



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DANIEL BRITO DE ARAÚJO

ESTUDO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA TRANSVERSAL DE MoS_2

FORTALEZA, CE

2018

DANIEL BRITO DE ARAÚJO

ESTUDO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA TRANSVERSAL DE MoS₂

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física Experimental e do Estado Sólido.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros.

FORTALEZA, CE

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- D32e de Araújo, Daniel Brito.
ESTUDO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA TRANSVERSAL DE MoS₂ / Daniel Brito de Araújo. –
2018.
36 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação
em Física, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros.
1. AFM. 2. CAFM. 3. MoS₂. 4. Transporte Elétrico. 5. Pressão Variada. I. Título.

CDD 530

DANIEL BRITO DE ARAÚJO

ESTUDO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA TRANSVERSAL DE MoS₂

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física Experimental e do Estado Sólido.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

RESUMO

Este trabalho de mestrado estuda o transporte eletrônico transversal em poucas camadas de MoS₂ para a melhor compreensão das suas propriedades e permitindo avanços na suas aplicações tecnológicas. Para isso, é utilizada a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM – do inglês) em especial o modo Condutivo da técnica (CAFM). O MoS₂ é um semicondutor de propriedades interessantes que tem sido amplamente estudado nos últimos anos. A caracterização que buscamos nos diz sobre o comportamento da condutividade elétrica do cristal bidimensional de MoS₂, transversal ao plano cristalino, em função da voltagem e da pressão aplicadas pela sonda da AFM. Para isso o CAFM aplica uma diferença de potencial entre a ponta do microscópio e o substrato em que a amostra está depositada, medindo uma corrente elétrica transversal ao plano de dissulfeto de molibdênio. Diferentes mecanismos de transporte eletrônico podem dar origem às correntes medidas por essa técnica. A corrente medida cresce com o aumento da voltagem e da pressão aplicada. Um modelo de diodo-resistor-diodo é proposto para simular o experimento e é encontrado que o valor da resistência decresce com o aumento da pressão, também é encontrado que a barreira de Schottky na interface Semicondutor-Ponta (metal) tem sua altura potencial alterada com a variação da pressão aplicada pela sonda.

Palavras-chave: AFM, CAFM, MoS₂, Transporte Elétrico, Pressão Variada.

ABSTRACT

This Masters work studies the transversal electronical transport in thin films crystal structures of MoS₂ for its characterization in nanometric scale, facilitating its application in nanotechnology. The Atomic Force Microscopy (AFM) technique is used, in special the Conductive mode (CAFM). MoS₂ is a semiconductor with interesting properties that have been largely studied in the last years. The characterization we seek shall tell us about the bidimensional crystal's electrical conductivity, transversal to its crystal plane, when varying the tip's applied voltage and pressure. For this purpose the CAFM applies a voltage difference between the tip of the microscope and the substrate holding the sample, thus measuring the electrical current transversal to the Molybdenum Disulfide plane. Different electronical transport mechanisms can be the source of the currents measured by this technique. The measured current grows with the increment of the voltage and applied pressure. A Diode-Resistor-Diode model is proposed to simulate the experiment and, with it, it's found that the resistance's value decreases with higher applied pressures. It is also found that the Schottky barrier in the semiconductor-metal tip interface has its potential height altered due to the variations in the applied pressure by the tip.

Keywords: AFM, CAFM, MoS₂, Electrical Transport, Pressure Variation

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	FUNDAMENTOS	11
2.1	Técnica: Microscopia de Força Atômica (AFM e CAFM)	11
2.1.1	<i>Modos de AFM: Contato, Tapping, não-Contato</i>	13
2.1.2	<i>AFM Condutor (CAFM)</i>	14
2.2	Material: Dissulfeto de Molibdênio (MoS₂)	16
2.3	Modelo (Barreira de Schottky e Diodo/Resistência/Diodo)	19
2.4	Modelo Hertziano de contato	21
3	PROCEDIMENTOS	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1	Discussão com a literatura	30
5	CONCLUSÕES	32
6	REFERÊNCIAS	33
7	ANEXOS	35
7.1	ANEXO I	35
7.2	ANEXO II	37

*Obrigado,
a todos os curiosos
criativos e inquietos
que vieram antes de mim.*

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho se utiliza da técnica de Microscopia de Força Atômica¹ (AFM) para visualizar e identificar o semicondutor MoS₂ em suas poucas camadas. Esta técnica se utiliza das interações de contato entre uma sonda fina (de aproximadamente **20nm**) para gerar imagens de topografia com alta resolução de altura (ordem de grandezas de *Angstroms*). Podem ser usados os modos de não-Contato, Contato-Alternado (*Tapping*) e de Contato.

Dentro dos modos de AFM por Contato é utilizada a técnica de AFM-Conductor¹¹,¹² (CAFM) para aplicar uma diferença de potencial elétrico entre a ponta e o substrato condutor no qual os filmes de MoS₂ estão depositados ou crescidos. Tal técnica nos permite testar o material empiricamente, observar suas interações com o ambiente do experimento (material e formato da ponta, por exemplo). Nos contatos entre o material e os metais (sonda e substrato) é possível verificar seu comportamento semicondutor e os modelos teóricos que explicam os fenômenos da junção (onde há a Barreira de Schottky), teorias já utilizadas para a idealização de dispositivos eletrônicos (Diodos de Schottky, por exemplo). O CAFM permite o estudo do transporte transversal através das amostras. Através da controladora do microscópio variamos a força de contato da sonda, verificando como o transporte varia com a pressão aplicada.

O dissulfeto de molibdênio é um semicondutor mineral que vem sendo estudado¹⁶⁻¹⁹. É encontrado como filmes finos, tem um *Band Gap* entre **1.9** e **1.2V**, é quimicamente inerte e mecanicamente resistente. Essas características são interessantes pois se trata de um material fino obtido de minério por esfoliação (uma técnica já conhecida tecnologicamente), cujo comportamento semicondutor é encontrado em voltagens típicas de componentes eletrônicos e é um material robusto (química e mecanicamente), ou seja, preserva suas características em diversos ambientes, podendo ser usado na eletrônica de equipamentos e computadores de maneira confiável. Aplicações na área de nanotecnologia, como blocos na construção de transistores, são motivações decisivas para os estudos continuados. O atual trabalho se motiva também quanto à sua possível aplicação em *Touchscreens* resistivos.

Um trabalho recente foi realizado em Madri com experimentos semelhantes²⁵. Tal trabalho estuda as variações na condutividade transversal elétrica de filmes finos de MoS₂ depositados em ITO, com CAFM realizado por uma ponta de diamante. O trabalho estuda a mudança de comportamento em baixas forças (**0-80nN**). Também é oferecido pelo grupo madrileno um modelo do experimento que supõe que o experimento pode ser representado por dois Diodos conectados (*Back-to-Back*) e um Resistor no meio. Os Diodos são justificados pelas *Barreiras de Schottky* que se formam nos contatos Metal-Semicondutor

(M-SM), tanto na sonda como no substrato.

O modelo é utilizado numericamente para extrair parâmetros que caracterizam o transporte no experimento, como: os fatores idealidade e as correntes de saturação dos contatos M-SM; e a resistência; assim como seus erros.

Para o experimento aqui apresentado foi utilizada uma sonda de Silício recoberta por Platínio-Irídio (Pt-Ir) e um substrato de ouro. Tais diferenças acarretam em diferentes módulos de Young para a ponta e amostra (substrato mais MoS₂), o que interfere na área de contato; também são formadas Barreiras de Schottky diferentes nos contatos M-SM; afetando assim a dependência da corrente com a voltagem, assim como sua dependência com a força aplicada. Outra diferença está na amplitude de forças utilizadas, que no presente trabalho foi de **33-492nN**, apesar de maiores forças não foram observados danos às folhas de MoS₂. Encontra-se então que o modelo pode ser aplicado em nosso experimento ainda que sejam diferentes os diversos parâmetros.

Encontra-se que com o aumento da força aplicada pela ponta: a Resistência diminui; as correntes de saturação aumentam; e os índices de idealidade utilizados no modelo aumentam. Com o que se conclui que o transporte elétrico transversal do MoS₂ é facilitado com o aumento da pressão. Gráficos de Corrente-Força Aplicada experimentais são apresentados para suportar tal conclusão.

O contraste no aumento da área (**2.2** vezes segundo modelo Hertziano de contato) e o aumento da corrente de saturação (**30** vezes) do contato *ponta-MoS₂* indicam que o aumento da pressão tem influência sobre a altura da barreira de *Schottky*, que diminui possibilitando maior fluxo de cargas.

A partir deste ponto esta Dissertação está organizada da seguinte forma: no capítulo 2 são explicadas as técnicas e modelos utilizados, assim como uma revisão do material MoS₂; no capítulo seguinte são apresentados os passo a passo dos procedimentos realizados; então, no capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos através de gráficos e breves relatos; posteriormente são discutidos tais resultados, com análises dos gráficos do capítulo anterior e comparação com os resultados da literatura; no capítulo 6 conclusões sucintas dos resultados obtidos dos experimentos são apresentadas, lembrando os argumentos que as justificam, também é proposto um modo de utilização do material; em sequência são apresentadas as referências obtidas da literatura; e finalmente em anexos os *Scripts* dos modelos numéricos calculados computacionalmente.

2 FUNDAMENTOS

2.1 Técnica: Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica AFM¹ (do inglês Atomic Force Microscopy) se utiliza das interações entre a amostra e uma ponta (sonda) mecânica que é aproximada da amostra, inclusive com contato entre ambos os corpos. A imagem com esta técnica – como toda imagem de Microscopia de Varredura por Sonda²⁻⁴ (SPM, do inglês *Scanning Probe Microscopy*) – é formada a partir de dados gerados ponto a ponto em um mapeamento da amostra (**Figura 1**), por isso o nome AFM de varredura também é corretamente empregado.

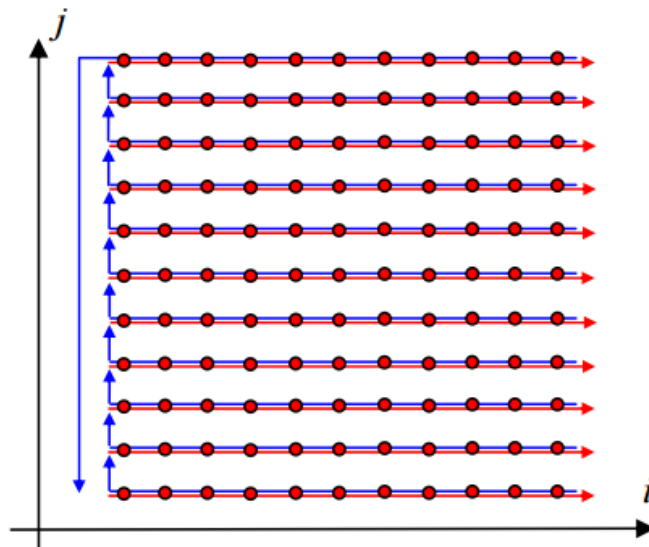


Figura 1: Trajetória da ponta em coordenadas (i, j) da amostra, algoritmo de varredura. Fonte: **Formation of SPM images**, POZNAYKA, 2016. Disponível em <<http://poznayka.org/s72678t1.html>> acesso em 25 de julho de 2017.

Os dados das interações com a ponta são gerados a partir de um laser que reflete nas costas da palheta de metal (**Figura 5.a**) que contém a ponta. O reflexo do laser é captado por um sistema de detectores que identifica variações na direção do laser e, portanto, variações na posição da ponta (as interações com a amostra), como sugere a **Figura 2**.

As imagens geralmente são geradas mantendo alguns parâmetros constantes como deflexão, amplitude de deflexão, frequência de vibração da ponta, distância da amostra^{5, 6} etc. Visando manter o microscópio na melhor configuração para obtenção de cada imagem.

Com tais fundamentos sobre a técnica em mente é notável que nosso limite de precisão (menor espaçamento entre dois pontos distinguíveis) será definido pela capacidade

de escaneamento da amostra e pelo tamanho da ponta. O material utilizado para a varredura são piezoelétricos, materiais que se deformam na presença de um campo elétrico, podendo ser manipulados pela controladora (juntamente com o software) através da variação de voltagem aplicada.

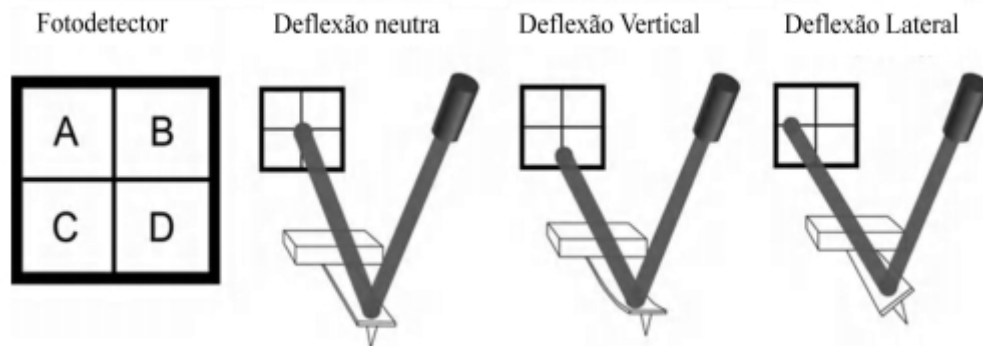


Figura 2: Esquema Laser-Fotodetector responsável por tornar deflexões causadas por interações com a ponta em sinal elétrico. Fonte: Almeida, Rodrigo. **Microscopia de Varredura por Sonda em Materiais Carbonosos**. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Física – Universidade Federal do Ceará, 2013. p.34

Materiais piezoelétricos são, costumeiramente, cerâmicos⁷ e são acoplados ao mecanismo de sustentação da amostra para que seja feita a varredura. i.e. a amostra que varia sua posição horizontal durante o processo de aquisição de dados, enquanto o movimento vertical é ajustado por um sistema de *feedback* responsável por evitar choques fortes entre a ponta e a amostra, o que danificaria ambos, como sugere a **Figura 3**. A precisão e sutileza de tais movimentos são aprimoradas através de mecanismos mecânicos como parafusos e alavancas acoplados aos piezoelétricos.

Alguns comportamentos dos piezoelétricos podem acabar gerando alterações na imagem captadas e, portanto, devem ser levados em consideração na leitura das imagens. Estes efeitos são: a não linearidade entre a voltagem aplicada e a deformação espacial; o tempo de resposta não nulo após a aplicação da voltagem (*creep*); a diferença da deformação dependendo do caminho de variação da voltagem (histerese). Felizmente os softwares comumente utilizados costumam ter opções automáticas para o tratamento da imagem já levando em consideração estes comportamentos dos piezoelétricos.

Quanto à ponta⁸ é fabricada através de litografia (silício recoberto por uma liga de platina – irídio, **Figura 5(a)**). Há uma grande variedade disponível no mercado, quase todas fabricadas através de processos de litografia e corrosão química com raios na extremidade em torno de 15nm. Contudo técnicas específicas também podem exigir pontas especiais: como pontas finas de 2nm para AFM de precisão; pontas revestidas de Cobalto para Microscopia de

Força Magnética; ou pontas revestidas de materiais condutores (ouro ou platínio-irídio por exemplo) para medidas elétricas como AFM condutor (CAFM), ou Sonda Kelvin⁶ (KPFM).

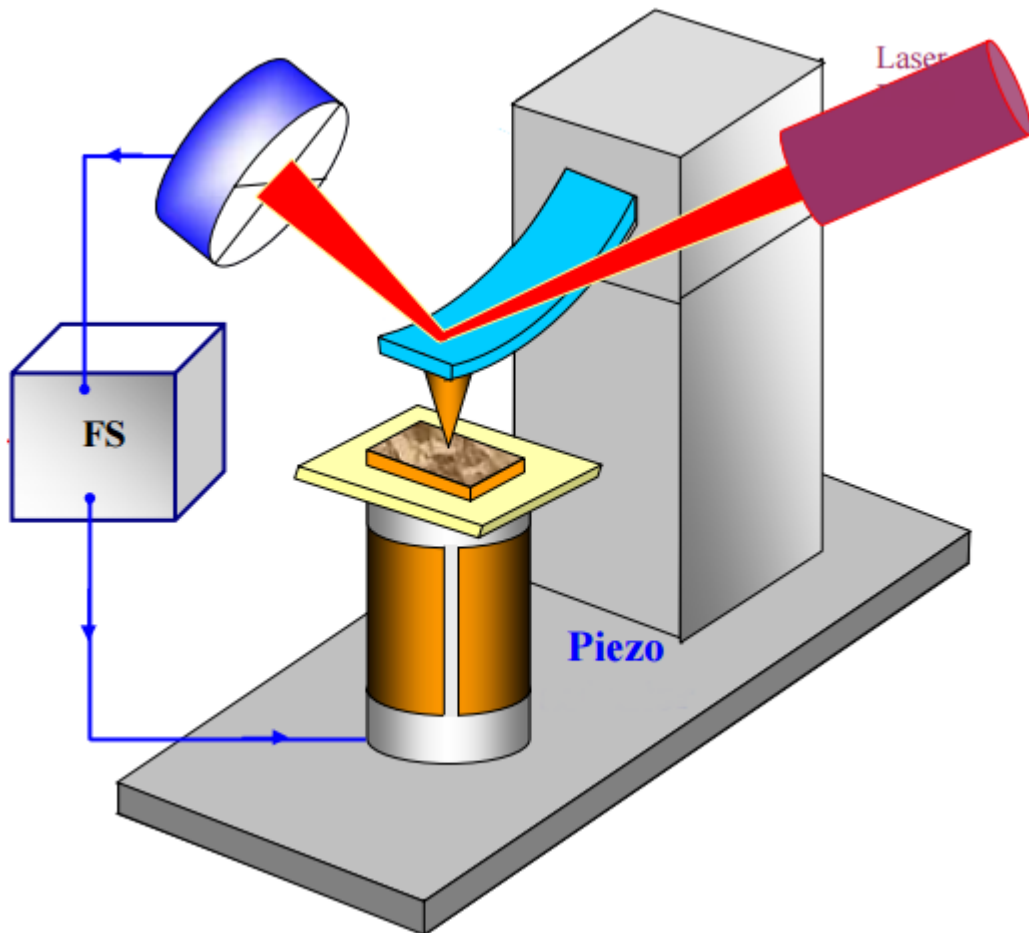


Figura 3: Esquema simplificado de *feedback* (FS na imagem) para o controle do piezoelétrico (Piezo) a modo de evitar choques entre a ponta e a amostra. Fonte: MIRINOV, V. L. **Fundamentals of Scanning Probe Microscopy**. 2004.

2.1.1 Modos de AFM: Contato, Tapping, não-Contato

A interação entre a ponta e a amostra pode ser entendida através do potencial de Lennard-Jones, **Figura 4**, uma maneira simplificada de tratar a força de Van der Waals^{9, 10}. Este potencial combina as interações atrativa ($\sim r^{-6}$) e repulsiva ($\sim r^{-12}$).

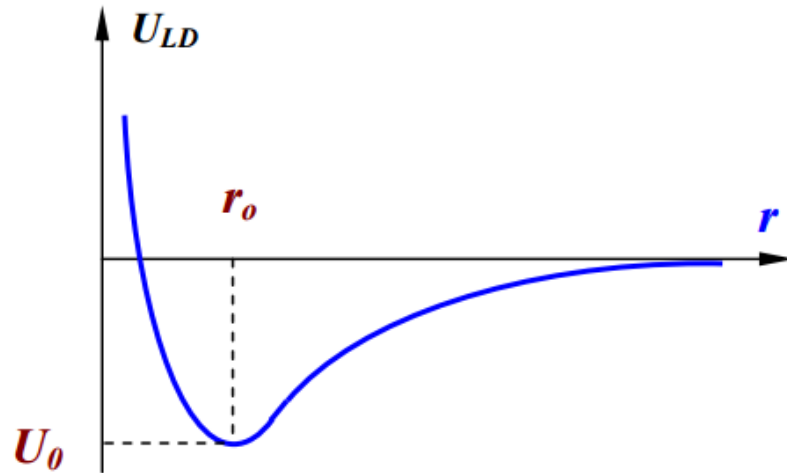


Figura 4: Representação qualitativa do potencial de Lennard-Jones. Gráfico da energia potencial pela distância entre dois corpos eletromagneticamente neutros.

O modo contato mantém a ponta na região positiva do gráfico, com r muito pequeno. Gera imagem de topografia da amostra e tem como desvantagem o desgaste acelerado da ponta e da amostra.

O modo de contato intermitente (*tapping*) faz a ponta oscilar entre a região de contato (descrita acima) e a região de potencial negativo, até $r > r_0$. Fazendo com que a ponta sinta tanto a força repulsiva quanto a atrativa. Este modo gera imagem de topografia e de fase, que pode fornecer informações quanto à dureza/viscosidade da amostra.

O modo de não-Contato faz a ponta vibrar acima da amostra, significando uma oscilação próxima de r_0 porém com $r > r_0$. Este modo gera imagem de topografia e de fase e tem a vantagem de desgastar muito pouco a ponta e a amostra.

2.1.2 AFM Condutor (CAFM)

O AFM é um instrumento muito importante na nanociência e uma de suas vantagens é a sua versatilidade em possibilidades de medidas. Além das propriedades mecânicas o microscópio pode ser ajustado para que propriedades elétricas sejam estudadas e medidas.

O CAFM^{11, 12} é uma técnica de detecção de corrente elétrica. Necessita-se de uma ponta condutora assim como um substrato condutor no qual a amostra é depositada. É então aplicada uma tensão entre a ponta e o substrato e a corrente é medida. O CAFM opera em modo contato, gerando informação da topografia e de condutividade na superfície da amostra simultaneamente. Pode-se assim identificar facilmente propriedades de transporte relacionadas com aspectos estruturais.

A ponta do microscópio pode se manter em uma localização que se deseja (*pick a point*) estudar e variar uma das variáveis para se obter uma curva corrente-voltagem¹² ($I \times V$), ou pode ser varrida pela amostra como as demais técnicas, gerando uma imagem das condutividades locais da amostra. No aparelho da *Asylum Research* o ORCA (do inglês- *Optimized Resistance Conductance Amplifier*) é o dispositivo responsável por possibilitar as medidas do tipo Condutivo.

Na **Figura 5** o ORCA é exibido junto com os demais dispositivos necessários para se tirar medidas de CAFM. O suporte da sonda no dispositivo pode aplicar uma tensão (controlada pelo software) à mesma e o sinal é recebido pelo contato com a amostra através de um fio (c na **Figura 5**).

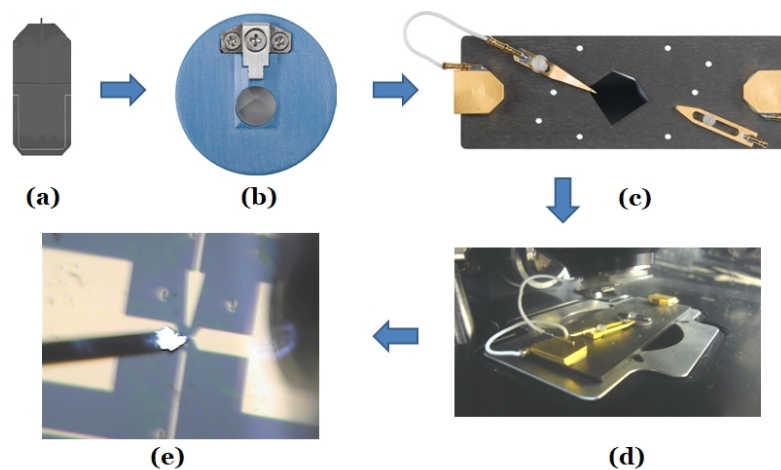


Figura 5 – CAFM: (a) ponta, (b) suporte da sonda (ORCA), (c) suporte da amostra (contato elétrico), (d) montagem dos instrumentos, (e) imagem óptica de uma medida de CAFM em um nanodispositivo eletrônico. Fonte: Almeida, Rodrigo. **Microscopia de Varredura por Sonda em Materiais Carbonosos**. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Física – Universidade Federal do Ceará, 2013.

São utilizadas pontas com baixa constante elástica (entre **0,5 e 5,0 N/m**) o que costuma reduzir o dano ao revestimento metálico típico (são comuns pontas de Si com revestimento de Au, Pt, PtIr). Também há pontas todas de material condutor como tungstênio e platina. Raios de ponta comuns são entre 5 e 50nm.

Pode-se ainda variar o parâmetro de contato (*setpoint*) fazendo com que a ponta realize medidas varrendo uma amplitude de força desejada, variando portanto a pressão local à qual é submetida a amostra e quantificando como esta pressão atua na condutividade do local medido.

2.2 Material: Dissulfeto de Molibdênio (MoS₂)

Desde a descoberta do grafeno¹³ materiais bidimensionais (filmes finos) vem sido bastante estudados¹⁴. A fraca interação (do tipo Van der Waals) entre as camadas permite a separação destas e a obtenção de amostras de poucas camadas ou até monocamada relativamente fácil, enquanto as interações dentro de cada camada são fortes o que torna tais materiais quimicamente inertes. Espessuras da ordem do tamanho atômico (poucos *Angstroms*) possibilitam a aplicação destes materiais em várias áreas da nanotecnologia. A eletrônica é o campo tecnológico mais explorado até agora com uma indústria que já se utiliza de técnicas de caracterização e síntese em escala nanométrica, como exemplo temos os processadores de poucos *cm*² e bilhões de transistores produzidos em larga escala atualmente¹⁵.

Para as diversas aplicações em eletrônica são indispensáveis os materiais semicondutores, tijolos fundamentais em peças como diodos, transistores e LED. Semicondutores são caracterizados por terem seus elétrons distribuídos em bandas de energia não conectadas diretamente. O intervalo de energia entre a banda preenchida (banda de valência - com seu limite superior em azul na **Figura 6**) e a próxima banda mais energética (banda condutora - com seu limite inferior identificado em verde na **Figura 6**) é chamado de *Band Gap* (indicado pelas setas na **Figura 6**) e é uma das propriedades determinantes no tipo de aplicação do semicondutor. A **Figura 6** exemplifica o *Band Gap* para o material MoS₂.

Os Dicalcogênios de Metal de Transição (*Transition Metal Dichalcogenides* – TMDCs), no qual se enquadra o MoS₂, possuem um gap direto quando em monocamada¹⁶ (como mostra o último esquema da **Figura 6**). Apesar de apresentarem uma configuração (vista de cima) próxima à do grafeno não possuem um ponto de inversão (simetria Euclidiana de *x,y,z* para *-x,-y,-z*). Tais características se traduzem em propriedades interessantes como razão liga-desliga (*on-off ratio*) não nula¹⁷ (10⁸ em monocamada de MoS₂) na aplicação em transistores; e pontos K não-equivalente (diferenciando K⁺ e K⁻) cujas transições em suas vizinhanças são acopladas a polarizações circulares distintas^{18, 19}. A quebra de simetria também gera múltiplos pontos de máximo na banda de valência e múltiplos pontos de mínimo na banda de condução (como no exemplo da **Figura 6**) fenômeno estudado na física de vales²⁰ (*valleytronics*).

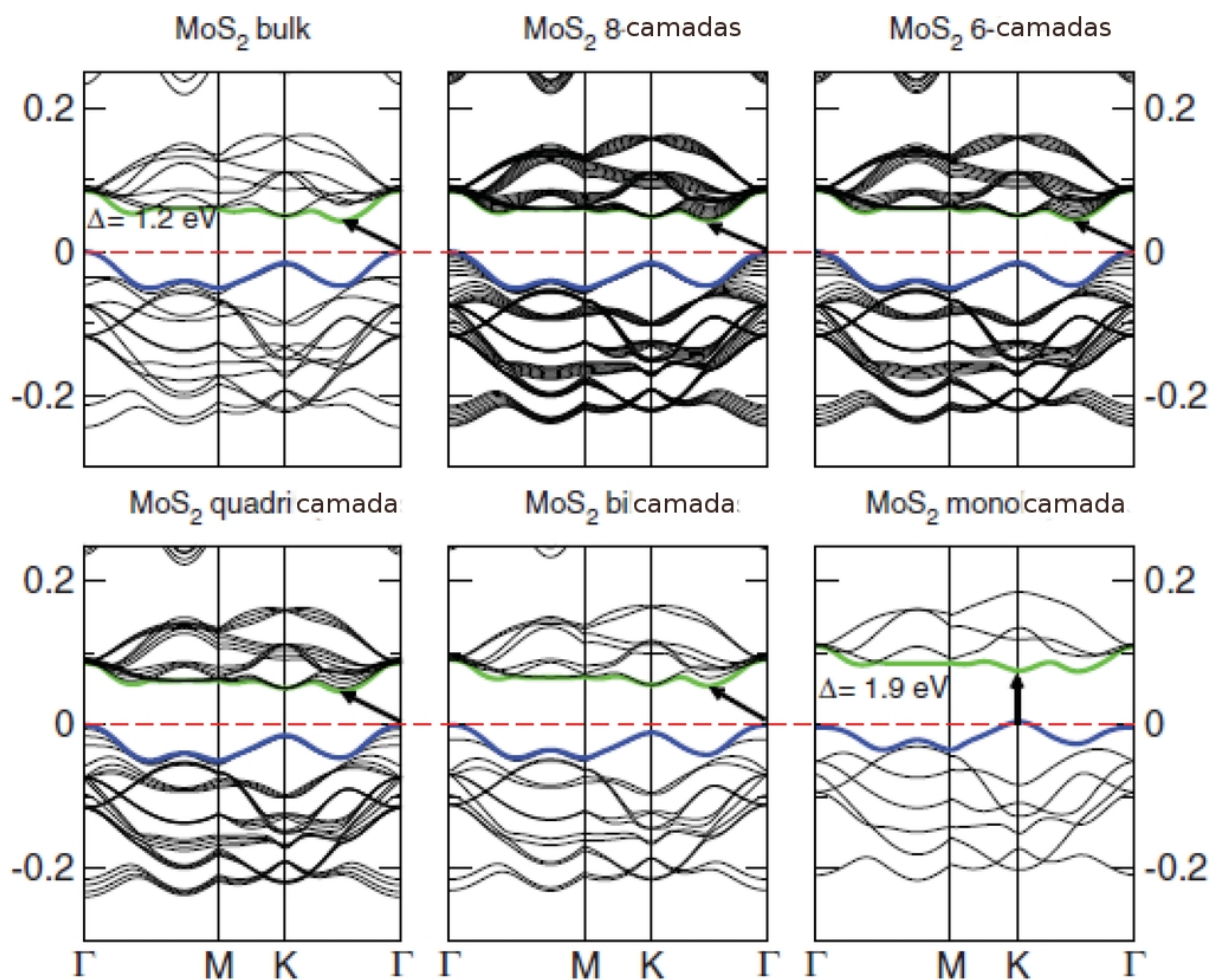


Figura 6: Estrutura de bandas no espaço recíproco para configurações de MoS₂ com diferentes números de camadas. *Band Gap* indicado pela seta em cada esquema. Energia de Fermi identificada pela linha pontilhada. Fonte: Kuc, A.; Zibouche, N.; *et al.* **Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂**. Phys. Rev. B 2011, - Disponível em <<http://www.mdpi.com/2304-6732/2/1/288/htm>> acesso em 7 jul 2017.

TMDCs tem sido usados em conjunto com outros filmes ou demais materiais para formar heteroestruturas de aplicações mais complexas como transistores de efeito de campo (*Field-Effect Transistors* – FET). Suas propriedades ópticas também geram aplicações interessantes como Geradores de Segundo Harmônico (quando excitados por um LASER emitem luz com o dobro da frequência), detectores ópticos, e até células solares.

Diferente do grafeno, no qual todos os átomos estão em um mesmo plano, o cristal bidimensional de MoS₂ tem seus átomos organizados em estruturas tipo sanduíche com a camada de Molibdênio entre duas camadas de Enxofre. Esta conformação nos faz questionar

se a variação da pressão transversal aplicada faz variar a distância interatômica o que certamente acarretaria numa alteração em sua estrutura de bandas energéticas e portanto no *Band Gap*. Como apoio a esta possibilidade encontra-se na literatura²¹ indicadores de que a conformação eletrônica de tal material responde continuamente à deformações.

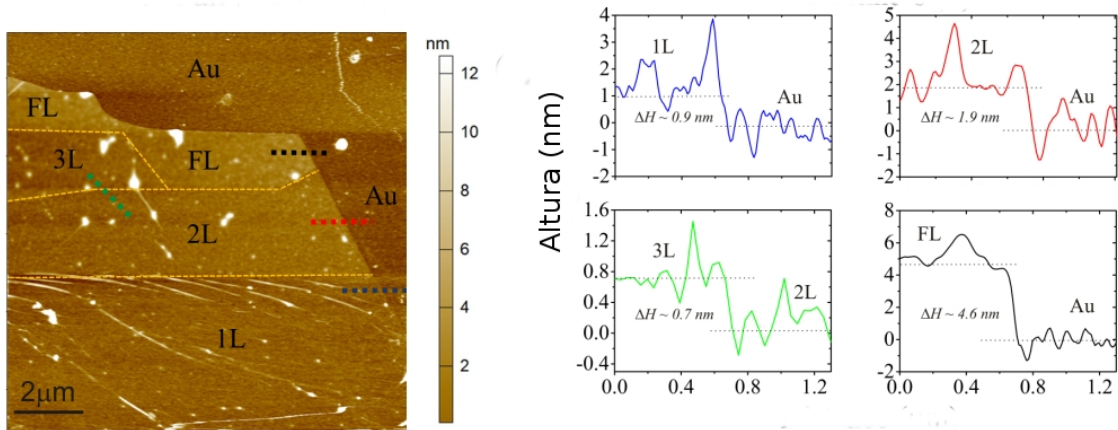


Figura 7: Esquerda: imagem de AFM - altura para configurações de MoS₂ com diferentes números de camadas. Direita: Perfis da topografia identifica pelos tracejados de cores correspondentes. Fonte: Almeida, Rodrigo. Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Física – Universidade Federal do Ceará, 2018.

2.3 Modelo teórico (Barreira de Schottky e Diodo/ Resistência/Diodo):

Atualmente o modelo que descreve a interface de contato entre um metal (a ponta e o substrato) e um semiconductor (o MoS₂) é o modelo da barreira de Schottky. Como o experimento montado é *ponta-MoS₂-Substrato* esperamos encontrar o comportamento de duas barreiras de Schottky consecutivas.

A corrente de emissão termiônica (**I**) através de uma barreira de Schottky sob uma diferença de potencial **V** (no sentido Metal-Semiconductor) pode ser descrita através da expressão:

$$I(V) = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nK_B T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-qV}{K_B T}\right) \right] \quad (1)$$

Na qual **I₀** é a corrente de saturação da interface; **n** é o fator de idealidade do modelo (unidade para o comportamento ideal); **q** é a carga do portador (elétron); **K_B** é a constante de Boltzmann; e **T** é a temperatura.

A corrente de saturação pode ser expressa através de:

$$I_0 = A_C A' T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{BS}}{K_B T}\right) \quad (2)$$

Na qual A_C é a área do contato; A' é a constante de Richardson efetiva; e Φ_{BS} é o potencial da barreira de Schottky (em Volts). Φ_{BS} é geralmente calculado através da Regra de Schottky-Mole, sendo a diferença entre função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor, contudo esta regra já se mostrou discrepante em relação a valores encontrados experimentalmente.

O efeito sobre a corrente da barreira de Schottky já é utilizado tecnologicamente em forma de diodo, portanto podemos imaginar que nosso dispositivo deva se comportar como dois diodos (D_1 e D_2), representando cada contato, conectados *back to back*. Para usarmos este raciocínio para uma modelagem devemos também considerar a perda de energia ao passar a corrente pelo dispositivo, o que pode ser feito adicionando uma resistência (R) entre os diodos.

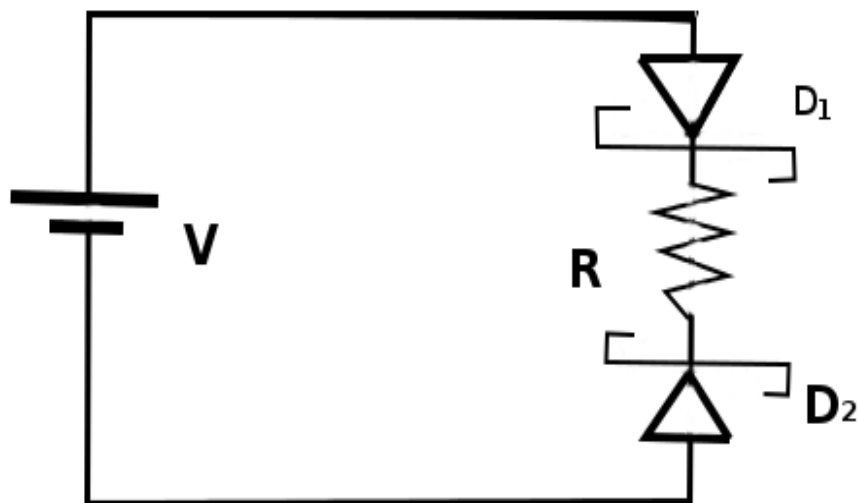


Figura 8: Modelo Diodo-Resistência-Diodo proposto para representar o sistema Ponta-MoS₂-Substrato.

Do modelo apresentado na **Figura 8** podemos obter as equações:

$$I_1(V_1) = I_2(V_2) = I_T(V) \quad (3)$$

$$V = V_1 + I_T(V) \cdot R + V_2 \quad (4)$$

Nas quais: $I_1(V_1)$ é a corrente que atravessa o diodo 1 com V_1 aplicado entre seus terminais (de acordo com a aplicação direta da **Eq. (1)**); $I_2(V_2)$ é a corrente que atravessa o diodo 2 com V_2 aplicado entre seus terminais (de acordo com a aplicação invertida da **Eq. (1)**); $I_T(V)$ é a corrente total a atravessar o circuito quando uma voltagem V é aplicada (como mostra a **Figura 8**); e R é o valor da resistência do circuito.

Com as **equações (1-4)** foi montado um sistema resolvido numericamente através de um programa apresentado no **ANEXO I**²⁵.

2.4 – Modelo Hertziano de contato:

Como a corrente de saturação depende da área de contato entre a ponta e a amostra precisamos entender como esta área varia com a força aplicada. Para isso a referência 25 usou o modelo Hertziano de contato:

$$F = \frac{4}{3} E' R^{1/2} d^{3/2} \quad (5)$$

No qual F é a Força aplicada; E' é uma função dos módulos de Young dos materiais que se tocam; R é o raio da ponta em uma aproximação esférica (R ~ 30nm); d é a profundidade de indentamento.

$$E' = \left(\frac{1 - \nu_T^2}{E_T} + \frac{1 - \nu_F^2}{E_F} \right)^{-1} \quad (6)$$

No qual os subscritos T indicam propriedades da ponta (*Tip*) e F da amostra (*Flake*); E indica o módulo de Young; ν indica a razão de Poisson. Considerou-se $\nu_F = 0.27$; $E_F = 0.83\text{GPa}$; $\nu_T = 0.15$; $E_T = 165\text{GPa}$ ²⁶.

O raio da área de contato é:

$$a = \left(\frac{3FR}{4E'} \right)^{1/3} \quad (7)$$

E a área de contato, finalmente:

$$A_C = \pi (a^2 + d^2) = \pi \left[\left(\frac{3FR}{4E'} \right)^{2/3} + \frac{1}{R^2} \left(\frac{3FR}{4E'} \right)^{4/3} \right] \quad (8)$$

As equações aqui presentes foram resolvidas numericamente, o programa em Python está apresentado no **ANEXO II**.

3 PROCEDIMENTOS

As amostras de MoS_2 sobre ouro foram gentilmente fornecidas pelo Prof. Leonardo Campos da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). São amostras obtidas através de litografia de feixe eletrônico em bolachas de Silício com dopagem p (Si/SiO_2 -285nm), para a formação dos contatos elétricos de 1nm de Crômio (para aderência) e 50nm de Ouro depositados por evaporação térmica – os resíduos dos metais foram retirados pelo procedimento usual (*lift-off*) e os resíduos da resina (PMMA) foram removidos por plasma de oxigênio. Com o substrato pronto e já com os contatos elétricos MoS_2 bidimensional, esfoliado mecanicamente de um cristal da *SPI Supplies* por Polidimetilsiloxano (PDMS), foi transferido a seco com o auxílio de um conjunto ótico para o alinhamento dos flocos com os contatos.

Na **Figura 9** está esquematizado o experimento realizado, tendo a sonda como fonte e um contato metálico fixo ao substrato de ouro como dreno de corrente. A medida é feita com a ponta em contato com o MoS_2 , com uma tensão aplicada e a corrente através do material medida. As imagens de corrente fluindo através das camadas de MoS_2 nos permite correlacionar os dados com o número de camadas e possíveis defeitos estruturais identificados nas imagens topográficas.

O MoS_2 depositado sobre o ouro é estudado com a técnica de CAFM com o equipamento *Asylum AFM MFP-3D* com *ORCA* pertencente ao Laboratório de Microscopia de Força Atômica da UFC. Pontas condutoras cobertas de Platínio-Irídido (disponíveis no mercado) são utilizadas.

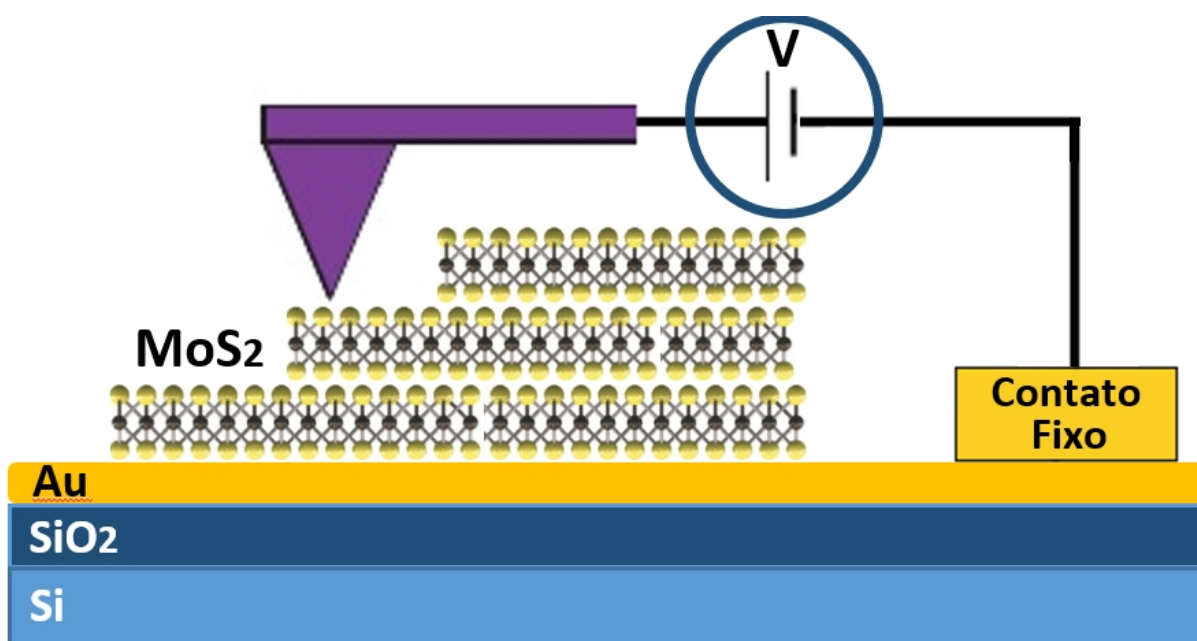


Figura 9: Modelo do sistema que será medido. A voltagem V aplicada entre a ponta e o substrato

pode gerar corrente atravessando diferentes números de camadas de MoS₂ de acordo com a posição da sonda.

O modo de topografia do AFM (com precisão vertical da ordem de um Angstrom) serve para varrer a amostra e encontrar áreas com números distintos de camadas (**Figura 7**). São estudados filmes finos de uma até poucas camadas (*Few Layers* – aproximadamente 4 camadas). Então a sonda é posta em algum ponto de interesse (números variados de camadas de MoS₂) e é aplicada uma diferença de potencial entre ela e o substrato (CAFM – **Figura 9**), medindo então a corrente elétrica que atravessa verticalmente o MoS₂. Com as curvas ***I*x**V**** (corrente-voltagem) experimentais traçadas em regiões de diferentes números de camadas. Assim podemos entender melhor a propriedade de transporte eletrônico vertical das amostras, identificando se há um regime de Barreira de Schottcky com corrente de dispersão ou de tunelamento.

É importante ressaltar que o equipamento usado (ORCA – *Asylum*) mede correntes até o máximo de 20nA, o que limitou os dados obtidos, sendo apresentados os resultados cuja limitação técnica não afetou as medidas.

Após a aplicação satisfatória das técnicas mencionadas acima é estudado o efeito da variação de pressão no transporte eletrônico. Para isso cada ponto escolhido da amostra tem várias curvas ***I*x**V**** medidas, variando entre elas a intensidade da força entre a ponta e o material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

MoS₂ poucas camadas com F = 98.5nN

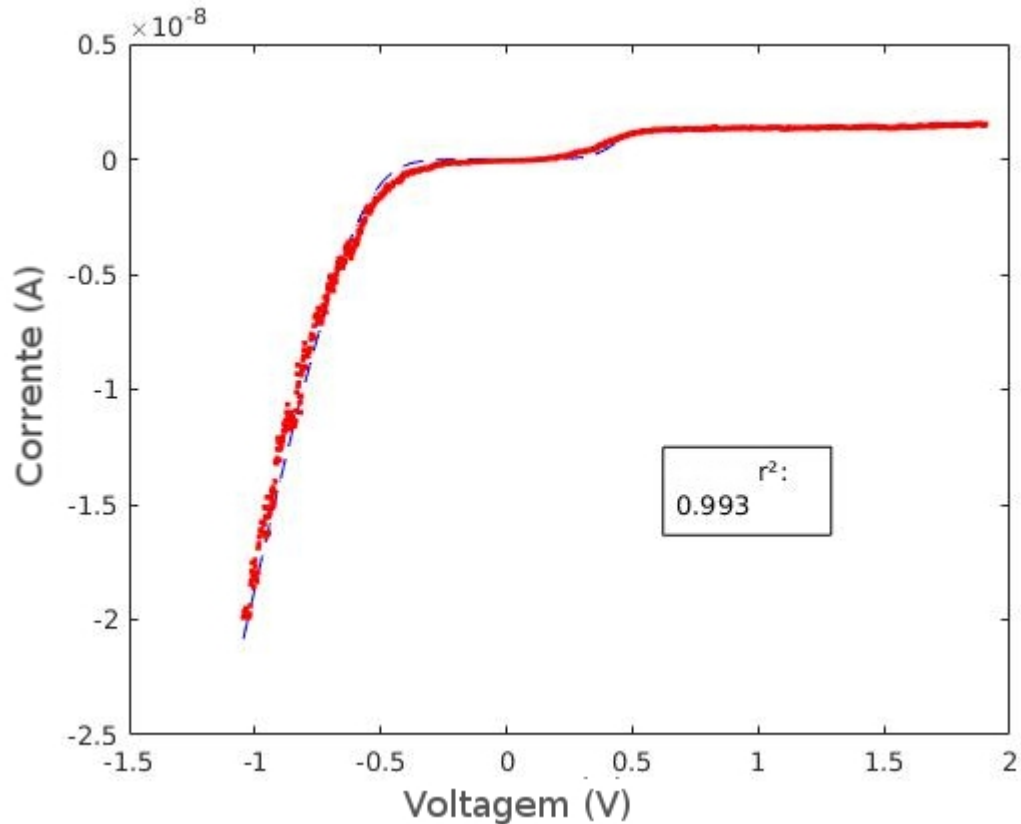


Figura 10: Exemplo de gráfico IxV traçado. Os pontos vermelhos são os valores experimentais e a linha tracejada azul o modelo ajustado. Poucas camadas de MoS₂ expostas a uma força de 98.5nN, parâmetros de plotagem: **n1** = 1.9; **n2** = 1.005; **J01** = 0.16pA; **J02** = 1.15nA; **R** = 16.8MOhms. Os valores indicados “1” nos resultados se referem ao diodo 1, ou o contato ponta-MoS₂. Os indicados “2” se referem ao diodo 2, ou o contato Substrato-MoS₂.

Observando a **Figura 10** vemos que a corrente no sentido positivo é limitada atingindo seu limite (da ordem de unidade de nA) na voltagem de 0.5V, já no sentido negativo da corrente não há limitação, com corrente cada vez mais negativa para voltagens menores de -0.5V, sendo a corrente praticamente zero entre -0.5 e 0.5V. Podemos observar que o modelo é capaz de reproduzir as medidas experimentais com precisão, já que a linha tracejada do modelo não fica muito distante de nenhum ponto das medidas experimentais. Sendo, portanto, bom o modelo **Diodo-Resistência-Diodo** com a corrente de *Schottky* para o experimento

(Ponta-MoS₂-Substrato). A corrente positiva limitada no gráfico nos mostra o comportamento do contato MoS₂-substrato como um diodo ideal ($n_2 = 1.005$), enquanto o contato ponta-MoS₂ deixa escapar corrente, o que é aparente pelo contínuo crescimento do módulo da corrente no sentido negativo do gráfico.

Os gráficos da **Figura 11** mostram como o aumento da força aumenta levemente a corrente de saturação do contato MoS₂-Substrato **(c)**, diminui a idealidade do modelo de Barreira de Schottky **(d)** apesar do contato MoS₂-Substrato se manter próximo do ideal, com $n_2 \approx 1.0$ **(e)**. A corrente de saturação do contato ponta-MoS₂ **(a)** sofre variações, entretanto as margens de erro são muito significativas e não permitem conclusão quanto ao seu crescimento ou diminuição.

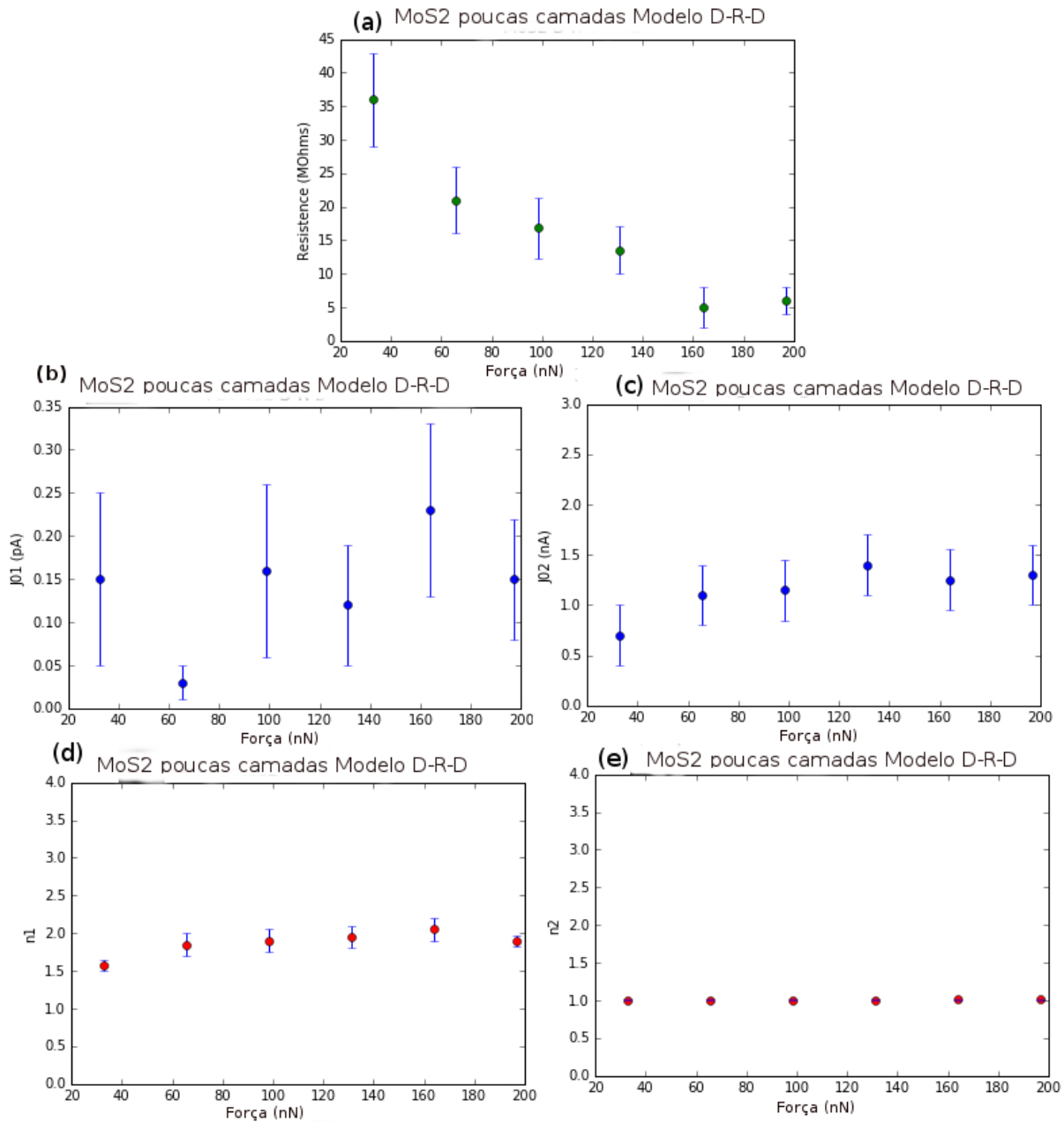


Figura 11: Parâmetros para poucas camadas de MoS₂ encontrados usando as curvas IxV medidas em CAFM no modelo Diodo-Resistência-Diodo para diversas forças. (a) Resistência; (b) Corrente de Saturação 1; (c) Corrente de Saturação 2; (d) Fator de Idealidade 1; (e) Fator de Idealidade 2. Os valores indicados “1” nos resultados se referem ao diodo 1, ou o contato ponta-MoS₂. Os indicados “2” se referem ao diodo 2, ou o contato Substrato-MoS₂. É importante explicar que as margens de erros aqui presentes representam variações dos parâmetros do modelo que mantém consistência com o medido, e não devem ser confundidas com barras de erro estatísticas (que indicam variações das várias medições).

É importante aqui explicar que as margens de erros presentes nas **Figuras 11, 13 e 15** representam variações dos parâmetros do modelo que mantém consistência com o medido, e não devem ser confundidas com barras de erro estatísticas (que indicam variações das várias medições).

MoS₂ tricamada com F = 295nN

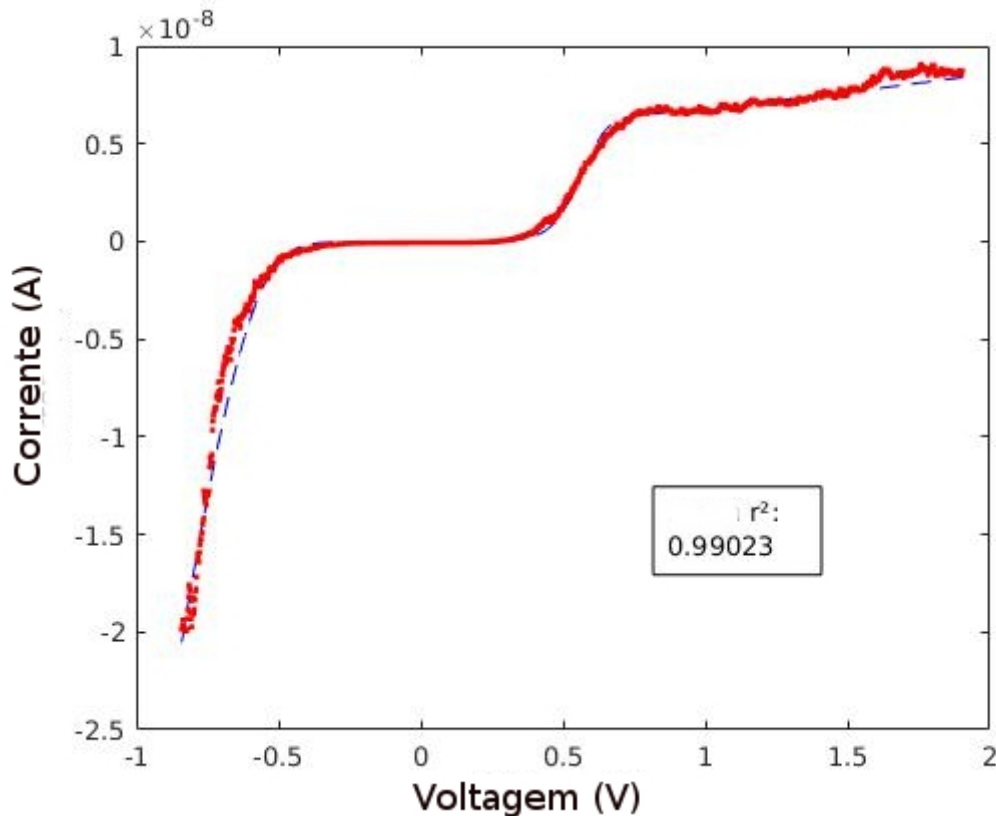


Figura 12: Exemplo de gráfico IxV traçado. Os pontos vermelhos são os valores experimentais e a linha tracejada azul o modelo ajustado. Três camadas de MoS₂ expostas a uma força de 295nN, parâmetros de plotagem: **n1** = 1.95; **n2** = 1.006; **J01** = 8.0×10^{-14} A; **J02** = 6.2nA; **R** = 8MOhms. Os valores indicados “1” nos resultados se referem ao diodo 1, ou o contato ponta-MoS₂. Os indicados “2” se referem ao diodo 2, ou o contato Substrato-MoS₂.

A **Figura 12**, como a **Figura 10**, é mais um exemplo da boa modelagem Diodo-Resistência-Diodo para o experimento ponta-MoS₂-substrato, tendo uma corrente de escape maior na direção positiva (**n2** = 1.006; **j02** = 6.2nA – 6 vezes maior que algumas camadas à 98.5nN), devido ao menor número de camadas e maior pressão aplicada em relação à **Figura 9**, o que pode ser observado pela maior altura do degrau entre a corrente à voltagem nula e a corrente constante (saturada) no sentido positivo do gráfico. Outra diferença entre os gráficos citados é a maior voltagem necessária para se alcançar a corrente de saturação no sentido positivo, 0.8V aproximadamente.

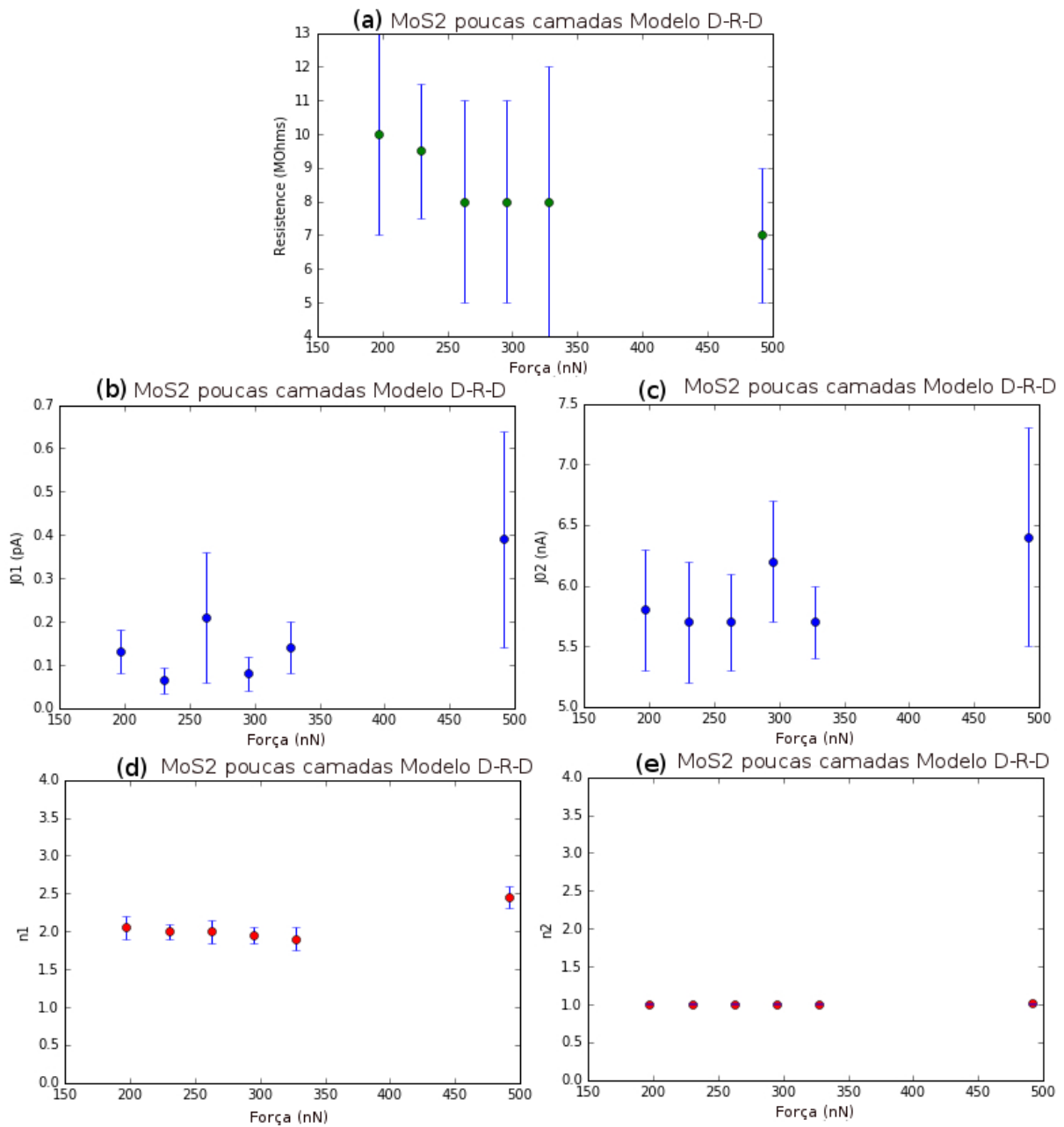


Figura 13: Parâmetros para 3 camadas de MoS₂ encontrados usando as curvas IxV medidas em CAFM no modelo Diodo-Resistência-Diodo para diversas forças. (a) Resistência; (b) Corrente de Saturação 1; (c) Corrente de Saturação 2; (d) Fator de Idealidade 1; (e) Fator de Idealidade 2. Os valores indicados “1” nos resultados se referem ao diodo 1, ou o contato ponta-MoS₂. Os indicados “2” se referem ao diodo 2, ou o contato Substrato-MoS₂. É importante explicar que as margens de erros aqui presentes representam variações dos parâmetros do modelo que mantém consistência com o medido, e não devem ser confundidas com barras de erro estatísticas (que indicam variações das várias medições).

Os gráficos da **Figura 13** mostram como o aumento da força: aumentam não-linearmente ambas as correntes de saturação **(b,c)** - indicando dependência da altura da barreira potencial formada com a força aplicada (**Figura 14**) -, diminui a idealidade do

modelo de Barreira de Schottky **(d)**, com o contato MoS₂-Substrato se mantendo ainda próximo do ideal **(e)**. Levando a um aumento da corrente total que passa pelo circuito. Com o aumento da força também é identificada a redução da resistência.

Os gráficos **(Figuras 11 e 13)** com os parâmetros encontrados apresentam com o aumento da força: diminuição de R ; aumento dos J_0 ; aumento dos n . Indicando que a corrente passa mais fácil pelo dispositivo, que as barreiras aumentam suas correntes de saturação e que ambas se distanciam do modelo ideal de *Schottky*. É importante notar que o modelo perde a sensibilidade quanto ao valor de R no limite inferior a 10^6 Ohms, portanto valores abaixo das unidades de Megaohms não são bem diferenciados de zero e não devem ter seu valor exato considerado, como já sugerem as barras de erro.

Essas leituras nos levam a crer que com o aumento da força aplicada há um aumento na corrente que atravessa o sistema. Os gráficos de corrente por força aplicada **(Figura 13)** nos confirmam isso, com todos apresentando a corrente crescendo com o aumento da força. Também nos mostram como essa variação é ainda mais perceptível quando aplicadas tensões maiores. ie. a 0.2V há aumento na corrente quando a pressão é aumentada, mas a 0.5V é ainda mais perceptível tal alteração.

Foram traçados gráficos de corrente por força para valores de voltagem entre 0.1 e 0.5 Volts. Tais gráficos **(Figura 14)** mostram o aumento da corrente com o aumento da voltagem aplicada, assim como com o aumento da força aplicada.

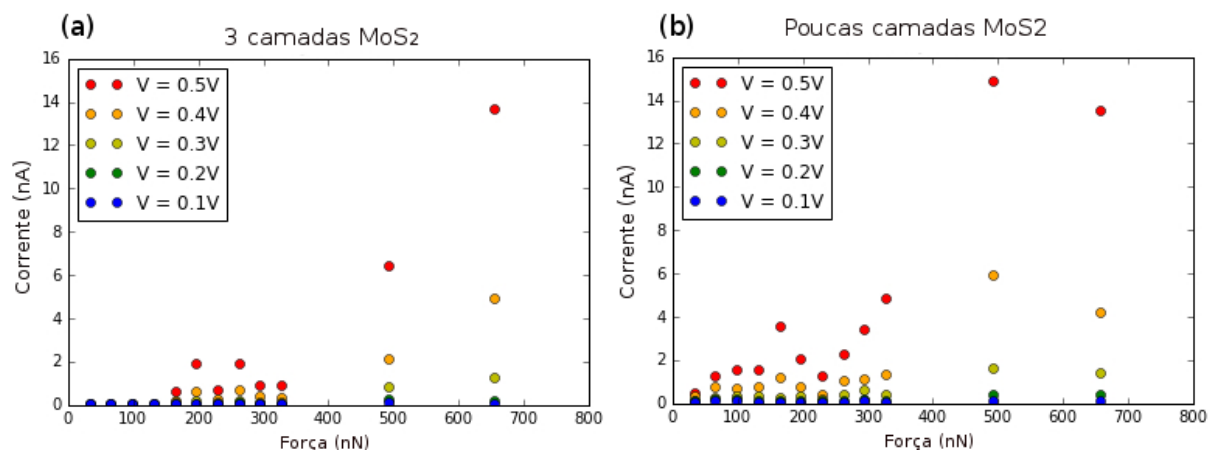


Figura 14: Corrente elétrica medida (CAFM) com relação à força para **(a)** 3 camadas e **(b)** poucas camadas de MoS₂, com voltagens aplicadas de: **0.1V, 0.2V, 0.3V, 0.4V, e 0.5V**. Todas as medidas indicam aumento de corrente tanto com o aumento da voltagem aplicada quanto com o aumento da força.

A partir dos dados da corrente de saturação do contato ponta-MoS₂, J01 nas **Figuras 11 e 13 (b)**, e dos valores estimados da área de contato segundo o modelo hertziano

(ANEXO II) foram traçados os valores das Barreiras de Schottky apresentados na **Figura 15**.

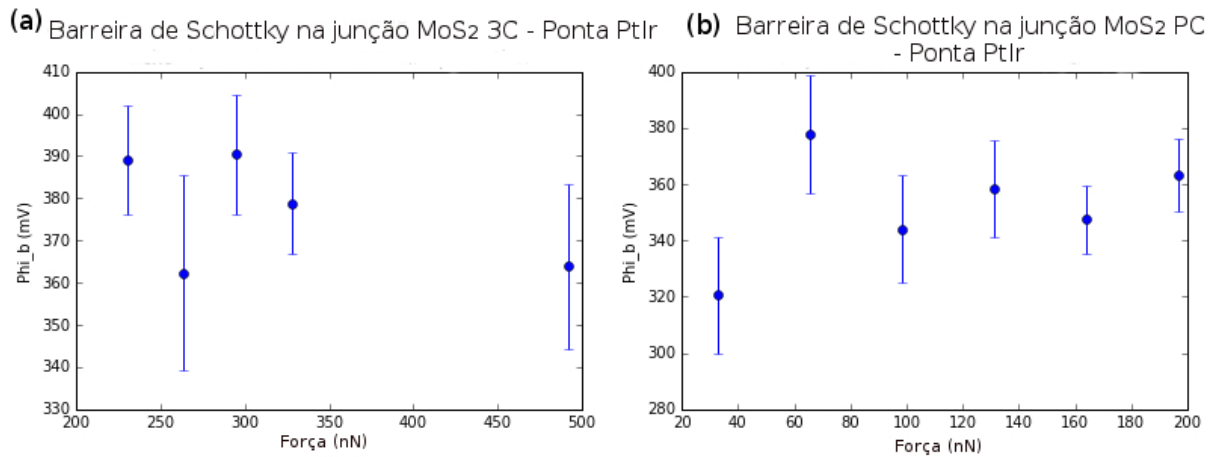


Figura 15: Valor (em milivolts) da Barreira de Schottky formada na junção PtIr (ponta) – MoS₂ encontrada a partir das correntes de saturações medidas e áreas de contato estimadas pelo modelo de contato Hertziano, para **(a)** 3 camadas e **(b)** poucas camadas de MoS₂. É importante explicar que as margens de erros aqui presentes representam variações dos parâmetros do modelo que mantém consistência com o medido, e não devem ser confundidas com barras de erro estatísticas (que indicam variações das várias medições).

O experimento mostra que sistemas do tipo Metal-poucas camadas de MoS₂-Metal é um sistema que muda sua condutividade através de pressão aplicada. Podendo ser utilizado como base para a construção de *Touchscreens* Resistores com transmissão óptica superior aos de gerações anteriores, devido à espessura do material semiconductor (isolante) usado.

4.1- Discussão com a literatura:

Como mencionado na seção 2.4 um trabalho da *Universidad Autónoma de Madrid* com experimento semelhante foi publicado durante a realização deste trabalho. Dentre as diferenças importantes estão o material da ponta (diamante dopado em contraste com a ponta revestida de Pt/Ir) e do substrato (ITO em contraste com substrato de ouro), estas diferenças acarretam em diferentes alturas de Barreiras de Schottky e diferentes respostas mecânicas. Tal artigo menciona o estudo em forças de **0 a 80nN**, significativamente menor que o presente trabalho, que trabalha uma amplitude de **33 a 197nN** (FL_MoS₂), e de **197 a 492nN** (3L_MoS₂).

O artigo encontra uma variação de Resistência de **8.3 a 0.60 MOhms**, com o aumento da força, enquanto o trabalho realizado na *Universidade Federal do Ceará* registra uma variação de **36 a 6.0 MOhms** para MoS₂ em poucas camadas e de **10 a 7.0 MOhms** para

MoS₂ em três camadas. A corrente de saturação do contato ponta-MoS₂ foi publicada com variação de **3.5pA** a **17nA** em contraste com a aqui registrada de **0.15pA** (FL-MoS₂) e de **0.013** a **0.39 pA** (3L_MoS₂). Ambos os trabalhos concordam no decrescimento monotônico de **R** com a força, tais variações são explicadas pelo grupo espanhol com a diminuição da Barreira de Schottky com o aumento da pressão de contato. No presente trabalho a menor variação da corrente de saturação **J01** é de **30** vezes para a tricamada. O aumento da área de contato (**Ac**) entre a ponta e as três camadas de MoS₂ (estudada através do modelo de contato Hertziano, **1.4.1 - F = 197** a **492nN**, **Ac = 1 220** a **2 770 nm²**) é de **2.3** vezes, uma ordem de grandeza a menos da variação da corrente de saturação ponta-MoS₂ (**J01**). Portanto o presente experimento também não pode explicar a variação da corrente de saturação apenas pelo aumento na área de contato, devendo a Barreira de Schottky diminuir com a aplicação de maiores pressões. Vale ressaltar que apesar dos estudos concordarem, a razão **ΔJ01/ΔAc** (que sustenta a atual conclusão) é muito menor na atual pesquisa, **13** em contraste com **1200** do estudo comparado.

Os trabalhos concordam na pequena variação da corrente de saturação entre a amostra e o substrato (**52nA** no artigo, em contraste com **0.7-1.2nA** na presente pesquisa), assim como a pequena variação do fator de idealidade de tal contato (muito próximo a **1**).

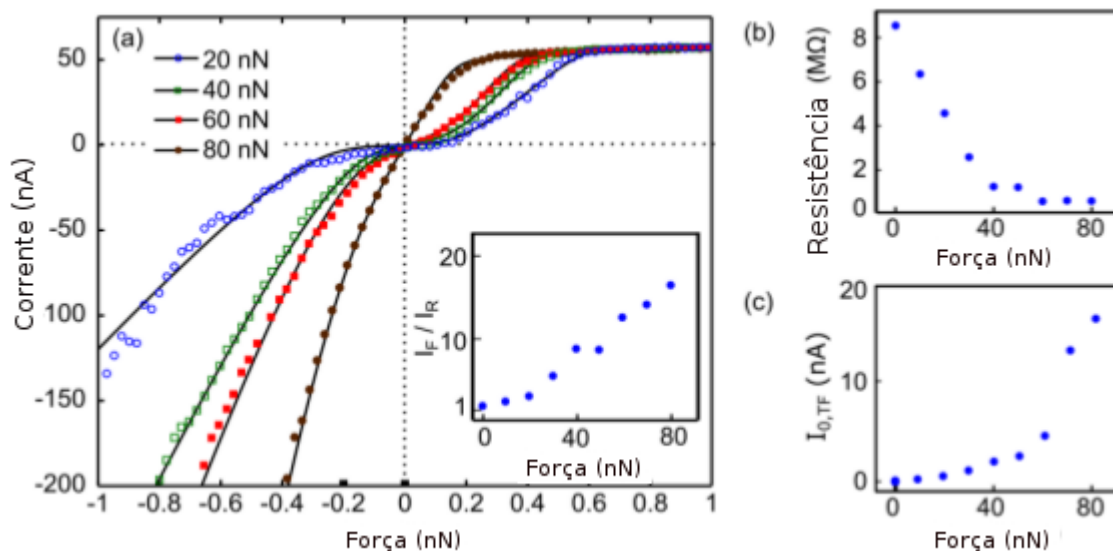


Figura 16: Resultados publicados na literatura (25). (a) I-V de 8-camadas MoS₂ com suas respectivas forças, linhas pretas são o modelo numérico e pontos são medidas experimentais. Inserção: Razão de retificação em **+1V**. (b) Resistência em função da força aplicada. (c) Corrente de saturação da Barreira formada no contato ponta-MoS₂, aumento por um fator de 4800.

6 CONCLUSÕES

Conclui-se que o modelo Diodo-Resistência-Diodo é válido para o experimento Ponta-MoS₂-Substrato, tendo sido testado com pontas de Diamante e com revestimento de Pt-Ir, e substratos de ITO e de Ouro depositado. Sendo os contatos entre os metais e o semicondutor os responsáveis pelos efeitos dos diodos.

Conclui-se que o aumento da pressão aumenta o transporte elétrico transversal pelo Dissulfeto de Molibdênio, como facilmente visualizado pelas **Figuras 14 (a) e (b)** e reforçado pela diminuição monotônica do valor da Resistência com o aumento da força aplicada (**Figuras 11(a) e 13(a)**). Este fato pode ser explicado pela redução da barreira de *Schottky* devido à pressão aumentada, alteração na estrutura de bandas do cristal.

O atual trabalho também apresenta o semicondutor MoS₂ como um bom material para a construção de *touchscreens* do tipo resistivo. Sendo a vantagem em relação aos isolantes usados pela indústria a possibilidade de o utilizar em poucas camadas, com uma transmissão óptica maior que filmes grossos.

7 REFERÊNCIAS

- 1- BINNING, G.; QUATE, C.F.; GERBER. **Atomic force microscope**. Phys. Rev. Lett., v. 56, n. 9, p.930. 1986
- 2- MIRIONOV, V.L. **Fundamentals of scanning probe microscopy**. The Russian Academy of Sciences, Institute for physics of microstructures. Nizhniy Novgorod, 2004.
- 3- BINING, G.; ROHRER, H. **Scanning Tunneling microscopy**. Helv. Phys. Acta, v. 55, n. 6, p. 726. 1982
- 4- SARID, D. **Scanning Force Microscopy: With Applications to Electric, Magnetic and Atomic Forces**. Oxford Univ. Pr. 1994
- 5- BUKHARAEV, A.A; BERDUNOV, N.V. et al. **Three-dimensional probe and surface reconstruction for atomic force microscopy using a deconvolution algorithm**. Scanning Microscopy, v. 12, n. 1, p. 225. 1998.
- 6- NONNENMACHER, M.; O'BOYLE, M.P.O.; WIKRAMASINGHE, H.K. **Kelvin probe force microscopy**. Appl. Phys. Lett., v. 58, n. 25, p. 2921. 1991.
- 7- Edited by GOLJAMIN, I.P. **Ultrasound. The small encyclopedia**. "Skovetskaya etsiklopediya". Moscow, 1979.
- 8- RUSSEL, P.; KRAUSE, O. **AFM Probe Manufacturing**. Applachian State University. Nano World Services GmbH. 2008. Disponível em:
<https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/AFM%20Probe%20ManufacturingNanoworld_tip_technologyPRussell07.pdf> Acesso em 25 de julho de 2017.
- 9- BARASH, J.S. **Van de Waals forces**. Nauka. Moscow, 1988.
- 10- SAINT JEAN, M. et al. **Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies**. J. Appl. Phys. v.86, n.9, p. 5245. 1999
- 11- MURREL, M.P.; WELLAND, M.E.; O'SHEA, S.J.; et al. **Spatially resolved electrical measurements of SiO₂ gate oxides using atomic force microscopy**. Appl. Phys. Lett. v.62, n. 7, p. 786. 1993
- 12- YANEV, V.; ERIBACHER, T. et al. **Comparative study of conventional macroscopic IV techniques and advanced AFM based methods for electrical characterization of dielectrics at the nanoscale**. Microelectronic Engineering. V. 86, n. 7-9, p. 1911. 2009.
- 13- GLEIN, A.K.; NOVOSELOV, K. **The rise of graphene**. Nature Materials, v. 6, n. 3, p. 183. 2009
- 14- CASTRO NETO, A.H.; NOVOSELOV, K. **New directions in science and tecnologia: two dimensional crystals**. Rep. Prog. Phys, v. 74. 2011

- 15- AMIRI, BENYAMIN. **How a CPU is made**. DIY Projects, Global Foundries. 2013. Vídeo disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=qm67wbB5GmI>> Acesso em 25 de julho de 2017.
- 16- MARK, K.F.; LEE, C. et al. **Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor**. Phys. Rev. Lett. v.105, n. 13. 2010
- 17- RADISAVJEVIC, B.; RADENOVIC, A. et al. **Single layer MoS₂ transistors**. Nature Nanotechnology, v. 6, p. 147. 2010.
- 18- REYES-RETANA, J.A.; CERVANTES-SODI, F. **Spin-orbital effects in metal-dichalcogenides semiconduction monolayers**. Scientific Reports, v.6. 2016
- 19-CAO, T.; WANG, G. et al. **Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide**. Nature Communications. 2012
- 20- MALARD, L.M.; ALENCAR, T.V. et al. **Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals**. Physical Review B., v. 87, n. 20. 2013
- 21- HE, K.; POOLE, C. Et al. **Experimental Demonstration of Continuous Electronic Structure Tuning via Strain in Atomically thin MoS₂**. Nano Letters, v. 13, n.6, p. 2931. 2013.
- 22- MA, Donglin; SHI, Jianping et al. **Ethcing-free transfer of wafer-scale MoS₂ Films**. 2015. Disponível em <<http://arxiv.org/abs/1501.00786v1>> Acesso em 25 de julho de 2017 .
- 23- ALMEIDA, R. **Microscopia de Varredura por Sonda em Materiais Carbonosos**. Dissertação (Mestrado em Física) – Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal do Ceará, 2013.
- 24- UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Biblioteca Universitária. **Guia de normalização de trabalhos acadêmicos da Universidade Federal do Ceará**. Fortaleza, 2013.
- 25- QUEREDA, J.; PALACIOS, J.J. et al. **Strain engineering of Schottky barriers in single- and few-layer MoS₂ vertical devices**. 2D Materials (2017). Disponível em <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aa5920>> Acesso em 11 de Janeiro de 2018.
- 26- **The PGM Database**. Disponível em <<http://www.pgmdatabase.com/jmpgm/index.jsp?record=1064>> e <<http://www.pgmdatabase.com/jmpgm/index.jsp?record=1064>> Acesso em 11 de Janeiro de 2018.

8 ANEXOS

8.1 ANEXO I

Programa para modelagem numérica. O *fitting* é feito através do ajuste manual dos parâmetros visando a minimização do fator r^2 e da comparação dos gráficos (experimental e numérico) que são plotados em uma mesma imagem. O programa original pode ser encontrado no artigo de citação 25.

```
%finding the error in the plots s mean r squared
function [Mr2] = mr2()
tic
function [J] = I(V, x0)
%
% I(x0,V) calculates the current flow through the back-to-back
% circuit shown in figure 2c.
% x0 is a vector containing the parameters of the circuit:
% x0(1) is the ideality factor n_TF%
% x0(2) is the ideality factor n_FS
% x0(3) is the saturation current J_0,TF
% x0(4) is the saturation current J_0,FS
% x0(5) is the thermal voltage (K_b*T)/q (~0.025 at room temperature)
% x0(6) is the series resistance R
%% load parameters
if nargin < 2 %default parameters
n1=2.05; %Ideality factor of I1
n2=1.78; %Ideality factor of I2
J01=4.6e-11; %Saturation current for diode 1
J02=1.6e-9; %Saturation current for diode 2
V_t=0.025; %(K_b*T)/q;
R=1e5;
else %load
n1=x0(1);n2=x0(2);J01=x0(3);J02=x0(4);V_t=x0(5);R=x0(6);
end
if nargin == 0
V=linspace(-1.2,2,100);
end
%% normalize saturation currents
J02copy=J02; % a copy of J02
J01=J01/J02; % normalize J01
R=R*J02; % Normalize R
J02=1; % Set J02 to 1
%% Calculate total current
for i=1:length(V)
theV=V(i);
options=optimset('TolX',1e-12,'Diagnostics','off', 'Display','off');
output(:,i)=fsolve(@f,ones(3,1)*theV/3,options); % find the correct V1 (initial guess: Vi=V/3)
J(i)=I1(output(1,i));
end
```

```

%% renormalize
J=J/J02copy;
R=R/J02copy;
%% nested functions
function[F]=f(input) %F must be zero
V1=input(1); %Voltage drop at D1
V2=input(2); %Voltage drop at D2
VR=input(3); %Voltage drop at R
F(1)=I1(V1)-I2(V2);
F(2)=R*I1(V1)-VR;
F(3)=VR+V1+V2-theV;
end
function[I1]=I1(V1) % Shockley model for a Schottky diode (1)
I1=J01*exp(V1./(n1*V_t)).*(1-exp(-V1./V_t));
end
function[I2]=I2(V2) % Shockley model for an inverted Schottky diode (2)
I2=-J02*exp(-V2./(n2*V_t)).*(1-exp(V2./V_t));
end
end

%% load a data file
data = load('/home/bmo/Documents/MESTRADO/MoS2/resultados/FL_MoS2_9-85e-07.txt');
%negative sign between the experiment definition and model
%converting columns into rows
x = -(data(:,1))';
y = -(data(:,2))';

%exclude all points with |I| > 20nA, the experiment's limit
yy = y(abs(y)<1.99e-08);
xx = x(abs(y)<1.99e-08);
%exclude further points
%index = xx<-1;
%xx(index) = [];
%yy(index) = [];
%calculate I through the model
J = I(xx);
%residual sum
%calculate the difference between model and experiment then square it
sres = (J-yy).^2;
%total sum
%calculate the difference between experiment and its average
stot = (J - mean(J)).^2;

%r^2 = 1 - (sres/rtot)
%this is the value returned by the function
Mr2 = 1 - (sum(sres(:))/sum(stot(:)));
%Mr2 = sum(rsqrd(:))/size(rsqrd, 2);

plot(xx,J, 'b--', xx, yy, 'r.')
%xlim([-1.4 1.7]);
%ylim([-0.3e-7 0.3e-7]);
xlabel("Voltage (V)");
ylabel("Current (A)");
annotation('textbox', [.6 .2 .3 .25 ],...
    'String',{'mean r^2: ', num2str(Mr2)},...
    'FitBoxtotext', 'on');
toc
end

```

8.2 ANEXO II

Programa em Python para calcular a área de contato entre a ponta e a amostra, de acordo com o Modelo Hertziano apresentado em 1.4.1.

```
#!/usr/bin/env python3
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Thu Jan 11 19:05:06 2018

@author: bmo
"""
import numpy as np

#Hertzian model for Tip-Flake contact area

#Variables in the International System of Units
F = 492e-9
R = 30e-9
vF = 0.27
EF = 0.83e9
vT = 0.15
ET = 165e9

def d(F, R, Eo):
    return np.power(((3*F)/(4*Eo*\
                    np.power(R,0.5))), (2/3))

def Eo(vT, ET, vF, EF):
    return np.power((((1 - np.power(vT,2))/ET)+ \
                    ((1 - np.power(vF,2))/EF)), (\
                    -1))

def a(F, R, Eo):
    return np.power(((3*F*R)/(4*Eo)), (1/3))

#lets calculate Ac with the defined functions
Eoo = Eo(vT, ET, vF, EF)

Ac = (np.pi*(np.power(a(F, R, Eoo),2) +\
                np.power(d(F, R, Eoo),2)))
print("Ac = " + Ac.__str__())

# lets calculate Ac straightfoward
```

```
Acc = np.pi*(np.power(((3*F*R)/(4*Eoo)), (2/3)) + \
                (1/np.power(R,2))*np.power(((3*F*R)/\
                (4*Eoo)), (4/3)))
print("Acc = " + Acc.__str__())
```