não tenham sido realizados testes sistemáticos com este “annealing”, o mesmo demonstrou-se efetivo, pois promoveu uma mudança em  $V_{th}$  de -15 V, bem como dobrou o valor da mobilidade da amostra. Com este processo, porém, não foi possível obter contatos Ôhmicos. Será apresentado, a seguir, alguns resultados de “annealing” térmico, mediado por “Laser”, o qual demonstrou ser mais efetivo que o método descrito acima.

O “annealing” de “Laser” foi observado durante as medidas de fotocorrente, e devido ao

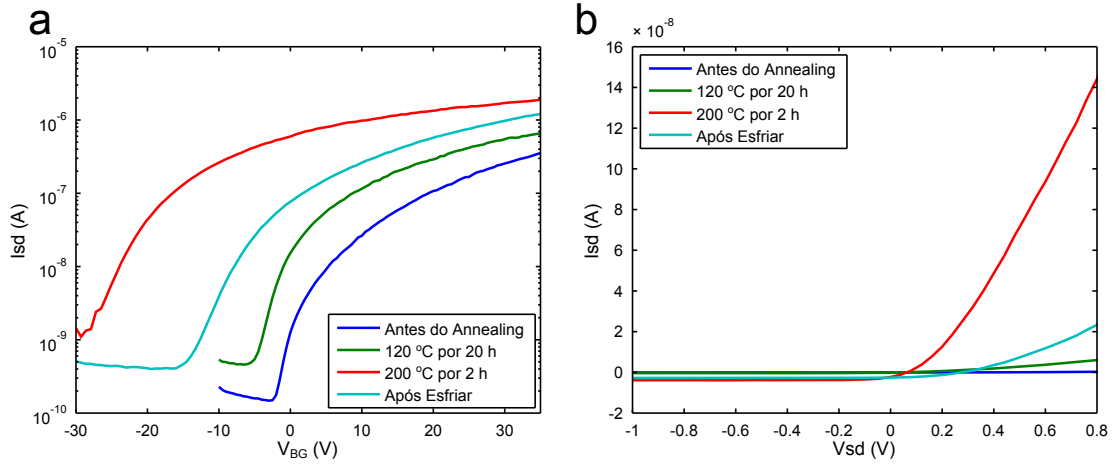


Figura 4.5: “Annealing” térmico com a amostra SPI. Em *a* e *b* são apresentadas curvas de  $I_{sd} \times V_{BG}$  e  $I_{sd} \times V_{sd}$ , respectivamente, para as diferentes etapas de “annealing”. Em *a* o valor de  $V_{sd}$  utilizado foi de 1 V, enquanto que o valor de  $V_{BG}$  utilizado em *b* foi de 0 V.

alto potencial demonstrado, alguns dos resultados serão expostos. Para o presente “annealing”, a amostra foi submetida a exposições por um “Laser” de onda contínua, ou CW (He-Ne,  $\lambda=543$  nm, tamanho do “Spot” de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ ), potência de  $30 \mu\text{W}$ , ou intensidade de  $30 \text{ W/m}$  (valor suficientemente baixo para não provocar alterações estruturais na amostra), em intervalos de dez a quinze segundos. As medidas foram realizadas em vácuo. A figura 4.6 apresenta curvas de  $I_{sd} \times V_{BG}$  para as etapas de “annealing”. As duas exposições, às quais a legendas da figura 4.6 se referem, foram realizadas em três etapas de dez segundos. Após a segunda exposição, o  $V_{th}$  da amostra deslocou-se para a esquerda de  $-35 \text{ V}$ , e, após dez horas da exposição, a amostra manteve o  $V_{th}$  deslocado de  $-13 \text{ V}$ . A mobilidade da amostra, por sua vez, após a primeira exposição aumentou de  $1,2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  para  $2,3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Após a segunda exposição, porém, a mobilidade manteve o valor de  $5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Dez horas após as exposições, a mobilidade da amostra estava de  $3,5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , três vezes maior que o valor original. Este método de “annealing” demonstrou um grande potencial, pois, em contraste ao método apresentado anteriormente - que durou vinte e duas horas para obter um ganho de mobilidade de duas vezes - precisa-se de pouco mais que um minuto de exposição ao “Laser”, para obter uma ganho de mobilidade de quase cinco vezes. Apesar da efetividade deste método, mais estudos são necessários para entender estes resultados - o que ocorreu foi realmente um “annealing” térmico? Uma comparação entre as mobilidades, nos dois métodos (“annealing” de “Laser”, e “annealing” térmico, no criostato), por fim, está apresentada na tabela 4.1. A



linha “antes”, nesta tabela, se refere às mobilidades antes das etapas de “annealing”. A linha “durante” se refere às mobilidades máximas obtidas durante os processos. A linha “depois”, por fim, corresponde às mobilidades obtidas após as etapas de “annealing”.

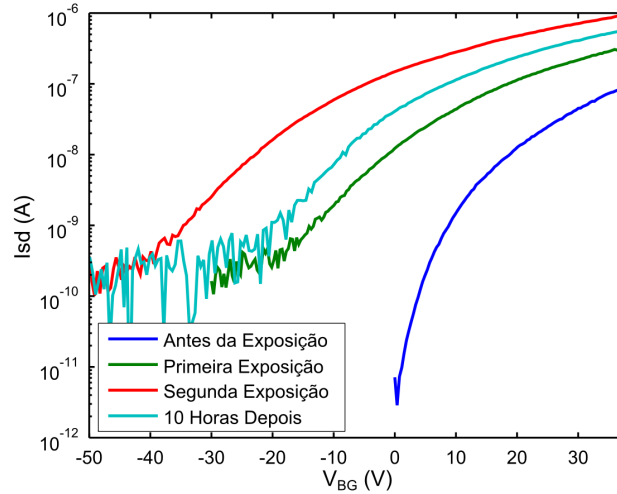


Figura 4.6: Gráficos  $I_{sd} \times V_{BG}$ , para as etapas de “Laser” “annealing”. O “Bias” utilizado foi de  $V_{sd}=1$  V. A potência do “Laser”, por sua vez, foi de 0,03 mW.

Tabela 4.1: Comparação entre as mobilidades nos dois métodos de “annealing” utilizados.

	“Laser”	Criostato
Antes	$1,2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$0,64 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Durante	$5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Depois	$3,5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$1,35 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

Neste capítulo foi introduzido o transistor de efeito de campo de  $\text{MoS}_2$ . Em seguida, as técnicas experimentais para medidas elétricas foram apresentadas. Por fim, foram apresentados nossos resultados. Foi demonstrado que as amostras utilizadas possuem dopagens naturais diferentes, cuja origem pode estar na variação de defeitos nas mesmas, os quais podem ser vacâncias de enxofre. As mobilidades dos dispositivos foram razoáveis, levando-se em conta as técnicas e métodos utilizados. Foram apresentados, ainda, dois tipos de “annealing” térmicos, um mediado por aquecimento do porta amostras, e outro por incidência de “Laser”. Os dois demonstraram potencial, porém este último promoveu um ganho de mobilidade de cinco vezes em apenas pouco mais que um minuto de incidência de “Laser”. Nenhum dos métodos, porém, resultaram em contatos Ôhmicos. Até o presente capítulo, foram discutidos algumas

das propriedades de transporte do  $\text{MoS}_2$ . Nos próximos capítulos desta dissertação, porém, será apresentada uma das propriedades optoeletrônicas do  $\text{MoS}_2$ : a fotocorrente.

## Capítulo 5

# Teoria de Fotocorrente

Ao incidir luz em um dispositivo FET, vários fenômenos podem ocorrer. Quando a luz gera, ou acresce, corrente no transistor, o fenômeno é denominado de fotocorrente. Os mecanismos de geração desta, entretanto, tem origem em vários efeitos. Neste capítulo serão discutidos, porém, apenas os efeitos observados em transistores de MoS<sub>2</sub>: fotovoltaico, “photogating”, fototermoeletrico e de fotocondutividade. Nos resultados experimentais, descritos na seção 7, podem estar presentes todos os efeitos citados, portanto um entendimento razoável dos mesmos torna-se fundamental.

### 5.1 Mecanismos de Fotocorrente em MoS<sub>2</sub>

O efeito fotovoltaico (PVE) em MoS<sub>2</sub> foi observado nas referências [22, 31, 66]. Neste efeito, o par elétron-buraco, excitado com luz, é efetivamente separado por um campo elétrico intrínseco do material (da barreira “Schottky”, por exemplo) gerando uma corrente. Pode-se dizer, assim, que existe uma voltagem armazenada no dispositivo, e, com incidência de luz, esta gera uma corrente no circuito. Dispositivos fotovoltaicos são geralmente constituídos

de junções *pn*. Na referência [22], porém, uma corrente fotovoltaica é obtida em um FET, com o emprego de uma fonte que dopa tipo *n*, e um dreno, que dopa tipo *p*. Existe também outro tipo de efeito de fotocorrente, envolvendo a tensão de “Gate”, o qual é denominado de efeito “photogating”. Neste, a incidência de luz promove uma mudança de  $V_{th}$  no transistor. Desta forma, a corrente aumenta em magnitude de  $I(V_{BG} - V_{th})$  para  $I(V_{BG} - V_{th} + \Delta V_{th})$ . A fotocorrente, por fim, é dada por:

$$I_{ph,vt} = I(V_{BG} - V_{th} + \Delta V_{th}) - I(V_{BG} - V_{th}) = \frac{dI}{dV_{BG}} \Delta V_{th} = g_m \Delta V_{th}, \quad (5.1)$$

em que  $g_m$  é a transdutância. A equação acima pode ser usada como um teste para identificar o efeito de “photogating”. Para tal, pode-se fazer um gráfico de  $I_{ph} \times g_m$ , se o mesmo apresentar comportamento linear, é um indicativo de que o efeito “photogating” está presente [31,67]. Na referência [67], os autores atribuem o aumento da fotocorrente, no efeito “photogating”, à redução da barreira “Schottky”: os buracos, fotoexcitados, migram para o dreno, concentrando-se neste, desta forma é gerado um potencial que, por sua vez, diminui a altura da barreira “Schottky”. Este processo, assim, depende de uma excitação banda-banda de portadores.

Uma terceira possibilidade é o efeito fototermoeétrico. Esta baseia-se no efeito termoeétrico ou de *Seebeck*, no qual surge uma diferença de potencial quando as junções entre dois metais ou semicondutores são mantidas em diferentes temperaturas, ou vice-versa. Esta voltagem pode alimentar uma corrente no circuito. Este efeito é possível pois os metais, ou semicondutores, reagem de forma diferente ao gradiente de temperatura, assim ocorre um acúmulo de carga nas junções gerando uma diferença de potencial. Associado a cada material tem-se o coeficiente de *Seebeck* definido por  $S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$ , em que  $\Delta V$  é a diferença de potencial gerada no material devido a diferença de temperatura  $\Delta T$ . Assim, quando maior for o coeficiente de *Seebeck* de um material, maior será seu potencial termoeétrico. Em uma junção de dois materiais, a voltagem termoeétrica gerada depende da diferença dos seus respectivos coeficientes de *Seebeck*. Pode-se citar duas aplicações do efeito termoeétrico: geradores termoeétricos e sensores de temperatura (termopares).

Em escala microscópica, a corrente gerada no efeito termoeétrico pode estar associada a três processos: (1) difusão de elétrons devido a um gradiente estacionário de temperatura ao longo de um condutor, processo que é proporcional ao calor específico do mesmo; (2)

variação do potencial químico com a temperatura, que induz um gradiente de concentração de elétrons, o que induz a difusão dos mesmos; e (3) o arraste de fônons, os quais difundem da região quente para a região fria, arrastando elétrons consigo durante o processo.

O efeito fototermoeétrico (PTE) é termoeétrico, mas o gradiente de temperatura, no primeiro caso, é mantido por uma fonte luminosa, que pode ser do tipo pontual. Deste modo, em transistores de MoS<sub>2</sub>, fotocorrentes podem ser obtidas por meio do efeito PTE ao iluminar a junção metal/MoS<sub>2</sub>. Tem-se que a voltagem  $\Delta V_{PTE}$  gerada a partir deste processo depende das diferenças dos coeficientes de *Seebeck* do MoS<sub>2</sub> ( $S_{MoS_2}$ ) e do metal ( $S_{Metal}$ ) bem como da diferença de temperatura entre estes ( $T_{MoS_2} - T_{Metal}$ ). Uma expressão para  $\Delta V_{PTE}$  é dada por:

$$\Delta V_{PTE} = (S_{MoS_2} - S_{Metal}) \times (T_{MoS_2} - T_{Metal}). \quad (5.2)$$

Como o efeito PTE é mediado por processos térmicos, permite a obtenção de fotocorrentes com energias de excitação menores que o “Gap” de MoS<sub>2</sub>. A fotocorrente, no efeito PTE, só é obtida com incidência de luz na interface Metal-semicondutor, pois ao longo do canal  $\Delta S = 0$  (o canal é constituído apenas por MoS<sub>2</sub>, logo  $\Delta S = 0$ ). Além disso, a posição de incidência de luz na amostra, na qual ocorre a geração de fotocorrente, não muda com aplicação de “Bias” ou de  $V_{BG}$ . Isto deve-se ao fato de que o processo de condução, neste caso, não é influenciado pelo campo elétrico da barreira “Schottky”, que por sua vez depende destas grandezas. Desta forma, utilizando-se de técnicas que permitem visualizar a distribuição espacial da fotocorrente, como a espectroscopia de fotocorrente por varredura, é possível verificar a existência do efeito PTE em MoS<sub>2</sub>. Até o presente momento, o efeito fototermoeétrico em MoS<sub>2</sub> foi relatado apenas na referência [32]. O processo de fotocondutividade necessita de uma abordagem mais detalhada, portanto foi reservado uma seção para o mesmo.

## 5.2 Mecanismos de Fotocondutividade

No efeito de fotocondutividade, elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução. São gerados, desta forma, portadores extras,  $\delta n$  e  $\delta p$ , os quais podem conduzir, ao aplicar-se um “Bias” no semicondutor. A condutividade total, com portadores extras, é

dada por:

$$\sigma = e(\mu_n + \mu_p)\delta n + e\mu_n n + e\mu_p p, \quad (5.3)$$

portanto a fotocondutividade é dada por:

$$\delta\sigma = e(\mu_n + \mu_p)\delta n. \quad (5.4)$$

Nas equações acima, foi considerado que  $\delta n = \delta p$ , pois os portadores excitados são gerados simultaneamente, em pares. Estes também fazem surgir níveis de Fermi efetivos, os chamados quase níveis de Fermi. Da equação 4.7, chega-se a uma expressão do quase nível de Fermi para elétrons:

$$E_f^q = E_c + k_b T \ln \left[ \frac{\pi \hbar^2}{2em^* k_b T} (n + \delta n) \right]. \quad (5.5)$$

Para expressar as equações temporais dos portadores excitados, é necessário, primeiramente, definir os processos de criação e recombinação dos mesmos. A figura 5.1 apresenta um esquema de geração e recombinação de portadores excitados. No processo de geração de portadores, ver figura 5.1a, fótons podem excitar elétrons da banda de valência, ou mesmo de alguma banda de defeitos interiores ao “Gap”, para a banda de condução. Caso a energia do “Laser” ( $E_l$ ) seja menor que a do “Gap” ( $E_g$ ), apenas elétrons da banda de defeito serão excitados. Os portadores em excesso posteriormente se recombinam. Esta pode se dar por diversos processos, porém aqui será listado apenas dois destes. Se um elétron for excitado com energias maiores que o “Gap”, o mesmo estará localizado acima do mínimo da  $BC$ . Após sofrer processos não radiativos, interações elétron-elétron e elétron-fônon, o elétron perde energia e chega ao mínimo da  $BC$ , de onde recombina com um buraco, localizado no máximo da  $BV$ , emitindo um fóton com energia de  $E_g$  durante a recombinação. Este processo é denominado de recombinação radiativa, ver figura 5.1b.

Existe, porém, a recombinação de Shockley-Read-Hall (SRH), na qual a mesma é mediada por estados de defeito interiores ao “Gap” [68]. Estes estados, porém, podem ser centros de recombinação ( $CR$ ), ou armadilhas. Naqueles, o elétron decai para uma banda de defeitos, emitindo um fóton, figura 5.1c, e por fim recombina com um buraco, na banda de valência (emitindo um fóton ou um fônon), figura 5.1d. Para as armadilhas serão consideradas as

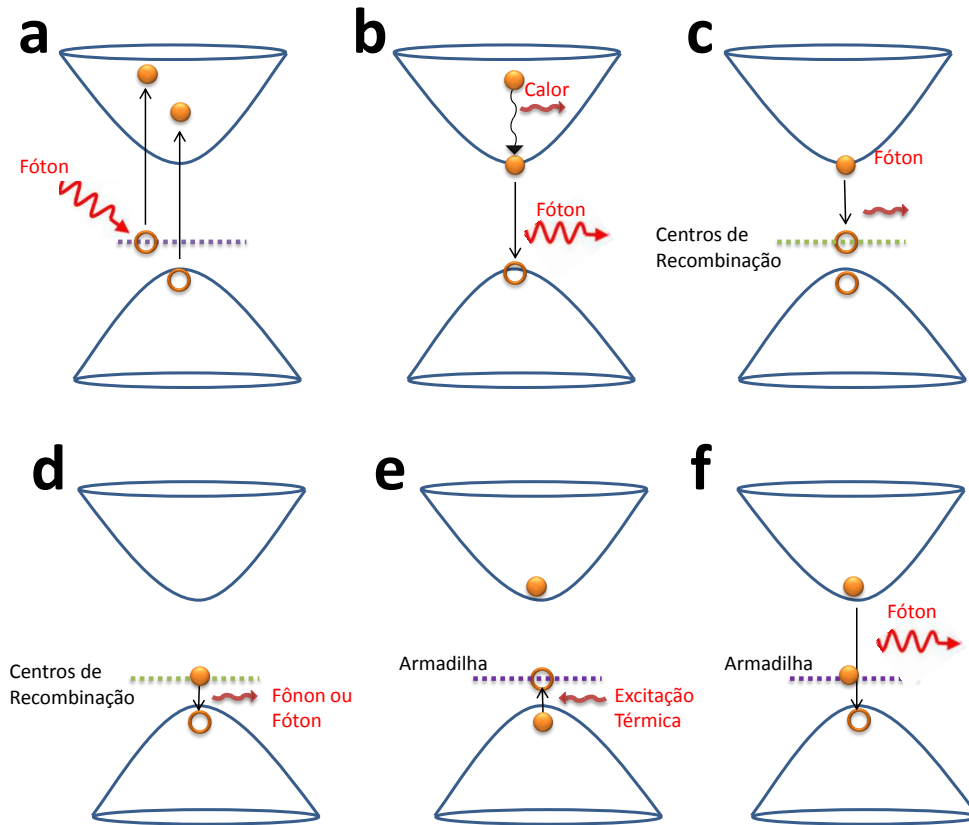


Figura 5.1: Esquema de geração e recombinação de portadores excitados. Quando incidem-se fótons no material ( $E_l > E_g$ ) os mesmos excitam elétrons da banda de valência, ou de uma banda de defeitos, para a banda de condução, figura *a*. Os elétrons, então, sofrem decaimentos não radiativos até o mínimo da *BC*, e recombina com buracos na *BV*, gerando um fóton com  $E = E_g$ , figura *b*. Esta recombinação pode ser mediada, ainda, por bandas de defeitos, denominadas centros de recombinação. Neste processo, porém, o elétron decai para esta banda, emitindo um fóton com  $E < E_g$  (figura *c*) e posteriormente decai para a *BV*, emitindo um fóton ou fônon (figura *d*). Caso a banda de defeito seja do tipo armadilha de buraco, o decaimento, do elétron excitado, só é possível se os buracos presos na armadilha forem emitidos para a *BV*, figura *e*. Por fim acontece a recombinação radiativa, com geração de fótons com  $E = E_g$ , figura *f*.

de buraco (*AB*), as mesmas tendem a capturar buracos da *BV*. Ainda neste processo, um elétron excitado não pode combinar com buracos das armadilhas. Após os buracos serem liberados destas (por meio de flutuações térmicas), para a *BV*, figura 5.1*e*, os portadores excitados podem finalmente realizar uma recombinação radiativa, 5.1*f*.

Para a recombinação radiativa, vale a seguinte equação, para elétrons excitados:

$$\frac{d\delta n}{dt} = \Phi - \frac{\delta n}{\tau_d}, \quad (5.6)$$

em que  $\delta n$  é a densidade de elétrons excitados,  $\Phi$  é o fluxo de fótons, e  $\tau_d$  é o tempo médio de vida de um elétron excitado, antes de realizar uma recombinação. Uma equação para  $\Phi$  é dada por:  $\Phi = \eta P_l \lambda / Ahc$ , em que  $\eta$  é a eficiência quântica,  $P_l$  é a potência da luz,  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz e  $A$  é a área de incidência.

Em condições estacionárias  $\frac{d\delta n}{dt} = 0$ , portanto a equação 5.6 reduz a:

$$\delta n = \Phi \tau_d, \quad (5.7)$$

que é uma aproximação para o cálculo de elétrons excitados.

O espectro de fotoluminescência da amostra K-M1 não apresentou picos referentes a recombinações mediadas por  $CR$ , ver figura 2.8e. Foram observadas, porém, fotocorrentes para energias de excitação menores que o “Gap”, ver capítulo 7. Um possível processo para explicar estes resultados é a presença de armadilhas de buraco. Será apresentado, a seguir, a equação temporal de portadores excitados, com recombinação mediada por  $AB$ .

No modelo de recombinação SRH, mediada por armadilhas de buraco, supõe-se que existe uma banda de defeitos, cuja posição, em energia, é de  $E_t$ , acima da banda de valência, e densidade de estados de  $N_t$ . A captura e liberação de buracos, por esta banda, possuem tempos característicos de  $\tau_t$  e  $\tau_l$ , respectivamente. Seja  $\delta p_t$  a densidade de elétrons capturados, sob iluminação, o balanço de cargas exige que:

$$\delta n = \delta p + \delta p_t. \quad (5.8)$$

A equação temporal para os buracos na banda de valência, se a energia do “Laser” é maior que a do “Gap”, é dada por:

$$\frac{d\delta p}{dt} = \Phi - \frac{\delta p}{\tau_d} + \frac{\delta p_t}{\tau_l} - \frac{\delta p}{\tau_t} \left(1 - \frac{\delta p_t}{N_t}\right), \quad (5.9)$$

em que o primeiro termo se refere ao fluxo de fótons, o segundo à recombinação radiativa, e os terceiro e quarto, se referem à taxa de liberação e captura, respectivamente. A equação



temporal para os buracos na banda de defeitos é dada por:

$$\frac{d \delta p_t}{dt} = -\frac{\delta p_t}{\tau_l} + \frac{\delta p}{\tau_t} \left(1 - \frac{\delta p_t}{N_t}\right). \quad (5.10)$$

Nesta equação, foi desconsiderado o termo de geração de portadores da banda de defeito, uma vez que a densidade de estados desta é muito menor que a do topo da  $BV$ . Devido a isto, a densidade de portadores gerados na banda de defeito, com incidência de luz, é muito menor que na  $BV$ . Assumindo-se, novamente, as condições de estado estacionário e de baixa injeção, chega-se a:

$$\delta p = \Phi \tau_d, \quad (5.11)$$

$$\delta p_t = \frac{\Phi \tau_d \tau_l}{\tau_t}. \quad (5.12)$$

A equação 5.12 demonstra que, em termos práticos, a presença de defeitos aumenta o tempo de decaimento da fotocorrente por um fator  $\frac{\tau_l}{\tau_t}$ . Para a aplicação em fotodetectores, porém, é ideal que a fotocorrente de um transistor tenha alto ganho e possua resposta e decaimento curtos. Desta forma, os defeitos, mencionados acima, são um empecilho para o emprego de semicondutores em dispositivos de fotodetecção.

Se, por outro lado, faz-se incidir luz com  $E_l < E_g$ , as equações 5.9 e 5.10 são ligeiramente modificadas:

$$\frac{d \delta p}{dt} = -\frac{\delta p}{\tau_d} + \frac{\delta p_t}{\tau_l} - \frac{\delta p}{\tau_t} \left(1 - \frac{\delta p_t}{N_t}\right), \quad (5.13)$$

$$\frac{d \delta p_t}{dt} = \Phi - \frac{\delta p_t}{\tau_l} + \frac{\delta p}{\tau_t} \left(1 - \frac{\delta p_t}{N_t}\right). \quad (5.14)$$

Neste caso, porém, é interessante estudar os elétrons excitados, pois não há geração de buracos com este tipo de luz ( $E_l < E_g$ ). A equação para elétrons excitados é dada por:

$$\frac{d \delta n}{dt} = \Phi - \frac{\delta p}{\tau_d}. \quad (5.15)$$

Será feita, aqui, a aproximação  $\tau_t \gg \tau_d$ , ou seja, o tempo de recombinação do par elétron-buraco, das  $BV$  e  $BC$  ( $\tau_d$ ), é muito menor que o tempo de captura de um buraco, na armadilha ( $\tau_t$ ). Tem-se, ainda, que os tempos característicos da evolução temporal do sistema

( $dt$ ), são muito maiores que  $\tau_d$ , ou seja  $\frac{d\delta p}{dt} \ll \frac{p}{\tau_d}$ . Estas considerações simplificam as equações acima:

$$\delta p = \delta p_t \frac{\tau_d}{\tau_l}. \quad (5.16)$$

Caso seja de interesse estudar o decaimento da fotocorrente, o que é realizado experimentalmente, pode-se supor que a luz, aplicada, excita todos os elétrons da armadilha de buracos ( $\delta p_t = N_t = \delta n$ ). No momento em que a luz é desligada faz-se  $\Phi = 0$  na equação 5.15. Por fim, tem-se:

$$\frac{d\delta n}{dt} = -\delta n \frac{\tau_d}{\tau_l} \Rightarrow \delta n = N_t \exp\left(-\frac{\tau_d}{\tau_l} t\right). \quad (5.17)$$

A equação acima, por sua vez, expressa o decaimento da fotocorrente, mediada por armadilhas de buraco, com luz de  $E_l < E_g$ .

Por fim define-se a grandeza fotoresponsividade,  $\Pi$ , a qual é dada por:

$$\Pi = I_{\text{fot}}/P_l, \quad (5.18)$$

em que  $I_{\text{fot}}$  é a fotocorrente. Em outras palavras,  $\Pi$  mede a sensibilidade do transistor, traduzida em corrente, à incidência de fótons. Para transições diretas, banda a banda, sem a presença de defeitos,  $\Pi$  é constante. Nos fototransistores de  $\text{MoS}_2$ , porém, este valor diminui com a potência. Este fato reflete a presença de defeitos, os quais são saturados rapidamente, sob incidência de altas potências [27]. Neste capítulo foram discutidas algumas propriedades gerais de fotocorrente. Serão apresentadas, nos próximos capítulos, nossas medidas de fotocorrente em  $\text{MoS}_2$ , bem como o aparato experimental utilizado.

## Capítulo 6

# Técnicas Experimentais de Fotocorrente

O estudo da optoeletrônica, embora seja importante do ponto de vista tecnológico e científico, apresenta vários desafios experimentais. Para realizar este trabalho, por exemplo, foi necessário a utilização de três tipos de montagens, para os três tipos de medidas realizadas: medidas de fotocorrente resolvida no tempo (TRPS), sem vácuo, em temperatura ambiente; medidas de TRPS, em vácuo, em temperatura ambiente e em baixas temperaturas; e medidas de microscopia de fotocorrente por varredura - *Scanning Photocurrent Microscopy (SPM)*. Estas montagens serão descritas no presente capítulo.

A montagem experimental para as medidas de TRPS sem vácuo, em temperatura ambiente, foram todas realizadas no laboratório de biofotônica, da UFMG, em colaboração com os professores Leandro Malard, e Ana Maria de Paula. Nesta montagem, utiliza-se dois tipos de “Laser”: pulsado (Ti/Sa, Chameleon, da COHERENT<sup>®</sup>,  $\lambda=680-1090$  nm, pulso de 140 fs, taxa de repetição 80 MHz), e um CW (He-Ne,  $\lambda=543$  nm). Frisa-se que todo o espectro do primeiro “Laser” possui energias ( $E_l$ ) menores que a do “Gap” da monocamada de MoS<sub>2</sub> -

$E_g=1,85$  eV (670 nm). Os feixes de luz dos dois tipos de “Laser” passam por um controlador de potência, e são direcionados para um microscópio confocal (Olympus FV300). No microscópio os feixes são então refletidos para dois espelhos de varredura - um destes desloca o feixe em  $y$ , e o outro em  $x$  -, os quais o direcionam para a varredura  $xy$  específica na amostra. O feixe é focalizado na amostra por uma objetiva (MPLAN, da OLYMPUS®), de magnificação de  $60\times$ , tamanho do “Spot” de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ , e é focalizado na amostra. A montagem para posicionamento da amostra está mostrada na figura 6.1.

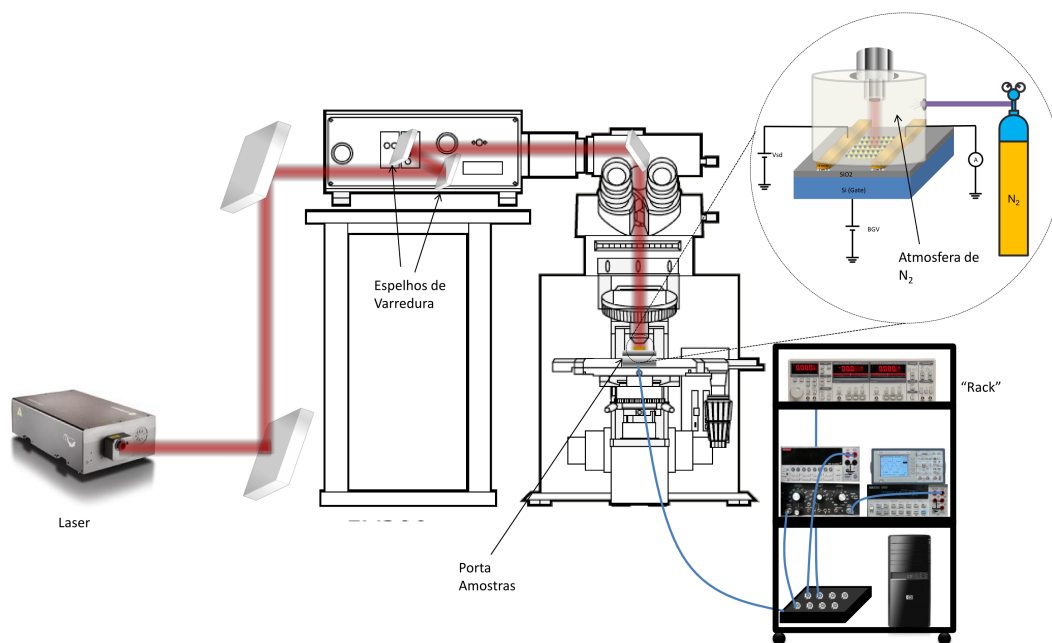


Figura 6.1: Montagem experimental para as medidas sem vácuo.

A amostra, assim como foi discutido na seção 4.2, está firmada em um “Chip-Holder”, o qual está encaixado em um porta amostras. Este, por sua vez, está conectado eletricamente a uma caixa de controle. A partir desta, então, são feitas conexões com o sistema de medidas (“Rack”). Na presente montagem, é opcional a utilização de um recipiente, razoavelmente lacrado, o qual delimita uma atmosfera de  $\text{N}_2$ , alimentada por um galão deste gás - ver a ampliação do porta amostras, na figura 6.1. Parte da montagem descrita anteriormente foi aproveitada para a montagem das medidas em vácuo, que será descrita a seguir.

As medidas em vácuo foram realizadas em temperatura ambiente, bem como em baixas temperaturas, portanto sua montagem, embora semelhante, é um pouco mais complicada que a apresentada acima. Na presente montagem, ver figura 6.2, o porta amostras é substituído por um criostato, que, por sua vez, possui uma janela óptica. O criostato é composto de

duas camadas: a exterior, na qual fica a amostra, e a interior, pela qual flui o  $N_2$  líquido, caso das medidas em baixas temperaturas. Estas camadas são fisicamente isoladas, porém podem trocar calor. Uma carcaça metálica separa a camada exterior do meio ambiente, e uma bomba turbo mantém a região, compreendida entre estas, em vácuo. Desta forma (para o caso das medidas em baixas temperaturas), o  $N_2$  consegue esfriar a amostra, a qual está termicamente isolada do meio externo (devido ao vácuo), sem que haja contato direto entre estas. O criostato possui ainda um escapamento de  $N_2$ , permitindo, assim, que haja fluxo do mesmo. Por fim, a transferência de  $N_2$  é mediada por uma haste, a qual conecta o criostato a um reservatório de  $N_2$ . Ratifica-se que não há transferência de  $N_2$  líquido nas medidas de TRPS em temperatura ambiente, apenas faz-se vácuo no criostato. Agora que o criostato foi descrito, será apresentada a montagem completa a seguir.

A diferença desta montagem, para a da figura 6.1, é a troca do sistema do porta amostras pelo sistema do criostato. A conexão elétrica deste com o sistema de medidas (“Rack”), porém, é mediada por uma outra caixa de controle, específica para o criostato, ver figura 6.2. A lente objetiva utilizada foi a MPLAN, da OLYMPUS<sup>®</sup>, de magnificação de  $5\times$ , tamanho do “Spot” do Laser de aproximadamente  $8\ \mu\text{m}$ . É opcional a utilização de um “Chopper” com frequência de rotação bem definida, na saída do “Laser”. Aquele funciona bem na faixa de frequência de 10hz-1000hz. Foi feita, aqui, uma breve descrição do aparato experimental utilizado nas medidas de TRPS, existem, porém, duas configurações possíveis para este tipo de medida.

A TRPS mede a fotocorrente ao longo do tempo. Para tanto, é necessário um agente que ligue e desligue o “Laser”, o que possibilita o estudo do crescimento e decaimento da fotocorrente. Este agente, por sua vez, pode ser o próprio pesquisador, ou o “Chopper”, que possui a vantagem de operar em uma frequência definida. A medida é então realizada da seguinte forma: um “Bias” é aplicado com valor constante, na fonte da amostra - além do “Bias”, uma tensão de “Gate” pode estar aplicada. Liga-se e desliga-se o “Laser”, processo que, junto com o “Bias”, gera uma corrente (composta por portadores gerados por efeito de campo ou por portadores fotoexcitados). Esta, então, deixa a amostra pelo dreno, e passa por um pré-amplificador, após o qual pode finalmente ser lida. Existem, porém, duas formas de ler a corrente: por um multímetro, ou por um osciloscópio. Aquele, porém, está acoplado ao “software” *special measure*, o qual resolve a fotocorrente no tempo. Este, no entanto,

---

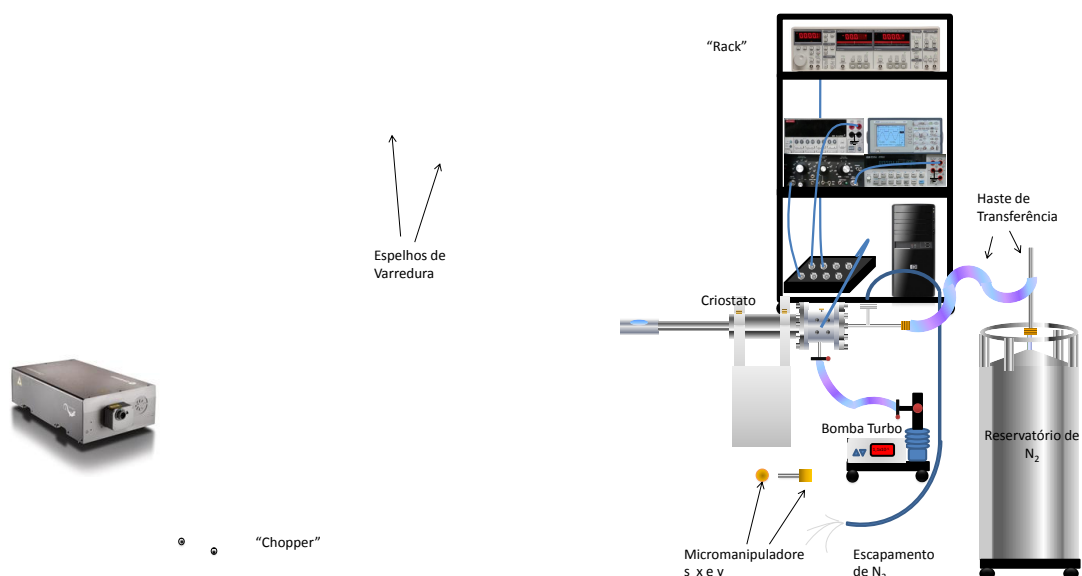


Figura 6.2: Montagem experimental para as medidas em vácuo.

possui precisão limitada, por volta de 0,36 s. O osciloscópio, ao contrário, possui boa precisão - até ns - permitindo, assim, uma análise mais precisa. Apesar disto, apenas sinais com uma razão sinal/ruído de valor apreciável podem ser identificados no osciloscópio. Este fato demonstrou-se um problema para nossas medidas. Será descrito, a seguir, a montagem de SPM.

O professor Leandro Malard conseguiu montar o primeiro sistema de SPM da UFMG, no laboratório de Nano-Espectroscopia. Por ser a primeira vez que este tipo de medida é realizada nesta instituição, muito ainda precisa ser feito para melhorar este sistema.

A montagem experimental de SPM é relativamente simples, ver figura 6.3. Logo na saída do “Laser” coloca-se um “Chopper”, funcionando com frequência de 1009 Hz. O feixe de luz, então, passa por um sistema de espelhos, o qual forma um caminho óptico, e posteriormente cruza um sistema de lentes colimadoras, ou também chamado de telescópio, para então ser refletido por dois espelhos de varredura, que deslocam o feixe ao longo do eixo  $x$ , e do eixo  $y$ . Estes espelhos, porém, têm papel fundamental em SPM, pois são estes que farão a luz varrer toda a amostra. O feixe, por fim, incide em uma objetiva de  $60\times$ , tamanho do “Spot” de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ . Esta, então, focaliza o “Laser” na amostra em estudo, excitando os portadores de carga. A luz é refletida de volta para a objetiva, e passa por um divisor de feixes (“Beam-splitter”), que direciona parte da luz refletida a uma fotomultiplicadora.

Esta última envia a informação para o computador, gerando uma imagem óptica da amostra. O dreno do dispositivo é ligado à entrada do “lock-in amplifier”. Este, por sua vez, está sincronizado com o “Chopper”, assim lê apenas o sinal AC com frequência de 1009 Hz, ou seja, o sinal da fotocorrente. O “lock-in amplifier”, finalmente, envia uma voltagem, proporcional à leitura realizada, para a placa DAC (conversor analógico digital) do computador. O “software” deste, então, apresenta, simultaneamente, as imagens de fotocorrente e real, da amostra. Todas as medidas, no entanto, foram realizadas em temperatura e atmosfera ambientes. As linhas de “Laser” utilizadas foram: 561 nm (2,21 eV),  $E_l > E_g$ , e 780 nm (1,59 eV),  $E_l < E_g$  ambas do tipo CW.

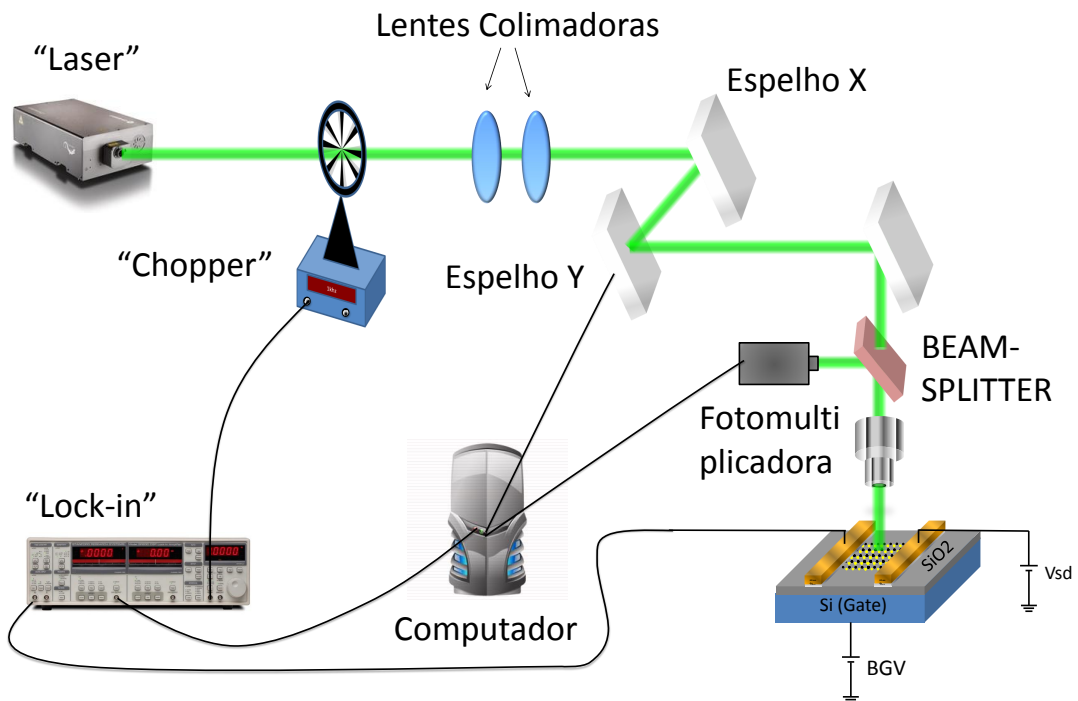


Figura 6.3: Aparato experimental para medidas de SPM.

A técnica de SPM tem a vantagem de medir diretamente a fotocorrente, pois o “Lock-in” mede apenas o sinal AC com uma frequência definida. Como esta frequência, em medidas de SPM, está sincronizada com o “Chopper”, o “Lock-in” lerá apenas o sinal de corrente que corresponde ao ato de ligar e desligar do “Chopper”. Este sinal, no entanto, é justamente a fotocorrente. Desta maneira, a corrente DC, associada aos portadores gerados por efeito de campo, é filtrada pelo “Lock-in”.

Embora tenha sido uma boa aquisição, por parte da UFMG, o sistema de SPM precisa ainda ser melhorado. Alguns problemas foram frequentes: as imagens ópticas e de fotocorrente não estavam acopladas e a definição desta última imagem, para comprimentos de onda no infravermelho, não estava boa.

Devido aos problemas técnicos citados, e a urgência em fazer medidas de SPM para comprimentos de onda do infravermelho, foi lançado mão de uma forma mais rudimentar para realizá-las. Nesta, utilizou-se o sistema da figura 6.1. Os espelhos de varredura foram, então, acionados para mover o “spot” do “Laser” manualmente, e a fotocorrente foi medida com o *DMM*.



## Capítulo 7

# Resultados Experimentais de Fotocorrente

Neste capítulo será apresentada uma série de medidas de fotocorrente em MoS<sub>2</sub>. Estas foram realizadas com incidência de luz em duas condições de energia,  $E_l > E_g$  e  $E_l < E_g$ , em que  $E_l$  é a energia do “Laser”, e  $E_g$ , a energia do “Gap” da monocamada de MoS<sub>2</sub>. Embora na segunda situação não seja prevista a observação de fotocorrentes, valores apreciáveis foram medidos. Fotocorrentes com  $E_l < E_g$  já foram verificadas em [32], mas o efeito majoritário era o fototermoeletrico, portanto serão demonstradas algumas medidas de microscopia de fotocorrente por varredura (SPM), com o intuito de analisar esta possibilidade. Para tentar esclarecer os mecanismos de fotocorrente, em ambas as situações ( $E_l > E_g$  e  $E_l < E_g$ ), serão apresentadas medidas de espectroscopia de fotocorrente resolvida no tempo (TRPS), em temperatura ambiente, para diferentes energias de excitação, bem como para os diferentes tipos de amostras apresentadas no capítulo 2. Alguns padrões, nestas medidas, serão enfatizados, e, baseado nestes, propõe-se um modelo de armadilha de buracos. Por fim, para testar algumas hipóteses do modelo proposto, serão apresentadas medidas de TRPS em vácuo, em baixas

temperaturas e em temperatura ambiente.

## 7.1 Medidas de Microscopia de Fotocorrente por Varredura

Em [32] foi observado um efeito de fotocorrente, com energia de excitação menor que o “Gap” da monocamada de MoS<sub>2</sub>. Neste caso, porém, os autores atribuíram o efeito de fotocorrente, com zero “Bias”, ao efeito fototermoeétrico (PTE). Para este, como foi brevemente discutido na seção 5.1, a fotocorrente é devido a um gradiente de temperatura, entre o MoS<sub>2</sub> e o eletrodo, e portanto só é observada nesta interface. Reiteramos que a fotocondução em PTE não deve-se a uma transição banda a banda, e sim a um fluxo de elétrons devido a um gradiente de temperatura, logo a fotocorrente com  $E_l < E_g$  é possível.

Será apresentado, nas próximas seções, medidas de fotocorrente com  $E_l < E_g$ . É necessário, antes disto, argumentar que as mesmas não se devem a um efeito fototermoeétrico. Existem alguns testes que podem ser feitos [28,32], como medidas de SPM, a zero “Bias” e variando o  $V_{BG}$ . Este, por sua vez, muda o nível de Fermi do MoS<sub>2</sub>, e portanto as bandas de energia da junção metal-MoS<sub>2</sub> serão distorcidas, aumentando ou diminuindo o alcance do campo elétrico da barreira “Schottky”. Com isto, se o processo de fotocorrente for devido a uma transição banda a banda, nas medidas de SPM, a zero “Bias”, seria observado uma mudança na distribuição espacial da fotocorrente, com o  $V_{BG}$ . O mesmo, porém, não é visto se o efeito predominante for PTE. O aumento do “Bias” também não promove uma mudança na distribuição espacial da fotocorrente, apenas na intensidade da mesma, caso o PTE seja o efeito proeminente. Se isto não for verdade, com altos valores de  $V_{sd}$  a fotocorrente estará distribuída quase que uniformemente ao longo do canal da amostra. Este fato deve-se ao alto valor de campo elétrico externo, pois desta forma os portadores excitados, que estão localizados no meio do canal, adquirem velocidade suficiente para atravessarem o canal antes de serem recombinados [28]. Mais detalhes sobre estes testes serão discutidos ainda nesta seção.

A Microscopia de fotocorrente por varredura (SPM) é uma técnica versátil para o estudo das propriedades optoeletrônicas de semicondutores. Com esta técnica, pode-se estudar a distribuição espacial da fotocorrente na amostra, e a partir desta, obter grandezas de interesse, como o comprimento de difusão dos portadores excitados, bem como a concentração e o tempo

---

de vida dos mesmos, a distribuição espacial do campo elétrico e a obtenção do coeficiente de Seebeck, entre outros [28, 32, 69, 70]. Neste trabalho, porém, a técnica de SPM foi utilizada para estudar a origem da fotocorrente, com excitação abaixo do “Gap” da monocamada de MoS<sub>2</sub>. Algumas medidas foram realizadas com a montagem de SPM da figura 6.3, enquanto que as outras foram feitas com a montagem representada na figura 6.1. Nestas últimas, a posição foi convencionada conforme a ilustração presente na figura 7.1.

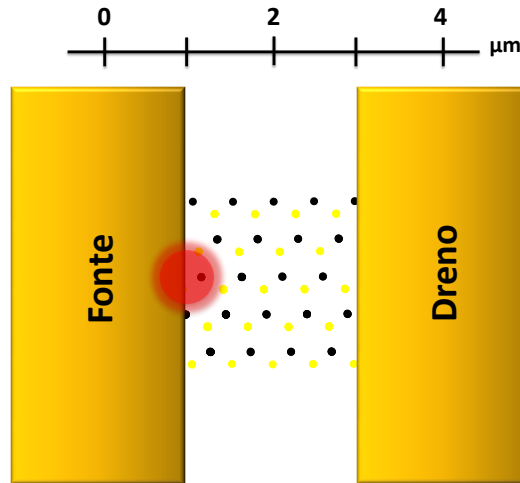


Figura 7.1: Ilustração para medidas de fotocorrente em função da posição.

A figura 7.2 apresenta as medidas de SPM ( $\lambda=800$  nm), para a amostra K-M1, com diferentes tensões de dreno. As regiões destacadas em amarelo correspondem aos eletrodos do dispositivo, de acordo com a figura 7.1. A montagem utilizada foi a da figura 6.1. A figura 7.2a apresenta uma medida de SPM com  $V_{sd}=0,1$  V, na qual a fotocorrente é maior no meio do canal da amostra. A figura 7.2b apresenta a medida de SPM com  $V_{sd}=0$  V, cuja fotocorrente também é máxima no meio da amostra. Na figura 7.2c, por fim, a medida foi realizada com  $V_{sd}=-0,1$  V. Para o valor negativo de “Bias”, os valores de corrente são negativos, porém o módulo dos mesmos cresce em direção ao canal.

As figuras 7.3a – c, por sua vez, apresentam medidas de SPM para a amostra K-B1. Estas medidas são semelhantes às de K-M1, porém, para K-B1, em  $V_{sd}=0$  V, a fotocorrente possui apenas valores negativos, cujo máximo está próximo à fonte, e possui assimetria em relação às medidas de K-M1. Como os valores de fotocorrente, para  $V_{sd}=0$  V, estão próximos do ruído do equipamento, comportamentos atípicos da fotocorrente são previsíveis. Em ambas as amostras a fotocorrente é mínima, porém não nula, em cima dos eletrodos e interface, e é

máxima ao longo do canal, para  $V_{sd} \neq 0$  V. É interessante, ainda, notar a presença de valores não nulos de fotocorrente, com  $V_{sd}=0$  V, embora sejam uma ordem de grandeza menores em relação às medidas com  $V_{sd} \neq 0$  V. Estes resultados são diferentes de [32], no qual a fotocorrente é presente apenas na interface com os eletrodos, ou sobre os mesmos. Logo a fotocorrente com  $E_l < E_g$  deve-se a algum outro mecanismo, que não o fototermoeletrico. Para descartar totalmente a ausência deste tipo de efeito, entretanto, os testes, descritos nos parágrafos anteriores, precisam ser executados.

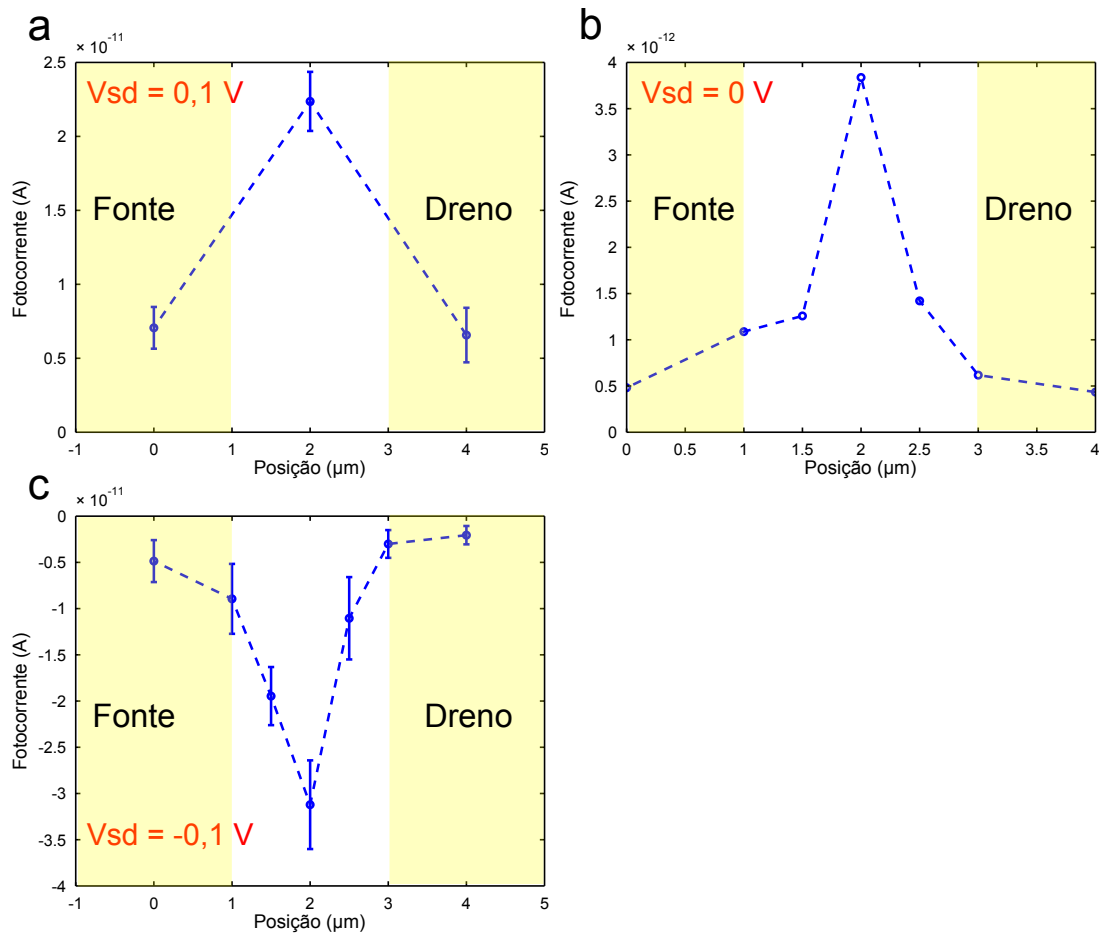


Figura 7.2: Medidas de fotocorrente em função da posição para K-M1, com diferentes valores de  $V_{sd}$ . Os valores de  $V_{sd}$  utilizados nas figuras *a*, *b* e *c* foram de 0,1 V, 0 V e -0,1 V, respectivamente. A potência do “Laser” é de 0,75 mW,  $\lambda=800$  nm e  $V_{BG}=0$  V. As faixas amarelas correspondem aos eletrodos. A figura *b* não possui barra de erro, pois dado os baixos valores de corrente não foi possível calcular as variâncias.

Uma medida de SPM, para SPI, com  $V_{sd}=1$  V, está apresentada na figura 7.3*d*, porém, neste caso,  $\lambda=720$  nm. Ao contrário das medidas representadas nas figuras 7.2 e 7.3, a

fotocorrente é mais intensa na interface com a fonte, porém no meio do canal esta possui um valor não nulo.

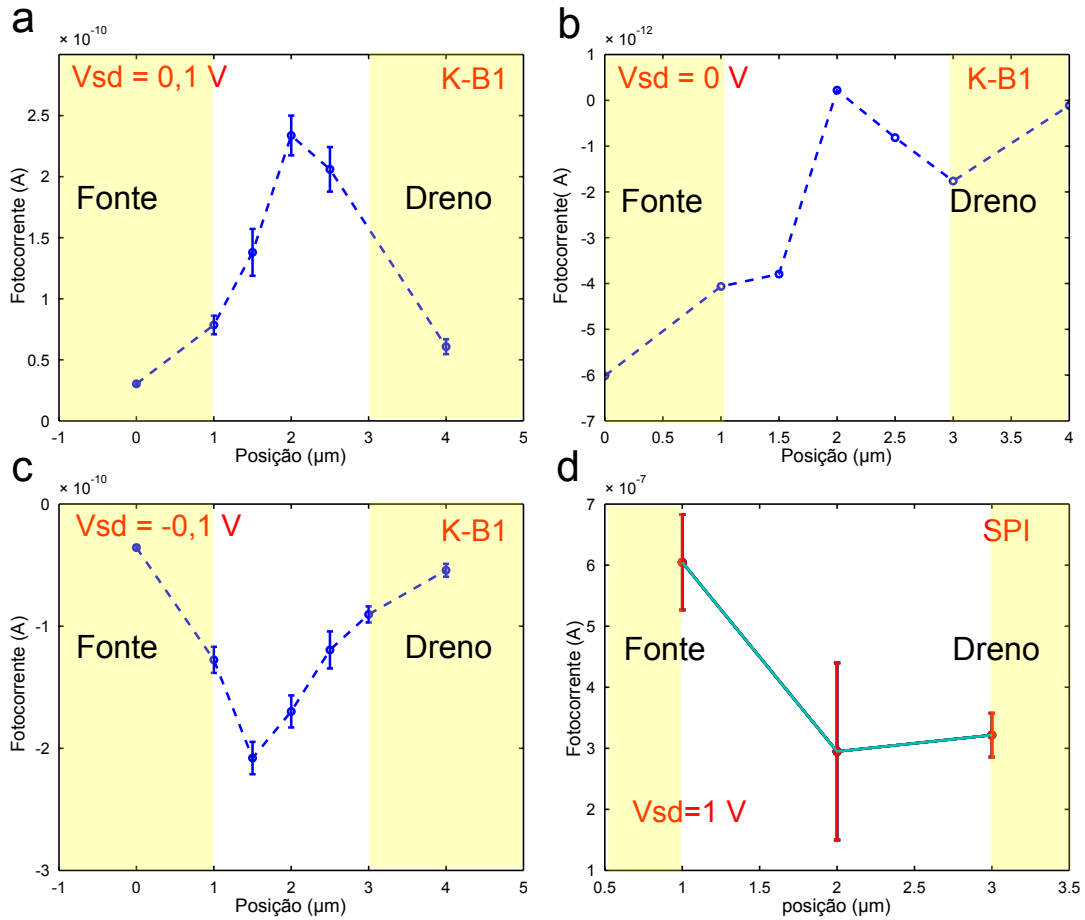


Figura 7.3: Medidas de fotocorrente em função da posição para K-B1 e SPI, com diferentes valores de  $V_{sd}$ . Os gráficos *a* – *c* pertencem à K-B1. Nestes a potência do “Laser” é de 0,75 mW,  $\lambda=800$  nm e  $V_{BG}=0$  V. Nas figuras *a*, *b* e *c* os valores de  $V_{sd}$  utilizados foram de 0,1 V, 0 V e -0,1 V, respectivamente. Em *d*, o gráfico pertence a SPI, para o qual  $\lambda=720$  nm, a potência do “Laser” é de 1,6 mW,  $V_{sd}=1$  V e  $V_{BG}=-20$  V.

A figura 7.4, ilustra as medidas de SPM, com a amostra SPI, utilizando o “Laser” CW de 561 nm e a montagem da figura 6.3. Na figura 7.4*a*, tem-se a imagem óptica da amostra, a qual foi detectada pela fotomultiplicadora, e a 7.4*b*, tem-se o mapa de fotocorrente, que foi medida pelo “lock-in”. Posteriormente, então, é realizada uma superposição das duas imagens, produzindo a imagem final de fotocorrente, 7.4*c*. Nesta última figura, o contorno da amostra está destacado em branco e as letras F e D correspondem à fonte e ao dreno, respectivamente. Desta imagem, por fim, percebe-se que a fotocorrente está concentrada perto da interface

com um dos eletrodos, porém, até a metade do canal da amostra esta possui valores não nulos.

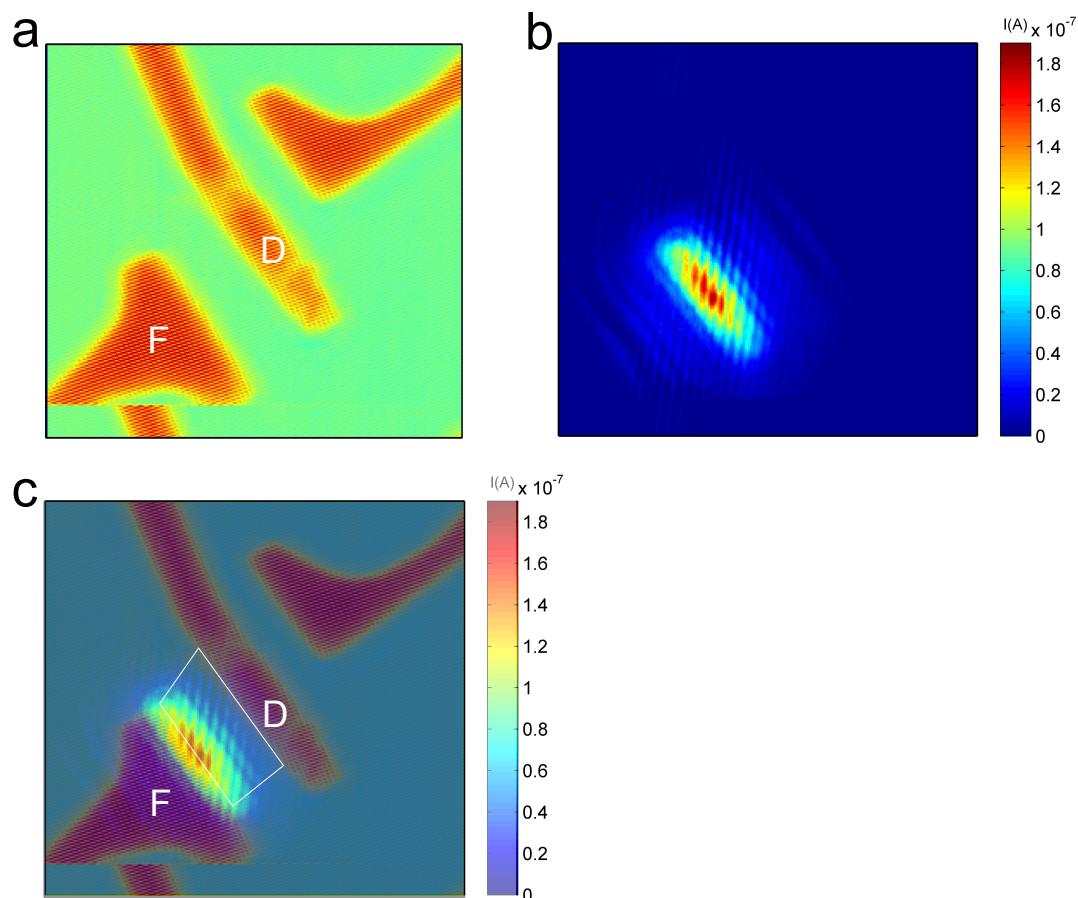


Figura 7.4: Medidas de SPM, com  $\lambda=561$  nm, para a amostra SPI. Em *a* é apresentada a imagem ótica da amostra e em *b*, a imagem de fotocorrente. Com estas duas imagens, finalmente, faz-se uma superposição, que resulta na imagem *c*. Nesta imagem, o contorno da amostra está destacado em branco, e as letras F e D correspondem à fonte e ao dreno, respectivamente. Para estas medidas a potência do “Laser” foi de  $50 \mu\text{W}$ , e ainda  $V_{sd}=5$  V e  $V_{BG}=0$  V.

As figuras 7.5a e 7.5b, por sua vez, apresentam medidas de SPM para a amostra K-M1, para valores opostos de  $V_{sd}$ , com “Laser” CW,  $\lambda=780$  nm. Na figura 7.5a, com  $V_{sd}=5$  V, a fotocorrente está concentrada próximo à fonte, porém se estende até o meio do canal. Na figura 7.5b, porém, com  $V_{sd}=-5$  V, a fotocorrente toma valores negativos, e se concentra no canal.

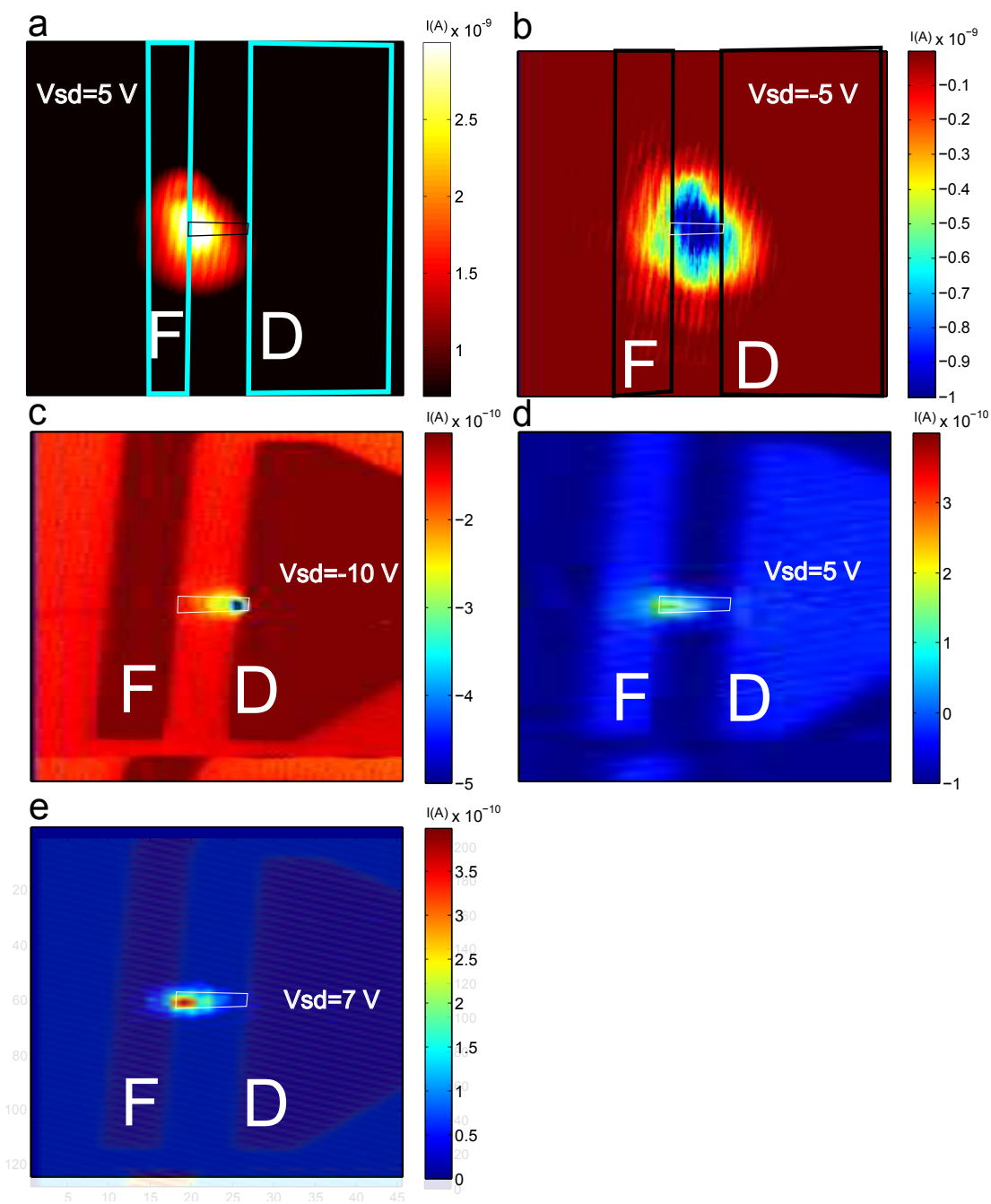


Figura 7.5: Medidas de SPM, com  $\lambda=780$  nm e  $\lambda=561$  nm, para a amostra K-M1 sob diferentes valores de  $V_{sd}$ . As figuras *a* e *b* apresentam as medidas com  $\lambda=780$  nm, com  $V_{sd}=5$  V e  $V_{sd}=-5$  V, respectivamente. Para estas foi utilizado  $V_{BG}=0$  V e a potência do “Laser” foi da ordem de 1 mW. As figuras *c* – *e* correspondem às medidas com  $\lambda=561$  nm, com  $V_{sd}=-10$  V,  $V_{sd}=5$  V e  $V_{sd}=7$  V, respectivamente. A potência utilizada foi da ordem de 1  $\mu$ W, e a tensão de “Gate” utilizada foi de 0 V. O contorno da amostra está destacado em preto, para *a*, e branco, nas outras medidas, as letras F e D representam a fonte e o dreno, respectivamente.

As medidas de SPM com “Laser” CW,  $\lambda=561$  nm, para a amostra K-M1, estão resumidas nas figuras 7.5c – e, para os valores de  $V_{sd}$  de -10 V, 5 V e 7 V, respectivamente. A fotocorrente, nestas medidas, fica negativa, para um “Bias” negativo, e concentra-se próxima ao dreno (figura 7.5c). Percebe-se, ainda, que com valores positivos de “Bias”, a fotocorrente concentra-se na fonte, porém possui valores não nulos no canal da amostra (figura 7.5e). O contorno da mesma está destacado em preto, para a figura 7.5 a, e branco, nas outras figuras, as letras F e D representam a fonte e o dreno, respectivamente.

Para a amostra SPI, também foram feitas medidas de SPM variando  $V_{sd}$ . Nas figuras 7.6a – c, têm-se algumas imagens de SPM para os valores de  $V_{sd}=-10$  V,  $V_{sd}=0,6$  V e  $V_{sd}=8$  V, respectivamente. Na figura 7.6d tem-se um ajuste do perfil destas medidas, a região correspondente a este perfil está representada pela linha pontilhada na figura 7.6a. Para  $V_{sd}=-10$  V, por exemplo, a fotocorrente está concentrada perto da interface do canal com o dreno, e possui valores negativos. Situação inversa ocorre para  $V_{sd}>0$  V, a fotocorrente concentra-se na fonte, e possui valores positivos. Há uma assimetria aqui, porém, pois os contatos da SPI não são Ôhmicos, portanto algum destes possui barreira “Schottky” maior que o outro. Para  $V_{sd}=-10$  V a ordem de grandeza da fotocorrente é menor que para  $V_{sd}=0,6$  V, e está concentrada em alguns pontos específicos ao longo do dreno. Estes, possivelmente, são regiões que a barreira “Schottky” é menor.

Ainda da figura 7.6d, observa-se que a fotocorrente se estende em direção ao canal para valores positivos de  $V_{sd}$ . Além disso, de  $V_{sd}=0,6$  V para  $V_{sd}=5$  V, o valor máximo da fotocorrente deslocou-se para a direita. Isto pode ser explicado levando em conta que quanto maior o campo elétrico, no mesmo, maior velocidade média os portadores possuirão, e portanto maior a probabilidade destes fluírem em direção ao eletrodo, antes de recombinarem. Na figura 7.6e, por fim, tem-se uma medida de efeito fototermoeletrico [32]. Desta, percebe-se que a fotocorrente está presente apenas na interface do MoS<sub>2</sub> com o eletrodo, ou sobre os mesmos. Em todas as medidas de SPM aqui apresentadas, porém, a fotocorrente, embora esteja concentrada na interface com um dos eletrodos, possui valores não desprezíveis no meio do canal, o que contrasta com o efeito fototermoeletrico. Outro tipo de medida interessante, porém, é a SPM com diferentes valores de  $V_{BG}$ , a qual será apresentada a seguir.

A figura 7.7a apresenta perfis de SPM, com diferentes valores de  $V_{BG}$ , para a amostra SPI. Nesta, o “Bias” é de 0,6 V (não foi utilizado  $V_{sd}=0$  V, pois com este não foi possível



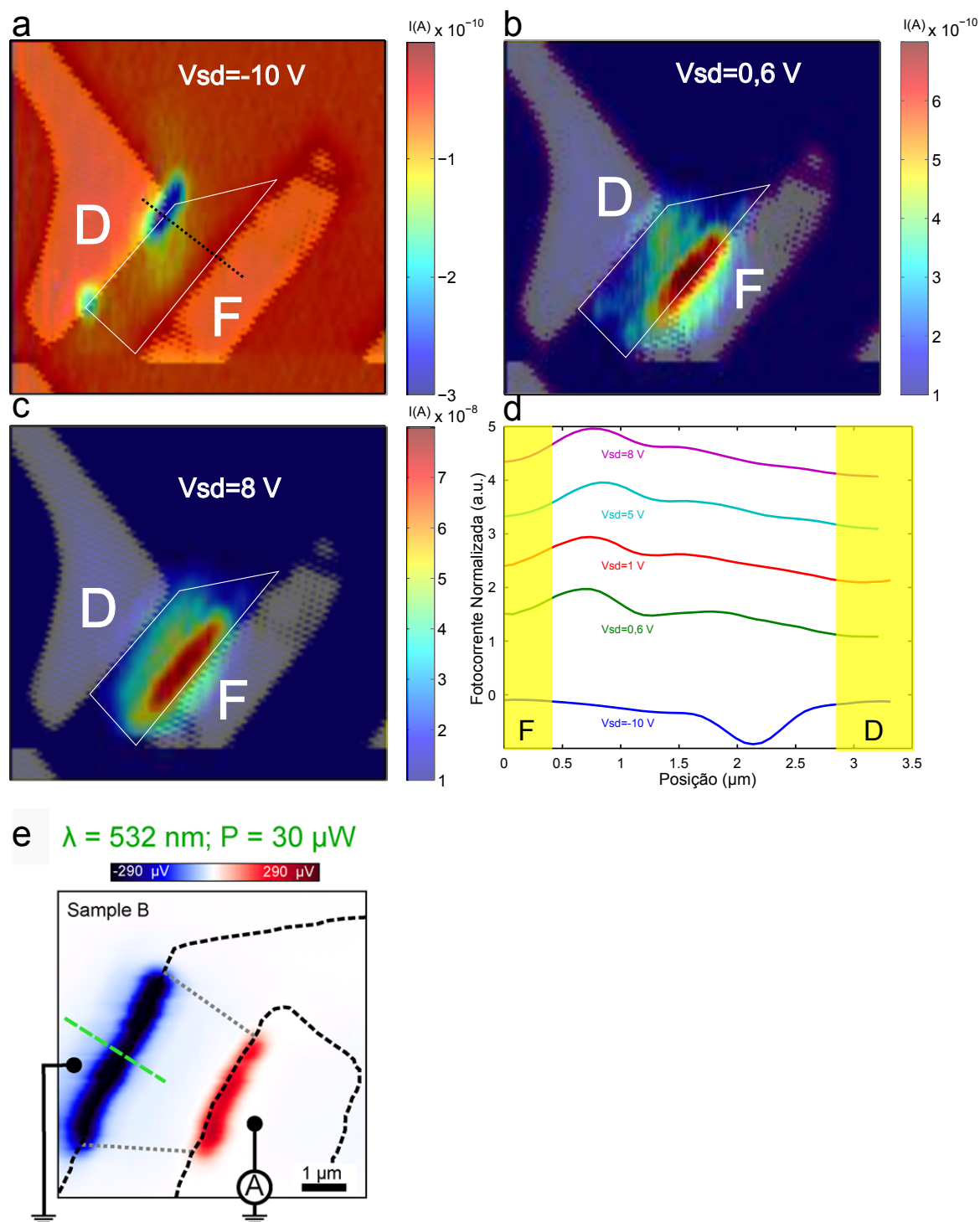


Figura 7.6: Medidas de SPM, com  $\lambda=561 \text{ nm}$ , para a amostra SPI, sob diferentes valores de  $V_{sd}$ . Nas figuras *a – c*, os valores de  $V_{sd}$  são  $-10 \text{ V}$ ,  $0,6 \text{ V}$  e  $8 \text{ V}$ , respectivamente. Em *d* tem-se um perfil destas medidas. O contorno da amostra, por sua vez, está destacado em branco, nas figuras. Nestas medidas utilizou-se  $V_{BG}=0 \text{ V}$ , e a potência do “Laser” da ordem de  $\mu\text{W}$ . Em *e*, por fim, tem-se uma medida de efeito fototermoeletrico, retirada de [32].

visualizar sinal de fotocorrente). Destas figuras, verifica-se que, a fotocorrente, para altos valores de  $V_{BG}$ , tende a concentrar-se nas interfaces com os eletrodos, porém se espalha ao longo do canal, para valores negativos de “Gate”. Esta afirmação torna-se clara quando faz-se o gráfico do máximo de fotocorrente, em função do  $V_{BG}$ , ver figura 7.7b. Neste gráfico, o pico de fotocorrente desloca-se em direção ao meio do canal, para valores negativos de  $V_{BG}$ , e mantém-se próximo à fonte, para valores positivos. Este resultado está de acordo com o obtido em [28] e reflete a dinâmica da junção metal-semicondutor. Para valores pequenos de “Bias” o campo elétrico da barreira passa a exercer influência sobre os portadores excitados, este, por sua vez, depende da tensão de “Gate” aplicada. Ao juntar-se metal com o MoS<sub>2</sub>, as bandas de energia deste irão se conformar de tal modo que a energia de Fermi, de ambos os materiais, seja constante ao longo da junção.

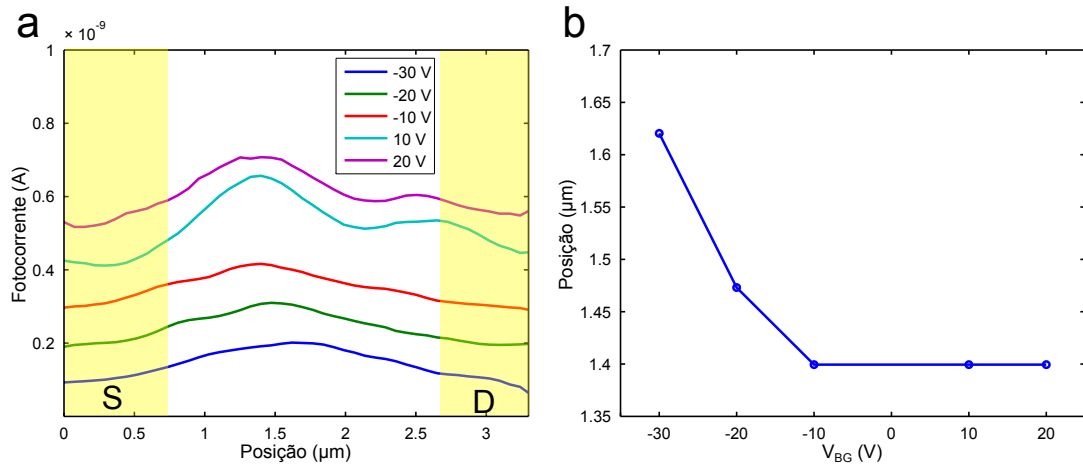


Figura 7.7: Medidas de SPM, com  $\lambda=561$  nm, para a amostra SPI, sob diferentes valores de  $V_{BG}$ . Em *a* são apresentados perfis das medidas de SPM para vários valores de  $V_{BG}$ . Em *b*, porém, tem-se um gráfico da posição do máximo de fotocorrente, em função de  $V_{BG}$ . A potência utilizada nestas medidas foi de  $0,05 \mu\text{W}$ , e o “Bias” foi de  $0,6$  V.

Caso a energia de Fermi do MoS<sub>2</sub> esteja próxima à banda de condução, com  $V_{BG} \gg 0$  V, por exemplo, as bandas de energia ficarão bastante distorcidas na junção, e rapidamente tornarão-se constantes após a mesma. O campo elétrico na junção, por sua vez, possuirá pouco alcance, ficando restrito à mesma. Desta forma, o comprimento de difusão dos portadores será pequeno. No caso em que  $V_{BG} \ll 0$  V, a energia de Fermi do MoS<sub>2</sub> aproximará do meio do “Gap”, assim, a distorção das bandas de energia não será muito intensa, na junção, porém se estenderá para dentro do canal. O campo elétrico, portanto, se prolonga em direção ao

mesmo, aumentando o comprimento de difusão. A figura 7.8 ilustra este processo. Este é um exemplo, por fim, de como a técnica de SPM possibilita o estudo da dinâmica da barreira “Schottky”, e portanto do comprimento de difusão dos portadores.

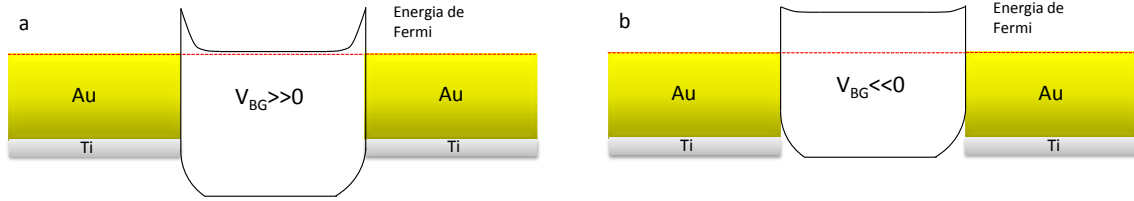


Figura 7.8: Distorção das bandas com aplicação de  $V_{BG}$ . Em *a*, aplica-se um valor de  $V_{BG}$  muito maior que zero, enquanto que em *b*, aplica-se um valor muito menor que zero.

Em resumo, foram executadas, pela primeira vez na UFMG, medidas de microscopia de fotocorrente por varredura (SPM), a qual demonstrou-se uma técnica versátil para o estudo de dispositivos optoeletrônicos. Com esta, foi possível estudar a distribuição espacial da fotocorrente em dispositivos de  $\text{MoS}_2$ . Com a linha de “Laser” de 561 nm, foram feitas medidas de SPM variando o Gate e o “Bias”, as quais ilustraram a dinâmica dos portadores excitados, bem como do campo elétrico da junção metal-semicondutor. As medidas de SPM ainda revelaram que a fotocorrente, com excitação  $E_l < E_g$ , embora concentrada próximo às interfaces com um dos eletrodos, possui valores não nulos ao longo do canal da amostra, ver figuras 7.2 e 7.5. Estes resultados apontam que o efeito fototermoeletrico, se presente, não é o mecanismo majoritário para a geração das fotocorrentes, com excitações  $E_l < E_g$  e  $E_l > E_g$ . Após descartado o mecanismo fototermoeletrico, restam os fotovoltaico, “photogating” e de fotocondutividade. Na próxima seção serão apresentadas medidas de fotocorrente resolvida no tempo, em diversas condições, a fim de investigar a presença destes dois mecanismos.

## 7.2 Medidas de Fotocorrente em Temperatura Ambiente

A medida de TRPS, como será apresentada nesta seção, é um tipo de espectroscopia que mede a fotocorrente em função do tempo. Esta técnica possibilita o estudo dos processos de criação e recombinação de pares elétron-buraco, entre outros, pois analisa os tempos de crescimento - ou saturação - e decaimento da fotocorrente. Nesta seção, as medidas de TRPS foram realizadas em temperatura e atmosfera ambientes, com o operador ligando e desligando

o “Laser”, manualmente. A fotocorrente foi lida pelo *DMM*, e resolvida, temporalmente, pelo “software” *special measure*, como foi discutido no capítulo 6. A montagem, aqui utilizada, foi a da figura 6.1. A figura 7.9 apresenta medidas típicas de TRPS, para dois tipos de excitação,  $E_l > E_g$  e  $E_l < E_g$ , para a amostra K-M2. Destas medidas, no entanto, alguns diferenças já podem ser observadas.

A fotocorrente apresentada na figura 7.9a ( $E_l > E_g$ ), satura de forma lenta, o mesmo acontece com seu decaimento. A magnitude desta, além do mais, é alta, fato que se reflete na fotoresponsividade ( $\Pi=2 \cdot 10^{-2}$  A/W). Esta medida, portanto, é semelhante às obtidas nas referências [27, 71]. A figura 7.9b, por sua vez, exibe uma medida de fotocorrente com energia de excitação menor que o “Gap” da monocamada de MoS<sub>2</sub>:  $E_g=1,85$  eV (670 nm) [9]. Este resultado é inesperado, pois o efeito de fotocondutividade depende de uma absorção direta de elétrons - da banda de valência para a banda de condução -, portanto a excitação  $E_l < E_g$  não é possível. Embora esta fotocorrente tenha magnitude pequena ( $\Pi=10^{-5}$  A/W) não é desprezível, e, como será exposto a seguir, apresentou-se em todas as nossas amostras. Ao comparar-se a figura 7.9a com a 7.9b, além da magnitude das fotocorrentes, há diferenças entre os tempos de decaimento ( $\tau_d$ ) e de saturação ( $\tau_r$ ) das mesmas. Por exemplo, sob o mesmo tempo de incidência, a fotocorrente com excitação de  $\lambda=800$  nm praticamente satura, enquanto que para  $\lambda=543$  nm, o módulo desta mantêm-se crescente. Ainda mais, no primeiro caso a fotocorrente decai rapidamente, enquanto que, no segundo, leva-se um pouco mais de tempo para decair. Para fazer uma estimativa destes tempos de decaimento, foi empregado um ajuste de curvas, com duas exponencias, cuja equação é dada por  $y = y_0 + A1 * \exp(-(x - x_0)/t_d^1) + A2 * \exp(-(x - x_0)/t_d^2)$ , em que  $t_d^1$  e  $t_d^2$  são os tempos de decaimento das duas exponenciais. Esta estimativa é grosseira por que a precisão mínima do sistema de medidas utilizado é de 0,36 s. Do ajuste exponencial, obtém-se  $t_d^1 = 0.3s$  e  $t_d^2 = 7s$ , para  $\lambda=543$  nm, e  $t_d^1=0,14$  s e  $t_d^2=5,4$  s, para  $\lambda=800$  nm. Em todas as medidas posteriores, todavia, este tipo de ajuste será empregado, portanto a notação deste será utilizada extensivamente. É conhecido, porém, que as propriedades elétricas do MoS<sub>2</sub> variam bastante com as condições ambientais [34]. Devido a isto, as medidas de fotocorrente, em atmosfera ambiente, não são estáveis, o que prejudica a reprodutibilidade do experimento. A solução para este problema, no entanto, é a reprodução dos experimentos em atmosfera controlada.

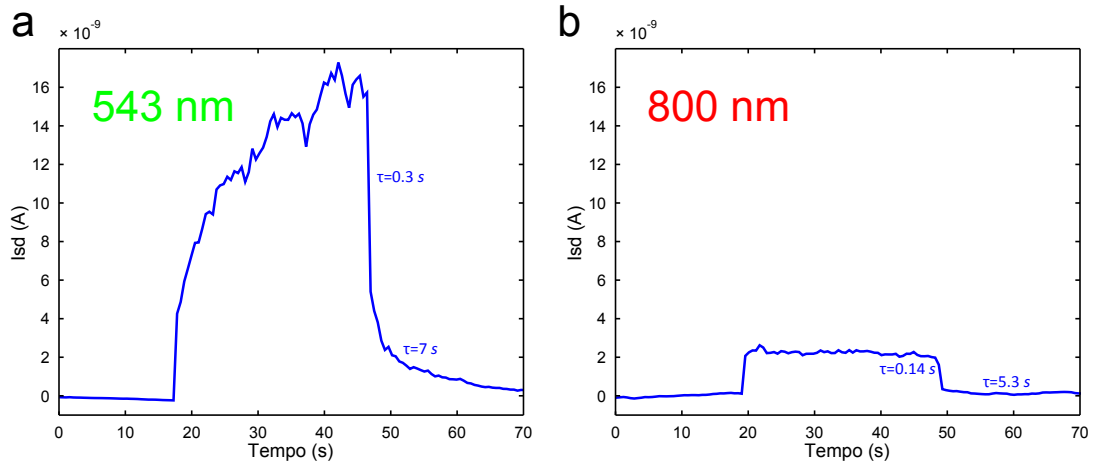


Figura 7.9: Medida de fotocorrente resolvida no tempo. Em *a* o comprimento de onda utilizado foi de 543 nm, potência do “Laser” de  $8 \mu\text{W}$ . Em *b*,  $\lambda=800 \text{ nm}$ , a potência do “Laser” foi de  $200 \mu\text{W}$ . Em ambas as figuras,  $V_{sd}=7 \text{ V}$  e  $V_{BG}=0 \text{ V}$ . A amostra utilizada foi a K-M2.

A atmosfera controlada foi discutida no capítulo 6, e é obtida por meio de fluxo contínuo de  $\text{N}_2$  seco. Esta promoveu uma maior estabilização da corrente, o que reflete em uma maior reprodutibilidade dos resultados. O fluxo de  $\text{N}_2$ , porém, trouxe alguns problemas, como a mudança na posição da amostra em relação a objetiva. Esta mudança, no entanto, ocorre em intervalos de minutos, bastando ajustar a posição da amostra a cada medida, para a corrigir. Na figura 7.10 são apresentadas medidas de fotocorrente resolvida no tempo, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , para as amostras K-M1 e K-B1 com  $\lambda=800 \text{ nm}$ . A figura 7.10a pertence à amostra K-M1, e é semelhante à figura 7.9b: possui tempos de decaimento e de saturação rápidos, e a fotoresponsividade obtida é pequena ( $\Pi \propto 10^{-7} \text{ A/W}$ ). Na figura 7.10a, porém, é possível visualizar uma cauda no decaimento da fotocorrente, a qual pode estar ausente em 7.9b devido a falta de uma atmosfera Controlada. A figura 7.10b, por sua vez, apresenta uma medida de TRPS para a amostra K-B1 ( $\Pi \propto 10^{-5} \text{ A/W}$ ), a qual é semelhante a 7.10a - para a bicamada de  $\text{MoS}_2$ ,  $E_g=1,6 \text{ eV}$  (774 nm) [9], assim  $E_l < E_g$ .

É interessante, porém, estudar o comportamento da fotocorrente com diferentes potências de “Laser”, pois estas medidas permitem identificar o tipo de absorção por detrás da fotocorrente. Em ótica não linear, por exemplo, os processos de absorção de segunda ordem crescem com o quadrado da potência [72]. Em [27], ainda mais, a fotocorrente segue uma dependência sublinear com esta última, efeito que os autores atribuíram à saturação de estados de armadilha. A figura 7.11, então, apresenta curvas de fotocorrente em função da potência do “Laser”,

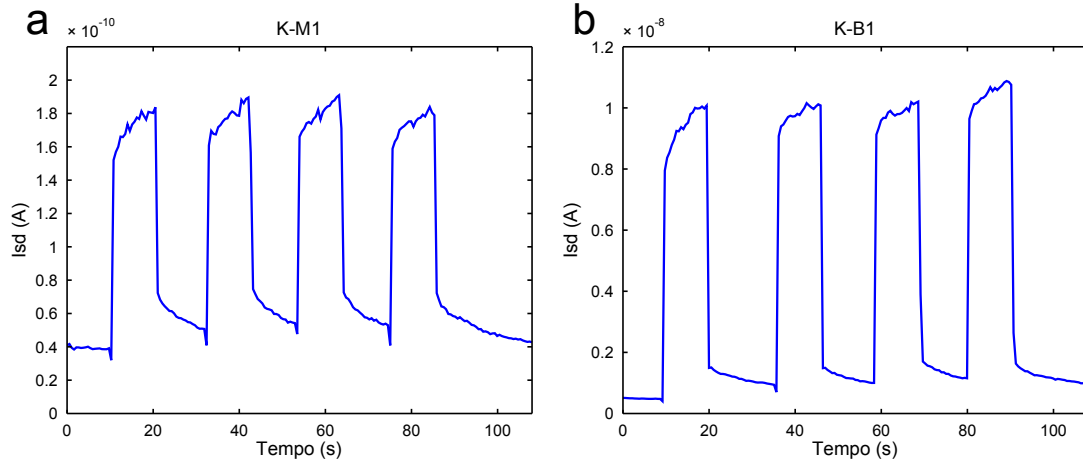


Figura 7.10: Medidas de TRPS sob atmosfera de  $N_2$  com  $\lambda=800$  nm. A medida presente em *a*, pertence à amostra K-M1, e em *b* à amostra K-B1. A potência do “Laser” foi de 1,5 mW e 0,75 mW, enquanto que o “Bias” utilizado foi de 1 V e 5 V para K-M1 e K-B1, respectivamente. A tensão de “Gate” foi de 0 V em ambos os casos.

para as amostras K-M1 e K-B1, com  $\lambda=800$  nm. A figura 7.11*a* apresenta a medida da amostra K-M1, cujo gráfico não está bem comportado, devido, possivelmente, aos problemas da posição do “Laser”, entre outros problemas experimentais. Em ambas as figuras, porém, a fotocorrente não segue uma dependência quadrática com a potência, demonstrando a ausência de absorção de segunda ordem. A figura 7.11*b*, por sua vez, apresenta a medida da amostra K-B1, cujo gráfico está mais comportado que o de K-M1, e segue aproximadamente uma reta. A figura 7.12*a* apresenta a medida de fotocorrente em função da potência, com  $\lambda=561$  nm ( $E_l > E_g$ ), para a amostra SPI. Estas medidas foram realizadas com o sistema de SPM, ver figura 6.3. Na figura 7.12*b* tem-se um log-plot da figura anterior, cujo gráfico apresenta (em vermelho) um ajuste de curva. O coeficiente angular, deste, foi de 0.89. Em [28], estes coeficiente também deram valores menores que 1. Além deste estudo, variando-se a potência, é fundamental investigar o comportamento da fotocorrente com incidência de luz de diversos comprimentos de onda, a fim de identificar picos de ressonância ou mesmo regiões de corte da fotocorrente.

O “Laser” *Coherent*, que foi utilizado em partes das medidas aqui apresentadas, sintoniza em uma ampla faixa de comprimentos de onda ( $\lambda=680-1090$  nm), o que permite fazer um estudo da fotocorrente com diferentes energias de excitação. Esta faixa de energia, porém, corresponde à situação  $E_l < E_g$ , para a monocamada de  $MoS_2$ , portanto, neste

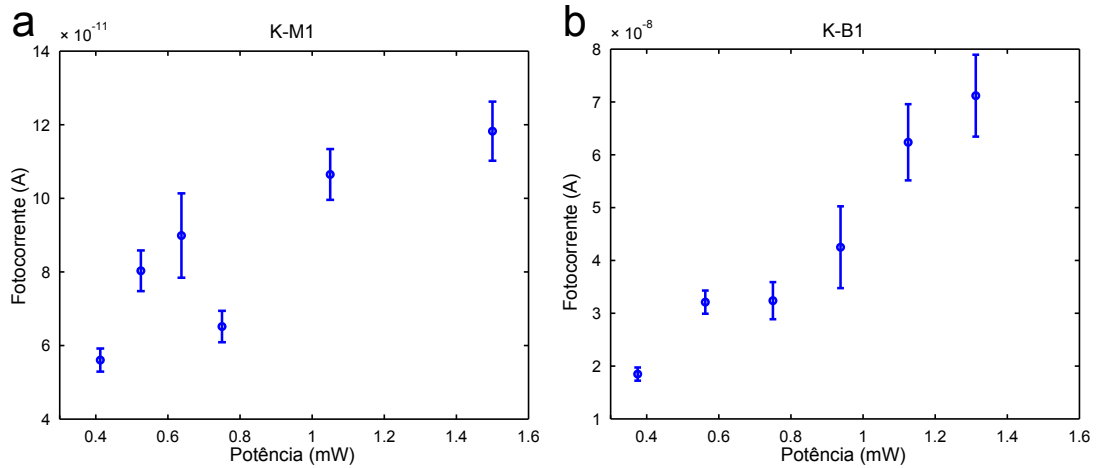


Figura 7.11: Medidas de fotocorrente em função da potência, com  $\lambda=800$  nm. Em *a*, tem-se a medida de K-M1, e em *b*, a de K-B1. O “Bias” utilizado foi de 1 V e 5 V para K-M1 e K-B1, respectivamente. A tensão de “Gate” foi de 0 V em ambos os casos.

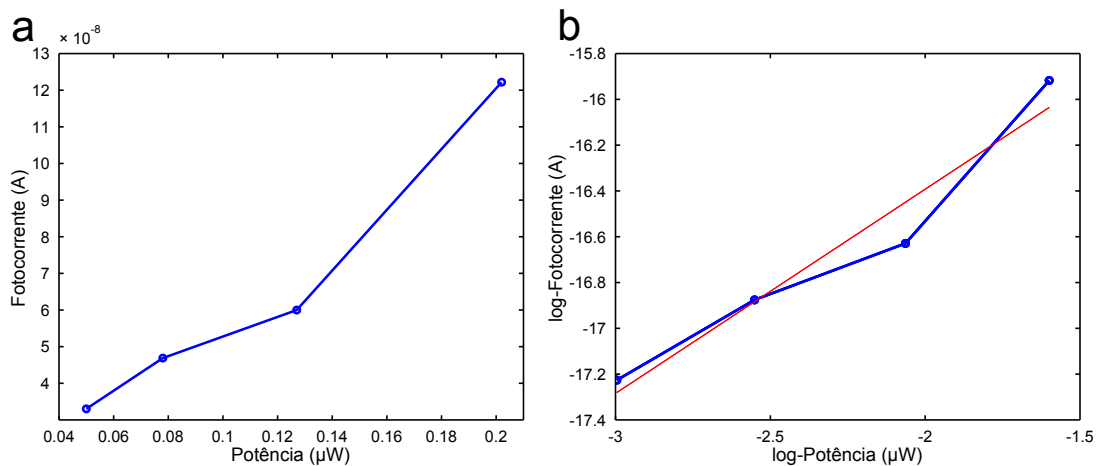


Figura 7.12: Medidas de SPM, com  $\lambda=561$  nm, para a amostra SPI, sob diferentes valores de Potência. Em *a* a escala é linear, e em *b*, logarítmica. Nesta última, um ajuste linear está destacado em vermelho. Para estas medidas, o “Bias” é de 8 V, e a tensão de “Gate” é nula.

caso, é interessante variar o comprimento de onda, em busca de alguma região de corte da fotocorrente, bem como identificar semelhanças ou diferenças na mesma. Tratando-se da bicamada, esta mesma faixa, porém, corresponde a dois tipos de situação ( $E_l < E_g$  e  $E_l > E_g$ ), o que torna mais interessante o estudo da fotocorrente, variando-se a energia de excitação.

A figura 7.13 exibe medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda para a amostra K-M1. As figuras 7.13a – c apresentam medidas de TRPS para três comprimentos

de onda. Estes gráficos, porém, apresentam tempos de decaimento e saturação pequenos, e a maioria dos gráficos possui formato quadrado. Em todas as curvas, os tempos de decaimento foram da ordem de  $\tau_d^1=0,17$  s e  $\tau_d^2=12$  s. No entanto, a fotoresponsividade diminuiu de uma ordem de grandeza, do menor comprimento de onda para o maior. A figura 7.13d, por fim, apresenta um gráfico da fotocorrente em função do comprimento de onda. Deste, percebe-se a existência de um salto da fotocorrente, a partir de  $\lambda=750$  nm, porém a mesma não é nula para grandes comprimentos de onda.

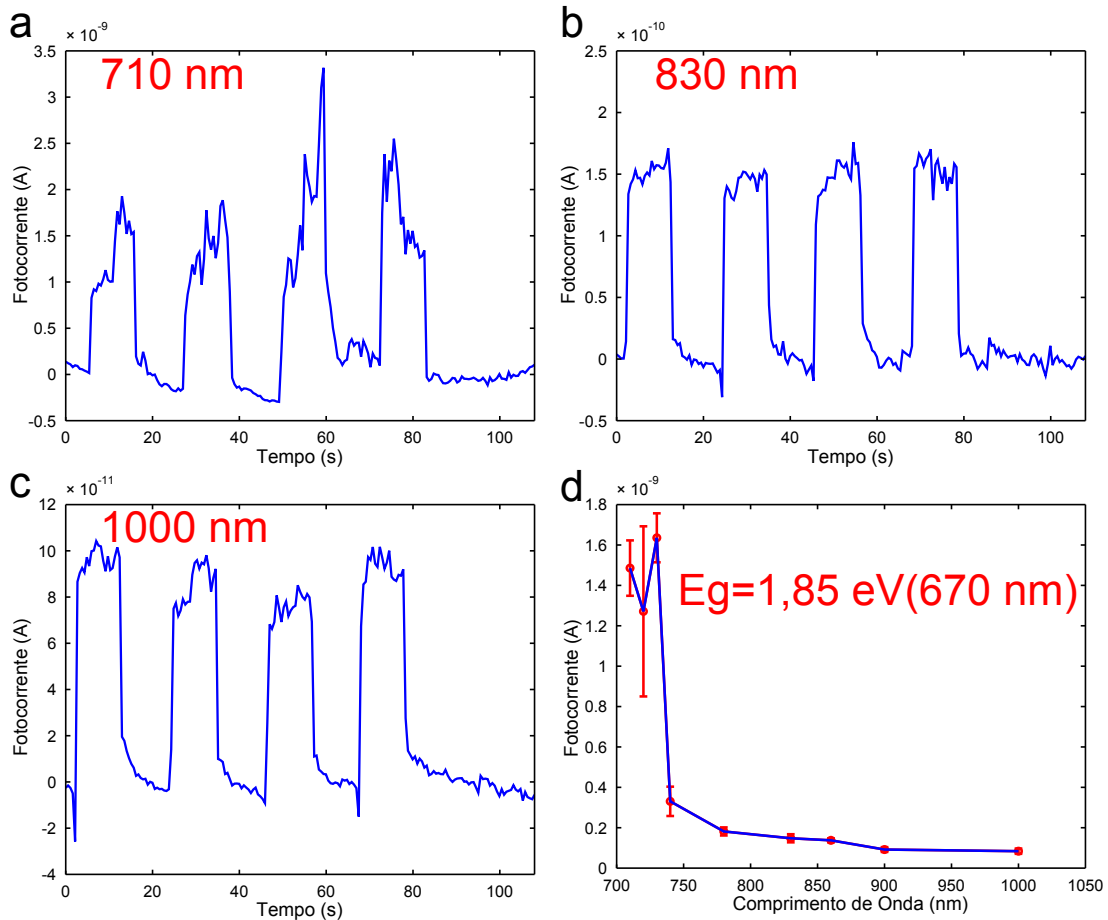


Figura 7.13: Medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda e do tempo para K-M1. As figuras *a – c* apresentam medidas de TRPS para diferentes comprimentos de onda, e em *d*, tem-se uma curva da fotocorrente em função de  $\lambda$ . A Potência do “Laser” e a tensão de “Gate” utilizados foi de 0,75 mW e 0 V, enquanto que o “Bias” foi de 1 V.

Os resultados, no entanto, são um pouco diferentes para a bicamada. Os gráficos correspondentes à bicamada (K-B1), por sua vez, estão exibidos na figura 7.14. A medida da figura 7.14a foi realizada com  $\lambda=700$  nm, situação em que  $E_l > E_g$ . A fotocorrente deste



gráfico, cujo formato assemelha-se a dentes de serra, possui tempo de saturação elevado e o decaimento possui uma cauda, assim como na figura 7.9a. Do ajuste exponencial, os tempos de decaimento são de  $\tau_d^1=0,17$  s e  $\tau_d^2=7$  s. O inverso disto, porém, é observado nas figuras 7.14b – c, para as quais  $E_l < E_g$ : os tempos de decaimento e saturação, da fotocorrente, diminuem, e a forma dos gráficos torna-se mais quadrada. Do ajuste exponencial os tempos de decaimento são de  $\tau_d^1=0,09$  s e  $\tau_d^2=6,6$  s. A figura 7.14d, finalmente, apresenta um gráfico de fotocorrente por comprimento de onda. Assim como para a monocamada, a fotocorrente não se estingue para baixas energias. Na presente circunstância, entretanto, há um salto, desta, a partir de  $\lambda=770$  nm, cujo valor é próximo do “Gap” da bicamada.

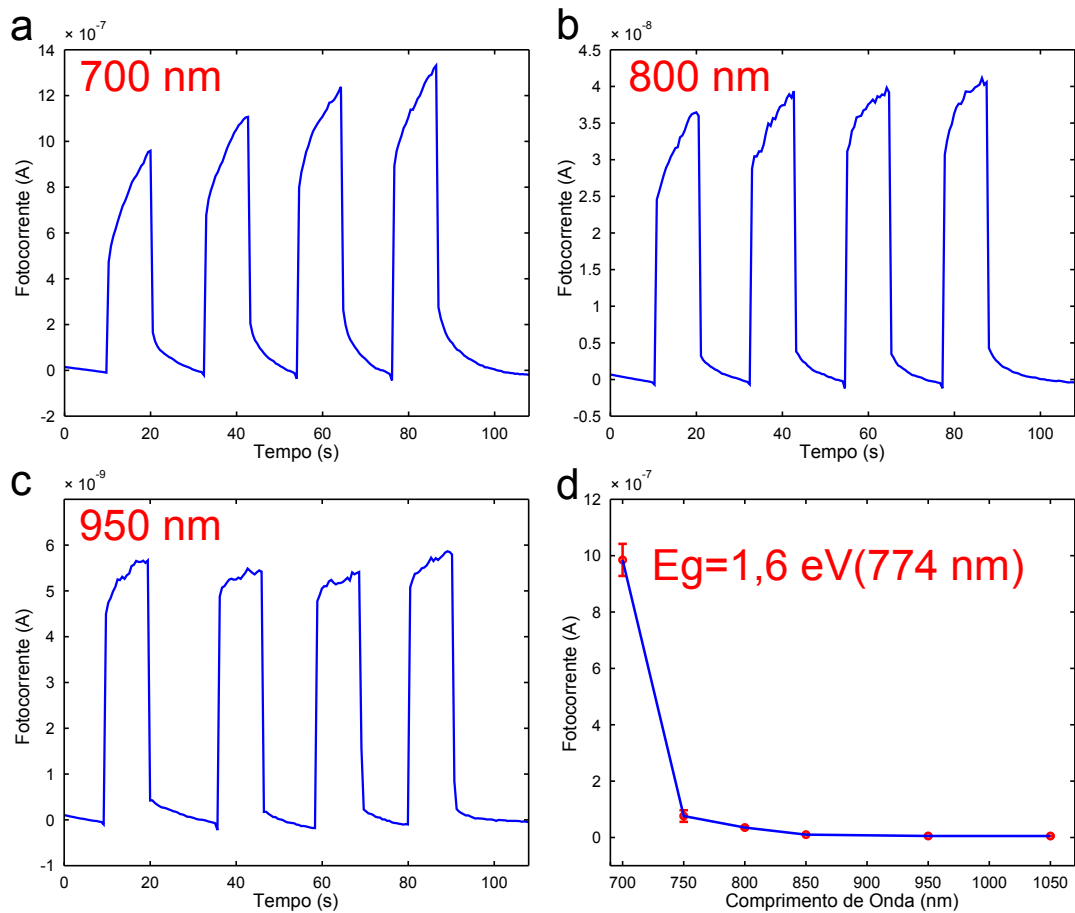


Figura 7.14: Medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda e do tempo para K-B1. As figuras a – c apresentam medidas de TRPS para diferentes comprimentos de onda, e em d, tem-se uma curva da fotocorrente em função de  $\lambda$ . A Potência do “Laser” e a tensão de “Gate” utilizados foi de 0,75 mW e 0 V, respectivamente, enquanto que o “Bias” aplicado foi de 5 V.

Em resumo, as figuras 7.9, 7.10, 7.13 e 7.14 demonstram a existência de dois tipos de

efeito de fotocorrente, para as amostras de monocamada e bicamada. Um destes é observado com  $E_l > E_g$ : a fotocorrente, neste caso, possui tempos de saturação e de decaimento grandes, os gráficos de TRPS assemelham-se a dentes de serra, e, ainda, a fotoresponsividade possui valores altos. Já para  $E_l < E_g$ , as fotocorrentes (embora com valores pequenos de  $\Pi$ ) possuem tempos baixos de saturação e decaimento, cujos gráficos de TRPS assemelham-se a formas retangulares. Estas fotocorrentes, entretanto, também são observadas para valores de  $E_l$  muito menores que  $E_g$  - de até 1050 nm (1,2 eV). Este último efeito não é comum, e não foi citado pela maioria dos artigos de fotocorrente em MoS<sub>2</sub>, [27, 71, 73, 74]. Os resultados discutidos, até aqui, pertencem às amostras do cristal K, faz-se necessário, portanto, a reprodução destas medidas com outras amostras.

Foi sugerido, nas seções 2.1 e 4.3, que as amostras K, SPI e CVD possuem diferentes concentrações de defeitos. Esta diferença é nítida, quando compara-se o  $V_{th}$  destas amostras, sob as mesmas condições. Da figura 4.4, percebe-se que o  $V_{th}$  das mesmas são bastante diferentes: para a K-M1 o  $V_{th}$  é 15 V, para a SPI, aproximadamente -10 V, e para a CVD, menor que -10 V, porém não foram utilizadas tensões de *Gate* menores para identificar o valor exato. Estes resultados indicam que os flocos K, SPI e CVD, estão em ordem crescente de concentração de defeitos. Espera-se, portanto, que esta diferença se reflita nas medidas de fotocorrente destas amostras. Os resultados de fotocondução, para as amostras SPI e CVD (os quais foram todos realizados sob atmosfera de N<sub>2</sub>), serão apresentadas a seguir. No final desta seção, por fim, será proposto um modelo para explicar os efeitos observados.

A figura 7.15 apresenta algumas medidas de TRPS para excitações com diversos comprimentos de onda, para a amostra SPI. Esta figura revela um comportamento diferente da 7.13, para a K-M1. Com SPI, para todos os comprimentos de onda, o tempo de saturação da fotocorrente é muito mais lento, quando comparado às medidas de K-M1. O tempo de decaimento da fotocorrente, por sua vez, é similar, para 543 nm. O ajuste exponencial resulta em  $\tau_d^1=0,13$  s e  $\tau_d^2=16$  s. Surpreendentemente, para os comprimentos de 700 nm a 1000 nm, regime abaixo do “Gap”, o tempo de decaimento da fotocorrente é grande, de tal forma que esta não decai totalmente, na escala de minutos. O ajuste exponencial dá os valores de  $\tau_d^1=0,4$  s e  $\tau_d^2=31$  s para estes comprimentos de onda.

A fotoresponsividade, para  $\lambda=543$  nm, é da ordem de  $10^{-2}$  A/W, enquanto que para os outros comprimentos de onda, manteve-se em  $10^{-3}$  A/W, valor quatro ordens de grandeza

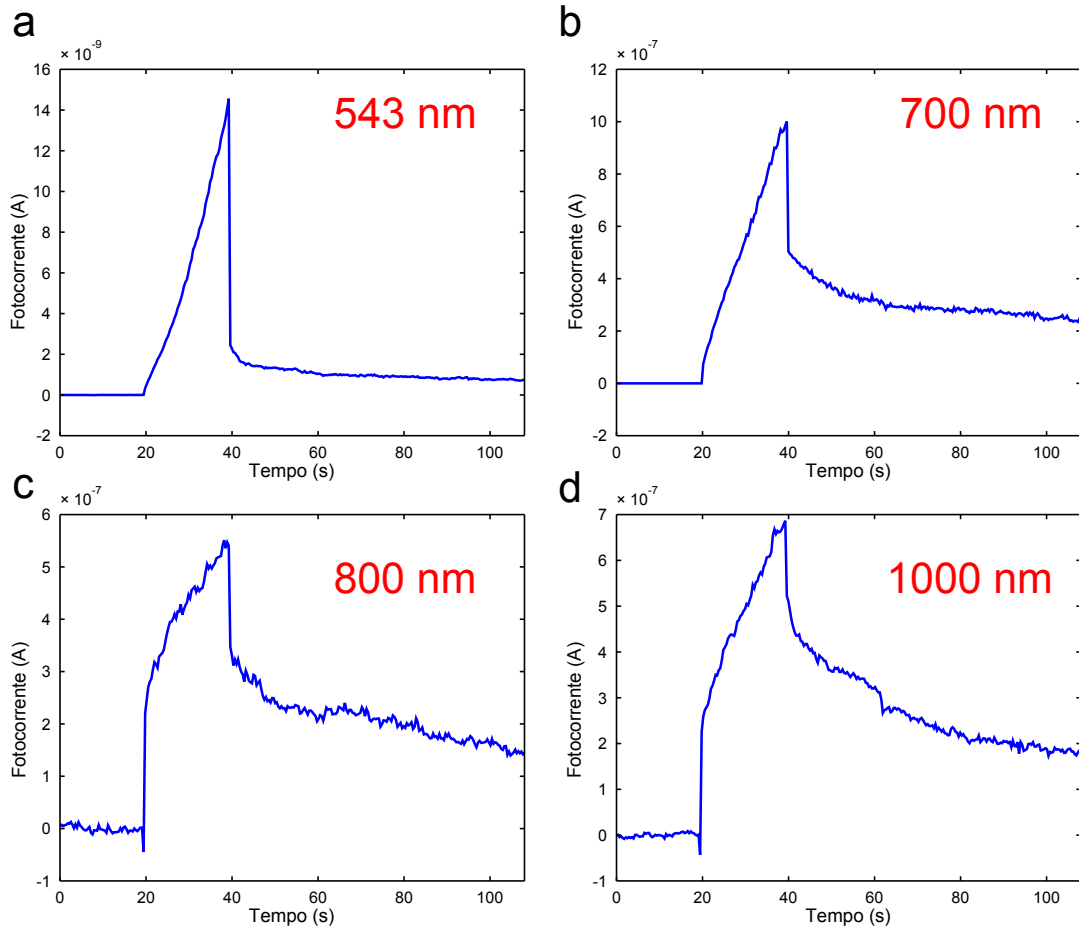


Figura 7.15: Medidas de fotocorrente em função do tempo para SPI, para diversos comprimentos de onda. A potência do “Laser” foi de  $1,3 \mu\text{W}$ , para 543 nm, e  $1,6 \text{ mW}$ , para as outras linhas. O “Bias” e “Gate” utilizados foi, em ambos os casos, de 5 V e -20 V, respectivamente.

maior que o obtido para as amostras K. As medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda, com  $E_l < E_g$ , ver 7.16, revelam que a SPI possui alta resposta a todos os valores de  $\lambda$  - as magnitudes de fotocorrente possuem a mesma ordem de grandeza ( $I \propto 10^{-3} \text{ A/W}$ ). As curvas de fotocorrente, entretanto, estão bastante ruidosas, logo o comportamento do gráfico  $I \times \lambda$  (para medidas menos ruidosas) pode ser um pouco diferente, podendo revelar extremos de absorção. A amostra SPI, por fim, possui grande concentração de defeitos, em comparação com as amostras K, fato que pode estar correlacionado com a alta fotoresponividade às linhas de “Laser” com  $E_l < E_g$ .

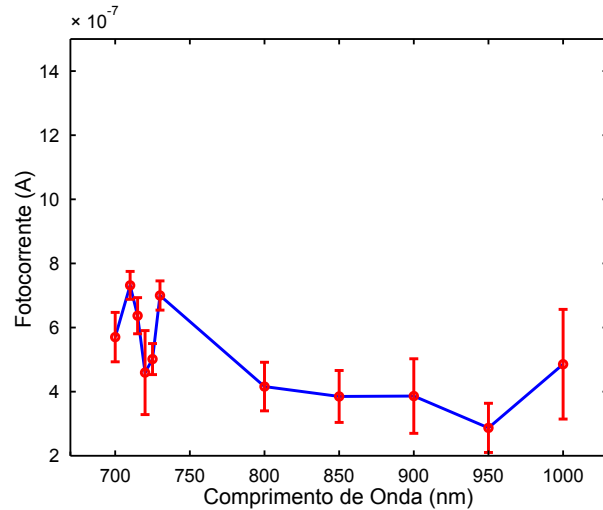


Figura 7.16: Medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda para SPI. Os valores de “Bias” e “Gate” foram de 5 V e -20 V, respectivamente. A potência do “Laser” foi de 1,6 mW.

As medidas de fotocorrente resolvida no tempo para a amostra CVD estão apresentadas na figura 7.17. Já as medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda estão representadas, por sua vez, na 7.18. Da mesma maneira que a amostra SPI, a CVD apresenta boa resposta a todos os comprimentos de onda utilizados -  $\Pi \propto 10^{-2}$  A/W, para a linha de 543 nm, e  $\Pi \propto 10^{-3}$  A/W para as demais linhas. As medidas de CVD, porém, exibem fotocorrentes com tempos de decaimento e saturação mais lentos que todas as outras amostras. O ajuste exponencial fornece  $\tau_d^1=1,9$  s e  $\tau_d^2=33$  s, para  $\lambda=543$  nm, e aproximadamente  $\tau_d^1=5$  s e  $\tau_d^2=67$  s, para as outras linhas. Durante as medidas, porém, mesmo após vinte minutos, da exposição à luz, a fotocorrente não decaía totalmente. Por fim, a amostra CVD, a qual possui maior concentração de defeitos que as SPI e K, gera fotocorrentes com os maiores valores de  $\Pi$ ,  $\tau_r$  e  $\tau_d$ , quando comparados com os destas outras amostras. Este fato, portanto, sugere uma relação entre a fotocorrente e a presença de defeitos.

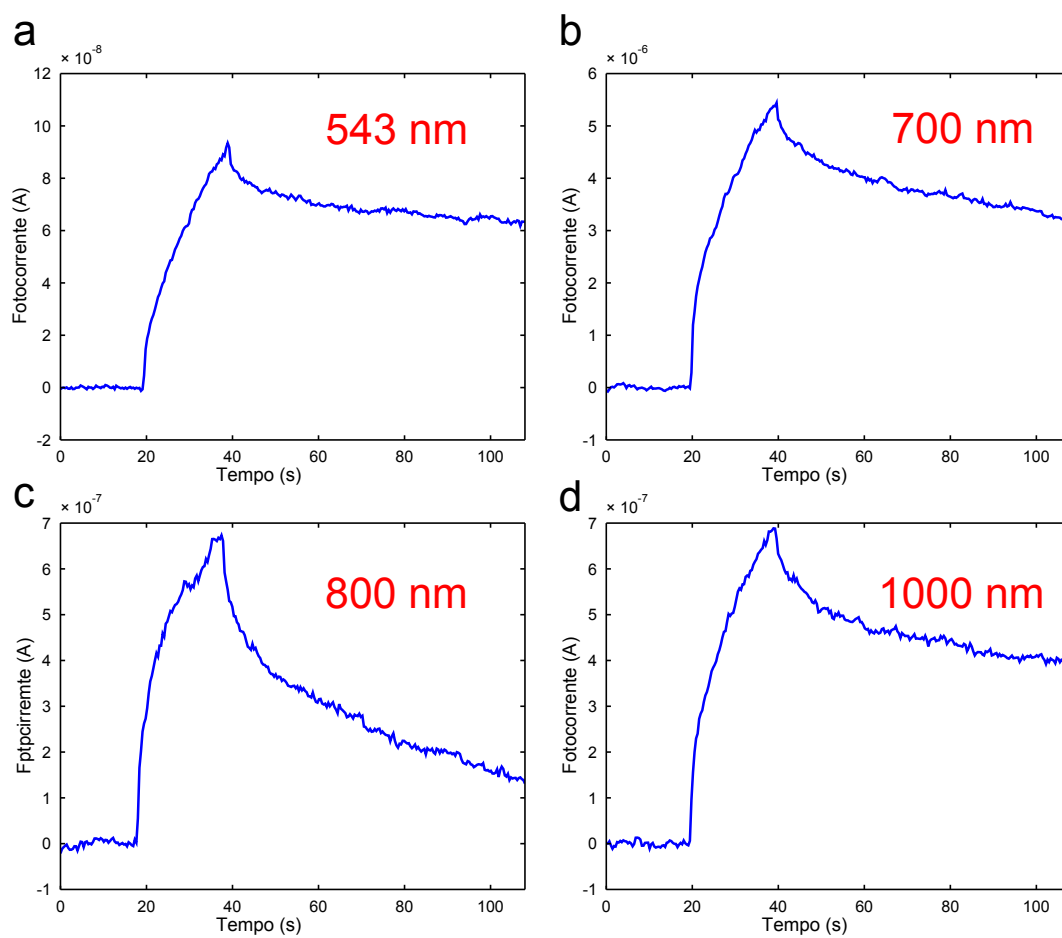


Figura 7.17: Medidas de fotocorrente resolvida no tempo para a amostra CVD. Os parâmetros utilizados são, potência do “Laser”,  $1,3 \mu\text{W}$ , “Bias”,  $0,5 \text{ V}$  e  $V_{BG}$ ,  $-30 \text{ V}$ , para  $543 \text{ nm}$ , e  $1,5 \text{ mW}$ ,  $2 \text{ V}$  e  $-20 \text{ V}$  para as demais linhas.

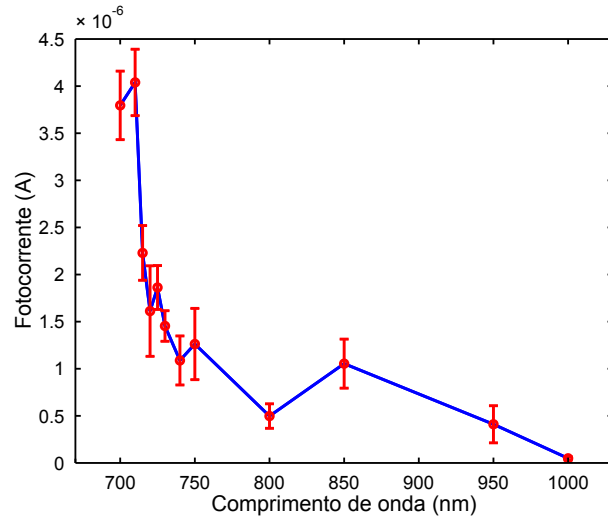


Figura 7.18: Medidas de fotocorrente em função do comprimento de onda para a amostra CVD. A potência do “Laser” é de 1,5 mW, o “Bias” utilizado foi de 2 V, e o  $V_{BG}$ , -20 V.

Ao comparar-se o comportamento da fotocorrente para as três amostras estudadas, alguns padrões são facilmente identificados. A figura 7.19 apresenta, assim, a relação entre as medidas de fotocorrente resolvidas no tempo, com excitação de 1000 nm, das amostras em estudo. Os parâmetros  $\Pi$ ,  $\tau_d$  e  $\tau_r$  da fotocorrente aumentam na seguinte ordem, K-M1, SPI, CVD. Além disso a amostra K-M1 é bastante intrínseca, enquanto que a SPI possui alguma dopagem natural, e a CVD, por sua vez, é bastante dopada, ver figura 4.4. Estas observações apontam para uma possível relação entre os defeitos presentes nas amostras, e as medidas de fotocorrente com excitação menor que o “Gap”. Um modelo que descreve bem os resultados obtidos, por fim, é o mecanismo de armadilhas de buraco, o qual ainda prevê a correlação entre fotocorrente e densidade de defeitos.

Um efeito de fotocondução, com energia de excitação abaixo do “Gap”, foi relatado, frequentemente, em estruturas de ZnO [75–78]. Estas estruturas são, em geral, semicondutoras com “Gap” na região do ultravioleta, porém, são observados efeitos de fotoluminescência e fotocondução na região do verde. Estes efeitos foram atribuídos, entre outros, à presença de níveis de defeito, os quais poderiam ser armadilhas de buracos, ou elétrons, bem como centros de recombinação. Estes defeitos, no entanto, foram associados à presença de vacâncias de oxigênio ou de zinco [76, 77, 79]. Em MoS<sub>2</sub>, porém, citam-se a presença de vacâncias de Mo e S, ou ambos [18, 64, 65, 80]. Por este motivo, pode deduzir-se que o efeito de fotocondução, descrito nesta seção, tenha alguma semelhança com o relatado em ZnO.

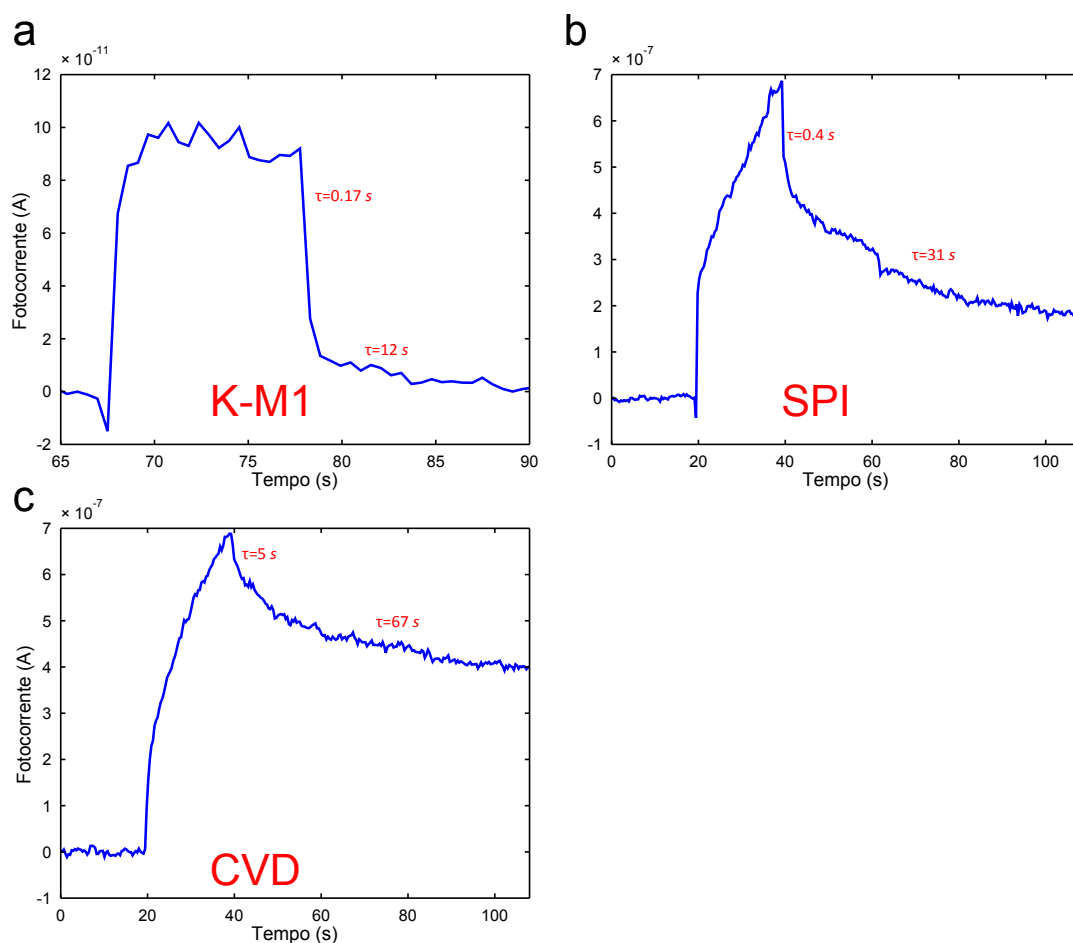


Figura 7.19: Comparação entre as medidas de TRPS das amostras utilizadas, com  $\lambda=1000$  nm.

Os efeitos de fotocorrente, com energia de excitação menor que o “Gap”, observados em nossos experimentos, foram medidos com comprimento de onda na faixa de 700 a 1050 nm (1,77 eV a 1,18 eV). Isto significa que estão sendo excitados elétrons de alguma banda que se estende, pelo menos, de 0,08 eV a 0,67 eV do topo da banda de valência. Assim, pode-se imaginar que os tipos de defeito presentes no MoS<sub>2</sub>, os quais interferem na fotocondução, sejam as armadilhas de buraco, pois estão mais próximos da banda de valência. Será descrito, a seguir, um modelo que se propõe a explicar nossos resultados, utilizando-se do mecanismo de armadilhas de buraco, ver figura 7.20.

Quando é incidida luz com energia menor que o “Gap” do material, apenas elétrons presentes em bandas com energias  $E_h$ , tal que  $E_c - E_h \leq E_l$ , em que  $E_c$  e  $E_l$  são as energias da banda de condução e do “Laser”, respectivamente, serão excitados para a banda de condução, ver figura 7.20b. Se a densidade de estados para destes defeitos for pequena,

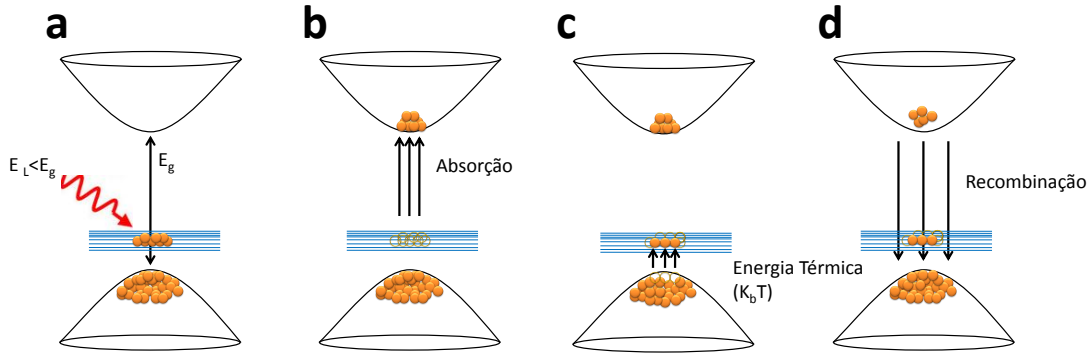


Figura 7.20: Mecanismo de fotocondutividade mediada por armadilha de buracos.

os elétrons, presentes nestes, serão totalmente excitados para a banda de condução, em um tempo de exposição menor do que para uma densidade grande. Define-se, portanto, um tempo de absorção destes elétrons,  $\tau_a$ , que depende da densidade de estados destas armadilhas de buraco,  $D(\epsilon)$ . A taxa de recombinação dos elétrons excitados para a banda de condução com os buracos remanescentes nas armadilhas é pequena, devido a natureza destes defeitos. Estes elétrons permaneceriam excitados na banda de condução até que algum buraco surgisse na banda de valência. Isto pode acontecer quando flutuações térmicas mediam o decaimento de um destes buracos, presentes na armadilha, para a banda de valência, figura 7.20c. Finalmente, após este último processo, há a recombinação elétron-buraco, das bandas de condução e valência, respectivamente, figura 7.20d. Segundo este modelo, quanto maior a densidade de estados, referente a essas armadilhas de buraco, maior será o tempo de permanência de um buraco nestas armadilhas. A flutuação térmica promove a liberação do buraco para a banda de valência, portanto este tempo também será influenciado pela temperatura. Tem-se, logo, um outro parâmetro  $\tau_h$ , que representa o tempo de permanência de um buraco nas armadilhas, o qual depende da densidade de estados de defeito,  $D(\epsilon)$  e à um termo de flutuação térmica, que depende de  $e^{-\frac{(E_h - E_c)}{K_b T}}$ .  $\tau_h$ , entretanto, é geralmente muito maior que o tempo de recombinação elétron-buraco das bandas de valência e condução ( $\tau_{cv}$ ). O tempo de recombinação total,  $\tau_R$ , será dado, finalmente, por:

$$\tau_R = \tau_h + \tau_{cv} \quad (7.1)$$

$$\tau_R \approx \tau_h \quad (7.2)$$

Este mecanismo de armadilha de buracos afeta a fotocorrente de forma profunda, uma



vez que a existência destes permite a fotodetecção de comprimentos de onda diferentes do pretendido. Além disso promove um aumento do tempo de decaimento da fotocorrente ( $\tau_d$ ), o qual está diretamente correlacionado com  $\tau_h$ . O modelo proposto se encaixava bem com as medidas apresentadas nesta seção, pois as três amostras utilizadas, com aparente concentração de defeitos diferentes, ver figura 4.4, demonstravam respostas de fotocorrente distintas. Da amostra com menos defeito para a com mais,  $\tau_d$  aumentava, nesta ordem. Embora as medições 7.13, 7.16 e 7.18 precisem ser refeitas, sob condições mais estáveis, e com maior número de pontos, eles apontam para a existência de um pico de fotocorrente em um determinado comprimento de onda. Sabendo-se a energia deste pico  $E_h$ , poderia-se abaixar a temperatura  $T$  da amostra, tal que o termo  $k_b T$  fosse o mais próximo possível de  $E_h$ , acarretando em um aumento de  $\tau_d$ . Isto, porém, só seria possível caso esta banda de defeitos não fosse degenerada, pois, neste caso, a redução da temperatura não traria mudanças significativas na fotocorrente. Das amostras apresentadas, a que tinha o menor tempo de decaimento era a K-M1, portanto seria a melhor escolha para realizar as medidas de fotocorrente em baixas temperaturas. Esperava-se que, nestas condições, o comportamento da fotocorrente se tornasse semelhante ao da CVD.

### 7.3 Medidas de Fotocorrente em Vácuo

Nesta seção, serão apresentadas medidas de TRPS em vácuo ( $P \propto 10^{-5}$  mbar). Estas, por sua vez, foram realizadas em temperatura ambiente, e em baixas temperaturas - com mínimo de  $T=77$  K. A amostra utilizada foi a K-M1 e o esfriamento foi mediado por fluxo de  $N_2$  líquido. Os resultados destas medidas são interessantes, e destes pode-se identificar alguns padrões, os quais necessitam de um estudo mais aprofundado, a fim de identificar sua origem. A maioria das medidas de TRPS, desta seção, foram realizadas com o software *special measure*, o qual possui pequena precisão  $t_{min}=0,36$  s, portanto destas medidas pode-se fazer apenas análises qualitativas. Para fazer análises quantitativas, porém, é necessário ler a fotocorrente com um osciloscópio. Algumas medidas com o mesmo foram realizadas, as quais serão apresentadas ainda neste capítulo.

A figura 7.21 apresenta medidas de TRPS, utilizando-se o *DMM*, para as linhas 543 nm, 800 nm e 1000 nm, em temperatura ambiente e em baixas temperaturas. Em todos os

---

gráficos, em temperatura ambiente, a fotocorrente não decai de forma total: a linha de base da corrente, após a exposição ao “Laser”, mantém-se mais elevada que antes da exposição. Este resultado é diferente dos obtidos em atmosfera de  $N_2$  - nestes a fotocorrente decaía de forma total, ver figura 7.13. É importante frisar que apenas alguns artigos, de fotocorrente em  $MoS_2$ , apresentam resultados de TRPS em uma escala de tempo grande, como tem sido feito neste trabalho, [27, 71]. Estes, por sua vez, foram realizados em atmosfera ambiente. Devido a existência de algum mecanismo o vácuo pode ter prevenido a fotocorrente de decair completamente. Quando a temperatura é reduzida para aproximadamente 79 K, porém, a fotocorrente torna a decair de forma completa. Para estimar os tempos de decaimento ( $\tau_d$ ) das fotocorrentes, um ajuste de curvas, com duas exponenciais, foi empregado. Para  $\lambda=543$  nm, em temperatura ambiente,  $\tau_d^1=1$  s e  $\tau_d^2=63$  s, já para as outras linhas de “Laser”, com  $E_l < E_g$ ,  $\tau_d^1=0,5$  s e  $\tau_d^2=13$  s. Em baixas temperaturas, porém, têm-se que  $\tau_d^1=0,5$  s e  $\tau_d^2=13$  s, para  $\lambda=543$  nm, e  $\tau_d^1=0,3$  s e  $\tau_d^2=13$  s, para os demais comprimentos de onda. Desta forma, a fotocorrente é composta, provavelmente, por dois processos, um responsável pelo lento decaimento, e o outro, pela resposta mais rápida da fotocorrente. Além disso, o tempo de saturação da mesma aumentou, em relação às medidas em atmosfera de  $N_2$ , bem como o formato do gráfico tomou a forma de dente de serra. O fato da fotocorrente não decair de forma completa, quando em vácuo (em temperatura ambiente), porém tornar a decair, quando em baixas temperaturas, precisa ser estudado de forma profunda, a fim de identificar sua origem.

A seção anterior finalizou-se, porém, com uma discussão sobre a possibilidade de aumentar o valor de  $\tau_d$ , em baixas temperaturas. Isto poderia ser válido caso o mecanismo predominante fosse as armadilhas de buraco, e ainda que os níveis de energia correspondentes (interiores ao “Gap”) não se estendessem até a banda de valência. As medidas em baixas temperaturas, no entanto, apresentadas na figura 7.21, confrontam este raciocínio. Logo, ou o modelo proposto não é o mecanismo predominante nas medidas aqui apresentadas, ou a densidade de defeitos se estende à banda de valência ou a temperatura não foi baixa suficiente para promover um aumento razoável de  $\tau_d$ . As medidas da figura 7.21, por sua vez, foram realizadas com o *DMM*, portanto não é possível medir, com precisão, tempos de decaimento menores que 0,36 s. Para isto, é necessário o emprego do osciloscópio.

Até aqui, para executar as medidas de TRPS, a fotocorrente era extraída do dreno do

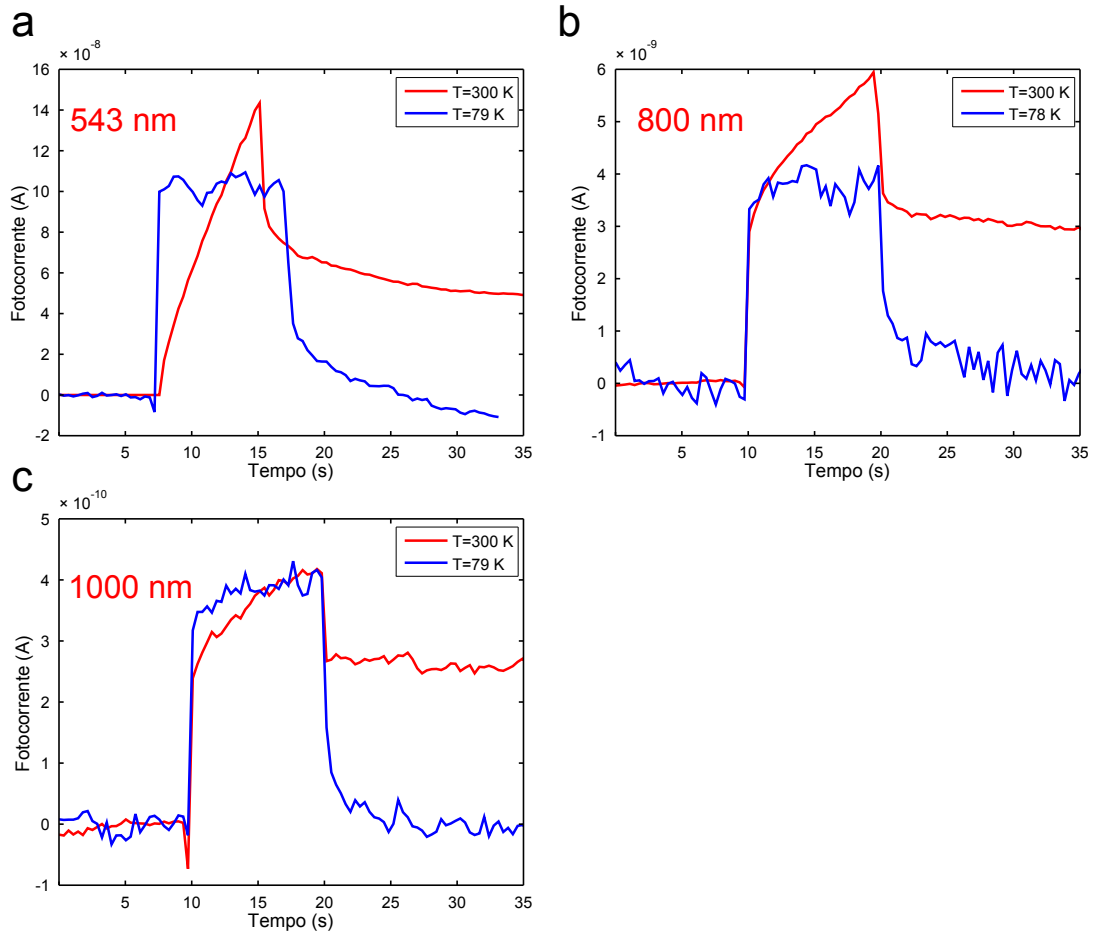


Figura 7.21: Medidas de TRPS para as linha 543 nm, 800 nm e 1000 nm, em temperatura ambiente e em baixas temperaturas. Em *a*  $V_{sd}=5\text{ V}$  para os dois gráficos, e  $V_{BG}=-10\text{ V}$  para  $T=79\text{ K}$  e  $V_{BG}=-30\text{ V}$ , para  $T=300\text{ K}$ , a potência do “Laser” é de  $20\text{ }\mu\text{W}$ . Em *b* os valores de  $V_{BG}$  utilizados foram  $-30\text{ V}$  e  $-10\text{ V}$ , para  $T=300\text{ K}$ , e  $T=78\text{ K}$ , respectivamente, e o “Bias” e potência foram de  $5\text{ V}$  e  $1,78\text{ mW}$  em ambos os casos. Em *c*, para  $T=79\text{ K}$ , foram utilizados  $V_{BG}=-8\text{ V}$ ,  $V_{sd}=5\text{ V}$ , e potência do “Laser” de  $2,88\text{ mW}$ . Para  $T=300\text{ K}$ , foram utilizados  $V_{BG}=-30\text{ V}$ ,  $V_{sd}=5\text{ V}$  e potência do “Laser” de  $=1,75\text{ mW}$ .

dispositivo para o pré-amplificador, o qual convertia o sinal de corrente em um sinal de tensão, que finalmente era transmitido para o *DMM*. O sistema de medidas, controlado pelo “software” *special measure*, lia a corrente no *DMM* ao longo do tempo e fornecia o gráfico. Este sistema, entretanto, possui pouca precisão para esse tipo de medida, em que  $t_{min}=0,36\text{ s}$ . Devido a baixa precisão temporal deste sistema, é preciso utilizar um osciloscópio no lugar do *DMM*, pois aquele possui precisão de até ns, e fornece diretamente a curva  $I \times t$ . Para realizar medidas no osciloscópio, porém, necessita-se de uma razão sinal ruído alta. Devido a

isto, apenas algumas medidas com o osciloscópio puderam ser realizadas. Estas medidas, por sua vez, são interessantes para avaliar, quantitativamente, a mudança de  $\tau_d$  com o  $V_{BG}$ , bem como em função da temperatura e do comprimento de onda. Apesar de o osciloscópio possuir uma boa precisão, o pré-amplificador, entretanto, limita a mesma, por causa da existência de um tempo de integração. Em [28], foi reportado que este limite seria de  $1 \mu s$ .

A montagem experimental das medidas de TRPS, com o osciloscópio, é ligeiramente diferente das medidas com o *DMM*, ver capítulo 6. Para este caso, desliga-se e liga-se, manualmente, o “Laser”. Para o osciloscópio, no entanto, isto não seria possível. Portanto utiliza-se de um “Chopper”, obturador com frequência de rotação bem definida, com a função de ligar e desligar o “Laser”, na saída do mesmo. A fotocorrente passa do dreno para o pré-amplificador, e deste para o osciloscópio. É preciso tomar cuidado, no entanto, com a frequência do “Chopper” a ser utilizada, esta tem que ter um valor tal que o período correspondente seja pelo menos maior que  $\tau_d + \tau_r$ . Se estes cuidados não forem levados em conta, estar-se-á medindo parcialmente as grandezas  $\tau_d$  e  $\tau_r$ . Por causa disto foi utilizado uma frequência de 30 Hz.

A figura 7.22 trás uma medida de TRPS utilizando um osciloscópio com  $\lambda=800$  nm e  $\lambda=1000$  nm. Foram utilizados valores de “Bias” altos para poder reduzir os ruídos. Nesta medida os valores obtidos de  $\tau_r$  e  $\tau_d$  foram 1,4 ms e 4,4 ms, respectivamente, para  $\lambda=800$  nm, e 3,2 ms e 8,6 ms, para  $\lambda=1000$  nm. Estes valores, entretanto, são menores que os obtidos da figura 7.21. Assim, as medidas reais de  $\tau_d$  e  $\tau_r$  precisam ser realizadas com o osciloscópio. Aproveitando-se da capacidade de modulação do nível de Fermi, com aplicação de  $V_{BG}$ , é possível estudar o comportamento da fotocorrente, variando-se o mesmo.

---

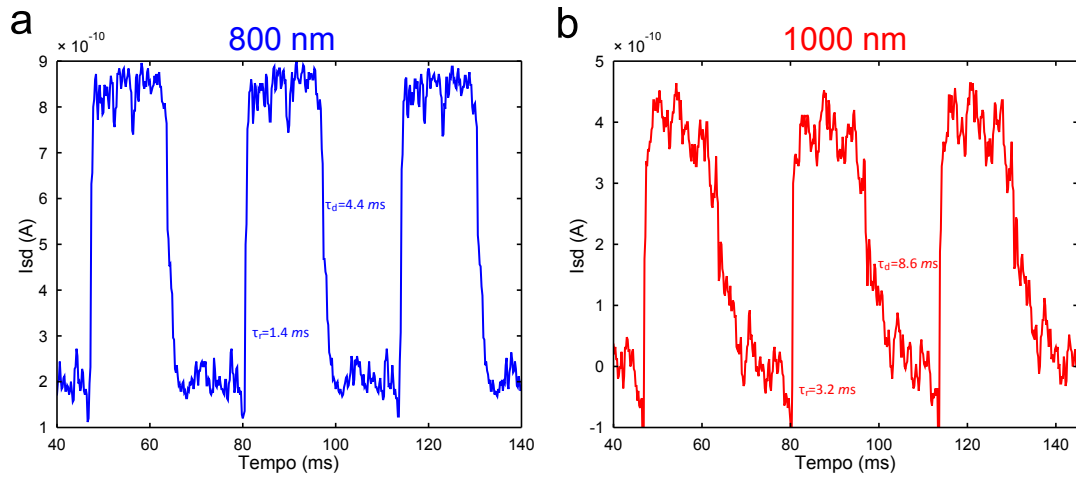


Figura 7.22: Medidas de TRPS para  $\lambda=800$  nm e  $\lambda=1000$  nm, à temperatura de 79 K, utilizando o osciloscópio. Para  $\lambda=800$  nm,  $V_{sd}=10$  V e  $V_{BG}=0$  V, e a potência de 2,8 mW. Para  $\lambda=1000$  nm,  $V_{sd}=3$  V e  $V_{BG}=0$  V, e a potência do “Laser” é de 2,88 mW. Em ambas as medidas, foi realizada uma integração do sinal para reduzir ruídos.

A figura 7.23 apresenta medidas de  $I_{sd} \times V_{BG}$ , figuras do lado esquerdo, e de fotocorrente em função de  $g_m$ , figuras do lado direito, com e sem incidência de luz com os comprimentos de onda de 543 nm, 800 nm e 1000 nm. Nas medidas de fotocorrente em função de  $g_m$ , as fotocorrentes foram obtidas subtraindo-se as curvas  $I_{sd} \times V_{BG}$ , com luz, das  $I_{sd} \times V_{BG}$ , sem luz. Tem-se ainda que os valores de  $g_m$  foram obtidos da derivada das curvas  $I_{sd} \times V_{BG}$ , sem luz. Para  $\lambda=543$  nm, figura 7.23a, a fotocorrente não desliga para os valores de  $V_{BG}$  utilizados. Conseqüentemente, qualquer que seja o estado inicial do transistor, a incidência de luz, com energia maior que o “Gap”, gera portadores excitados, os quais mantêm o transistor no estado ligado.

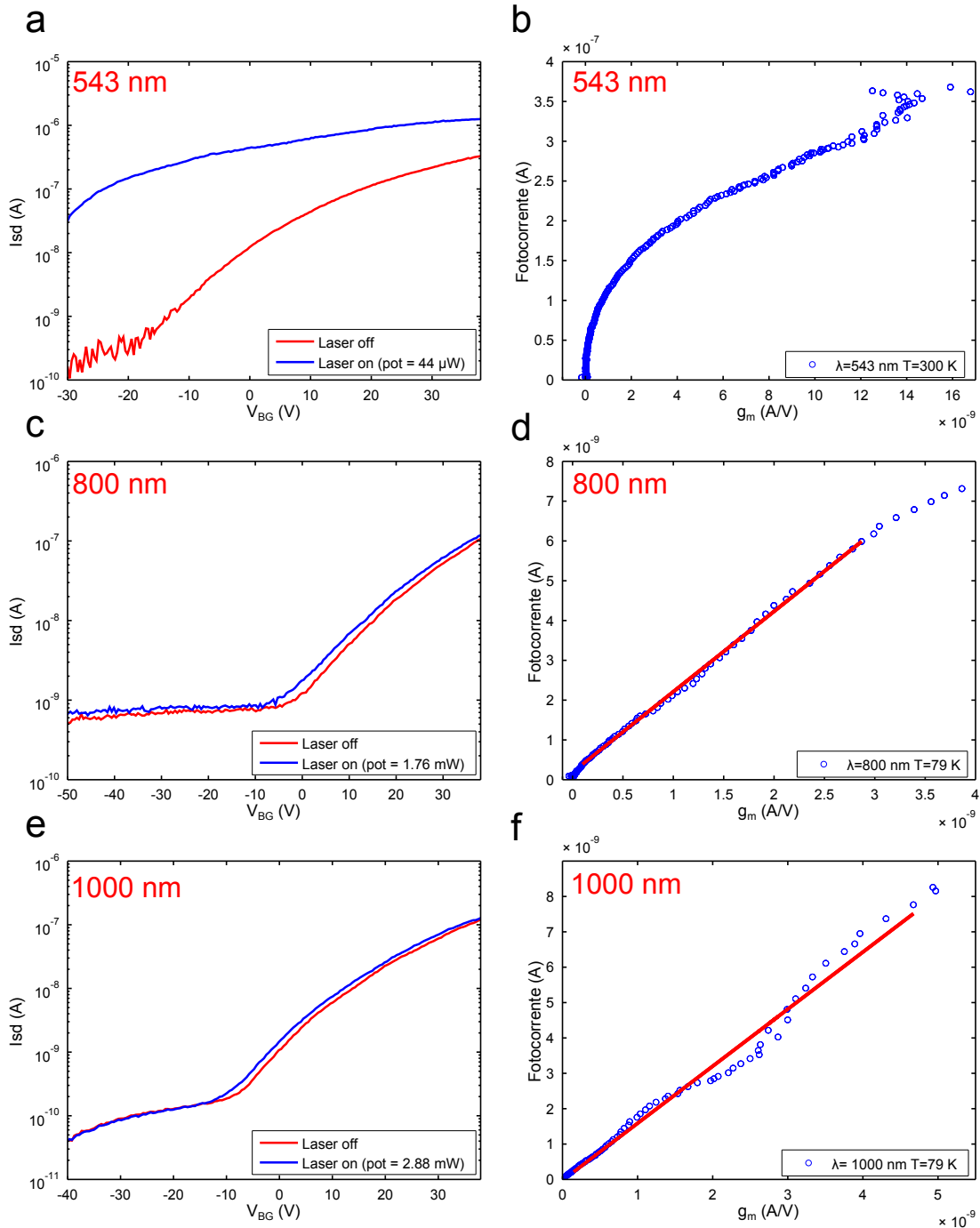


Figura 7.23: Medidas de  $I_{sd} \times V_{BG}$ , e de fotocorrente em função de  $g_m$  com e sem incidência de luz, com os comprimentos de onda de 543 nm, 800 nm e 1000 nm. Todas as figuras localizadas à esquerda são do tipo  $I_{sd} \times V_{BG}$ , enquanto que as da direita são do tipo fotocorrente em função de  $g_m$ . Nas medidas de fotocorrente em função de  $g_m$ , as fotocorrentes foram obtidas subtraindo-se as curvas  $I_{sd} \times V_{BG}$ , com luz, das  $I_{sd} \times V_{BG}$ , sem luz. Tem-se ainda que os valores de  $g_m$  foram obtidos da derivada das curvas  $I_{sd} \times V_{BG}$ , sem luz. Nas figuras *d* e *f* foram realizados ajustes lineares, os quais estão destacados em vermelho. Em todas as medidas o  $V_{sd}$  utilizado foi de 1 V.

Para explicar este resultado, seja a concentração de elétrons na banda de condução  $n$ , dada por:

$$n = n_{FE} + \delta n, \quad (7.3)$$

em que  $n_{FE}$  e  $\delta n$  são as concentrações de elétrons com origem: no efeito de campo e na criação de par elétron buraco, devido à incidência de luz, respectivamente. Com valores muito negativos de  $V_{BG}$ ,  $n_{FE}$  é zero (nível de Fermi próximo ao meio do “Gap”), e portanto  $n = \delta n$  - quase nível de Fermi próximo à banda de condução, ver equação 5.5 - logo o transistor nunca vai estar desligado. É ideal, sempre quando possível, trabalhar nesta situação, pois a corrente medida será devido a elétrons excitados por luz, ou seja, estaremos medindo diretamente a fotocorrente. Este resultado já foi observado em [27] para tensões de “Gate” muito menores que a utilizada aqui. Além disso, para  $\lambda=543$  nm, figura 7.23b, a curva de fotocorrente por transdutância não é linear. Para os outros comprimentos de onda, com  $E_l < E_g$  (figuras 7.23c e 7.23e), todavia, a fotocorrente é desligada a partir de um valor característico de  $V_{BG}$ , portanto existe uma tensão limiar  $V_{thFC}$  da mesma. Nos gráficos da fotocorrente em função da transdutância, figuras 7.23d e 7.23f, as curvas geradas são nitidamente lineares, para  $E_l < E_g$ , fato que, ver seção 5.1, aponta para a presença de um efeito do tipo “photogating”. O coeficiente angular, destas curvas, por sua vez, fornece os valores de  $V_{th} - V_{thFC}$ , os quais são 2 V, para  $\lambda=800$  nm, e 1,6 V, para  $\lambda=1000$  nm. Estes resultados indicam que o mecanismo majoritário para  $E_l > E_g$  é a fotocondutividade, e para  $E_l < E_g$ , o efeito “photogating”. Como a tensão de “Gate”, para  $E_l > E_g$ , não bloqueia a fotocorrente, nas medidas aqui apresentadas, é interessante estudar a evolução temporal da mesma em função de  $V_{BG}$ .

A figura 7.24 apresenta medidas de TRPS, variando-se o  $V_{BG}$ , com  $\lambda=543$  nm, em temperatura ambiente, e em baixa temperatura. Da figura 7.24a,  $T=300$  K, percebe-se que os tempos de decaimento  $\tau_d^1$  e  $\tau_d^2$ , sofreram um decréscimo de 0,8 s e 47 s, com  $V_{BG}=0$  V, para 0,5 s e 30 s, com  $V_{BG}=-30$  V. Este decréscimo foi ainda mais acentuado para  $T=79$  K. Nesta temperatura, os tempos de decaimento diminuíram de 1 s e 26 s, com  $V_{BG}=10$  V, para 5 ms, com  $V_{BG}=-55$  V. Os dispositivos aqui utilizados possuem forte influência dos mecanismos da junção metal-semicondutor, os quais dependem de  $V_{BG}$ , portanto o decréscimo nos tempos de decaimento da fotocorrente pode estar associado aos mesmos.

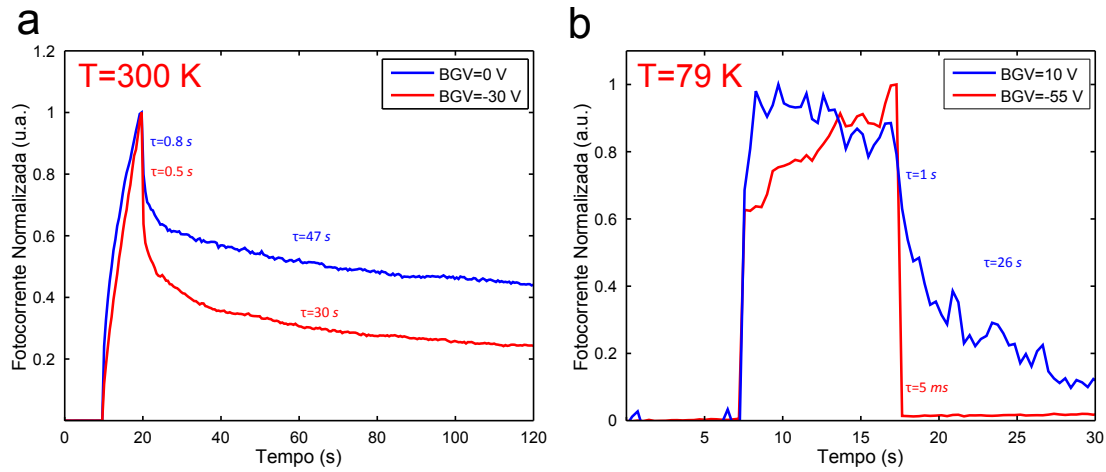


Figura 7.24: Medida de TRPS para a linha 543 nm, em temperatura ambiente e em baixa temperatura, para vários valores de  $V_{BG}$ . Em *a*, é apresentada a medida em temperatura ambiente, para os valores de  $V_{BG}=-30\text{ V}$  e  $V_{BG}=0\text{ V}$ , enquanto que em *b*, a temperatura é de 79 K, e os valores de  $V_{BG}$  são -55 V e 10 V. A potência do “Laser” é de  $20\text{ }\mu\text{W}$  e o  $V_{sd}$ , de 5 V.

Ao realizar as medidas de fotocorrente em baixas temperaturas, imaginava-se que estas fossem esclarecer os mecanismos de fotocorrente das medidas apresentadas, inclusive a fotocondução com energia de excitação menor que o “Gap” de  $\text{MoS}_2$ . Baseado no mecanismo descrito pela figura 7.20, se as bandas de defeitos apresentassem um valor máximo de densidade de estados, em alguma energia interior ao “Gap”, a redução da temperatura diminuiria a excitação térmica - desde que a banda de defeitos não se estendesse à banda de valência - que, por sua vez, manteria os buracos presos nas armadilhas, aumentando o tempo de decaimento da fotocorrente. Aconteceu, porém, o oposto do que era esperado: o tempo de decaimento diminuiu. Lembremos que, antes de esfriar a amostra, ainda em vácuo,  $\tau_d$  era bastante grande, e a fotocorrente não decaía totalmente. Em baixas temperaturas, entretanto, a fotocorrente passou a decair de forma total, bem como  $\tau_d$  diminuiu, com valores próximos às medidas em atmosfera  $\text{N}_2$ . Foi observado, ainda, o cancelamento da fotocorrente com  $V_{BG}$ , para as energias com excitação menor que o “Gap”, a qual possui dependência linear com a transdutância. Este fato sugere a predominância de um efeito “photogating”. O mesmo, porém, não foi observado para  $\lambda=543\text{ nm}$ . Com esta energia, entretanto, os tempos de decaimento da fotocorrente aumentaram com a tensão de “Gate”. Estes resultados, por fim, indicam que os mecanismos por detrás da fotocorrente em  $\text{MoS}_2$  não são triviais, portanto



estes precisam ser investigados minuciosamente.

Para concluir este capítulo, por fim, enumeram-se os principais resultados nele discutidos:

1. O MoS<sub>2</sub> apresenta fotocorrente com  $\lambda=543$  nm ( $E_l > E_g$ ), e com  $\lambda$  na região de 700 nm a 1050 nm ( $E_l < E_g$ )
  2. As medidas de SPM para  $E_l > E_g$  demonstraram resultados parecidos com [28]. Para  $E_l < E_g$ , não foi possível fazer todas as medidas, porém para altos valores de  $Vsd$ , a fotocorrente possuía valores não nulos no canal da amostra, sugerindo a ausência do efeito fototermoeletrico
  3. A fotocorrente, com excitação  $E_l < E_g$ , possui tempo de saturação  $\tau_r$  e decaimento  $\tau_d$ , em atmosfera de N<sub>2</sub>, menor que a com excitação  $E_l > E_g$
  4.  $\tau_d$ , no caso  $E_l < E_g$ , aumenta para amostras mais “defeituosas”
  5.  $\tau_d$  aumenta, de forma drástica, quando em vácuo, e não decai totalmente, para todos os comprimentos de onda utilizados. Em baixas temperaturas, entretanto,  $\tau_d$  voltou a decrescer, e a fotocorrente voltou a decair totalmente.
  6. No caso  $E_l < E_g$ , a fotocorrente tem associado a si um  $Vth_{PE} < Vth$ , abaixo do qual esta é bloqueada, e além disso a curva de fotocorrente por transdutância é linear. O mesmo não foi observado para  $E_l > E_g$ , por mais baixo que  $V_{BG}$  fosse.
-

## Capítulo 8

# Conclusões e Perspectivas

A existência de fotocorrente com energia de excitação ( $E_l$ ) maior que a energia do “Gap” ( $E_g$ ) da monocamada de MoS<sub>2</sub> é previsível, uma vez que este “Gap” é direto. A observação de fotocorrentes com valores de  $E_l$  menores que  $E_g$ , entretanto, não é esperada, embora tenha sido realizada neste trabalho. Ao comparar-se as medidas de fotocorrente, com  $E_l > E_g$  e  $E_l < E_g$ , para a amostra mais intrínseca, observam-se algumas diferenças: o tempo de decaimento ( $\tau_d$ ), o tempo de saturação ( $\tau_r$ ) e o ganho são maiores para as fotocorrentes com  $E_l > E_g$  em relação às com  $E_l < E_g$ . Estes resultados sugerem que os processos que ocorrem em ambos os tipos de fotocorrente são distintos, porém os resultados não são suficientes para identificar estes processos. A fotocorrente com  $E_l > E_g$  não é desligada ao variar a tensão de “Gate” o que sugere a presença do efeito de fotocondutividade. A fotocorrente com  $E_l < E_g$ , porém, é desligada ao aplicar-se valores de tensão de “Gate” menores que um valor característico ( $V_{th_{FC}}$ ), o que sugere a existência do efeito “photogating”. De acordo com as medidas de microscopia de fotocorrente por varredura, o efeito fototermoeletrico não é majoritário nas fotocorrentes com  $E_l < E_g$ , portanto a origem das mesmas pode estar associada a estados de energia interiores ao “Gap”. Além disso, da amostra com a menor concentração de defeitos para a com a maior, os valores de  $\tau_d$ ,  $\tau_r$  e de ganho aumentam

monotonicamente. Estes resultados sugerem que o mecanismo de armadilhas de buraco mediam o decaimento dos portadores excitados.

Algumas perguntas estão sem resposta, como o porquê de que os valores de  $\tau_d$ , para ambos os tipos de fotocorrente, aumentam de forma expressiva, quando a amostra está em vácuo, porém tornam-se pequenos, quando a amostra está em baixas temperaturas. Além do mais, precisamos estudar a origem dos estados de defeito interiores ao “Gap”. Nossa sugestão é que estes podem estar associados aos defeitos da interface  $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$ , ou às vacâncias de enxofre e molibdênio presentes nas amostras. Portanto para investigar a possibilidade dos defeitos de interface, a próxima etapa deste trabalho será a produção de dispositivos de  $\text{MoS}_2$  em substratos de maior qualidade, como o nitreto de boro, ou suspensos, além de melhorar a qualidade dos contatos elétricos, a fim de os mesmos serem Ôhmicos. É interessante, além disso, realizar medidas de fotocorrente para diversos comprimentos de onda, do visível ao infravermelho, para verificar regiões de corte, ou picos de fotocorrente. Estas medidas serão tentativas de mapear a energia dos defeitos interiores ao “Gap”.

---

# Referências Bibliográficas

- [1] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis. Single-layer mos2 transistors. *Nat Nano*, 6(3):147–150, March 2011.
- [2] Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh, and Hua Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem*, 5(4):263–275, April 2013.
- [3] A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide  $ts_2$ . *Phys. Rev. B*, 83:245213, Jun 2011.
- [4] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer mos2. *Nano Letters*, 10(4):1271–1275, 2010. PMID: 20229981.
- [5] Jason K. Ellis, Melissa J. Lucero, and Gustavo E. Scuseria. The indirect to direct band gap transition in multilayered mos2 as predicted by screened hybrid density functional theory. *Applied Physics Letters*, 99(26):–, 2011.
- [6] Eugene S. Kadantsev and Pawel Hawrylak. Electronic structure of a single mos2 monolayer. *Solid State Communications*, 152(10):909 – 913, 2012.
- [7] Tawinan Cheiwchanchamnangij and Walter R. L. Lambrecht. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk mos<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 85:205302, May 2012.
- [8] Ashwin Ramasubramaniam. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, 86:115409, Sep 2012.

- [9] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically thin mos<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105:136805, Sep 2010.
- [10] Jason S. Ross, Sanfeng Wu, Hongyi Yu, Nirmal J. Ghimire, Aaron M. Jones, Grant Aivazian, Jiaqiang Yan, David G. Mandrus, Di Xiao, Wang Yao, and Xiaodong Xu. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nat Commun*, 4:1474–, February 2013.
- [11] Hong Li, Qing Zhang, Chin Chong Ray Yap, Beng Kang Tay, Teo Hang Tong Edwin, Aurelien Olivier, and Dominique Baillargeat. From bulk to monolayer mos<sub>2</sub>: Evolution of raman scattering. *Advanced Functional Materials*, 22(7):1385–1390, 2012.
- [12] Changgu Lee, Hugen Yan, Louis E. Brus, Tony F. Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer mos<sub>2</sub>. *ACS Nano*, 4(5):2695–2700, 2010. PMID: 20392077.
- [13] Di Xiao, Gui-Bin Liu, Wanxiang Feng, Xiaodong Xu, and Wang Yao. Coupled spin and valley physics in monolayers of mos<sub>2</sub> and other group-vi dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 108:196802, May 2012.
- [14] Ting Cao, Gang Wang, Wenpeng Han, Huiqi Ye, Chuanrui Zhu, Junren Shi, Qian Niu, Pingheng Tan, Enge Wang, Baoli Liu, and Ji Feng. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nat Commun*, 3:887–, June 2012.
- [15] Hualing Zeng, Junfeng Dai, Wang Yao, Di Xiao, and Xiaodong Cui. Valley polarization in mos<sub>2</sub> monolayers by optical pumping. *Nat Nano*, 7(8):490–493, August 2012.
- [16] Kin Fai Mak, Keliang He, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Control of valley polarization in monolayer mos<sub>2</sub> by optical helicity. *Nat Nano*, 7(8):494–498, August 2012.
- [17] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, and P. L. McEuen. The valley hall effect in mos<sub>2</sub> transistors. *Science*, 344(6191):1489–1492, 2014.
- [18] D. Liu, Y. Guo, L. Fang, and J. Robertson. Sulfur vacancies in monolayer mos<sub>2</sub> and its electrical contacts. *Applied Physics Letters*, 103(18):–, 2013.
- [19] Yijin Zhang, Jianting Ye, Yusuke Matsushashi, and Yoshihiro Iwasa. Ambipolar mos<sub>2</sub> thin flake transistors. *Nano Letters*, 12(3):1136–1140, 2012. PMID: 22276648.
-

- [20] Masihhur R. Laskar, Digbijoy N. Nath, Lu Ma, Edwin W. Lee, Choong Hee Lee, Thomas Kent, Zihao Yang, Rohan Mishra, Manuel A. Roldan, Juan-Carlos Idrobo, Sokrates T. Pantelides, Stephen J. Pennycook, Roberto C. Myers, Yiyang Wu, and Siddharth Rajan. p-type doping of mos2 thin films using nb. *Applied Physics Letters*, 104(9):–, 2014.
- [21] Steven Chuang, Corsin Battaglia, Angelica Azcatl, Stephen McDonnell, Jeong Seuk Kang, Xingtian Yin, Mahmut Tosun, Rehan Kapadia, Hui Fang, Robert M. Wallace, and Ali Javey. Mos2 p-type transistors and diodes enabled by high work function moox contacts. *Nano Letters*, 14(3):1337–1342, 2014. PMID: 24568656.
- [22] Marcio Fontana, Tristan Deppe, Anthony K. Boyd, Mohamed Rinzan, Amy Y. Liu, Makarand Paranjape, and Paola Barbara. Electron-hole transport and photovoltaic effect in gated mos2 schottky junctions. *Sci. Rep.*, 3:–, April 2013.
- [23] Kristen Kaasbjerg, Kristian S. Thygesen, and Karsten W. Jacobsen. Phonon-limited mobility in *n*-type single-layer mos<sub>2</sub> from first principles. *Phys. Rev. B*, 85:115317, Mar 2012.
- [24] N. R. Pradhan, D. Rhodes, Q. Zhang, S. Talapatra, M. Terrones, P. M. Ajayan, and L. Balicas. Intrinsic carrier mobility of multi-layered mos2 field-effect transistors on sio2. *Applied Physics Letters*, 102(12):–, 2013.
- [25] Saptarshi Das, Hong-Yan Chen, Ashish Verma Penumatcha, and Joerg Appenzeller. High performance multilayer mos2 transistors with scandium contacts. *Nano Letters*, 13(1):100–105, 2013. PMID: 23240655.
- [26] Branimir Radisavljevic and Andras Kis. Mobility engineering and a metal-insulator transition in monolayer mos2. *Nat Mater*, 12(9):815–820, September 2013.
- [27] Oriol Lopez-Sanchez, Dominik Lembke, Metin Kayci, Aleksandra Radenovic, and Andras Kis. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer mos2. *Nat Nano*, 8(7):497–501, July 2013.
- [28] Chung-Chiang Wu, Deep Jariwala, Vinod K. Sangwan, Tobin J. Marks, Mark C. Hersam, and Lincoln J. Lauhon. Elucidating the photoresponse of ultrathin mos2 field-effect transistors by scanning photocurrent microscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(15):2508–2513, 2013.
-

- [29] Britton W. H. Baugher, Hugh O. H. Churchill, Yafang Yang, and Pablo Jarillo-Herrero. Intrinsic electronic transport properties of high-quality monolayer and bilayer mos2. *Nano Letters*, 13(9):4212–4216, 2013. PMID: 23930826.
- [30] Han Liu, Adam T. Neal, and Peide D. Ye. Channel length scaling of mos2 mosfets. *ACS Nano*, 6(10):8563–8569, 2012. PMID: 22957650.
- [31] Marco M. Furchi, Dmitry K. Polyushkin, Andreas Pospischil, and Thomas Mueller. Mechanisms of photoconductivity in atomically thin mos2. *Nano Letters*, 14(11):6165–6170, 2014. PMID: 25299515.
- [32] Michele Buscema, Maria Barkelid, Val Zwiller, Herre S. J. van der Zant, Gary A. Steele, and Andres Castellanos-Gomez. Large and tunable photothermoelectric effect in single-layer mos2. *Nano Letters*, 13(2):358–363, 2013. PMID: 23301811.
- [33] R. S. Sundaram, M. Engel, A. Lombardo, R. Krupke, A. C. Ferrari, Ph. Avouris, and M. Steiner. Electroluminescence in single layer mos2. *Nano Letters*, 13(4):1416–1421, 2013. PMID: 23514373.
- [34] Dattatray J. Late, Yi-Kai Huang, Bin Liu, Jagaran Acharya, Sharmila N. Shirodkar, Jiajun Luo, Aiming Yan, Daniel Charles, Umesh V. Waghmare, Vinayak P. Dravid, and C. N. R. Rao. Sensing behavior of atomically thin-layered mos2 transistors. *ACS Nano*, 7(6):4879–4891, 2013. PMID: 23713986.
- [35] F. K. Perkins, A. L. Friedman, E. Cobas, P. M. Campbell, G. G. Jernigan, and B. T. Jonker. Chemical vapor sensing with monolayer mos2. *Nano Letters*, 13(2):668–673, 2013. PMID: 23339527.
- [36] Bilu Liu, Liang Chen, Gang Liu, Ahmad N. Abbas, Mohammad Fathi, and Chongwu Zhou. High-performance chemical sensing using schottky-contacted chemical vapor deposition grown monolayer mos2 transistors. *ACS Nano*, 8(5):5304–5314, 2014. PMID: 24749814.
- [37] Rudren Ganatra and Qing Zhang. Few-layer mos2: A promising layered semiconductor. *ACS Nano*, 8(5):4074–4099, 2014. PMID: 24660756.
-

- [38] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30):10451–10453, July 2005.
- [39] Han Liu, Mengwei Si, Yexin Deng, Adam T. Neal, Yuchen Du, Sina Najmaei, Pulickel M. Ajayan, Jun Lou, and Peide D. Ye. Switching mechanism in single-layer molybdenum disulfide transistors: An insight into current flow across schottky barriers. *ACS Nano*, 8(1):1031–1038, 2014. PMID: 24351134.
- [40] ALISSON RONIERI CADORE. Influência de impurezas ionizadas e moléculas adsorvidas no mecanismo de transporte elétrico de grafeno. Master’s thesis, UFMG, Julho 2013.
- [41] Hai Li, Gang Lu, Zongyou Yin, Qiyuan He, Hong Li, Qing Zhang, and Hua Zhang. Optical identification of single- and few-layer mos<sub>2</sub> sheets. *Small*, 8(5):682–686, 2012.
- [42] A Castellanos-Gomez, N Agrait, and G Rubio-Bollinger. Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals. *Applied Physics Letters*, 96(21):–, 2010.
- [43] Dattatray J. Late, Bin Liu, H. S. S. Ramakrishna Matte, C. N. R. Rao, and Vinayak P. Dravid. Rapid characterization of ultrathin layers of chalcogenides on sio<sub>2</sub>/si substrates. *Advanced Functional Materials*, 22(9):1894–1905, 2012.
- [44] Yongjie Zhan, Zheng Liu, Sina Najmaei, Pulickel M. Ajayan, and Jun Lou. Large-area vapor-phase growth and characterization of mos<sub>2</sub> atomic layers on a sio<sub>2</sub> substrate. *Small*, 8(7):966–971, 2012.
- [45] Sina Najmaei, Zheng Liu, Wu Zhou, Xiaolong Zou, Gang Shi, Sidong Lei, Boris I. Yakobson, Juan-Carlos Idrobo, Pulickel M. Ajayan, and Jun Lou. Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers. *Nat Mater*, 12(8):754–759, August 2013.
- [46] Xi Ling, Yi-Hsien Lee, Yuxuan Lin, Wenjing Fang, Lili Yu, Mildred S. Dresselhaus, and Jing Kong. Role of the seeding promoter in mos<sub>2</sub> growth by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 14(2):464–472, 2014. PMID: 24475747.
- [47] S. M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc, 2007.
-



- [48] M. Salmani-Jelodar, Yaohua Tan, and G. Klimeck. Single layer mos2 band structure and transport. In *Semiconductor Device Research Symposium (ISDRS), 2011 International*, pages 1–2, Dec 2011.
- [49] Wu Zhou, Xiaolong Zou, Sina Najmaei, Zheng Liu, Yumeng Shi, Jing Kong, Jun Lou, Pulickel M. Ajayan, Boris I. Yakobson, and Juan-Carlos Idrobo. Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide. *Nano Letters*, 13(6):2615–2622, 2013. PMID: 23659662.
- [50] Naveen Kaushik, Ankur Nipane, Firdous Basheer, Sudipta Dubey, Sameer Grover, Mandar M. Deshmukh, and Saurabh Lodha. Schottky barrier heights for au and pd contacts to mos2. *Applied Physics Letters*, 105(11):–, 2014.
- [51] Yuchen Du, Lingming Yang, Han Liu, and Peide D. Ye. Contact research strategy for emerging molybdenum disulfide and other two-dimensional field-effect transistors. *APL Materials*, 2(9):–, 2014.
- [52] Igor Popov, Gotthard Seifert, and David Tománek. Designing electrical contacts to mos2 monolayers: A computational study. *Phys. Rev. Lett.*, 108:156802, Apr 2012.
- [53] Jiahao Kang, Wei Liu, Deblina Sarkar, Debdeep Jena, and Kaustav Banerjee. Computational study of metal contacts to monolayer transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Phys. Rev. X*, 4:031005, Jul 2014.
- [54] Lili Yu, Yi-Hsien Lee, Xi Ling, Elton J. G. Santos, Yong Cheol Shin, Yuxuan Lin, Madan Dubey, Efthimios Kaxiras, Jing Kong, Han Wang, and Tomás Palacios. Graphene/mos2 hybrid technology for large-scale two-dimensional electronics. *Nano Letters*, 14(6):3055–3063, 2014. PMID: 24810658.
- [55] Yuchen Du, Lingming Yang, Jingyun Zhang, Han Liu, K. Majumdar, P.D. Kirsch, and P.D. Ye. Mos2 field-effect transistors with graphene/metal heterocontacts. *Electron Device Letters, IEEE*, 35(5):599–601, May 2014.
- [56] Hui Fang, Steven Chuang, Ting Chia Chang, Kuniharu Takei, Toshitake Takahashi, and Ali Javey. High-performance single layered wse2 p-fets with chemically doped contacts. *Nano Letters*, 12(7):3788–3792, 2012. PMID: 22697053.
-

- [57] Daisuke Kiriya, Mahmut Tosun, Peida Zhao, Jeong Seuk Kang, and Ali Javey. Air-stable surface charge transfer doping of mos2 by benzyl viologen. *Journal of the American Chemical Society*, 136(22):7853–7856, 2014. PMID: 24836497.
- [58] Hui Fang, Mahmut Tosun, Gyungseon Seol, Ting Chia Chang, Kuniharu Takei, Jing Guo, and Ali Javey. Degenerate n-doping of few-layer transition metal dichalcogenides by potassium. *Nano Letters*, 13(5):1991–1995, 2013. PMID: 23570647.
- [59] Lingming Yang, Kausik Majumdar, Han Liu, Yuchen Du, Heng Wu, Michael Hatzistergos, P. Y. Hung, Robert Tieckelmann, Wilman Tsai, Chris Hobbs, and Peide D. Ye. Chloride molecular doping technique on 2d materials: Ws2 and mos2. *Nano Letters*, 14(11):6275–6280, 2014. PMID: 25310177.
- [60] Hyukjun Kwon, Woong Choi, Daeho Lee, Yunsung Lee, Junyeon Kwon, Byungwook Yoo, Costas P. Grigoropoulos, and Sunkook Kim. Selective and localized laser annealing effect for high-performance flexible multilayer mos2 thin-film transistors. *Nano Research*, 7(8):1137–1145, 2014.
- [61] Henrik Schmidt, Shunfeng Wang, Lei qiang Chu, Minglin Toh, Rajeev Kumar, Weijie Zhao, A. H. Castro Neto, Jens Martin, Shaffique Adam, Barbaros A-zyilmaz, and Goki Eda. Transport properties of monolayer mos2 grown by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 14(4):1909–1913, 2014. PMID: 24640984.
- [62] Juliana Alves Martins. Aplicação e caracterização de poucas camadas de dissulfeto de molibdenio na produção de transistores de efeito de campo. Master’s thesis, UFMG, Julho 2012.
- [63] David Jiménez. Drift-diffusion model for single layer transition metal dichalcogenide field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 101(24):–, 2012.
- [64] Li ping Feng, Jie Su, and Zheng tang Liu. Effect of vacancies on structural, electronic and optical properties of monolayer mos2: A first-principles study. *Journal of Alloys and Compounds*, 613(0):122 – 127, 2014.
- [65] Hao Qiu, Tao Xu, Zilu Wang, Wei Ren, Haiyan Nan, Zhenhua Ni, Qian Chen, Shijun Yuan, Feng Miao, Fengqi Song, Gen Long, Yi Shi, Litao Sun, Jinlan Wang, and Xinran
-

- Wang. Hopping transport through defect-induced localized states in molybdenum disulphide. *Nat Commun*, 4:–, October 2013.
- [66] Sungjin Wi, Hyunsoo Kim, Mikai Chen, Hongsuk Nam, L. Jay Guo, Edgar Meyhofer, and Xiaogan Liang. Enhancement of photovoltaic response in multilayer mos2 induced by plasma doping. *ACS Nano*, 8(5):5270–5281, 2014. PMID: 24783942.
- [67] Yoshifumi Takanashi, K. Takahata, and Y. Muramoto. Characteristics of inala/ingaas high electron mobility transistors under 1.3  $\mu$  m laser illumination. *Electron Device Letters, IEEE*, 19(12):472–474, Dec 1998.
- [68] Donald A. Neamen. *Semiconductor Physics And Devices: Basic Principles*. McGraw-Hil, 2011.
- [69] Nicolas Ubrig, Sanghyun Jo, Helmuth Berger, Alberto F. Morpurgo, and Alexey B. Kuzmenko. Scanning photocurrent microscopy reveals electron-hole asymmetry in ionic liquid-gated ws2 transistors. *Applied Physics Letters*, 104(17):–, 2014.
- [70] RION GRAHAM and DONG YU. Scanning photocurrent microscopy in semiconductor nanostructures. *Modern Physics Letters B*, 27(25):1330018, 2013.
- [71] Zongyou Yin, Hai Li, Hong Li, Lin Jiang, Yumeng Shi, Yinghui Sun, Gang Lu, Qing Zhang, Xiaodong Chen, and Hua Zhang. Single-layer mos2 phototransistors. *ACS Nano*, 6(1):74–80, 2012. PMID: 22165908.
- [72] Robert W. Boyd. Chapter 1 - the nonlinear optical susceptibility. In Robert W. Boyd, editor, *Nonlinear Optics (Third Edition)*, pages 1 – 67. Academic Press, Burlington, third edition edition, 2008.
- [73] Hee Sung Lee, Sung-Wook Min, Youn-Gyung Chang, Min Kyu Park, Taewook Nam, Hyungjun Kim, Jae Hoon Kim, Sunmin Ryu, and Seongil Im. Mos2 nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energy gap. *Nano Letters*, 12(7):3695–3700, 2012. PMID: 22681413.
- [74] Wenjing Zhang, Jing-Kai Huang, Chang-Hsiao Chen, Yung-Huang Chang, Yuh-Jen Cheng, and Lain-Jong Li. High-gain phototransistors based on a cvd mos2 monolayer. *Advanced Materials*, 25(25):3456–3461, 2013.
-

- 
- [75] Mingjie Li, Guichuan Xing, Lloyd Foong Nien Ah Qune, Guozhong Xing, Tom Wu, Cheng Hon Alfred Huan, Xinhai Zhang, and Tze Chien Sum. Tailoring the charge carrier dynamics in zno nanowires: the role of surface hole/electron traps. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:3075–3082, 2012.
- [76] K Moazzami, T E Murphy, J D Phillips, M C-K Cheung, and A N Cartwright. Sub-bandgap photoconductivity in zno epilayers and extraction of trap density spectra. *Semiconductor Science and Technology*, 21(6):717, 2006.
- [77] Mingjie Li, Guichuan Xing, Guozhong Xing, Bo Wu, Tom Wu, Xinhai Zhang, and Tze Chien Sum. Origin of green emission and charge trapping dynamics in zno nanowires. *Phys. Rev. B*, 87:115309, Mar 2013.
- [78] Yao Wang, Zhaoliang Liao, Guangwei She, Lixuan Mu, Dongmin Chen, and Wensheng Shi. Optical modulation of persistent photoconductivity in zno nanowires. *Applied Physics Letters*, 98(20):–, 2011.
- [79] Dipanwita Sett, Sanjit Sarkar, and Durga Basak. A successive photocurrent transient study to probe the sub-band gap electron and hole traps in zno nanorods. *RSC Adv.*, 4:58553–58558, 2014.
- [80] Stephen McDonnell, Rafik Addou, Creighton Buie, Robert M. Wallace, and Christopher L. Hinkle. Defect-dominated doping and contact resistance in mos2. *ACS Nano*, 8(3):2880–2888, 2014. PMID: 24484444.
-