

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

Arthur Francisco Carrapato Assis

**Desenvolvimento de transistores de efeito de campo
a partir de monocamada de WS_2 sobre hBN em
substrato de óxido de silício**

SÃO CARLOS -SP
2023

Arthur Francisco Carrapato Assis

**Desenvolvimento de transistores de efeito de campo a partir de monocamada de WS₂
sobre hBN em substrato de óxido de silício**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de Engenharia
Elétrica da Universidade Federal de São
Carlos, para obtenção do título de
bacharel em engenharia elétrica.

Orientador: Prof. Dr. Helder Vinicius
Avanço Galeti

Coorientadora: Dra. Ingrid David
Barcelos

São Carlos-SP
2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Assis, Arthur Francisco Carrapato

Desenvolvimento de transistores de efeito de campo a partir de monocamada de ws₂ sobre hbn em substrato de óxido de silício / Arthur Francisco Carrapato Assis -- 2023.

72f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Helder Vinicius Avanço Galeti

Banca Examinadora: Helder Vinicius Avanço Galeti, Luís Alberto Mijam Barea, Giuseppe Cirino

Bibliografia

1. Materiais bidimensionais. 2. Dicalcogenetos metais de transição. 3. Transistores de efeito de campo. I. Assis, Arthur Francisco Carrapato. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Graduação de Engenharia Elétrica

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de [Mestrado ou Doutorado] do candidato [nome do aluno], realizada em dd/mm/aaaa:

Prof. Dr. [nome]
Instituição

Prof. Dr. [nome]
Instituição

Prof. Dr. [nome]
Instituição

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, que juntamente com Nossa Senhora guia meus caminhos.

À minha mãe, Ana, e ao meu pai, Lair, por sempre terem fé em minhas escolhas, pelos ensinamentos, esforços e incentivos, sendo meus principais alicerces.

À minha irmã, Isabella, por sempre acreditar em meu potencial, por todos os conselhos e principalmente pelo apoio e companhia, mesmo em condições adversas.

À minha tia, Carmen (in memoriam), por todo auxílio e ensinamentos ao longo dos anos, sempre com amor, sinceridade, convicção e resiliência.

Aos meus avós maternos e paternos, Antonia, Valdomiro (in memoriam), Rosa e Luiz, pelos ensinamentos, momentos e histórias juntos.

Aos meus amigos, em especial os que sempre estiveram ao meu lado ao longo de toda minha trajetória na graduação.

Ao meu orientador, Dr. Hélder, pelo apoio, dedicação e atenção ao longo da graduação.

Aos funcionários e pesquisadores do CNPEM, que me apoiaram ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTO

Agradeço à minha família, em especial meus pais, minha irmã e meus avós, que com grande dedicação sempre estiveram presentes para me ajudar nas decisões e nos momentos mais adversos. Saibam que sem vocês não teria condições de concluir mais essa jornada da minha vida, são minha fonte de inspiração.

Aos meus amigos: Laura Vianna, Pedro Soares, Brunno Brondino, Gustavo Scalvi, Lucas Vianna, Luciano Fregonez, Lucas Sorge, Matheus Souza, pelos momentos de descontração, conversas, alegrias e reflexões. Vocês são fundamentais em minha vida.

Agradeço, também, à professora Yara Galvão Gobato, docente do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e seus alunos, que ajudaram nessa pesquisa tanto através da utilização das instalações presentes na UFSCar como no desenvolvimento do trabalho.

À Ingrid Barcelos, minha coorientadora, e ao Alisson Cadore, por todo o auxílio prestado ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Desde o início do projeto, passando pelo apoio na utilização das instalações do CNPEM e na produção das amostras até a versão final da monografia, sanando dúvidas conceituais e relacionadas às práticas laboratoriais.

Aos técnicos e colaboradores do CNPEM que, direta ou indiretamente, auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe do Laboratório de Amostras Microscópicas (LAM) é reconhecida pela assistência durante os experimentos 20230876.

Esta pesquisa também utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). A equipe do Laboratório de Nanofabricação é reconhecida pela assistência durante os experimentos 20230993. A equipe do Laboratório de Filmes Finos e Medidas Elétricas é reconhecida pela assistência durante os experimentos 20231275. A equipe do Laboratório de Espectroscopia e Espalhamento é reconhecida pela assistência durante os experimentos 20231958.

“Nossa maior fraqueza está em desistir. A maneira mais certa de ter sucesso é sempre
tentar mais uma vez”
(Thomas Edison)

RESUMO

A descoberta do grafeno desencadeou em um aumento significativo de pesquisas relacionadas à materiais bidimensionais. Entre eles, os dicalcogenetos de metais de transição, materiais 2D referentes aos grupos 4-7 da tabela periódica com camadas constituídas por ligações covalentes entre o metal de transição e o dicalcogênio com empacotamento hexagonal. O dissulfeto de tungstênio (WS₂) possui como característica, em formato de uma única camada atômica, um gap direto entre bandas de condução e valência com valores próximos a 2 eV. Por ser um material semiconductor, o WS₂ pode ser usado em algumas aplicações, como por exemplo, dispositivos eletrônicos. Um deles, imprescindíveis para equipamentos eletrônicos como placas-mãe de computadores e chips, é o transistor de efeito de campo. Seu modo de funcionamento é de regular a corrente elétrica que transita entre 2 terminais, chamados dreno e fonte, a partir da variável controladora, a tensão elétrica em um de seus terminais chamado gate. Os principais objetivos deste trabalho foram a fabricação de transistores de efeito de campo utilizando WS₂ sobre um material isolante com poucas camadas atômicas, nitreto de boro hexagonal (hBN), em um substrato de silício com óxido de silício depositado, utilizando litografia por feixe de elétrons, e sua caracterização elétrica. Além disso, também foi um objetivo utilizar de métodos não destrutivos para caracterização do WS₂, tais como espectroscopia de fotoluminescência e Raman. Ao final das caracterizações, foram comparadas com diferentes bibliografias para atestar a viabilidade desta metodologia e o funcionamento dos transistores fabricados.

Palavras-chave: materiais bidimensionais; dicalcogenetos metais de transição; transistores de efeito de campo; monocamadas de WS₂.

ABSTRACT

The discovery of graphene triggered a significant increase in research related to two-dimensional materials. Among them, transition metal dichalcogenides, 2D materials referring to groups 4-7 of the periodic table with layers made up of covalent bonds between the transition metal and the dichalcogen with hexagonal packing. Tungsten disulfide (WS₂) has the characteristic, in the format of a single atomic layer, a direct gap between conduction and valence bands with values close to 2 eV. As it is a semiconductor material, WS₂ can be used in some applications, such as electronic devices. One of them, essential for electronic equipment such as computer motherboards and chips, is the field effect transistor. Its mode of operation is to regulate the electrical current that passes between 2 terminals, called drain and source, using the controlling variable, the electrical voltage at one of its terminals called gate. The main objectives of this work were the manufacture of field effect transistors using WS₂ on an insulating material with few atomic layers, hexagonal boron nitride (hBN), on a silicon substrate with deposited silicon oxide, using beam lithography. electrons, and their electrical characterization. Furthermore, it was also an objective to use non-destructive methods to characterize WS₂, such as photoluminescence and Raman spectroscopy. At the end of the characterizations, they were compared with different bibliographies to attest to the viability of this methodology and the functioning of the manufactured transistors.

Keyword: two-dimensional materials; transition metal dichalcogenides; field effect transistors; WS₂ monolayers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tipos de materiais bidimensionais.	19
Figura 2 - Exemplos de aplicações de materiais 2D.....	20
Figura 3 - (a) Esfoliação mecânica de um material cristalino, usando uma fita adesiva, (b) Floco obtido pelo processo de esfoliação com posterior deposição sobre um substrato.	21
Figura 4 - Estrutura cristalina de TMDs.....	21
Figura 5 - Estrutura de bandas de WS ₂ para (a) uma camada, (b) duas camadas, (c) três camadas e (4) quatro camadas atômicas.....	23
Figura 6 - Curvas de Espectro PL para diferentes números de camadas de WS ₂	23
Figura 7 - Esquemático de éxcitons formados em monocamadas de TMDs.	24
Figura 8 - Esquemático de trions formados em monocamadas de TMDs.	25
Figura 9 - Espectro PL para diferentes valores de potência do laser.....	25
Figura 10 - Gráficos que comparam a diferença no espectro Raman do WS ₂ a depender da quantidade de camadas depositadas sobre um substrato de Si.....	27
Figura 11 - Esquemático de um Transistor de efeito de campo (FET).....	28
Figura 12 - Exemplo de dispositivo feito de TMD.	29
Figura 13 - Curvas características de I _{ds} xV _{ds} para diferentes valores de tensão elétrica aplicada no gate do FET mostrado na Figura 12.....	30
Figura 14 - Curvas características de I _{ds} xV _g em diferentes temperaturas de dispositivos de WS ₂ /hBN.....	31
Figura 15 - Fita azul usada para esfoliação mecânica e flocos de WS ₂ no PDMS sobre uma lâmina de vidro, com uma régua ao lado para dimensionamento de escala.....	34
Figura 16 - Coloração aparente de diferentes consistências de hBN para diferentes espessuras de SiO ₂	35
Figura 17 - Microscópio ótico disponível no LAM.	36
Figura 18 - Imagens de microscopia ótica de um floco com monocamadas encontradas através de (a)imagem de campo claro e (b)fluorescência.	36
Figura 19 - Esquemático do sistema de transferência disponível no LAM.....	37
Figura 20 - (a) Tela principal para controle de vácuo e temperatura do ST e (b) foto do ST.	38
Figura 21 - Esquemático do processamento de heteroestruturas.	38
Figura 22 - Foto da chapa aquecedora.	39
Figura 23 - Esquemático do sistema micro-PL do GOMA.	41
Figura 24 - Fotos tiradas do sistema de micro-PL do GOMA, no DF-UFSCar.....	42
Figura 25 - Equipamento de micro-PL e espectroscopia Raman disponível no LNNano.	42
Figura 26 - Espectros PL para diferentes valores de potência do laser.....	43
Figura 27 - Conceito de FWHM exemplificado.	43
Figura 28 - Esquema do espectro Raman com seus diferentes espalhamentos.	45
Figura 29 - Esquemático da metodologia realizada no processo de nanofabricação de dispositivos, em que (a) a heteroestrutura sobre o substrato é (b) recoberta por um polímero que sofre sensibilização por feixe de elétrons e (c) é corroído para a (d) deposição de cromo e ouro entrar em contato com o material e (e) remover o excesso.....	46
Figura 30 - Foto do equipamento responsável por sensibilizar o PMMA por feixe de elétrons.	47
Figura 31 - Fotos das amostras com (a) marcas de alinhamento e (b) eletrodos desenhados com falta de PMMA sobre as amostras.....	48
Figura 32 - Equipamento responsável pelo processo de metalização das amostras.....	49

Figura 33 - Placa contendo a lâmina com as amostras (a) antes e (b) depois do processo de metalização.....	49
Figura 34 - Esquemático do dispositivo com aplicação de diferença de potencial.....	51
Figura 35 - (a) Microscópio e pontas onde aplica-se tensão para medir a corrente que circula no material e (b) uma foto aproximada para observar as pontas e a placa onde são aplicadas as tensões V_g	51
Figura 36 - Imagens obtidas por microscopia óptica de campo claro de uma heteroestrutura processada com aumento de (a)5x, (b)20x, (c)50x e por (d) fluorescência.	54
Figura 37 - Espectro de PL para uma das amostras produzidas.	55
Figura 38 - Ajuste de funções gaussianas em uma das curvas de intensidade PL obtidas com espectro de PL real e calculado.	56
Figura 39 - Espectro Raman em uma das amostras obtidas, com medições em 3 pontos. .	59
Figura 40 - Imagens relativas à uma das amostras produzidas com máscara de posicionamento em aumento de (a)20x e (b)50x com acréscimo de filtro óptico. Imagens da mesma amostra com eletrodos desenhados com PDMS em aumento de (a)20x e (b)50x com filtro óptico.....	62
Figura 41 - Imagens de microscopia óptica da amostra pós-metalização com aumento de (a)5x, (b)20x e (c)50x.....	63
Figura 42 - Curvas de $I_{ds} \times V_{ds}$ com diferentes tensões aplicadas na porta.....	64
Figura 43 - Curvas de $I_{ds} \times V_g$ com aumento e diminuição da intensidade de V_g	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Medidas de espectro PL realizadas no LNNano de valores de pico e FWHM obtidos por amostra.	57
Tabela 2 - Medidas de espectro PL realizadas no DF-UFSCar de valores de pico e FWHM obtidos por amostra.	58
Tabela 3 - Medidas no LNNano de valores de diferentes picos obtidos por amostra.	60

LISTA DE ABREVIATURAS

2D	bidimensional
3D	tridimensional
AC	Corrente alternada
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
A	Ampère
Cr/Au	chromo e ouro
CAD	Computer Aided Design
D	Dreno
DC	Corrente contínua
DF-UFSCar	Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos
DP	desvio padrão
FET	Transistor de efeito de campo
FETs	Transistores de efeito de campo
FWHM	Full Width at Half Maximum
fA	Femtoampère
G	Gate
GOMA	Grupo de Optoeletrônica e Magneto Óptica
hBN	nitreto de boro hexagonal
Hz	Hertz
I_{ds}	Corrente entre dreno e fonte
keV	kiloelétron Kiloelétron Volt
K	Kelvin
LAM	Laboratório de Amostras Microscópicas
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MBK	Metil butil cetona
MOSFET	Transistor de efeito de campo metal-óxido semiconductor
μ Watts	Micro Watts
MHz	Mega Hertz
MMA	metil metacrilato
nA	Nano Ampère
PDMS	Polidimetilsiloxano
PL	Fotoluminescência
PMMA	Polymethyl methacrylate
pA	Pico Ampère
RMS	Valor eficaz
S	Source
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SiO ₂	óxido de silício
SiO ₂ (300nm) nanômetros	óxido de silício depositado sobre silício em 300 nanômetros
SiO ₂ /Si	óxido de silício depositado sobre silício

Si	silício
SMU	Source measure unit
ST	Sistema de transferência
TBJ	Transistor bipolar de junção
TMD	dicalcogenetos de metais de transição
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
V_{ds}	tensão elétrica entre dreno e fonte
V_g	Tensão elétrica de porta
V	Volt
WS ₂	dissulfeto de tungstênio
WS ₂ /hBN/SiO ₂ /Si	heteroestrutura formada por dissulfeto de tungstênio sobre nitreto de boro hexagonal em substrato de óxido de silício depositado sobre silício
X ⁻	Tríons negativos
X ⁺	Tríons positivos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1. MATERIAIS 2D.....	18
1.2. DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	19
1.3. TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO.....	27
1.4. OBJETIVOS	31
2. METODOLOGIA.....	33
2.1. ESFOLIAÇÃO MECÂNICA.....	33
2.2. MAPEAMENTO DE AMOSTRAS	35
2.3. PROCESSAMENTO DE HETEROESTRURUAS.....	37
2.4. ANNEALING.....	39
2.5. FOTOLUMINESCÊNCIA	39
2.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN	43
2.7. ELETROLITOGRAFIA E NANOFABRICAÇÃO	45
2.8. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	50
3. RESULTADOS	53
3.1. PRODUÇÃO DE AMOSTRAS.....	53
3.2. MICRO-PL	54
3.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN	58
3.4. NANOFABRICAÇÃO	61
3.5. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	64
4. CONCLUSÃO.....	67
5. REFERÊNCIAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

O ser humano busca constantemente evoluir processos e aprimorar equipamentos na tentativa de facilitar a sociedade como um todo. Um dos segmentos importantes nesse desenvolvimento é a eletrônica, pois este campo do conhecimento gera avanços muito significativos no desenvolvimento de equipamentos e produtos utilizados no dia a dia. A partir do século XX, as tecnologias eletrônicas tiveram avanços consideráveis a partir da física do estado sólido e desenvolvimento em larga escala. (MARTINEZ, 2015).

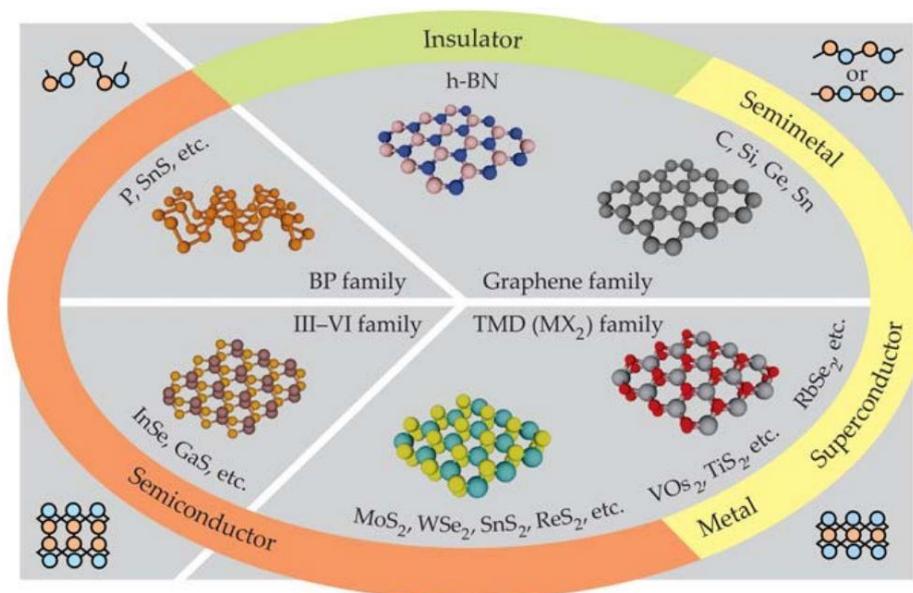
O desenvolvimento de novos componentes eletrônicos são fundamentais no cotidiano da sociedade da informação (HORIGUCHI N.; ZSOLT, 2020) e apresentam crescente demanda por inovação e aperfeiçoamento, uma vez que estão presentes nos mais diversos equipamentos para processamento de informação, comunicação e automação, tais como processadores, circuitos integrados e sensores. Com a necessidade crescente para aprimorar a eficiência energética, integração, capacidade de processamento e custos, a redução cada vez maior das dimensões físicas desses componentes tem levado ao tratamento de estruturas com alguns poucos milhares de átomos por componente (LAPEDUS, 2022). Assim, as pesquisas por materiais capazes de controlar os efeitos físicos em dimensões tão diminutas tem se mostrado cada vez mais desafiadoras, uma vez que a miniaturização de componentes pelo uso de nanoestruturas semicondutoras tem chegado a limites da escala de poucos nanômetros. Tal rota de desenvolvimento leva a considerações significativas sobre os efeitos quânticos das propriedades eletrônicas destes novos dispositivos, ante um tratamento clássico dos fenômenos físicos desenvolvido em tecnologias anteriores. Ao mesmo tempo, abrem-se as portas para novos ramos de inovação. Nesse cenário científico, os materiais bidimensionais aparecem em destaque e em uma rápida transição tanto na pesquisa, como no desenvolvimento e aplicação imediatos na indústria. O primeiro e mais significativo representante dessa classe de materiais é o grafeno, um material bidimensional formado por uma monocamada de átomos de carbono obtida a partir de um cristal de grafite (GEIM, 2009) (NOVOSELOV et al., 2004). A constante procura por dispositivos eletrônicos, tais como células solares ou sensores, em tamanhos cada vez menores incide nesse aumento de importância dos materiais bidimensionais (2D) e suas características físico-químicas.

1.1. Materiais 2D

A partir da descoberta do grafeno e seu sucesso atual em aplicações práticas já em pleno desenvolvimento, diversos outros materiais bidimensionais foram descobertos e tornaram-se relevantes principalmente devido à suas propriedades específicas, exibindo um campo completamente inovador em termos de propriedades eletrônicas, até então desconhecidas e não desenvolvidas (CHOI et al., 2017). São considerados materiais 2D os materiais lamelares constituídos por camadas únicas de átomos (monocamadas atômicas) considerando a dimensão de sua espessura. Sendo assim, as monocamadas dos materiais 2D podem ser obtidas de diversas formas. Uma das mais simples e mais largamente utilizadas é o processo de esfoliação mecânica, realizado por meio do contato físico entre um pedaço cristalino do material em sua forma bulk e uma fita adesiva adequada (FAPESP, 2018). Tais materiais podem ser metálicos, isolantes, supercondutores, semimetálicos e semicondutores, de acordo com sua família de estrutura cristalina, como mostrado na Figura 1. Nela, é possível observar algumas diferentes famílias de materiais 2D, sendo que, até 2017, a biblioteca de materiais 2D apresentou mais de 150 materiais exóticos capazes de serem facilmente divididos em materiais com espessuras abaixo de nanômetros (CHOI et al., 2017). Vale destacar que é chamado monocamada justamente essa única camada atômica do material, sendo assim um outro modo de remeter ao conceito de material 2D.

Um dos destaques dessa gama de novos materiais 2D está relacionado à família dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs). Nos últimos anos eles tem despertado um imenso e crescente interesse da comunidade científica, com uma perspectiva da ordem de milhares de materiais possíveis de serem alcançados e com propriedades inovadoras principalmente para a construção de novos dispositivos eletrônicos, como transistores (MAJUMDAR; HOBBS; KIRSCH, 2014).

Figura 1 - Tipos de materiais bidimensionais.



Fonte: Ajayan, Kim e Banerjee (2016).

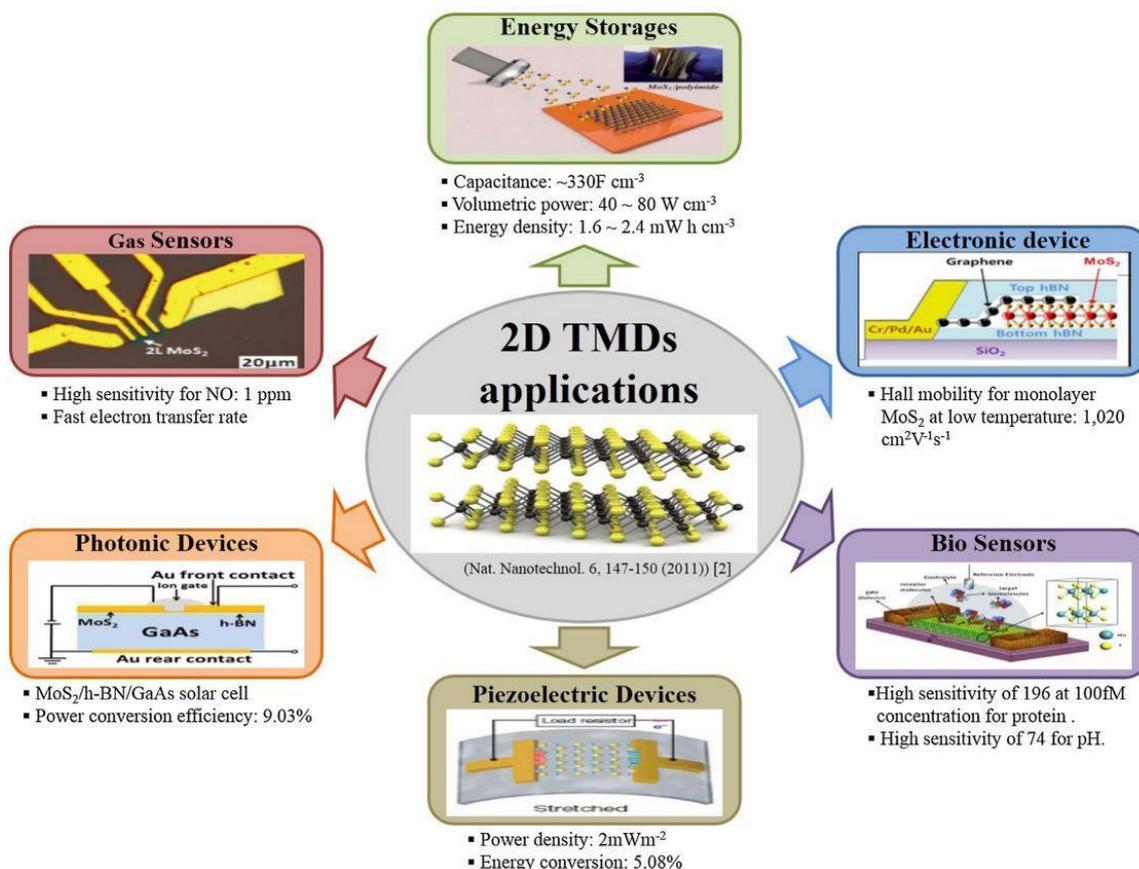
1.2. Dicalcogenetos de Metais de Transição

Inclusos nos materiais bidimensionais, os TMDs são importantes por possuírem um grande potencial de ganho de eficiência energética, miniaturização de componentes e efeitos quânticos relevantes, pois podem apresentar propriedades tanto como semicondutores quanto como semimetais e metais, dependendo da escolha do metal de transição utilizado (DOCHERTY et al., 2014). De acordo com Choi et al. (2017), diferentemente do grafeno, alguns TMDs são semicondutores por natureza e tem grande potencial para serem usados em transistores de dimensões pequenas, sendo mais eficientes que outros transistores baseados em silício, além de terem alta mobilidade de portadores e poderem ser depositados em substratos flexíveis por sobreviver ao estresse e à deformação. Também são materiais interessantes por aplicações em áreas como eletrônica, fotônica, sensores e dispositivos de energia como capacitores, biosensores e dispositivos piezoelétricos, inspiradas devido às propriedades únicas das monocamadas desses materiais, como resistência mecânica, estrutura eletrônica sintonizável, sensibilidade do sensor e transparência óptica. A Figura 2 descreve algumas aplicações dos dicalcogenetos de metais de transição.

Para fabricação ou crescimento de monocamadas de TMD são exploradas

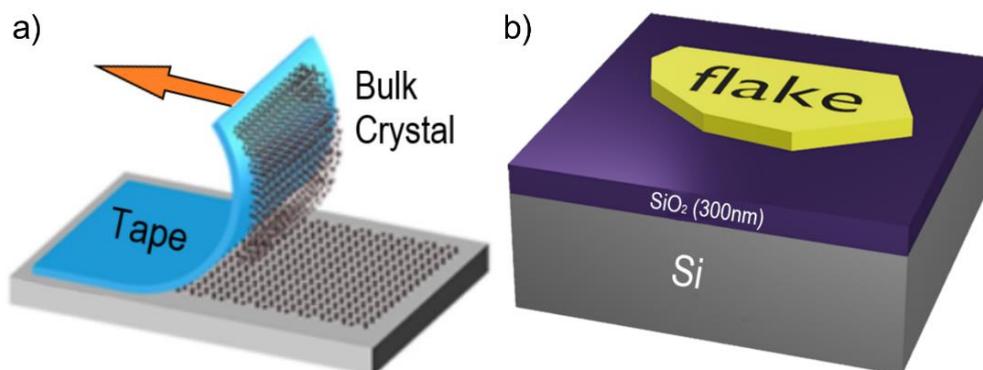
diversas técnicas, entre elas o *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition* (APCVD) e a esfoliação mecânica, esta última a utilizada neste trabalho. Nessa técnica, camadas atômicas do material são removidas através de uma fita adesiva apropriada, conforme mostra a Figura 3(a). Essa possibilidade de esfoliação ocorre devido à fraca interação entre as camadas do material cristalino volumétrico (*bulk*), chamada de interação de van der Waals. As interações de van der Waals são forças interatômicas em que duas moléculas de um mesmo material interagem entre si e são reunidas para uma posição de equilíbrio, consideradas atrações de baixa intensidade (MOONDRA et al., 2018). A partir dessa técnica de obtenção de monocamadas, é possível transferir o material esfoliado para um substrato arbitrário, Figura 3(b), onde pode-se formar uma heteroestrutura, que é definida como uma estrutura composta por diferentes materiais empilhados ao longo da direção de crescimento ou deposição.

Figura 2 - Exemplos de aplicações de materiais 2D.



Fonte: Choi et al. (2017).

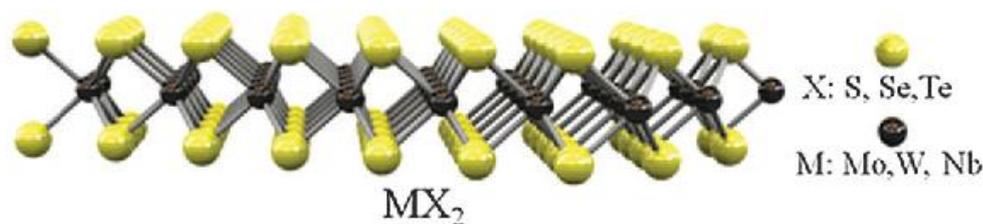
Figura 3 - (a) Esfoliação mecânica de um material cristalino, usando uma fita adesiva, (b) Floco obtido pelo processo de esfoliação com posterior deposição sobre um substrato.



Fonte: Adaptado de Bolotsky et al. (2019) e Puebla et al. (2022).

A estrutura cristalina dos TMDs é composta por metais de transição e calcogênios, na forma MX_2 , sendo eles M (Titânio, Vanádio, Zircônio, Nióbio, Molibdênio, Tecnécio, Paládio, Háfênio, Tântalo, Tungstênio, Rênio e Platina) e X (Enxofre, Selênio e Telúrio), respectivamente conforme mostrado na Figura 2.

Figura 4 - Estrutura cristalina de TMDs.



Fonte: Liu, Lau e Yan (2015).

Os TMDs dos Grupos 4-7 da tabela periódica possuem estruturas em camadas com espessura de 6-7 Å (TMDs dos Grupos 8-10 possuem estruturas sem camadas) (CHHOWALLA et al., 2013). Suas camadas são constituídas por ligações covalentes

entre o metal de transição com o calcogênio com empacotamento hexagonal, com os átomos metálicos “sanduichados” por duas camadas de calcogênios. Microscopicamente, os filmes desses materiais bidimensionais apresentam formas triangulares. Em sua forma de cristal tridimensional (3D), as camadas X-M-X empilhadas estão juntas por interações do tipo van der Waals, como citado anteriormente.

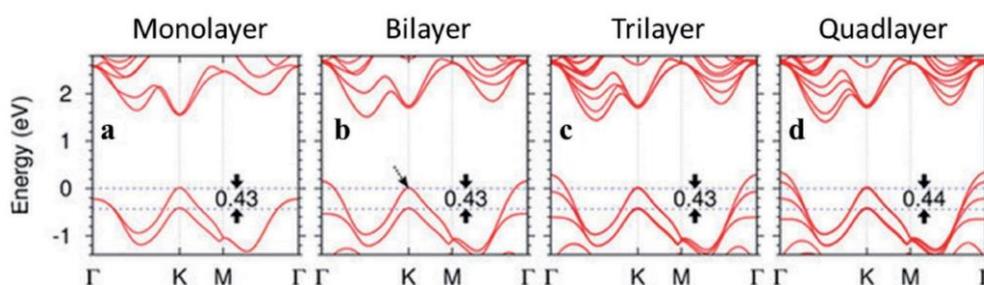
O material estudado para a realização deste trabalho é o dissulfeto de tungstênio (WS_2). Por ser um TMD, sua estrutura cristalina é a mesma mostrada na Figura 4. A estrutura de bandas em um cristal surge a partir da superposição dos níveis de energia atômicos, dando origem às bandas de energia. O cristal de TMD utilizado nesse estudo, WS_2 , têm um comportamento de um semicondutor, com energia de gap de banda em torno de aproximadamente 2 eV, sendo que ele também apresenta uma mudança na estrutura de bandas que depende do seu número de camadas.

O efeito das propriedades conforme o número de camadas afeta particularmente as propriedades semicondutoras dos materiais. Em semicondutores, as bandas de valência (abaixo do gap) estão totalmente ocupadas por elétrons, enquanto as bandas de condução (acima do gap) estão totalmente vazias, em condições de temperatura à 0 Kelvin (K). Além disso, o material possui gap direto quando o valor mínimo de energia da banda de condução e máximo da banda de valência estão em um mesmo ponto K da primeira zona de Brillouin. Isso ocorre nas monocamadas dos TMDs estudados. Essa transição na natureza de band gap, do indireto em poucas camadas para o direto na camada única, tornam estes materiais muito interessantes para fins optoeletrônicos. Dispositivos baseados em junções p-n, foto-transistores e fotodiodos, são exemplos do potencial de TMDs semicondutores para dispositivos optoeletrônicos.

Considerando que um cristal multicamadas de WS_2 possui um gap entre bandas indireto, como é possível observar na Figura 5 em que é comparado a estrutura de bandas do material de 1 a 4 camadas atômicas, podemos usar essas propriedades para auxiliar na identificação de monocamadas através de técnicas ópticas Qiao et al. (2017). Assim, uma monocamada ou bicamada do material possui um gap de banda direto, em torno de 2,02eV e 2,03eV de pico observado através da técnica de espectroscopia de Fotoluminescência (PL), que será discutida adiante. Tal

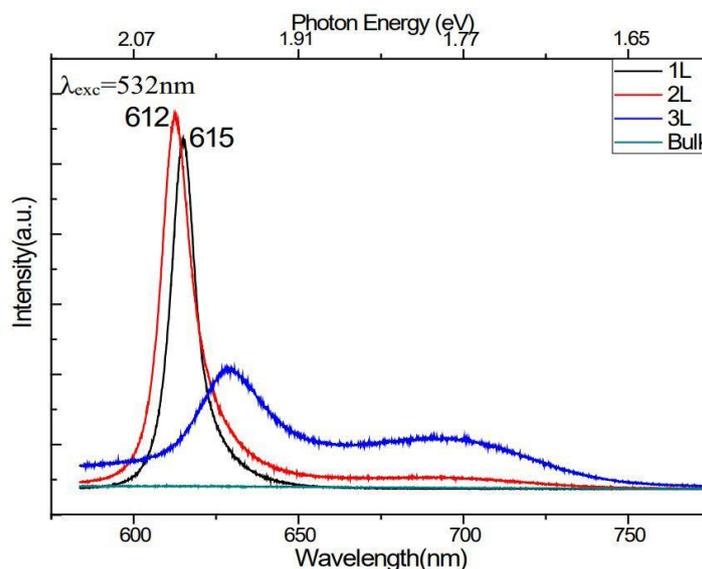
resultado pode ser observado na Figura 6, onde fica evidente a mudança na energia do pico de PL a depender do número de camadas existentes em um determinado ponto de análise do material, que deve ser proporcional ao gap de banda. Vale destacar que o comprimento de onda de excitação utilizado no resultado da Figura 6 é de 532nm, idêntico ao utilizado nas medidas realizadas e percorridas neste trabalho.

Figura 5 - Estrutura de bandas de WS₂ para (a) uma camada, (b) duas camadas, (c) três camadas e (d) quatro camadas atômicas.



Fonte: Cong et al. (2018).

Figura 6 - Curvas de Espectro PL para diferentes números de camadas de WS₂.

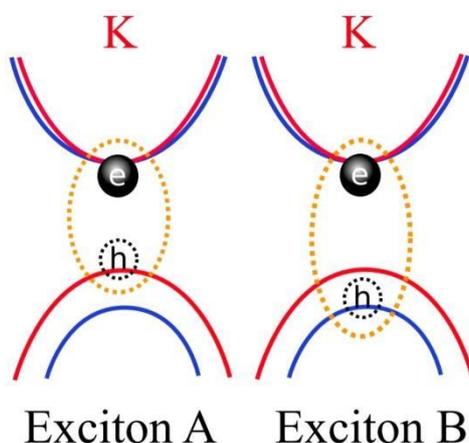


Fonte: Qiao et al. (2017).

A excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução cria, na banda de valência, uma lacuna de carga positiva (buraco). Esse par elétron-buraco formado pelas cargas dispostas na banda de condução e valência são atraídos por uma força coulombiana, conforme esquematizado na Figura 7. Essa combinação é chamada de éxciton, e seu valor de energia é menor que a energia de

gap, criando um nível entre as bandas próximo à banda de valência com valor energético maior (FONSECA, 2022).

Figura 7 - Esquemático de éxcitons formados em monocamadas de TMDs.



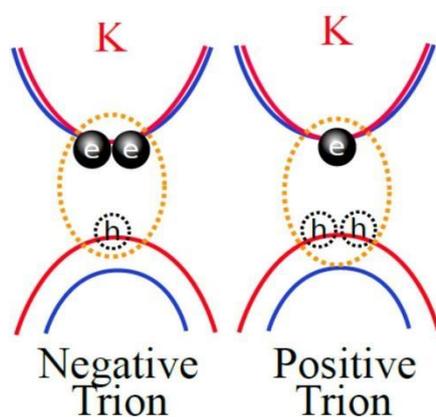
Fonte: Fonseca (2022).

As monocamadas de TMDs possuem uma energia de ligação na ordem de centenas de meV para éxcitons, devido à efeitos de confinamento quântico relativos à dimensão do material, considerado 2D e à baixas constantes dielétricas desses materiais, o que ocasiona na amplificação da atração entre o par elétron-buraco. Há, também, a formação de outras interações entre elétrons e buracos, como por exemplo os trions, que ocorre quando dois elétrons interagem com um buraco, Trions negativos (X^-), ou de dois buracos com um elétron, Trions positivos (X^+), (FONSECA, 2022), como exemplificado na Figura 8.

Segundo Mitioglu et al. (2013), para o material utilizado há duas importantes bandas que são analisadas e obtidas através da técnica de micro-PL, uma referente ao éxciton e outra, energia menor, alusiva ao trion. Em temperatura ambiente, como foi estudado em Currie et al. (2015), os picos relativos ao éxciton são mais expressivos em menores potências de laser incididas comparados com os referentes ao trion, sendo que conforme há um aumento desse parâmetro torna-se aparente o envolvimento de trion e, conseqüentemente, seu pico em medidas de PL se destaca, como mostrado na Figura 9, onde é possível observar essa variação da micro-PL em condições ambientes. O autor também realizou um estudo de micro-PL em vácuo, porém não são as condições efetuadas e percorridas no item 2.5 deste documento.

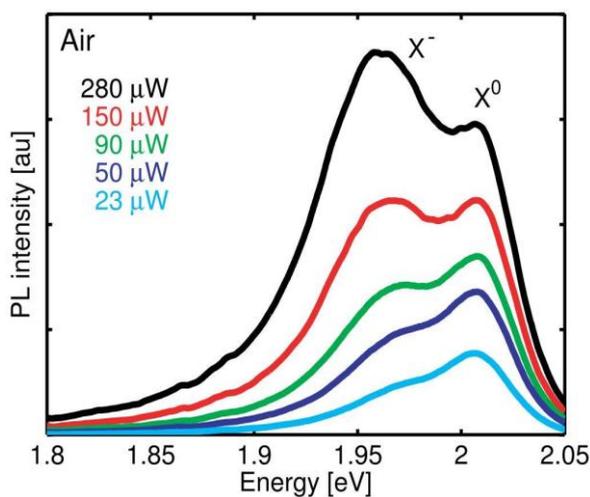
Nota-se também que a intensidade de ambos os picos aumenta conforme aumenta-se a potência do laser, porém é o pico referente ao trión que possui maior diferença conforme essa variação. Ela ocorre, pois, há um pequeno deslocamento no éxciton neutro à medida que a potência de excitação aumenta, e esse fenômeno foi atribuído pelos autores aos efeitos degenerados da população de portadores, que resultam na modificação da estrutura de banda e do nível de Fermi.

Figura 8 - Esquemático de trions formados em monocamadas de TMDs.



Fonte: Fonseca (2022).

Figura 9 - Espectro PL para diferentes valores de potência do laser.



Fonte: Currie et al. (2015).

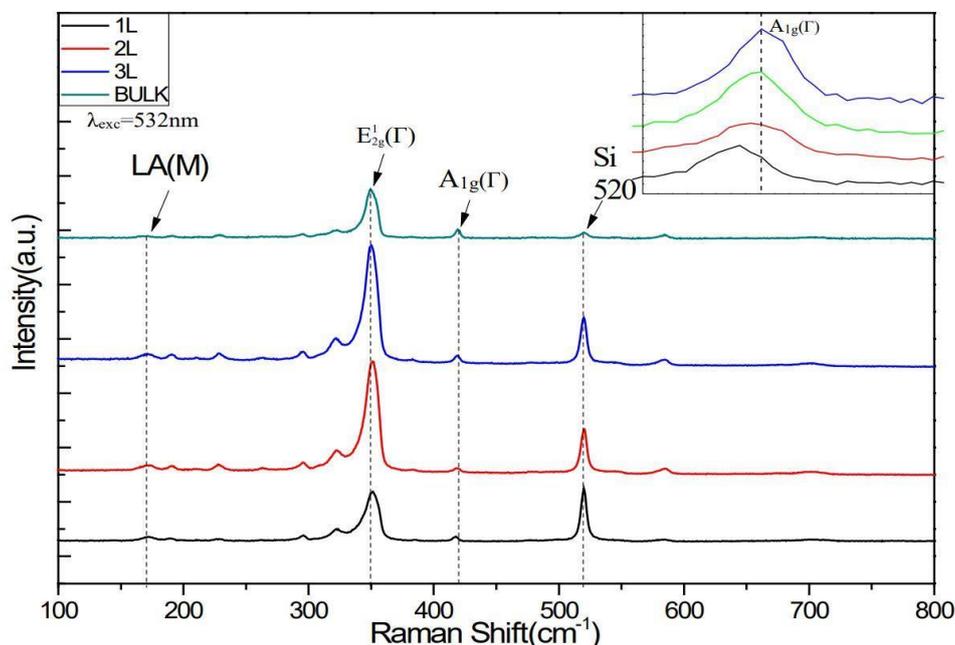
As larguras de banda à meia altura são mencionadas em McCreary et al. (2016), onde foi realizado um estudo de como as medidas de espectro Raman e

micro-PL são interferidas pelo método de fabricação de monocamadas, sendo eles por crescimento e por transferência PMMA. Para o segundo método, apesar de não ser o mesmo realizado neste trabalho, demonstra uma largura de banda à meia altura (FWHM) de 27meV com pico em aproximadamente 2,011eV, diferentemente do primeiro método, em que os valores são de 1,956eV de pico e FWHM de 35meV.

As diferenças entre uma camada única do material e um cristal multicamadas também podem ser observada através de espectroscopia Raman. Conforme Berkdemir et al. (2013) e Qiao et al. (2017), é possível observar estudos de como a quantidade de camadas do material afeta o espectro Raman. O WS_2 possui dois modos de vibração ativos e observáveis por espectroscopia Raman: os modos de vibração E_{2g}^1 e A_{1g} , que para uma monocamada apresentam valores $352,1\text{cm}^{-1}$ e $417,5\text{cm}^{-1}$. A Figura 10 mostra os picos relativos a esses modos de vibração, sendo que é possível notar também a relativa diminuição na intensidade do pico correspondente ao Silício, destacado com valor próximo a 520cm^{-1} , conforme a espessura do material depositado sobre ele aumenta.

Ainda é possível observar que a diminuição relativa da intensidade do pico A_{1g} ocorre para menores quantidades de camadas de WS_2 , sendo considerado uma monocamada do material de WS_2 quando o pico A_{1g} for relativamente menos intenso (HAN et al., 2020). Esse fenômeno ocorre devido ao acoplamento entre elétrons e fônons afetar o fônon A_{1g} da monocamada deste material. Vale ressaltar que o dado apresentado na Figura 10 foi obtido através da caracterização de monocamadas isoladas e presentes em heteroestruturas de WS_2 sobre nitreto de boro hexagonal (hBN), que são os mesmos materiais utilizados nessa monografia, documentos quais serão apresentados nas seções posteriores.

Figura 10 - Gráficos que comparam a diferença no espectro Raman do WS₂ a depender da quantidade de camadas depositadas sobre um substrato de Si.



Fonte: Qiao et al. (2017).

1.3. Transistores de efeito de campo

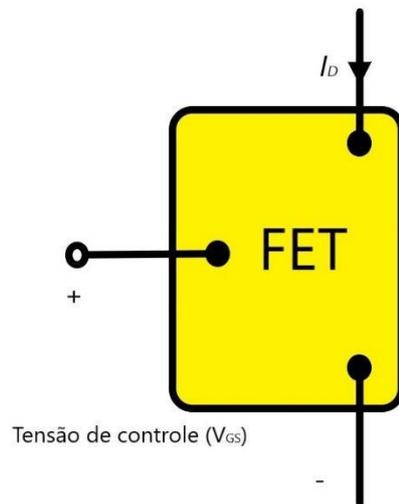
A descrição abaixo de transistores de efeito de campo, tal como teorias, equação e funcionamento, estão de acordo com BOYLESTAD R. L. NASHELSKY (2004).

Transistores são dispositivos com três terminais, sendo que um deles está relacionado ao controle de tensão e corrente sobre os outros dois terminais e, sendo assim, estão presentes principalmente em aplicações de controle de sinal. A principal característica desses tipos de transistores é o fato de a corrente de saída ser controlada através da tensão na porta do dispositivo, conforme demonstrado na Figura 11.

Os Transistores de efeito de campo (FETs) são dispositivos caracterizados como unipolares que dependem apenas da condução de elétrons, sendo canal n, ou de lacunas (buracos), canal p. Os FETs são nomeados de tal forma devido a presença de um campo elétrico, estabelecido pelas cargas presentes, que é responsável por controlar a condução do circuito de saída de modo que não se faz necessário um

contato entre a porta controladora e a unidade controlada. Devido à alta impedância de entrada desses dispositivos, o ganho de tensão destes amplificadores é relativamente baixo comparado com outros tipos de transistores, como o Transistor bipolar de junção (TBJ) por exemplo.

Figura 11 - Esquemático de um Transistor de efeito de campo (FET).



Fonte: Adaptado de BOYLESTAD R. L. NASHELSKY (2004).

Pertencente aos dispositivos FETs, o Transistor de efeito de campo metal-óxido semiconductor (MOSFET), é importante, conforme BOYLESTAD R. L. NASHELSKY (2004), devido principalmente à sua estabilidade térmica: “se tornou um dos dispositivos mais importantes do projeto e da construção de circuitos integrados para computadores digitais”. Os MOSFETs se subdividem em 2 tipos, sendo eles de depleção e de intensificação.

Os MOSFETs do tipo depleção são dispositivos em que Dreno (D) e *Source* (S) estão interligados pelo mesmo material, seja ele tipo p ou tipo n, e entre esse material e o contato metálico da *Gate* (G) está uma região com material isolante, no caso discutido neste documento esse material é o próprio óxido de silício (SiO_2) juntamente com o hBN, ocasionando uma impedância de entrada alta e, assim, resultando em corrente de entrada essencialmente zero.

Sua base de funcionamento é de, ao aplicar uma tensão entre os terminais D e S, haverá uma Corrente entre dreno e fonte (I_{ds}) que será influenciada pela corrente aplicada no terminal G. Essa influência ocorre devido ao aumento ou à diminuição de elétrons e buracos livres entre os terminais D e S conforme aumenta-se ou diminui-

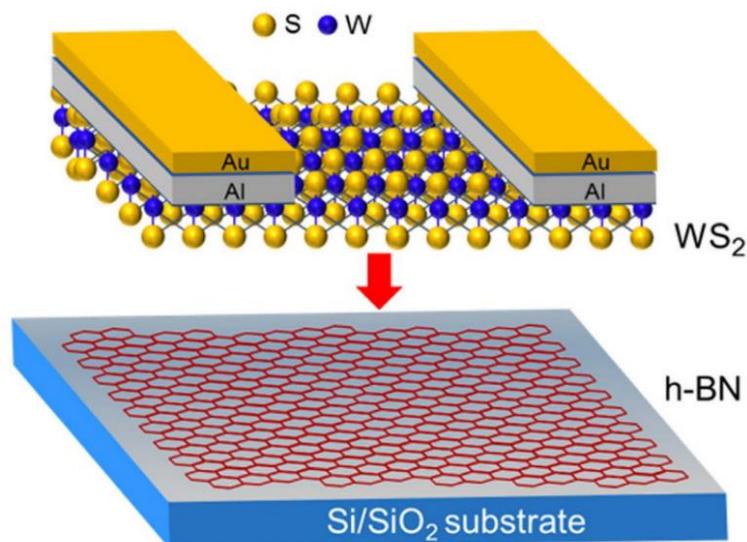
se a corrente em G, ou seja, a quantidade de portadores livres entre esses terminais é influenciada.

Também relativo aos conceitos teóricos, a curva de transferência pode ser obtida através da equação de Shockley, representada na equação (1). Nela, a corrente de dreno é representada por I_D , variável controlada, que é equiparada à relação entre duas constantes, I_{DSS} (corrente máxima de dreno) e V_P , com a tensão de controle V_{GS} , variável de controle. Sendo assim, para observar a variação da corrente de dreno, são necessários os valores de corrente quando a tensão do *gate* é 0 Volt (V) e o valor da tensão de *gate* quando a corrente de dreno é 0 Ampère (A).

$$I_D = I_{DSS} \cdot \left(1 - \frac{V_{GS}}{V_P}\right)^2 \quad (1)$$

As monocamadas de TMDs são materiais com gaps de banda com valores entre 1eV e 2eV, por isso, são promissores para transistores de efeito de campo, diferentemente do grafeno, monocamada de grafite, que não possui um gap entre as bandas de valência e condução. A Figura 12 representa esquematicamente um FET fabricado a partir de WS_2 , em que ele é transferido sobre um substrato de silício e entre eles foram dispostos materiais isolantes (hBN e SiO_2).

Figura 12 - Exemplo de dispositivo feito de TMD.

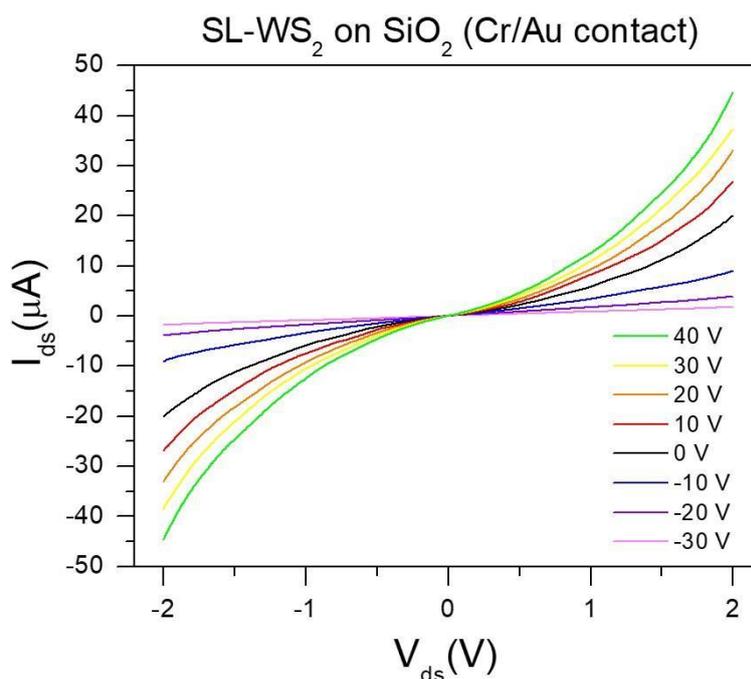


Fonte: Iqbal et al. (2015).

As características elétricas de transistores de monocamadas de WS_2 sobre um

bulk de hBN podem ser avaliadas principalmente através de duas curvas características: uma que expressa a relação entre a corrente que circula entre o terminal do dreno e o terminal da fonte pela diferença de potencial elétrico entre esses dois terminais, ou seja, tensão elétrica entre dreno e fonte (V_{ds}), resultando em uma curva de $I_{ds} \times V_{ds}$, outra referente a relação entre essa corrente de dreno pela tensão elétrica no terminal de porta. Estudos recentes mostram que resistências de contato entre o metal compositor do eletrodo e o semiconductor podem influenciar o desempenho do dispositivo, por isso os contatos elétricos desempenham função importante nas características elétricas dos FETs. É representado na Figura 13 a curva característica de $I_{ds} \times V_{ds}$ para contatos de cromo e ouro (Cr/Au), evidenciando uma característica não-linear (IQBAL et al., 2015).

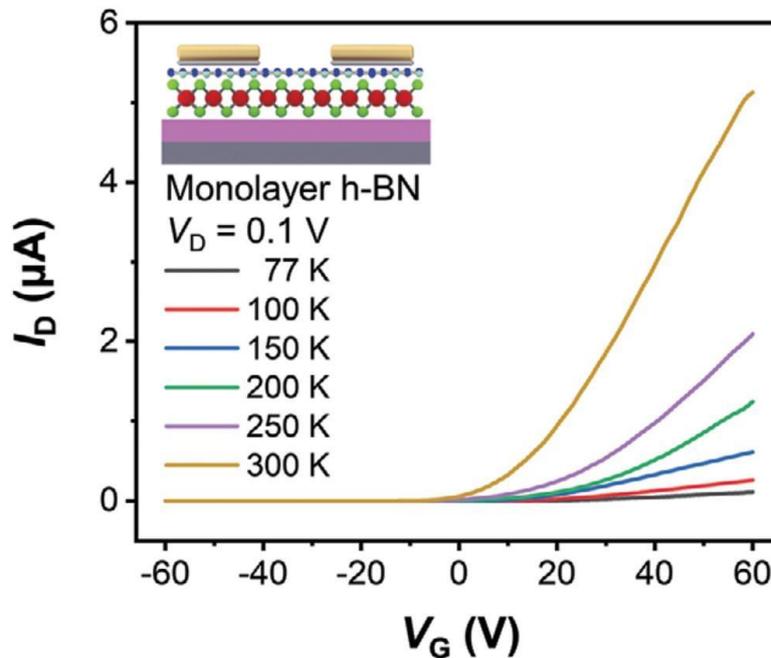
Figura 13 - Curvas características de $I_{ds} \times V_{ds}$ para diferentes valores de tensão elétrica aplicada no *gate* do FET mostrado na Figura 12.



A segunda curva característica, referente à variação da corrente de dreno pela variação da tensão elétrica no terminal da porta, foi expressa na Figura 14 por Phan et al. (2022). Na bibliografia citada, foi realizada uma análise de variações nas curvas características e $I_{ds} \times V_g$ a partir de um aumento de temperatura de 77 Kelvin (K) para 300K. É possível observar o aumento da corrente conforme a tensão elétrica na porta

também aumenta para todas as curvas obtidas. A evidente redução na corrente de dreno para temperatura de 77K comparada às temperaturas maiores mostra a diminuição de portadores de carga com a diminuição na energia térmica.

Figura 14 - Curvas características de $I_{ds} \times V_g$ em diferentes temperaturas de dispositivos de WS_2/hBN .



Fonte: Phan et al. (2022).

1.4. Objetivos

O Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) discorrido neste documento teve como principais objetivos a fabricação de transistores de efeito de campo formados por uma heteroestrutura composta por material bidimensional de TMD, sendo WS_2 o escolhido, sobre um material de poucas camadas cristalinas de hBN em um substrato de óxido de silício depositado sobre Si, bem como sua caracterização elétrica e verificação de seu devido funcionamento. O trabalho também teve como propósito caracterizar utilizando técnicas não destrutivas, de Fotoluminescência (PL) e espectroscopia Raman, monocamadas de WS_2 , comparando com dados bibliográficos diferenças de características desse material bidimensional com sua composição quando disposto em várias camadas atômicas (*bulk*).

2. METODOLOGIA

Conforme supracitado no capítulo 1, existem técnicas e procedimentos específicos para desenvolver dispositivos fotônicos. Este tópico será responsável por descrever os métodos e técnicas utilizadas na nanofabricação e caracterização de um transistor do tipo MOSFET feito de uma heteroestrutura composta por uma monocamada de WS_2 e poucas camadas de hBN sobre um substrato de óxido de silício depositado sobre silício em 300 nanômetros (SiO_2 (300nm)).

2.1. Esfoliação Mecânica

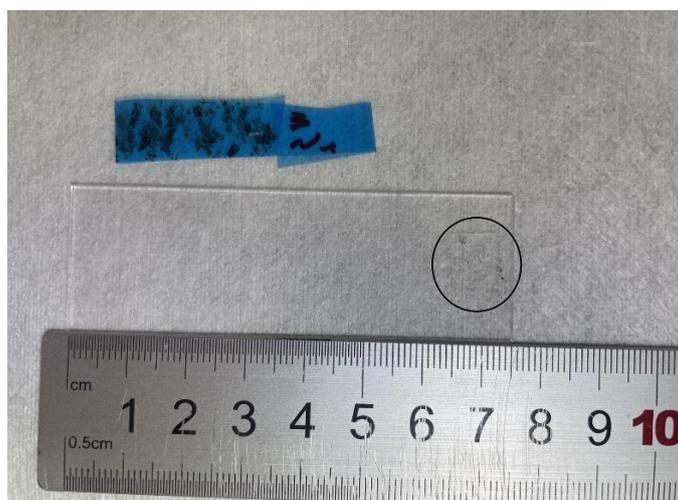
O primeiro passo para a obtenção de um transistor feito dessa heteroestrutura é a obtenção de uma monocamada de WS_2 e do cristal *few layers* de hBN. Para isso, a metodologia seguida é conhecida como esfoliação mecânica.

A esfoliação é possível devido aos TMDs serem materiais que possuem, entre suas estruturas cristalinas, ligações de van der Waals, conforme discorrido no item 1.2. Sendo assim, é possível remover camadas deste material com facilidade com o auxílio de uma fita adesiva, de maneira similar à Figura 3(a). Durante o processo de esfoliação, foi utilizada essa fita adesiva de silicone, conforme a Figura 15, devido à dois fatores, sendo eles o fato de ela não deixar uma quantidade considerável de resíduos de cola na amostra esfoliada, ou seja, há baixa contaminação, e pela facilidade em transferir o material esfoliado para o polímero transparente polidimetilsiloxano (PDMS). Feita a esfoliação, o material é transferido para uma lâmina de vidro com esse polímero, conforme mostra a Figura 15, a qual será levada para o microscópio óptico para ser mapeada em busca de monocamadas do material.

Concomitantemente ao processo acima discorrido, é realizada a esfoliação do hBN também em busca de diminuir a quantidade de camadas cristalinas e, conseqüentemente, sua espessura, a fim de deixá-la entre 30nm e 50nm. O principal motivo para isso está atrelado ao fato de o hBN ser um material isolante e, portanto, se muito espesso, a tensão elétrica aplicada no substrato de silício irá estimular menos portadores de carga na monocamada de WS_2 , diminuindo o campo elétrico do transistor. Portanto, diferentemente da esfoliação do TMD, o hBN será transferido diretamente para um substrato de silício contendo uma camada de 300nm de óxido

de silício (SiO_2), a fim de diminuir defeitos relacionados à transferência do material do PDMS para o substrato. O intuito de utilizar o hBN ao invés de apenas o óxido de silício também está relacionado ao fato de o material possuir menores imperfeições planares das camadas quando expostas a rugosidade de interface do substrato, comparados ao SiO_2 . Isto portanto acarretará menores deformações e tensões mecânicas aplicadas sobre o WS_2 quando estiver depositado sobre o hBN.

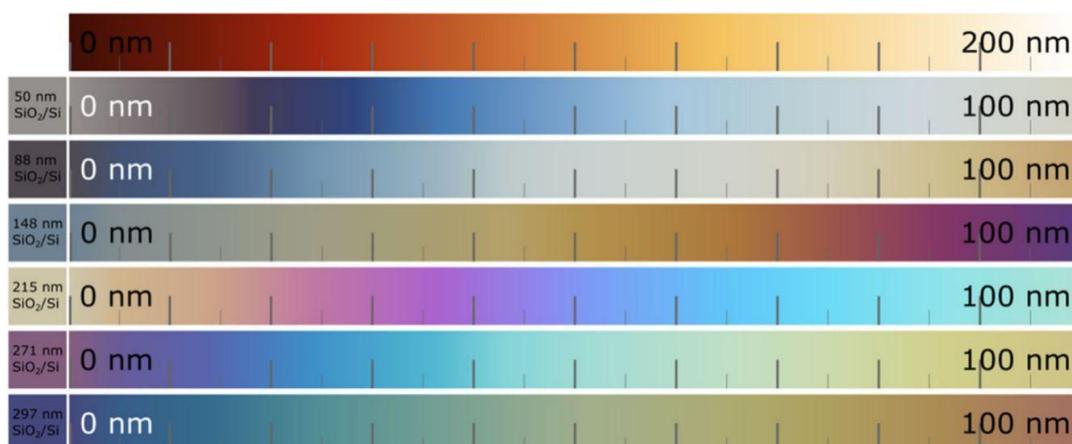
Figura 15 - Fita azul usada para esfoliação mecânica e flocos de WS_2 no PDMS sobre uma lâmina de vidro, com uma régua ao lado para dimensionamento de escala.



Fonte: Autoria própria.

Para entender qual a espessura das amostras de hBN obtidas, seguiu-se conforme Puebla et al. (2022), em que é estudada a colocação de materiais com diferentes espessuras, incluindo hBN, sobre substrato de silício com diferentes espessuras de SiO_2 depositado. Levando em consideração o contraste óptico de cores entre o material e o substrato, observado através de um microscópio óptico, é possível estimar a espessura do material transferido sobre o SiO_2 . A espessura exata do hBN transferido não foi um foco durante o desenvolvimento do projeto, uma vez que basta possuir uma espessura entre 30nm e 50nm para que os fenômenos elétricos ocorram de maneira satisfatória. A coloração de referência das espessuras de hBN sobre o substrato de óxido de silício depositado sobre silício (SiO_2/Si) pode ser observada na Figura 16. A coloração do substrato observada nas amostras fabricadas foi semelhante com a escala de 271nm de SiO_2/Si , sendo esta utilizada para definir os *flakes* de hBN a serem utilizados.

Figura 16 - Coloração aparente de diferentes consistências de hBN para diferentes espessuras de SiO₂.



Fonte: Puebla et al. (2022).

2.2. Mapeamento de Amostras

A partir das amostras de WS₂ obtidas através do processo de esfoliação, utilizou-se da microscopia óptica para mapeá-las a fim de encontrar monocamadas deste material. O equipamento utilizado para a microscopia óptica foi o Nikon Eclipse LV100ND com uma câmera Nikon Ri2 acoplada, disponível no Laboratório de Amostras Microscópicas (LAM) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), representado na Figura 17. Para determinar as possíveis amostras em monocamadas, sabe-se que quanto mais transparente o material for observado pelo microscópio óptico, mais próximo de uma monocamada ele está, visto que quanto mais camadas, mais espesso é o material. Dessa maneira menos luz será transmitida através do material observado e, conseqüentemente, mais opaca é a aparência do cristal.

O mapeamento de monocamadas é definido como a procura por partes do material com aparência transparente observadas através de microscopia ótica. Um exemplo de como o WS₂ se comporta com base na quantidade de camadas cristalinas está expresso na Figura 18(a). Nela é possível observar a aparência do material conforme ocorre uma variação de camadas cristalinas.

Como a monocamada do dissulfeto de tungstênio possui a propriedade óptica de luminescer quando excitado por um comprimento de onda de luz específico, de

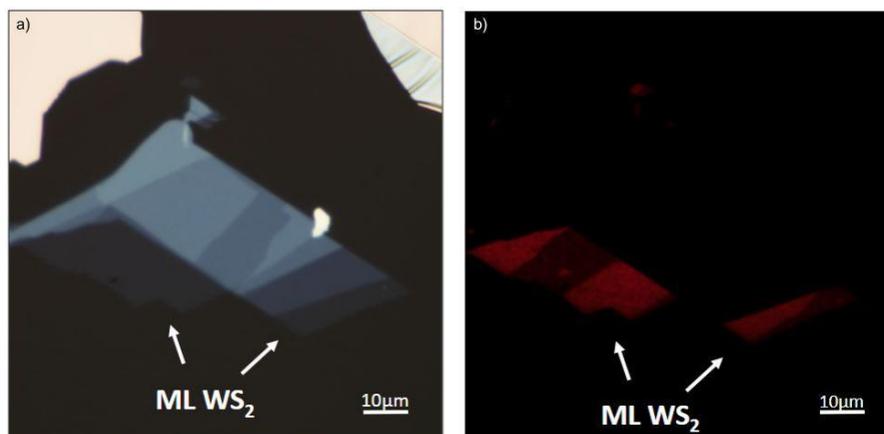
aproximadamente 530nm (luz verde), como visto no item 1.2, é possível confirmar que a amostra em questão sofreu o processo de recombinação óptica de portadores de carga é, portanto, uma monocamada, sendo possível observar tal fenômeno através da Figura 18(b).

Figura 17 - Microscópio ótico disponível no LAM.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 - Imagens de microscopia ótica de um floco com monocamadas encontradas através de (a) imagem de campo claro e (b) fluorescência.



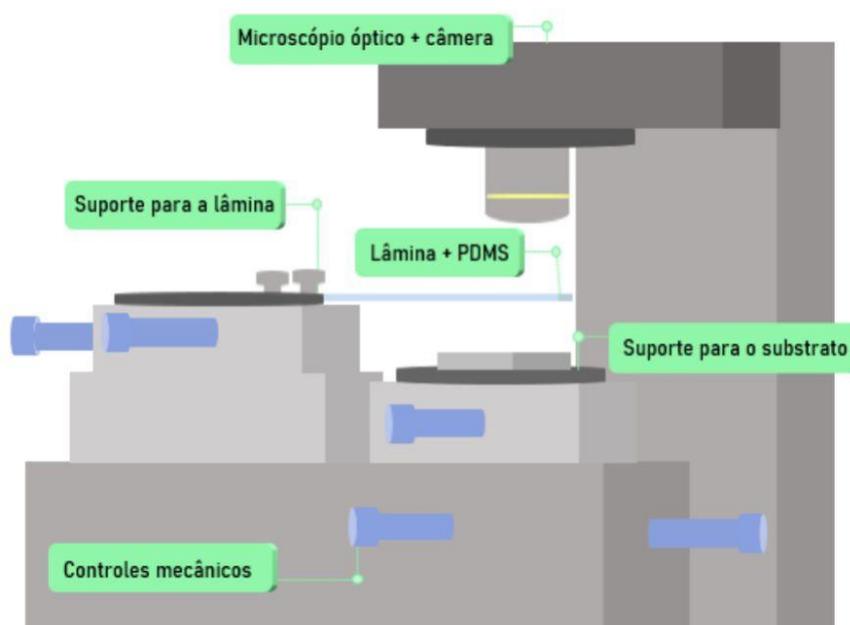
Fonte: Autoria própria.

Sendo assim, após encontrar e confirmar através do método de fluorescência que a amostra é uma monocamada do material esfoliado, foi possível executar os próximos passos para a obtenção de uma heteroestrutura.

2.3. Processamento de Heteroestruturas

Com a monocamada de WS_2 e o nitreto de boro hexagonal (hBN) de espessura entre 30nm e 50nm sobre o substrato de SiO_2 (300nm) obtidos concomitantemente, a etapa seguinte foi transferir o material presente no PDMS (monocamada de WS_2 mapeada) sobre o *bulk* de hBN já presente no substrato de SiO_2 . Para isso, o Sistema de transferência (ST) HQ Graphene, equipamento com microscópio óptico e disponível no LAM, auxiliou para o processamento das heteroestruturas. Tal equipamento está esquematizado na Figura 19 e representado na Figura 20(a), o qual sua tela principal para controle de vácuo e temperatura está expresso na Figura 20(b).

Figura 19 - Esquemático do sistema de transferência disponível no LAM.



Fonte: Cedido por Gabriela Chimello Mayer Dias ao LAM.

A observação do esquemático expresso na Figura 19 mostra que a partir dos controles mecânicos torna-se possível o posicionamento da amostra para seu correto alinhamento com o hBN presente no substrato.

Figura 20 - (a) Tela principal para controle de vácuo e temperatura do ST e (b) foto do ST.

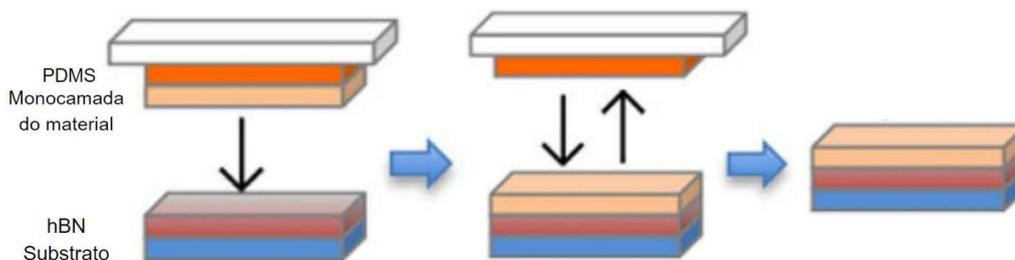


Fonte: Cedido pelo LAM.

A partir do uso do equipamento supracitado e esquematizado, foi possível empilhar monocamadas cristalinas de WS_2 de maneira a controlar a disposição dos materiais no plano xy . Sendo assim, houve um maior controle e precisão no momento da transferência da monocamada do PDMS para o substrato, conforme o operador do ST desejou. Em outras palavras, o ST é um equipamento que permite uma grande liberdade de movimento nos eixos x , y e z do substrato (este fixado por vácuo entre ele e a mesa através de uma pequena cavidade) e x e y da lâmina de vidro, com possibilidade de inclinação e rotação dela.

Portanto, para o processo de transferência, foi necessário alinhar as amostras em um mesmo ponto do plano xy , movimentando tanto o substrato como a lâmina de vidro com a amostra. Feito o posicionamento, o substrato parte no sentido positivo do eixo z em direção à amostra de WS_2 . Para a transferência, o substrato foi aquecido a aproximadamente $60^\circ C$ para, no momento da transferência, o PDMS perder a aderência da amostra de monocamada e ela se posicionar sobre o hBN. Após o processo, obteve-se sobre o substrato o *bulk* de hBN e a monocamada de WS_2 empilhados em uma única heteroestrutura. Os passos estão exemplificados na Figura 21.

Figura 21 - Esquemático do processamento de heteroestruturas.



Fonte: Adaptado de McCreary et al. (2016).

2.4. Annealing

O processo de *annealing* é um processo de aquecimento pelo qual as amostras são submetidas para eliminar possíveis resíduos indesejáveis, como por exemplo o PDMS. O aquecimento do material é feito através de uma chapa aquecedora, exemplificada na Figura 22. Para a execução do *annealing*, as amostras sofreram aquecimento a 180°C durante um período de 2 horas e, em seguida, foram levadas para o processo de caracterização por micro-PL.

Figura 22 - Foto da chapa aquecedora.



Fonte: A autoria própria.

Após essa primeira caracterização, algumas amostras escolhidas sofreram o processo de *annealing* novamente, mas em condições de vácuo, diferentemente do primeiro realizado (condições ambientes).

Com as duas etapas de *annealings* realizadas, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman e micro-PL para que fosse confirmado que se tratam de monocamadas de WS₂.

2.5. Fotoluminescência

Em materiais semicondutores, as bandas de condução e valência são separadas por uma região de estados de energia não permitidos, denominado gap de banda de energia.

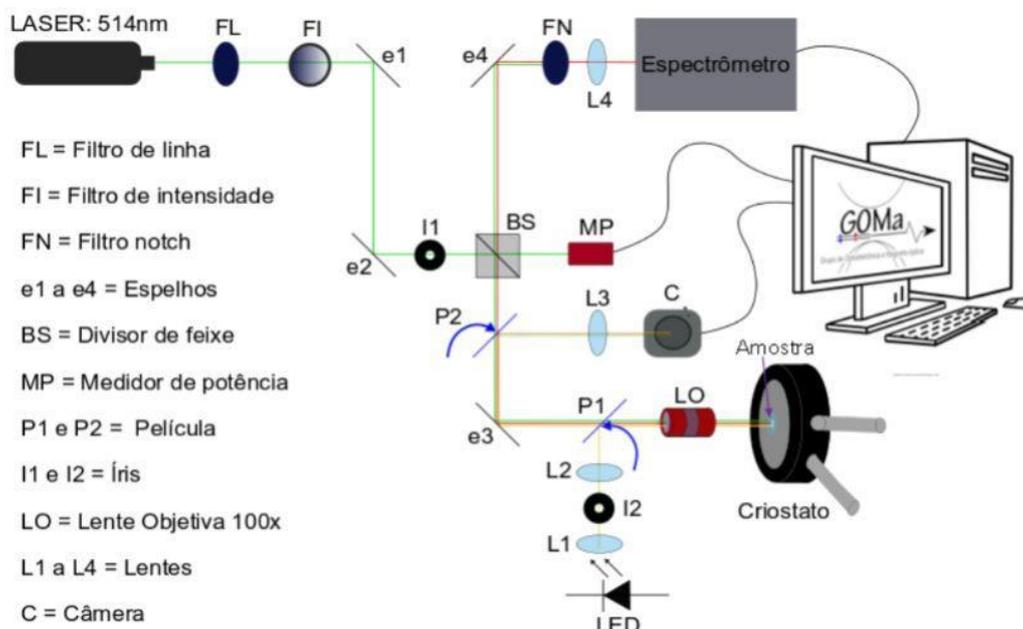
O conceito do fenômeno de Fotoluminescência (PL) é a interação de um fóton com o material, onde este é absorvido gerando um par elétron-buraco, com o elétron promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Posteriormente ocorre um processo de relaxamento destes portadores até o fundo de banda, onde o par elétron buraco agora pode recombinar e emitir um fóton, com energia menor ou igual à do próprio fóton absorvido.

A técnica de micro-PL consiste em realizar o fenômeno físico descrito em uma área bastante reduzida, tal que o diâmetro do feixe de excitação seja da ordem de alguns poucos micrometros. Sendo assim, através da incidência de um feixe de luz por uma fonte de excitação ótica, no caso um feixe de laser de 532nm, utilizam-se de sensores capazes de captar a energia emitida pelo material quando um elétron e um buraco sofrem o processo de recombinação radiativa.

No caso de uma monocamada de WS_2 , material classificado como TMD, ocorre o gap direto, implicando uma intensidade de PL alta, podendo, assim, ser uma técnica interessante para a análise de quantidade de camadas atômicas desse material, bem como características de suas propriedades eletrônicas e ópticas.

Para o desenvolvimento do trabalho, realizou-se medidas de micro-PL tanto no laboratório do Grupo de Optoeletrônica e Magneto Óptica (GOMA), no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (DF-UFSCar), como no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). As primeiras medidas de micro-PL, realizadas no DF-UFSCar, foram feitas com um laser de 532nm de comprimento de onda com uma potência entre 90 e 100 Micro Watts (μ Watts). O esquema do sistema montado pelo GOMA está representado na Figura 23, e algumas fotos da instalação estão expostas na Figura 24. Vale destacar que o diâmetro do feixe incidido é de aproximadamente $3\mu\text{m}$.

Figura 23 - Esquemático do sistema micro-PL do GOMA.



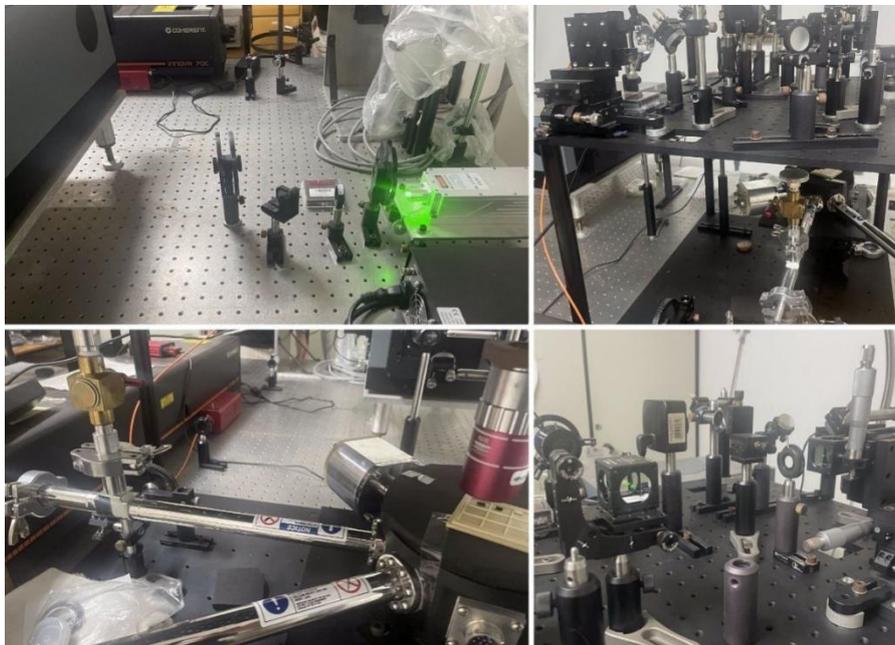
Fonte: Brito (2020).

Para a realização das medidas de micro-PL no LNNano, onde o equipamento disponível é o Horiba Scientific Xplora Plus Raman Microscope, o mesmo utilizado para obtenção da espectroscopia Raman, discorrida no item 2.6, e destacado na Figura 25, houve uma alteração de 4 amostras, em que elas foram submetidas a um processo de *annealing* em vácuo para analisar possíveis diferenças entre elas e as que não passaram por essa etapa. Sendo assim, nessa segunda medição, as amostras foram expostas diante da mesma intensidade luminosa (potência/área) da medida realizada no DF-UFSCar, porém com potência do laser nominal com valor de 0,012mW e diâmetro do feixe incidido de 1 μ m.

Houve diferenças entre a potência do laser incidente, na UFSCar de aproximadamente 100 μ W e no LNNano de 12 μ W, e no diâmetro do feixe incidido, de 3 μ m na UFSCar e 1 μ m no LNNano, porém a análise através da técnica de PL depende da potência por área de feixe incidente, que na UFSCar é de 3,5 μ W/ μ m² e no LNNano de 3,8 μ W/ μ m², uma diferença de aproximadamente 10% do valor total. Essa proximidade permitiu avaliar possíveis diferenças entre as curvas dessas amostras escolhidas antes e depois de realizar *annealing* à vácuo. Apesar de, conforme Kwon et al. (2018), a diferença na potência do laser, para uma mesma área de feixe incidido na amostra, aplica alterações na intensidade do pico de energia próximo à 1,98eV, referente ao pico de trión, conforme mostrado na Figura 26, os

valores de potência por área entre ambos os equipamentos medidos são próximos, podendo, portanto, realizar tal comparação.

Figura 24 - Fotos tiradas do sistema de micro-PL do GOMA, no DF-UFSCar.



Fonte: Autoria própria.

Figura 25 - Equipamento de micro-PL e espectroscopia Raman disponível no LNNano.

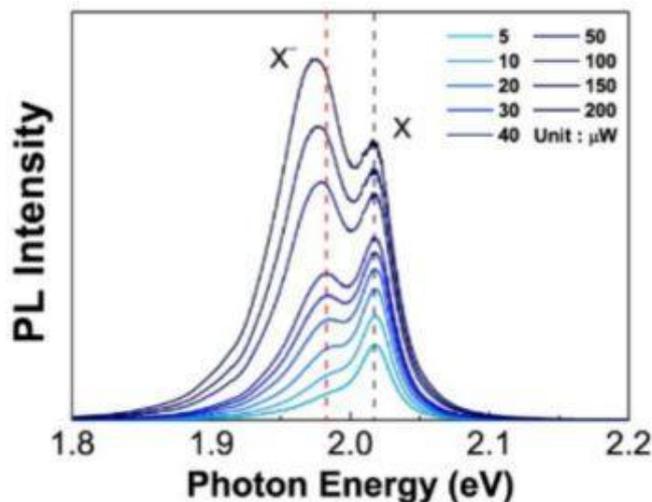


Fonte: HORIBA Scientific (2021).

Para análise dos resultados relativos à micro-PL, dois parâmetros são fundamentais: valor de pico e *Full Width at Half Maximum* (FWHM), referentes às curvas resultantes que podem ser consideradas gaussianas. Os valores de energia de pico das curvas são os valores, do eixo x, em que a curva gaussiana possui seu

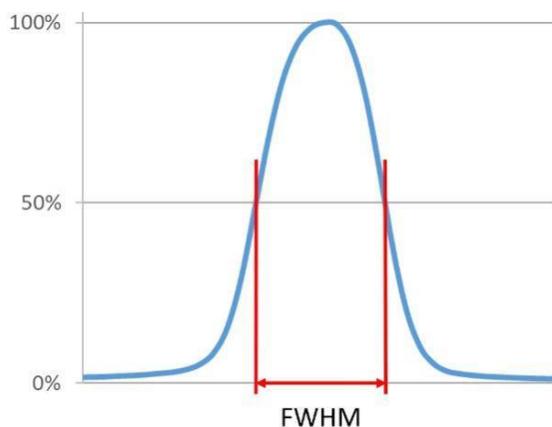
valor máximo, a largura de banda à meia altura, por sua vez, é a largura de banda quando o valor da intensidade é 50% o valor de pico, exemplificado na Figura 27.

Figura 26 - Espectros PL para diferentes valores de potência do laser.



Fonte: Kwon et al. (2018).

Figura 27 - Conceito de FWHM exemplificado.



Fonte: Lightsource.tech (2023).

2.6. Espectroscopia Raman

A incidência de intensidade luminosa sobre a matéria é utilizada em diversas técnicas para caracterização de amostras, sendo importantes principalmente por serem não-destrutivas. Entre elas, existem técnicas de espalhamento de luz, em que é possível observar excitações fundamentais em sólidos, através de fônons, por exemplo (BRITO, 2020).

O efeito Raman é a alteração da intensidade luminosa que foi refletida pela matéria, existindo, nesse processo, os espalhamentos Rayleigh (também chamado de elástico), em que o comprimento de onda da luz não é alterado, e inelástico, em que o fóton é afetado pela amostra e espalhado com outro comprimento de onda. Nesse tipo, a interação da luz pode ocorrer tanto para gerar luminescência, ocasionado quando o fóton possui energia suficiente para excitar um nível eletrônico, quanto em energias menores em que, por não ser suficiente para gerar luminescência, uma parcela dessa energia incita modos de vibrações característicos definidos pela estrutura cristalina e composição química do material. Sendo assim, a energia interna do sistema sofre aumento, gerando um fóton espalhado com menor valor energético (HINRICHS; VASCONCELLOS, 2014).

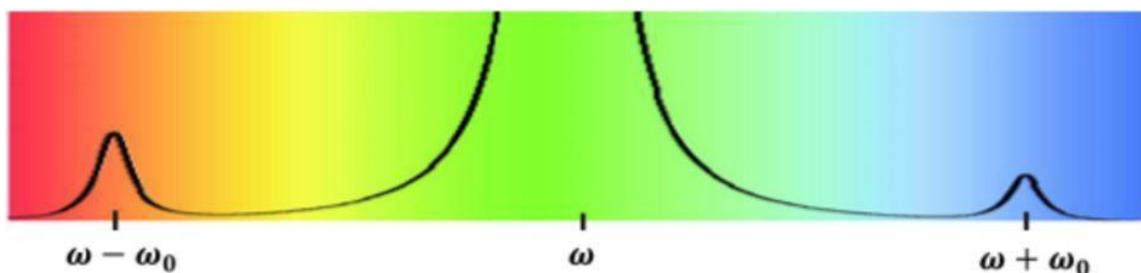
A espectroscopia Raman é obtida através da iluminação da amostra e essa luz que é refletida de maneira inelástica pelo material é estudada. Em casos os quais a energia do fóton espalhado é maior que do fóton incidente, o espalhamento é chamado de anti-Stokes. De maneira análoga, o espalhamento Stokes ocorre quando a energia do fóton espalhado é menor que do incidente. O deslocamento Raman, portanto, é a diferença entre as energias dos fótons incidentes e espalhados. Como o espalhamento Rayleigh possui a mesma energia do fóton incidente, pois é o fenômeno de espalhamento elástico, a variação de energia entre dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes e o espalhamento Rayleigh é considerada a diferença entre energia do fóton incidente e do espalhado. Vale destacar que, de acordo com as leis de conservação de energia e momento, seus respectivos valores devem ser preservados em um sistema, no caso a vibração da rede cristalina juntamente com as luzes incidente e emitida.

O espalhamento Rayleigh, portanto, possui uma intensidade no espectro Raman muito maior comparada aos espalhamentos inelásticos, mostrando a transição do elétron desde seu nível eletrônico fundamental até um nível virtual atingido ao ser excitado por um fóton, que ao emitir outro para voltar ao estado fundamental, mantém a conservação de energia. Já o espalhamento Stokes emite um fóton com menor energia do que o absorvido, mantendo a conservação de energia com a criação de fônons no material. Por fim, o espalhamento anti-Stokes é correspondente à destruição de fônons no material e, por consequência, emite um fóton com energia maior do que a absorvida. A partir da Figura 28, é possível observar

as frequências para espalhamento Rayleigh (ω), anti-Stokes ($\omega + \omega_0$) e Stokes ($\omega - \omega_0$) (GÓMEZ et al., 2018).

Esses espalhamentos inelásticos, dependentes da composição química e estrutura cristalina do material, possuem grande importância no processo de caracterização de amostras, pois a partir deles é possível discernir entre uma monocamada de um material e um *bulk*, por exemplo. Sendo assim, foi justamente essa característica que auxiliou a diferenciação e confirmação de que as amostras produzidas são monocamadas de WS₂. Assim como na técnica de micro-PL, a espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar as amostras como materiais 2D, portanto utilizou-se o equipamento disponível no LNNano e supracitado para realizar medidas do espectro Raman das amostras.

Figura 28 - Esquema do espectro Raman com seus diferentes espalhamentos.



Fonte: Gómez et al. (2018).

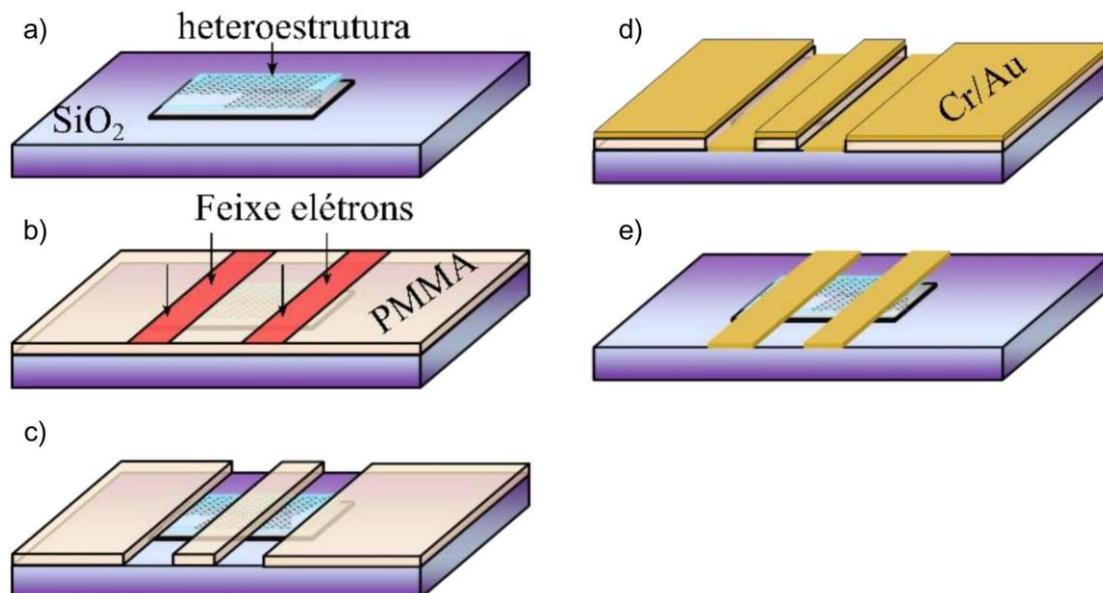
Terminadas as etapas de caracterização óptica e estrutural do material e definido se as amostras são efetivamente monocamadas, passou-se para o passo de fabricação dos dispositivos.

2.7. Eletrolitografia e Nanofabricação

Após realizada as técnicas de caracterização dos materiais, micro-PL e espectroscopia Raman, foi feito o processo de nanofabricação dos dispositivos eletrônicos que foram posteriormente caracterizados eletricamente. Para isso, foi necessário alocar sobre as amostras eletrodos, onde durante as medidas elétricas foram aplicadas tensões capazes de caracterizar eletricamente os dispositivos fabricados. Para a fabricação dos eletrodos, a técnica de eletrolitografia foi utilizada.

A confecção do dispositivo foi realizada seguindo uma metodologia esquematizada na Figura 29, a diferença do realizado neste trabalho está na deposição de titânio ao invés de cromo.

Figura 29 - Esquemático da metodologia realizada no processo de nanofabricação de dispositivos, em que (a) a heteroestrutura sobre o substrato é (b) recoberta por um polímero que sofre sensibilização por feixe de elétrons e (c) é corroído para a (d) deposição de cromo e ouro entrar em contato com o material e (e) remover o excesso.



Fonte: Adaptado de Cadore (2017).

Para sofrer o processo de eletrolitografia foi depositado sobre as amostras, em um primeiro momento, um polímero chamado metil metacrilato (MMA), em 300nm, e deixado sobre uma chapa aquecedora por 2 minutos à 180°C para sua cura. Em um segundo momento, um polímero que é sensibilizado na incidência de elétrons, o Polymethyl methacrylate (PMMA) 495 A6, com espessura de aproximadamente 300nm, com auxílio de um *spinner* conforme seu datasheet (MATERIALS, 2021), e também deixado sobre a chapa aquecedora por 2 minutos à 180°C. Na sequência, a amostra foi submetida a um processo de aquecimento para que o polímero fosse curado, na intenção de deixar a superfície plana e homogênea. Após o preparo, as amostras sofreram exposição por feixe de elétrons em regiões desejadas (exemplo na Figura 31) e previamente desenhadas em software Computer Aided Design (CAD) com auxílio do equipamento exposto na Figura 30, presente no LNNano. Suas especificações são (LNNANO, 2022b):

- Energia de feixe: 20 eV – 30 kiloelétron-volt (keV);
- Tamanho do feixe: ≤ 1.6 nm à 20 keV;
- Corrente: 5 Pico Ampère (pA) – 20 Nano Ampère (nA);
- Velocidade de escrita: 0.125 Hertz (Hz) – 20 Mega Hertz (MHz);
- Tamanho de amostra: ≤ 100 mm;
- Microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Figura 30 - Foto do equipamento responsável por sensibilizar o PMMA por feixe de elétrons.

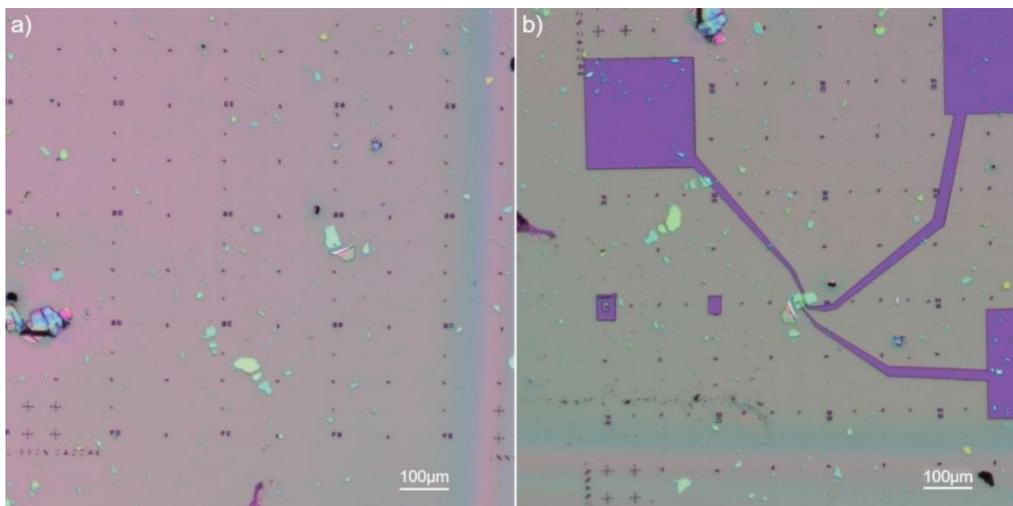


Fonte: LNNano (2022b).

Por fim, as amostras foram colocadas sob a ação do solvente Metil butil cetona (MBK) e de álcool isopropílico para que as regiões sensibilizadas pelo feixe de elétrons fossem corroídas, expondo o material que estava abaixo do polímero PMMA.

O processo acima descrito foi realizado tanto para a obtenção de marcas de alinhamento, utilizadas para facilitar o projeto dos eletrodos e mostradas como exemplo na Figura 31(a), quanto para determinar onde foram realizados os contatos elétricos, Figura 31(b).

Figura 31 - Fotos das amostras com (a) marcas de alinhamento e (b) eletrodos desenhados com falta de PMMA sobre as amostras.



Fonte: Autoria própria.

Com o projeto dos eletrodos transferidos para as amostras através da eletrolitografia, deixando assim partes específicas do material exposto, o passo seguinte foi o processo de metalização. Ele consiste em expor a amostra em vapor de titânio e ouro para que esses solidifiquem-se e formem efetivamente os contatos elétricos. Para realização desta etapa, utilizou-se do equipamento disponível no Laboratório de Microfabricação e Microfluídica da Divisão de Dispositivos do LNNano, mostrado na Figura 32, em que a deposição do material é realizada por feixe de elétrons, trabalhando numa pressão na ordem de 10^{-7} Torr e corrente máxima de 190mA, com porta amostras aquecido até um valor de 500°C (LNNANO, 2022a).

Para que a metalização fosse concretizada, depositou-se primeiramente 5nm de titânio, para ser essa interface entre o ouro e o material da amostra uma vez que o ouro não é bem aderido para os materiais trabalhados, e 40nm de ouro. Sendo assim, toda a superfície ficou recoberta com os materiais depositados, sendo possível observar nas Figuras 33(a) e 33(b) o porta-amostra antes e depois da metalização, respectivamente. Após realizada essa deposição dos materiais, foi retirado o excesso de material depositado nas regiões que não foram sensibilizadas pelo feixe de elétrons, sendo esse processo chamado de *Lift-off*, em que a amostra é inserida em acetona durante um período de aproximadamente 4 horas, seguido de isopropanol e

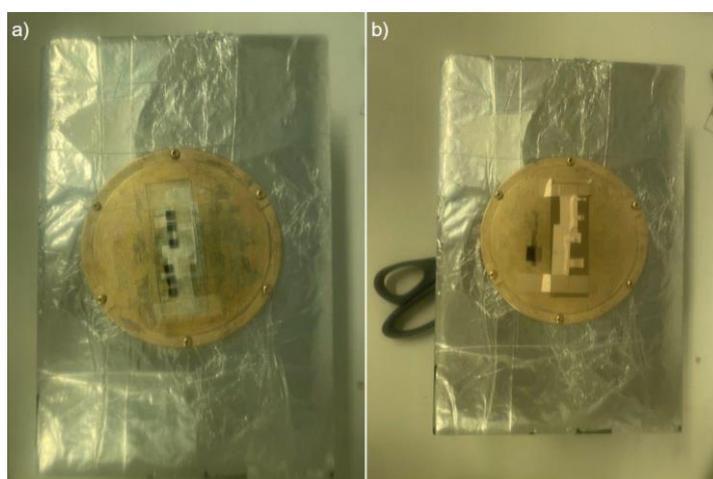
seco por fluxo de nitrogênio gasoso.

Figura 32 - Equipamento responsável pelo processo de metalização das amostras.



Fonte: Autoria própria.

Figura 33 - Placa contendo a lâmina com as amostras (a) antes e (b) depois do processo de metalização.



Fonte: Autoria própria.

Vale destacar que a metodologia para a fabricação do dispositivo supracitada é apenas uma opção para desenvolver um MOSFET de monocamada de WS_2 , podendo ser adaptado tanto para o uso de outros materiais como também para alterações em dispositivos de dissulfeto de tungstênio. Após todos os passos acima descritos, as amostras estavam prontas para serem medidas aplicando uma diferença de potencial entre os eletrodos.

2.8. Caracterização Elétrica

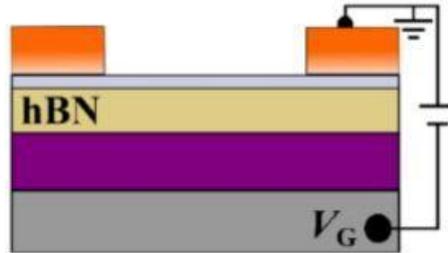
A necessidade da sociedade em desenvolver dispositivos cada vez menores incita a ciência dos materiais a pesquisas avançadas em micro e nanofabricação. Na intenção de confirmar o devido funcionamento de transistores de efeito de campo obtidos a partir de monocamadas de WS_2 , foram realizadas medidas elétricas a partir da aplicação de diferença de potencial elétrico entre os eletrodos de titânio com ouro obtidos durante o processo de nanofabricação e sobre o silício do substrato na intenção de medir o fluxo de elétrons que transita pelo material 2D. Sendo assim, o substrato de óxido de silício depositado sobre silício (SiO_2/Si) foi utilizado como *gate* do dispositivo e, a partir da tensão aplicada sobre ele, seguindo a teoria exposta no item 1.3, haverá alteração nos valores de correntes que circulam entre os eletrodos. Vale ressaltar que o G é o próprio substrato com silício dopado tipo p.

Os microdispositivos fabricados sofreram, portanto, a influência de um campo elétrico gerado a partir da aplicação do potencial no silício, de maneira que o esquemático da Figura 34 representa o MOSFET obtido.

A caracterização elétrica visa analisar, em um primeiro momento, a variação da corrente de dreno conforme o aumento da tensão elétrica entre dreno e fonte (V_{ds}) e, em seguida, avaliar a partir da variação da Tensão elétrica de porta (V_g) a mudança na Corrente entre dreno e fonte (I_{ds}), verificando possíveis efeitos de histerese, por exemplo.

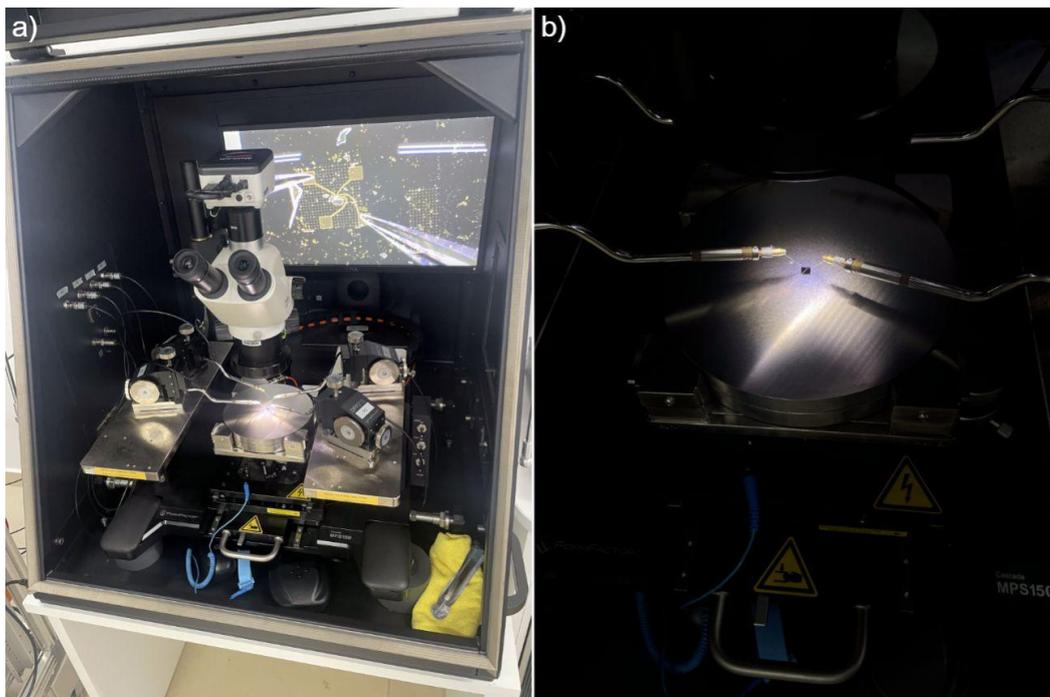
Para que as medidas elétricas fossem realizadas, foram utilizados os equipamentos disponíveis no Laboratório de Filmes Finos e Medidas Elétricas do LNNano, sendo eles mostrados na Figura 35(a). O equipamento em questão possui um microscópio ótico e uma tela onde é possível observar o local em que os eletrodos estão alinhados no plano xy da amostra e, a partir da Figura 35(b), observa-se também a disposição das pontas onde são aplicadas as diferenças de potencial. Também é possível observar que a tensão elétrica V_g destacada na Figura 34 está aplicada em todo o suporte metálico o qual a amostra está suspensa.

Figura 34 - Esquemático do dispositivo com aplicação de diferença de potencial.



Fonte: Cadore (2017).

Figura 35 - (a) Microscópio e pontas onde aplica-se tensão para medir a corrente que circula no material e (b) uma foto aproximada para observar as pontas e a placa onde são aplicadas as tensões V_g .



Fonte: Autoria própria.

Para realizar as medidas de corrente e tensão, foram usadas 4 *Source measure unit* (SMU) acopladas aos equipamentos supracitados, os quais possuem as seguintes especificações (LNNANO, 2022a):

- 4 SMUs – 2x 4210-SMU and 2x 4200-PA;
- Fonte de corrente: Máximo 1A, Mínimo 1 femtoampère (fA);
- Fonte de tensão: Máximo 210V, Mínimo 5 μ V;

- Módulo disponível: 4210 – CVU;
- Frequência: 1 kHz até 10 MHz (frequência fixa);
- Saída Corrente alternada (AC): 10 mV até 100 mV de Valor eficaz (RMS);
- Saída Corrente contínua (DC): +/-30 V.

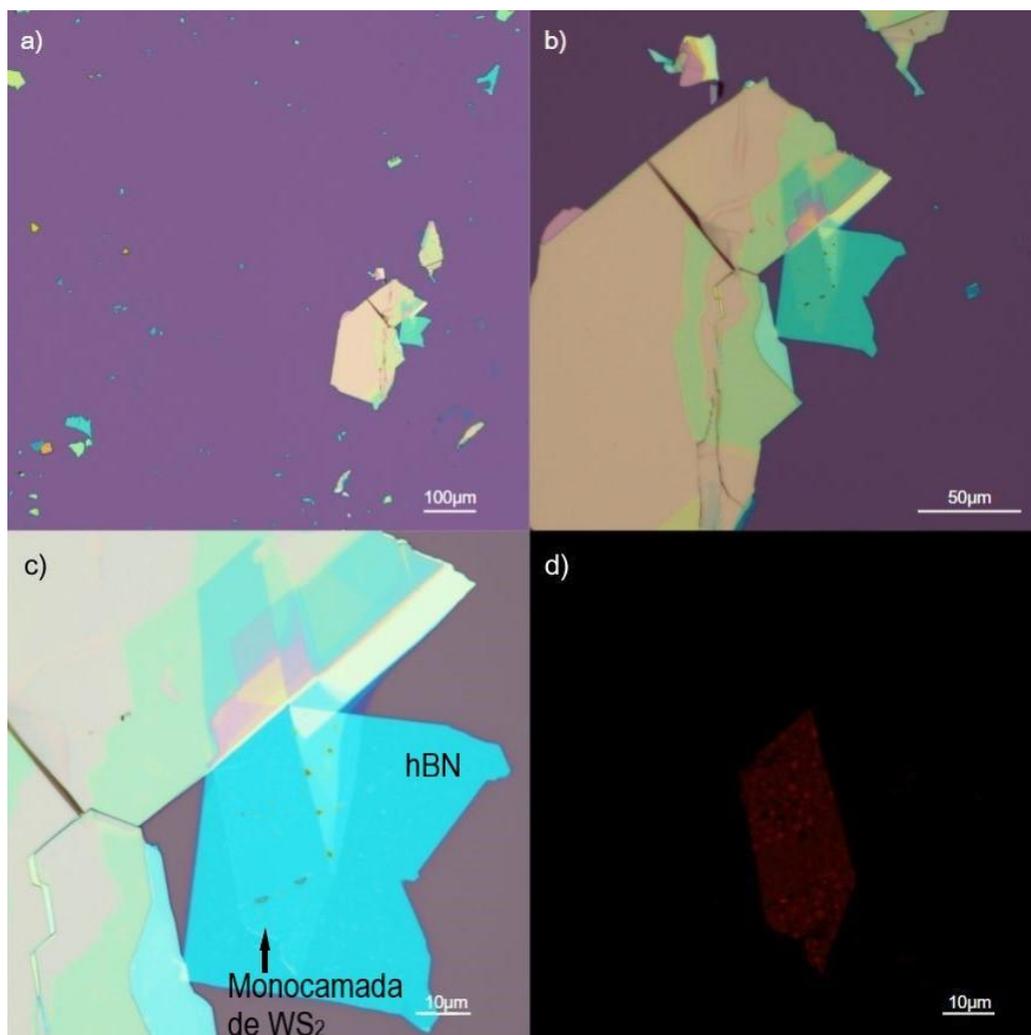
3. RESULTADOS

A metodologia utilizada neste trabalho visou desenvolver e caracterizar dispositivos FETs baseados em monocamadas de WS_2 , passando pelas etapas de obtenção de monocamadas que foram transferidas sobre *bulks* de hBN entre 30nm e 50nm de espessura, colocados em um substrato de silício com óxido de silício. Os tópicos seguintes apresentam os resultados obtidos seguindo esse desenvolvimento, passando pela caracterização óptica e estrutural do material, e finalizando com as medidas elétricas do dispositivo.

3.1. Produção de amostras

Os métodos utilizados para preparação de amostras de materiais bidimensionais em escala microscópica resultaram na produção de 10 amostras de heteroestrutura formada por dissulfeto de tungstênio sobre nitreto de boro hexagonal em substrato de óxido de silício depositado sobre silício ($WS_2/hBN/SiO_2/Si$), sendo que todas elas apresentaram uma dimensão superior à $10\mu m$ de comprimento para que possibilitassem o desenvolvimento dos dispositivos tipo FET. Com o método da fluorescência por microscopia óptica foi possível identificar que as heteroestruturas tratavam-se de monocamadas de WS_2 , o que foi corroborado posteriormente através de análises utilizando micro-PL e espectroscopia Raman. Na Figura 36 é possível observar uma heteroestrutura do material composta pelo substrato de SiO_2 300nm, pelo cristal de hBN e pela monocamada de WS_2 , em que o método de fluorescência também está expresso indicando que esse conceito se aplica ao material estudado.

Figura 36 - Imagens obtidas por microscopia óptica de campo claro de uma heteroestrutura processada com aumento de (a)5x, (b)20x, (c)50x e por (d) fluorescência.



Fonte: Autoria própria.

3.2. Micro-PL

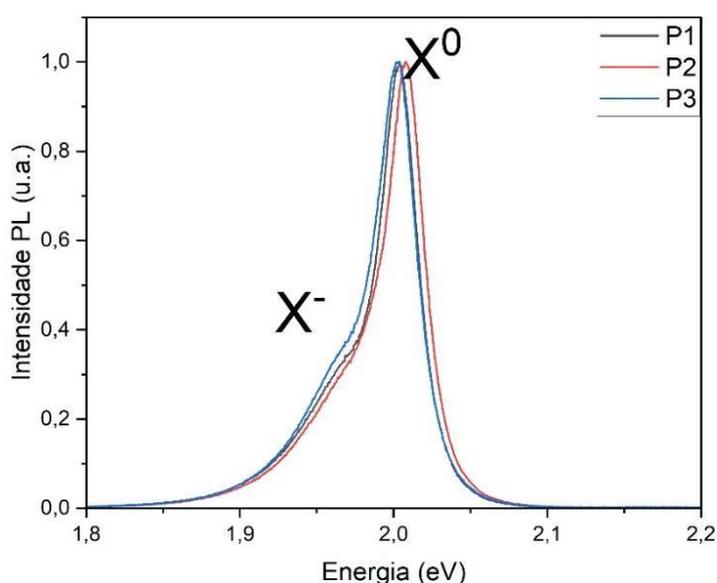
A caracterização das amostras, a partir da técnica de PL e espectroscopia Raman, foi essencial para uma adequada identificação das estruturas identificadas por microscopia óptica, visto que a partir dessas medidas foi possível confirmar que as amostras de WS_2 em questão eram, efetivamente, compostas por uma única camada cristalina, ou seja, um material 2D.

As medidas de micro-PL são analisadas avaliando principalmente as formas e intensidade dos espectros PL. Como visto no item 1.2 e conforme Qiao et al. (2017) uma monocamada do material possui um gap de banda direto. Sendo assim, há

ocorrência de um pico de PL com intensidade muito menor para o material com várias camadas em comparação às monocamadas.

As medidas realizadas no desenvolvimento deste trabalho foram desenvolvidas obtendo 3 pontos por amostra (P1, P2 e P3), ou seja, o feixe do laser foi posicionado em 3 posições diferentes da amostra para obtenção das medidas, resultando em 3 espectros de PL por amostra conforme exemplificado na Figura 37. É possível observar grande semelhança entre as curvas representando as medidas, portanto para obtenção dos valores de pico e de FWHM foi analisado apenas um ponto medido por amostra.

Figura 37 - Espectro de PL para uma das amostras produzidas.



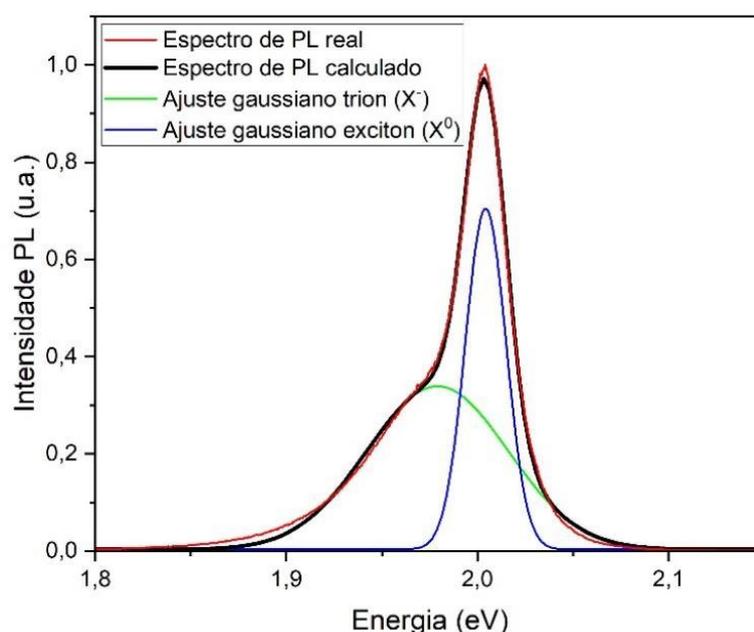
Fonte: Autoria própria.

Para a análise matemática dos dados, tanto de micro-PL quanto de espectroscopia Raman, e também para obtenção das curvas características, foi utilizado o software *Origin* versão 2022, da OriginLab Corporation. A partir dele foi possível ajustar em funções gaussianas as curvas características obtidas utilizando as ferramentas *peak analyzer* e *fitpro*, sendo possível distinguir duas bandas de energia muito próximas, relativas ao éxciton e ao trión. Para tal tratamento, foram identificados 2 valores de pico próximos aos expressos em Mitioglu et al. (2013),

mantendo esses valores flutuantes para que o programa os adeque conforme a curva de medição. Houve a tentativa de determinar um terceiro pico de energia, porém, na maioria dos casos, esse pico se mostrou excessivamente sobreposto às duas bandas principais. A partir da Figura 38, observa-se como foi realizado tal ajuste das curvas teóricas aos resultados experimentais, onde a curva calculada é resultante das duas bandas obtidas, e há boa concordância com os dados reais obtidos.

Foram realizados cálculos de média e desvio padrão (DP) para cada grandeza obtida. De maneira similar aos dados bibliográficos estudados, os valores obtidos para as amostras produzidas tiveram média de 2,011eV com DP de 0,0035eV para os picos relacionados aos éxcitons com valores de FWHM em torno de 27meV com DP de 0,0036meV. Já para o trión, os resultados foram uma média de 1,986meV com DP de 0,0050meV para os picos e FWHM de 90meV com DP de 0,0057meV. Os valores calculados para cada amostra estão expressos na Tabela 1. Ao comparar esses valores com os expressos em McCreary et al. (2016) e Currie et al. (2015), observou-se proximidade para os valores obtidos no estudo deste trabalho.

Figura 38 - Ajuste de funções gaussianas em uma das curvas de intensidade PL obtidas com espectro de PL real e calculado.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 1 - Medidas de espectro PL realizadas no LNNano de valores de pico e FWHM obtidos por amostra.

Amostra	Valor de Pico - Éxciton	FWHM - Éxciton	Valor de Pico - Tríon	FWHM - Tríon
Amostra 1	2,014	0,036	1,986	0,102
Amostra 2	2,008	0,025	1,984	0,087
Amostra 3	2,011	0,023	1,992	0,088
Amostra 4	2,004	0,025	1,979	0,087
Amostra 5	2,013	0,026	1,981	0,092
Amostra 6	2,013	0,028	1,984	0,095
Amostra 7	2,013	0,027	1,992	0,080
Amostra 8	2,006	0,028	1,982	0,088
Amostra 9	2,014	0,027	1,992	0,090
Amostra 10	2,009	0,024	1,991	0,087

Fonte: Autoria própria.

Conforme citado no item 2.4, foram realizados *annealings* em vácuo em 4 amostras para compreender se há diferenças entre as curvas de fotoluminescência antes e depois de realizado tal procedimento. A seleção foi baseada na qualidade das amostras de acordo com a microscopia óptica.

Os valores obtidos antes da realização do *annealing* em vácuo, utilizando o equipamento disponível no DF-UFSCar, das 4 amostras que posteriormente à essas medidas sofreram esse processo estão expressos na Tabela 2.

Os valores mostrados na Tabela 1, em que as amostras ainda não tinham passado pelo processo de *annealing* em vácuo, estão próximos da Tabela 2. Vale destacar que as amostras em que foi realizado tal processo foram as amostras 2, 4, 8 e 9.

A partir da bibliografia foram analisados os valores de pico com resultados para 1 e 2 camadas com valores de picos próximos à 2,02eV e 2,03eV em Qiao et al. (2017) e com valores em torno de 2eV com um segundo pico atribuído a tríon em torno de 1,98eV em Mitioglu et al. (2013). Esses valores foram comparados com os medidos tanto no DF-UFSCar como no LNNano. Com isso, pode-se afirmar que a

proximidade dos resultados obtidos caracteriza as amostras fabricadas como monocamadas de WS_2 com qualidade cristalina equivalente a estudos reportados na literatura.

Tabela 2 - Medidas de espectro PL realizadas no DF-UFSCar de valores de pico e FWHM obtidos por amostra.

Amostra	Valor de Pico - Éxciton	FWHM - Éxciton	Valor de Pico - Tríon	FWHM - Tríon
Amostra 2	2,011	0,026	1,992	0,080
Amostra 4	2,019	0,027	1,994	0,083
Amostra 8	2,015	0,027	1,993	0,082
Amostra 9	2,015	0,029	1,992	0,079

Fonte: Autoria própria.

3.3. Espectroscopia Raman

De maneira análoga ao realizado com os resultados de fotoluminescência, a caracterização utilizando espectroscopia Raman se propôs a determinar, com análise comparativa dos dados da bibliografia, se as amostras eram estudadas são, de fato, monocamadas. Foram, também, realizadas medições em 3 pontos diferentes da amostra, ou seja, o feixe do laser incidiu sobre 3 locais diferentes na mesma amostra.

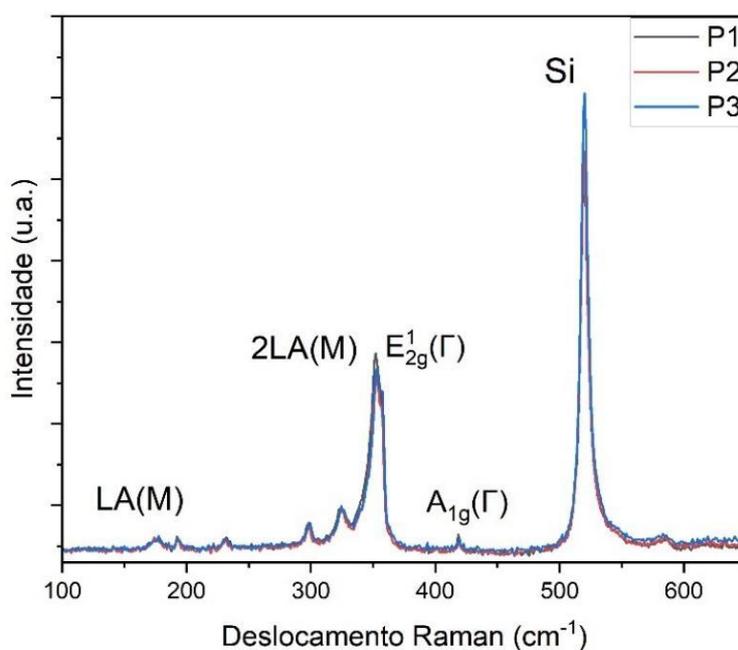
Os espectros Raman, mostrados na Figura 39, demonstram picos denominados $E^{1_{2g}}$, A_{1g} , 2LA e o pico do silício (HAN et al., 2020). Para o pico $E^{1_{2g}}$, os valores observados são em média, $352,2 \text{ cm}^{-1}$, com desvio padrão de $0,69 \text{ cm}^{-1}$, em concordância com dados reportados na literatura (HAN et al., 2020). As pequenas diferenças de valores estão relacionadas com o método de fabricação da monocamada. Enquanto em Han et al. (2020) o método utilizado foi o método de deposição química na fase vapor à pressão atmosférica (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*), citado no item 1.2 como um dos possíveis métodos para obtenção de materiais 2D, o utilizado neste trabalho foi o procedimento de esfoliação mecânica. Além disso, outro fator que pode ter influenciado os valores obtidos é o intervalo de tempo e condições de preparação das amostras, que ficaram expostas

por longos períodos sobre condições ambientes, visto que entre a esfoliação e as medidas de Raman passaram-se aproximadamente 4 meses, podendo sofrer o processo de oxidação (PURCKHAUER et al., 2019), sendo uma possível justificativa para as diferenças entre a bibliografia e o determinado nos resultados obtidos.

Pode-se observar, a partir da Tabela 3, os valores obtidos de picos do espectro Raman de cada um dos 3 diferentes pontos das amostras, P1, P2 e P3, que foram comparados com a bibliografia. Portanto, nessa tabela observa-se a presença das 10 amostras produzidas, os 3 pontos em que o feixe do laser foi incidido, os valores de pico para $E_{2g}^1(\Gamma)$, $A_{1g}(\Gamma)$ e de silício. Na Figura 39, é expressa as curvas do espectro em questão para uma das amostras obtidas em seus 3 pontos distintos.

A partir do espectro Raman da Figura 39, também é possível observar a intensidade do pico que representa o silício, cujo valor está em torno de 519 cm^{-1} . Esse pico expressivo demonstra que, devido à baixa espessura do material transferido sobre o silício (Si), a característica de vibração do substrato tornou-se mais evidente nas medidas para a obtenção do espectro Raman.

Figura 39 - Espectro Raman em uma das amostras obtidas, com medições em 3 pontos.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 - Medidas no LNNano de valores de diferentes picos obtidos por amostra.

Amostra	Ponto de medida	Valor de Pico – E _{12g} (cm ⁻¹)	Valor de Pico – A _{1g} (cm ⁻¹)	Valor de Pico - Silício (cm ⁻¹)
Amostra 1	P1	352,629	417,990	519,592
	P2	352,453	418,325	519,835
	P3	352,575	418,532	519,647
Amostra 2	P1	353,123	418,405	519,624
	P2	352,476	418,686	519,701
	P3	352,868	418,477	519,770
Amostra 3	P1	352,179	417,889	519,532
	P2	352,525	418,392	519,384
	P3	352,142	418,209	519,321
Amostra 4	P1	349,720	417,576	519,303
	P2	352,592	418,154	519,492
	P3	352,730	418,473	519,549
Amostra 5	P1	351,433	417,789	519,441
	P2	351,570	418,023	519,268
	P3	351,791	417,998	519,390
Amostra 6	P1	352,317	418,065	519,235
	P2	352,419	418,242	519,594
	P3	352,451	418,011	519,395
Amostra 7	P1	352,101	418,134	519,226
	P2	351,822	418,491	519,136
	P3	351,663	418,423	519,096
Amostra 8	P1	352,378	419,495	520,462
	P2	351,549	417,862	518,601
	P3	352,928	418,510	520,117
Amostra 9	P1	352,289	418,438	519,685
	P2	352,494	418,881	519,609
	P3	353,775	419,085	519,807
Amostra 10	P1	351,725	418,271	519,507
	P2	351,966	418,174	519,598
	P3	352,355	418,429	519,485

Fonte: Autoria própria.

3.4. Nanofabricação

O processo de fabricação dos dispositivos a partir das amostras obtidas de heteroestruturas de $WS_2/hBN/SiO_2/Si$ requisitou que o número de amostras fosse reduzido para 6. Sendo assim, foram escolhidas as amostras de acordo com:

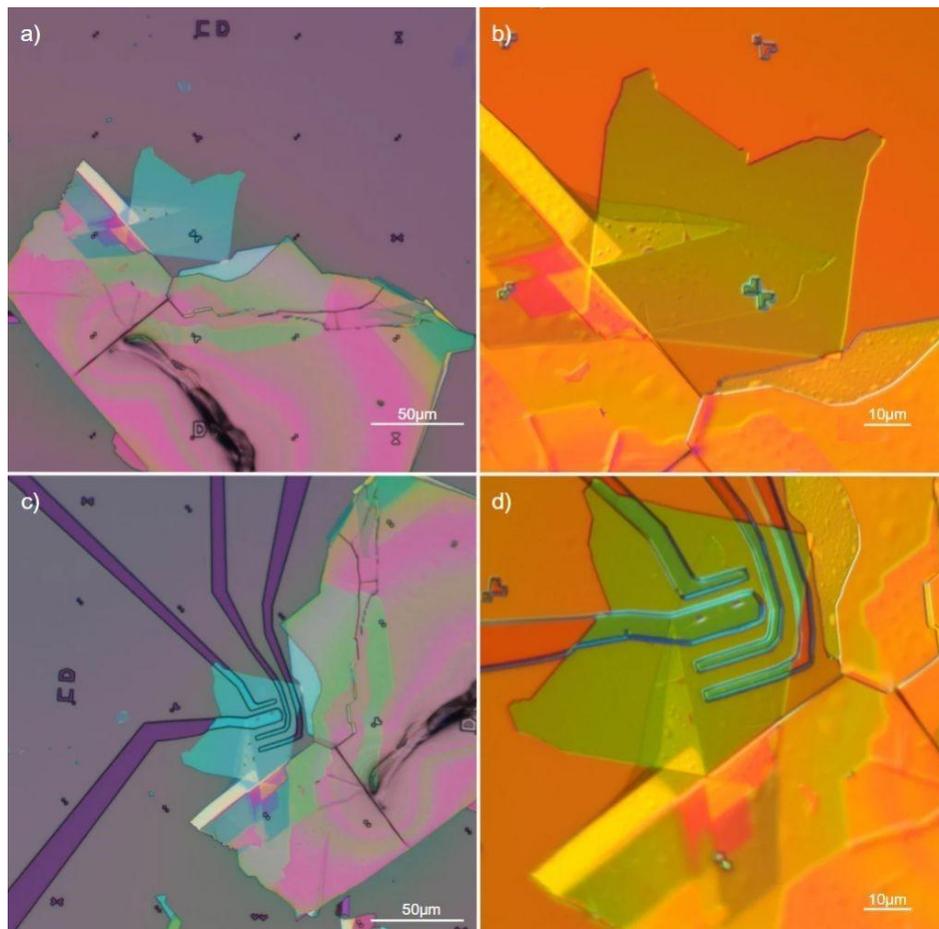
- Sua posição no substrato, não estando muito próxima da borda devido ao processo de recobrimento pelo PMMA em que as bordas possuem uma espessura menor de polímero comparadas com as regiões centrais;
- Qualidade das amostras, ou seja, a partir da microscopia ótica analisar quais as amostras com monocamadas quebradas ou com falhas, que poderia acarretar no mal funcionamento dos dispositivos;
- As curvas de fotoluminescência e espectroscopia Raman, tendo em vista que elas foram as que efetivamente caracterizaram as amostras como monocamadas de WS_2 .

Levando em consideração alguns erros no processo, foram obtidas amostras com partes de PMMA removidos devido à sensibilização por feixe de elétrons. Com isso, alguns exemplos de fotos de amostras antes da metalização estão expressos na Figura 40, em que primeiramente está mostrado a máscara de posição (Figura 40a e Figura 40b), que facilitou o projeto dos eletrodos (Figura 40c e Figura 40d). Foram aplicados filtros ópticos para facilitar a análise estrutural da amostra e verificar se havia alguma anomalia que pudesse dificultar a metalização. Para aumentar a possibilidade de realizar as medidas elétricas e diminuir dificuldades relacionadas à defeitos de fabricação, foram colocados 4 eletrodos, em que cada região entre eles representa um dispositivo fabricado. Sendo assim, para uma mesma amostra foi possível produzir mais de um FET.

A partir das amostras obtidas pelo processo de litografia por feixe de elétrons, foi realizada a metalização das amostras e, em seguida, o processo de *lift-off*, para que os dispositivos ficassem efetivamente prontos para a caracterização elétrica, como mostrado na Figura 41. Para o processo de metalização, foram depositados 5nm de titânio seguidos de 40nm de ouro para que eles representassem os contatos elétricos. Sendo assim, é possível observar os locais onde serão colocadas as pontas

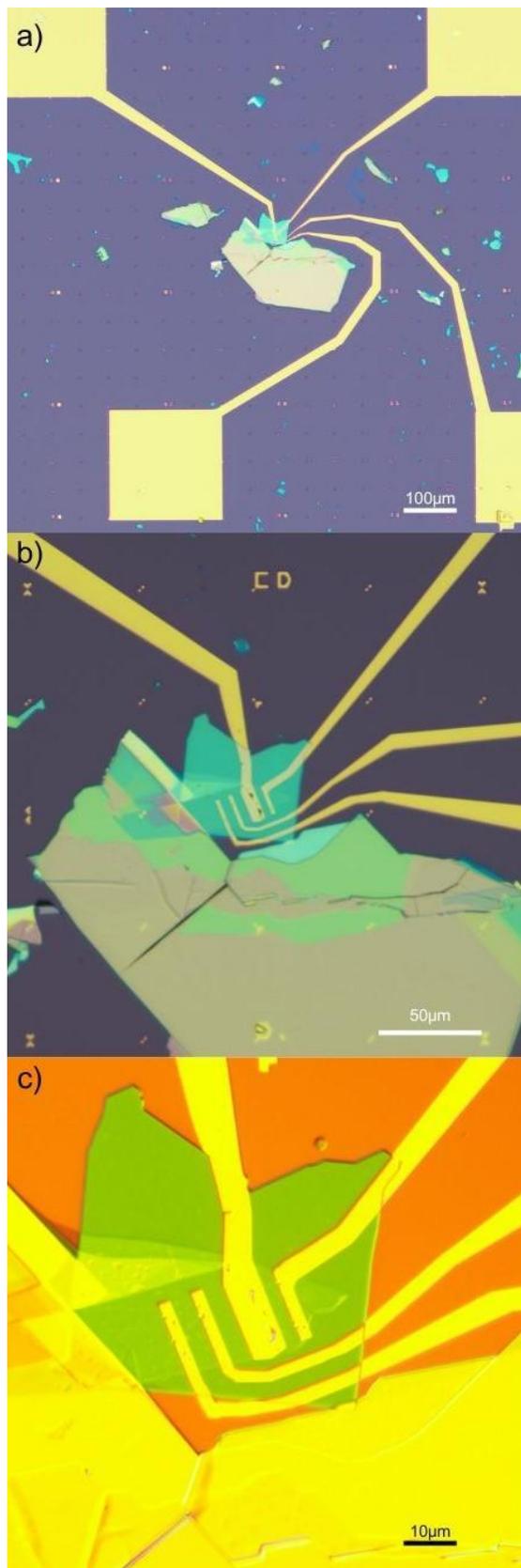
que aplicam tensão na amostra, em que se nota formatos quadrangulares maiores que aumentam a superfície de contato do eletrodo. Também nela, é observado que cada região entre eletrodos representa um dispositivo de efeito de campo diferente, conforme supracitado.

Figura 40 - Imagens relativas à uma das amostras produzidas com máscara de posicionamento em aumento de (a)20x e (b)50x com acréscimo de filtro óptico. Imagens da mesma amostra com eletrodos desenhados com PDMS em aumento de (a)20x e (b)50x com filtro óptico.



Fonte: Autoria própria.

Figura 41 - Imagens de microscopia óptica da amostra pós-metalização com aumento de (a)5x, (b)20x e (c)50x.



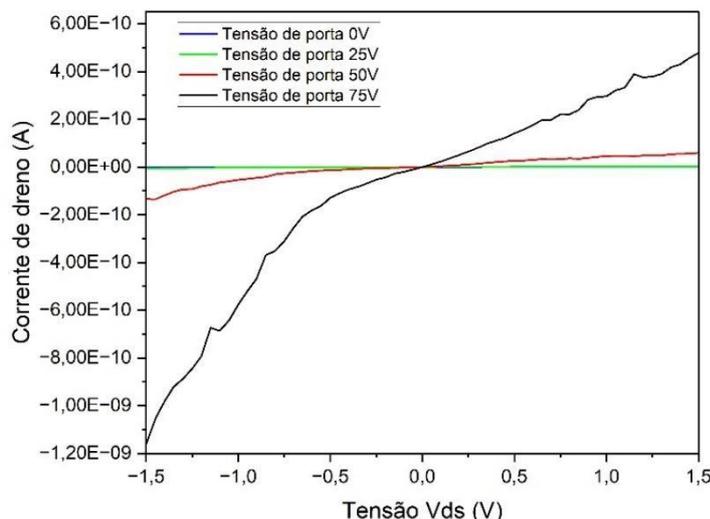
Fonte: Aatoria própria.

3.5. Caracterização elétrica

Os resultados relativos às medidas elétricas realizadas nos transistores de efeito de campo fabricados a partir da monocamada de WS₂ foram obtidos conforme o procedimento descrito no item 2.8. Com o intuito de confirmar o funcionamento dos dispositivos fabricados, houve dois tipos de medições realizadas, ambas em temperatura ambiente, sendo a primeira com a aplicação de uma diferença de potencial entre o dreno e a fonte dos transistores, realizando-se essas medidas com 4 tensões fixas na porta dos devices (0V, 25V, 50V e 75V), e a segunda aplicando uma variação na tensão da porta (V_g) e medindo-se a variação na corrente entre o dreno e a fonte (I_{ds}).

A primeira medição supracitada foi dividida em 4 partes: todas as medidas foram realizadas visando a obtenção da curva de corrente no dreno por tensão no dreno, mas com diferentes com tensões de porta, fixando em 0V, 25V, 50V e 75V. As curvas características dessas medidas estão expressas na Figura 42. É possível observar que quanto maior a tensão de porta, maior a variação da corrente de dreno. Também se nota uma curva que expressa uma variação de corrente dependente de uma variação de tensão entre dreno e fonte (V_{ds}).

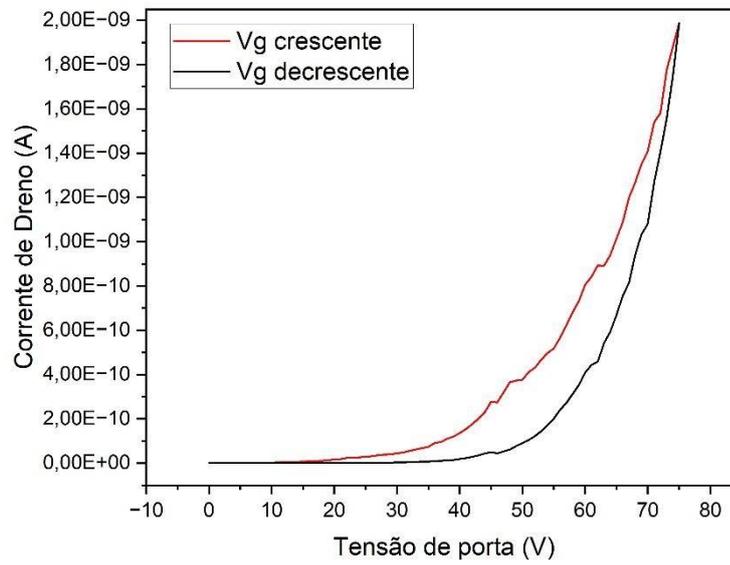
Figura 42 - Curvas de $I_{ds} \times V_{ds}$ com diferentes tensões aplicadas na porta.



Fonte: Autoria própria.

Comparando os resultados obtidos a partir de medidas realizadas no LNNano com Iqbal et al. (2015), em que as medidas realizadas para essa curva foram obtidas sem a presença do hBN, nota-se principalmente a diferença nos valores de corrente obtidas quando variou-se a tensão de dreno entre -1,5V e 1,5V. Uma possível causa para essa diferenciação pode estar atrelada principalmente ao processo de oxidação sofrida pela amostras produzidas neste trabalho, conforme destacado em Purckhauer et al. (2019), se levado em consideração o tempo entre a produção das amostras e as medidas elétricas realizadas, ocasionando em possível diminuição de portadores de carga livres, conseqüentemente diminuindo a corrente de dreno. Na bibliografia utilizada para análise comparativa, observou-se que a corrente de dreno possui comportamento semelhante ao observado nas medidas realizadas ao longo deste trabalho, de aumento, em módulo, da corrente de dreno conforme há um aumento, também em módulo, da tensão de dreno, mas com um caráter de curva linear quando foi utilizado alumínio com ouro para fabricação de eletrodos, e um caráter parecido com o observado nos resultados apresentados neste documento quando a comparação levou em consideração o titânio, elementos químico utilizado para os contatos elétricos neste trabalho, e cromo, conforme curva mostrada na Figura 13.

A segunda parte relativa à caracterização elétrica dos dispositivos fabricados, conforme descrito acima, referiu-se à observação da variação da corrente de dreno conforme variou-se a tensão de porta. Na Figura 43, observa-se uma curva característica que, conforme há um aumento na tensão V_g , a corrente de dreno também aumenta. Além disso, ao reduzir a tensão do valor máximo medido (75V), para 0V, os valores de corrente obtidos diferem-se de quando a curva estava em sentido de aumento de V_g . De maneira comparativa, em Purckhauer et al. (2019) nota-se comportamento parecido. Novamente os valores e curvas entre a bibliografia e o trabalho realizado são diferentes, possivelmente devido ao motivo de oxidação da amostra supracitado. Os efeitos de histerese, de diferentes valores entre as curvas de V_g crescente e decrescente, estão relacionados ao acúmulo de carga e modificação do potencial efetivo, mas são necessários estudos mais sistemáticos para identificar sua origem.

Figura 43 - Curvas de $I_{ds} \times V_g$ com aumento e diminuição da intensidade de V_g .

Fonte: Autoria própria.

4. CONCLUSÃO

A obtenção de monocamadas do material pode ser feita através de diversos processos, entre eles a esfoliação mecânica. Essa técnica permite que, durante a transferência do material do PDMS para o substrato escolhido, seja possível um maior controle na disposição dos materiais ao longo do plano xy, proporcionando maior liberdade ao operador do Sistema de transferência (ST) em definir o melhor posicionamento para sua aplicação. Esse fato auxiliou na disposição das monocamadas sobre os cristais de hBN, ocasionando uma melhor alocação das amostras e heteroestruturas mais próximas ao desejado levando em consideração seu posicionamento.

A caracterização das amostras a partir da micro-PL demonstrou que o material, quando está apenas com uma camada atômica, apresenta um gap de banda direto, efeito observado com um pico de intensidade PL em aproximadamente 2,01eV para éxcitons e 1,98eV para trions. Para o material multicamadas o pico de PL é pouco intenso, retratando um gap de banda indireto. Em via de análise comparativa dos espectros de micro-PL obtidas antes e após o *annealing* em vácuo, as diferenças de quando feita a comparação com o realizado em condições ambientes são desprezíveis. Porém, devido ao fato de as amostras sofrerem oxidação em condições ambientes, na tentativa de retardar tal efeito o mais indicado é a realização desse processo em vácuo.

A caracterização do material por espectroscopia Raman, por sua vez, demonstrou picos E^{1}_{2g} com valores de médias supracitados, indicando que as amostras produzidas podem ser confirmadas como monocamadas de WS_2 . As diferenças entre bibliografia e medições obtidas estão relacionadas aos diferentes métodos de obtenção de monocamada, sendo o utilizado a esfoliação mecânica e da bibliografia o APCVD. Os espectros Raman foram apresentados e foi possível ver, para uma mesma amostra, 3 pontos de medição de espectro Raman, P1, P2 e P3, com seus principais picos medidos de E^{1}_{2g} e A_{1g} expressos graficamente e com valores mostrados em uma tabela, resultando em valores muito próximos, o que pode caracterizar uma homogeneidade de camadas nas amostras.

A caracterização pela técnica de micro-PL, portanto, assim como a espectroscopia Raman, pode ser utilizada para definir o número de camadas do

material e, por serem técnicas não destrutivas, possuem grande privilégio por não comprometer as amostras de modo a mantê-las disponíveis para uso em diferentes aplicações futuras.

Com as caracterizações do material obtidas, realizou-se o processo de nanofabricação. Tal processo não é exclusivo para o WS_2 , ou seja, ele pode ser adaptado dependendo do material utilizado e de alterações nos dispositivos obtidos, sendo assim a metodologia empregada ao longo do desenvolvimento deste trabalho é uma opção para a fabricação de dispositivos MOSFET a partir de monocamadas de WS_2 em um *bulk* de hBN com espessura entre 30nm e 50nm.

A realização de medidas elétricas sobre os dispositivos fabricados, em que se aplicou diferentes tensões de V_g e V_{ds} para analisar o comportamento da corrente de dreno, mostrou variações que podem ser comparadas com comportamentos de transistores de efeito de campo. Apesar de diferenças de medições entre a bibliografia e o realizado neste trabalho, é possível notar o aumento na corrente de dreno provocada pelo aumento na tensão da porta, característica marcante de FETs, onde a tensão de porta induz o aumento de portadores de carga no meio entre o dreno e a fonte. Sendo assim, é possível a obtenção desse tipo de transistores a partir de uma heteroestrutura 2D formada por hBN/ WS_2 .

5. REFERÊNCIAS

- AJAYAN, P.; KIM, P.; BANERJEE, K. **Two-dimensional van der waals materials**. *Physics Today*, American Institute of Physics, v. 69, n. 9, p. 38–44, 2016.
- BERKDEMIR, A. et al. **Identification of individual and few layers of ws2 using raman spectroscopy**. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 3, n. 1, p. 1755, 2013.
- BOLOTSKY, A. et al. **Two-dimensional materials in biosensing and healthcare: from in vitro diagnostics to optogenetics and beyond**. *ACS nano*, ACS Publications, v. 13, n. 9, p. 9781–9810, 2019.
- BOYLESTAD R. L. NASHELSKY, L. *Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos*. ed. São Paulo: Pearson. E-book, 2004. Disponível em: <<https://plataforma.bvirtual.com.br>>. Acesso em: 19 ago. 2023.
- BRITO, C. S. d. **Montagem de um sistema de micro-PL em baixas temperaturas para o estudo de semicondutores bidimensionais**. Dissertação (Mestrado), 2020.
- CADORE, A. R. **Estudo das propriedades elétricas e de sensoriamento de H2 em heteroestruturas bidimensionais de grafeno**. Tese (Doutorado), 2017.
- CHHOWALLA, M. et al. **The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets**. *Nature chemistry*, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 4, p. 263–275, 2013.
- CHOI, W. et al. **Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications**. *Materials Today*, Elsevier, v. 20, n. 3, p. 116–130, 2017.
- CONG, C. et al. **Optical properties of 2d semiconductor ws2**. *Advanced Optical Materials*, Wiley Online Library, v. 6, n. 1, p. 1700767, 2018.
- CURRIE, M. et al. **Optical control of charged exciton states in tungsten disulfide**. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 106, n. 20, 2015.
- DOCHERTY, C. J. et al. **Ultrafast transient terahertz conductivity of monolayer mos2 and wse2 grown by chemical vapor deposition**. *ACS nano*, ACS Publications, v. 8, n. 11, p. 11147–11153, 2014.
- FAPESP. **Materiais bidimensionais, quase invisíveis e de enorme potencial**. 2018. Disponível em: <<https://agencia.fapesp.br/materiais-bidimensionais-quase->

invisiveis-e-de-enorme-potencial/29332>. Acesso em: 18 ago. 2023.

FONSECA, L. L. P. **PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES EM SEMICONDUTORES BIDIMENSIONAIS E MATERIAIS BIOLÓGICOS**. Tese (Doutorado), 2022.

GEIM, A. K. **Graphene: status and prospects**. science, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009.

GÓMEZ, L. K. S. et al. **Desenvolvimento e aplicações da técnica espectroscopia raman anti-stokes coerente multiplex**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

HAN, T. et al. **Fabrication and characterization of mos₂/h-bn and ws₂/h-bn heterostructures**. Micromachines, MDPI, v. 11, n. 12, p. 1114, 2020.

HINRICHS, R.; VASCONCELLOS, M. A. Z. **Espectroscopia micro-raman. Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: IGeo/UFRGS, 2014. p. 145-157, 2014.

HORIBA SCIENTIFIC. **Raman Spectrometer - Confocal Raman Microscope**. 2021. Disponível em: <<https://www.horiba.com/bra/scientific/products/detail/action/show/Product/xploratm-plus-1528/>>. Acesso em: 10 ago. 2023.

HORIGUCHI N.; ZSOLT, T. **A view on the logic technology roadmap**. Semiconductor Digest, Semiconductor Digest News and Industry Trends, v. 2, n. 6, p. 12–17, 2020.

IQBAL, M. W. et al. **High-mobility and air-stable single-layer ws₂ field-effect transistors sandwiched between chemical vapor deposition-grown hexagonal bn films**. Scientific reports, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 1, p. 10699, 2015.

KWON, Y. et al. **Variation of photoluminescence spectral line shape of monolayer ws₂**. Current Applied Physics, Elsevier, v. 18, n. 8, p. 941–945, 2018.

LAPEDUS, M. **Transistors Reach Tipping Point At 3nm**. 2022. Disponível em: <<https://semiengineering.com/transistors-reach-tipping-point-at-3nm/>>. Acesso em: 25 ago. 2023.

LIGHTSOURCE.TECH. **What is the meaning of full width half maximum (FWHM)?** 2023. Disponível em: <<https://www.lightsource.tech/en/glossary/fwhm/>>. Acesso em:

10 ago. 2023. Acesso em: 13 ago. 2023.

LIU, Z.; LAU, S. P.; YAN, F. **Functionalized graphene and other two-dimensional materials for photovoltaic devices: device design and processing**. Chemical Society Reviews, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 15, p. 5638–5679, 2015.

LNNANO. **Laboratório de Filmes Finos e Medidas Elétricas**. 2022. Disponível em: <<https://lnnano.cnpem.br/instalacoes-e-divisoes/divisao-de-dispositivos/laboratorio-de-filmes-finos-e-medidas-eletricas/>>. Acesso em: 13 ago. 2023

_____. **Laboratório de Nanofabricação**. 2022. Disponível em: <<https://lnnano.cnpem.br/instalacoes-e-divisoes/divisao-de-dispositivos/laboratorio-de-nanofabricacao/>>. Acesso em: 13 ago. 2023.

MAJUMDAR, K.; HOBBS, C.; KIRSCH, P. D. **Benchmarking transition metal dichalcogenide mosfet in the ultimate physical scaling limit**. IEEE Electron Device Letters, IEEE, v. 35, n. 3, p. 402–404, 2014.

MARTINEZ, M. L. **Uma Breve História dos Sistemas Eletrônicos**. 2015. Disponível em: <https://www.lsi.usp.br/~mkzuffo/Praticas/historia_sistemas.pdf>. Acesso em: 19 ago. 2023.

MATERIALS, K. A. **PMMA and Copolymer**. 2021. Disponível em: <<https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2021/07/KAM-PMMA-Datasheet-4.12.21-final.pdf>>. Acesso em: 13 ago. 2023.

MCCREARY, K. M. et al. **The effect of preparation conditions on raman and photoluminescence of monolayer ws₂**. Scientific reports, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 35154, 2016.

MITIOGLU, A. et al. **Optical manipulation of the exciton charge state in single-layer tungsten disulfide**. Physical Review B, APS, v. 88, n. 24, p. 245403, 2013.

MOONDRA, S. et al. Chapter 6 - bulk level properties and its role in formulation development and processing. In: TEKADE, R. K. (Ed.). **Dosage Form Design Parameters**. Academic Press, 2018, (Advances in Pharmaceutical Product Development and Research). p. 221–256. ISBN 978-0-12-814421-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128144213000063>>.

Acesso em: 24 ago. 2023.

NOVOSELOV, K. S. et al. **Electric field effect in atomically thin carbon films**. science, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p.

666–669, 2004.

PANCINI, Laura. **10 frases de Thomas Edison para inspirar futuros empreendedores**. EXAME, 2021. Disponível em:< <https://exame.com/ciencia/10-frases-de-thomas-edison/>>. Acesso em: 01 set. 2023.

PHAN, N. A. N. et al. **Enhanced performance of ws₂ field-effect transistor through mono and bilayer h-bn tunneling contacts**. Small, Wiley Online Library, v. 18, n. 13, p. 2105753, 2022.

PUEBLA, S. et al. **Apparent colors of 2d materials**. Advanced Photonics Research, Wiley Online Library, v. 3, n. 4, p. 2100221, 2022.

PURCKHAUER, K. et al. **Analysis of airborne contamination on transition metal dichalcogenides with atomic force microscopy revealing that sulfur is the preferred chalcogen atom for devices made in ambient conditions**. ACS Applied Nano Materials, ACS Publications, v. 2, n. 5, p. 2593–2598, 2019.

QIAO, S. et al. Identifying the number of ws₂ layers via raman and photoluminescence spectrum. In: ATLANTIS PRESS. **2017 5th International Conference on Mechatronics, Materials, Chemistry and Computer Engineering (ICMMCCE 2017)**. [S.l.], 2017. p. 1408–1413.