



# Crescimento de Monocamadas de Ligas de TMD $\text{HfS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2(x)}$ pelo Método PVD

Abner de Siervo, Gabriela M. Amaral, Lucas C. Godinho, Isabela C. Tonon, Hannah O. Plath\*, Theo M. Tanigushi

## I. OBJETIVOS DO PROJETO

Este projeto teve como objetivo crescer e caracterizar monocamadas de ligas do TMD  $\text{HfS}_2$  dopado com telúrio sobre a superfície da Ag (111) através dos métodos de crescimento PVD (*Physical Vapor Deposition*) e MBE (*Molecular Beam Epitaxy*). Para a caracterização estrutural e eletrônica da amostra foram utilizadas espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS), microscopia de tunelamento de elétrons (STM) e difração de elétron de baixa energia (LEED).

## II. INTRODUÇÃO

Os TMDs são materiais considerados bidimensionais por serem extremamente finos e possuem uma fórmula genérica do tipo  $\text{MX}_2$  em que M representa um metal de transição (Mo, W, etc) e X, um calcogênio (Se, Te). O material é normalmente composto por três camadas atômicas: duas de calcogênio separadas pela camada metálica. As interações interatômicas em cada camada são fortes do tipo covalente, mas a força de ligação entre as camadas é fraca - van der Waals. Dessa forma, quando poucas camadas do material são analisadas, é possível alterar o *band gap* da amostra e determinar se esse será indireto ou direto.

O estudo dessa classe de materiais é interessante justamente devido à presença de *band gaps* eletrônicos de diferentes magnitudes, possibilitando a presença de propriedades semicondutoras nesses materiais. Além disso as propriedades dos TMDs podem ser alteradas ajustando-se o calcogênio, o metal de transição e/ou as condições de crescimento. Essa flexibilidade permite que esses materiais sejam adaptados para diversas aplicações eletrônicas, como spintrônica e fotônica. Em particular, o  $\text{HfS}_2$  foi escolhido como TMD objeto deste projeto pois seu *band gap* possui um valor calculado de 1,2 eV e uma alta mobilidade, da ordem de  $1800 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  [2], tornando-o interessante para aplicações em eletrônica. Além disso, alguns estudos [3] indicam que a inserção de dopantes

neste material pode modular seu *band gap* e melhorar sua performance termoelétrica, o que pode contribuir também para o seu uso em aparelhos termoelétricos e ópticos.

## III. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Como o grupo não havia trabalhado previamente com crescimento a base de enxofre e, como há bastante informação na literatura [4] [5] sobre o crescimento do TMD  $\text{MoS}_2$ , decidiu-se crescer primeiramente esse material a fim de testar o sistema montado e observar como a formação desse TMD ocorre. Posteriormente cresceu-se, então, o  $\text{HfS}_2$ . Após o crescimento do  $\text{HfS}_2$ , seria introduzido ao processo a dopagem com o telúrio. Devido à pandemia do Covid-19 não foi possível ter acesso aos laboratórios do IFGW na Unicamp a partir de abril de 2020. Assim, a execução desta última etapa não foi possível.

Para o crescimento dos TMDs, utilizou-se uma câmara de crescimento que opera em um sistema de ultra alto vácuo (UHV). Anexada à câmara, há um sistema para análise estrutural e eletrônica da amostra que contém ótica LEED e analisador de elétrons via XPS. Há também uma outra câmara que é equipada para realizar análise via STM, além de XPS e LEED. O transporte da amostra entre as duas câmaras demora alguns minutos, nos quais o material crescido está exposto à atmosfera.

Foram feitos dois crescimentos para o  $\text{MoS}_2$  e dois crescimentos para o  $\text{HfS}_2$ . Os parâmetros de crescimento estão mostrados nas tabelas abaixo.

Nº ciclos	Temperatura (°C)	Fluxo Mb (nA)	Tempo (min)	Atmosfera de H <sub>2</sub> S pressão (mbar)	Annealing temperatura (°C)	Annealing tempo (min)
1	Ambiente	4,0	5	$1.0 \times 10^{-6}$	440	15
4	Ambiente	4,0	5	$1.0 \times 10^{-6}$	440	15

Figura 1: Tabela com os parâmetros de crescimento das amostras de  $\text{MoS}_2$

Nº Ciclos	Temperatura (°C)	Fluxo Hf (nA)	Tempo (min)	Atmosfera de H <sub>2</sub> S pressão (mbar)	Annealing temperatura (°C)	Annealing tempo (min)
1	Ambiente	7,0	5	1.5 x 10 <sup>-6</sup>	450	30
1	430	7,0	15	1.4 x 10 <sup>-6</sup>	440	15

Figura 2: Tabela com os parâmetros de crescimento das amostras de HfS<sub>2</sub>

#### IV. RESULTADOS

##### A. MoS<sub>2</sub>: 1 ciclo

Observando a amostra no LEED, foi possível observar o padrão de Moiré, indicando que houve crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre a prata. A análise da amostra no XPS também apontou para o crescimento do material, mas mostrou que parte do molibdênio se ligou com a prata, formando Ag<sub>2</sub>S. Além disso, o XPS apontou para a formação de um outro material na superfície, o qual foi primeiramente classificado como MoO<sub>3</sub>, mas posteriormente com o auxílio das imagens do STM e uma análise mais criteriosa percebeu-se que o pico correspondia na realidade à uma liga de MoAg.

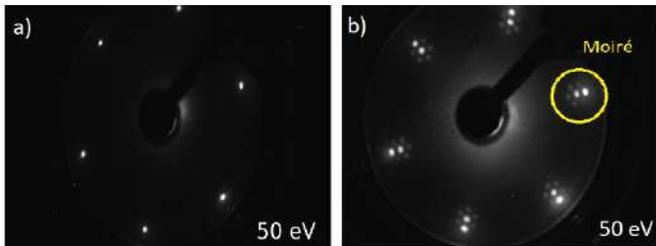
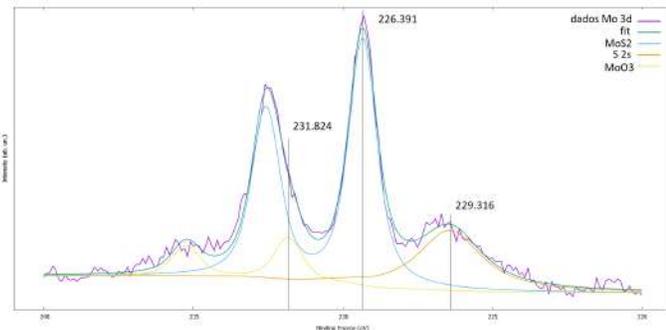
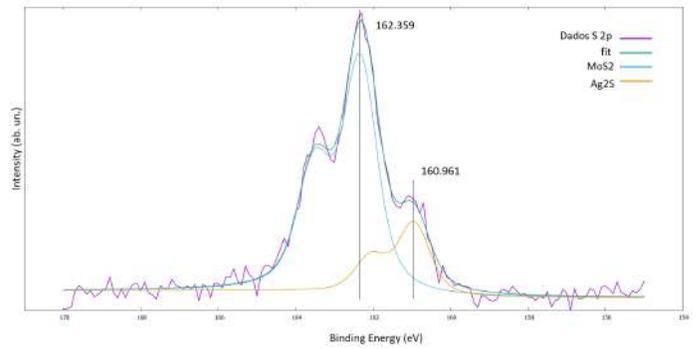


Figura 3: Padrões de difração do LEED com energia dos elétrons de 50 eV para a amostra de MoS<sub>2</sub> de 1 ciclo a) Ag(111) antes do crescimento b) Ag(111) após o crescimento

Essa amostra foi submetida a um segundo *annealing* à 500 K durante 30 minutos devido à presença indesejada de Ag<sub>2</sub>S na superfície da amostra, que removeu a maior parte do Ag<sub>2</sub>S e não degradou as ilhas de MoS<sub>2</sub>. A partir de imagens do STM traçou-se, então, o perfil das ilhas e o parâmetro de rede encontrado para a estrutura foi de  $a_{\text{moiré}} = 3.32 \text{ nm}$ , que é compatível com a literatura [7].



(a) Mo 3d



(b) S 2p

Figura 4: XPS da amostra de MoS<sub>2</sub> de 1 ciclo após o crescimento

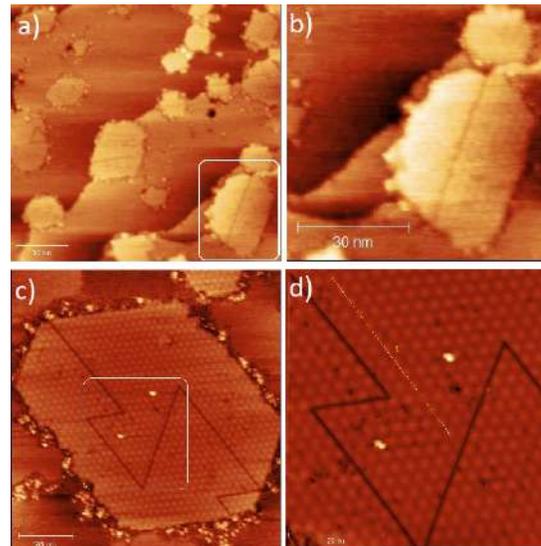


Figura 5: Imagens do STM da amostra MoS<sub>2</sub> de 1 ciclo a) Ilhas sobre Ag(111) pré-annealing b) Detalhe da ilha destacada na figura 'a' c) Ilha sobre Ag(111) após-annealing d) Detalhe destacado na ilha à direita

##### B. MoS<sub>2</sub>: 4 ciclos

Observando o LEED da amostra após o crescimento, foi possível notar a presença do padrão de Moiré na imagem, indicando a existência de MoS<sub>2</sub> sobre a prata. Também notou-se o crescimento de uma outra estrutura na amostra - um tipo de reconstrução. A amostra foi submetida a mais um *annealing* de 600 K em dois ciclos de 15 minutos cada e, então, foi levada ao STM. As imagens do STM indicaram que havia uma camada de sujeira cobrindo parte da superfície da amostra. Foi realizado outro *annealing* de 600 K por 40 minutos para tentar retirar esse material da superfície. Após o segundo *annealing* há uma diminuição da camada mais superior sobre a amostra - sujeira -, tornando a amostra mais plana.

O perfil da bicamada foi traçado e foi obtido um parâmetro  $a_{\text{MoS}_2} = 0.32 \text{ nm}$  para o TMD. Esse resultado é semelhante àquele obtido na literatura [7].

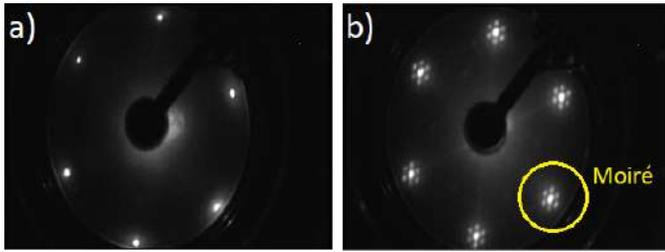


Figura 6: Padrões de difração do LEED com energia dos elétrons de 50 eV para a amostra de MoS<sub>2</sub> de 4 ciclo a) Ag(111) antes do crescimento b) Ag(111) após o crescimento

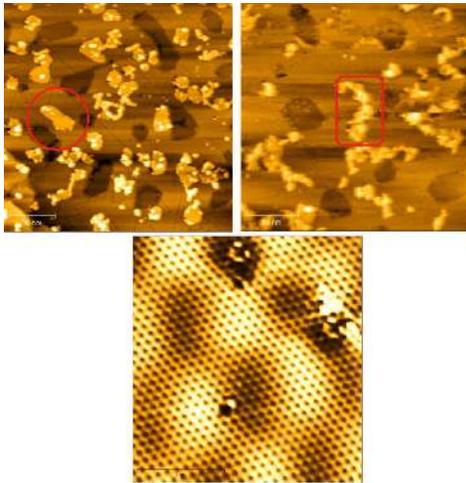


Figura 7: Imagens do STM da amostra MoS<sub>2</sub> de 4 ciclo a) Ilhas sobre Ag(111) *pré-annealing* b) Ilhas sobre Ag(111) *pós-annealing* c) Resolução atômica para monocamada de MoS<sub>2</sub> sobre Ag(111)

### C. HfS<sub>2</sub>: crescimento à temperatura ambiente

Não foi possível perceber o padrão de Moiré para nenhuma das ordens de energia no LEED. No entanto, para a energia de 50 eV conseguiu-se ver um ponto menos intenso sinalizando o crescimento de material sobre a amostra.

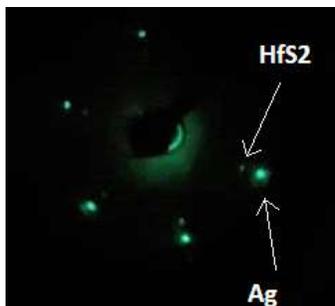


Figura 8: Padrão de difração LEED com energia de elétrons de 50 eV para a amostra HfS<sub>2</sub> crescida à temperatura ambiente após o crescimento

Analisando os valores obtidos no XPS antes e após a transferência de câmaras percebe-se que os picos após a

transferência são mais próximos dos valores encontrados na literatura [8] [9] [10] do que os da amostra logo após o crescimento. Acredita-se que esse fato seja consequência de uma incerteza causada pelo menor número de scans que foram realizados no primeiro XPS. Apesar disso, é possível notar que, após a transferência, o XPS aponta para a presença de HfO<sub>2</sub> e Ag<sub>2</sub>S na amostra. Particularmente, o HfO<sub>2</sub> não estava presente na amostra antes da transferência e foi provavelmente formado devido à exposição da amostra à atmosfera.

Picos	Após Crescimento (eV)	Após Transferência (eV)	Literatura (eV)
Hf 4f (S)	16.8	16.4	16.5
Hf 4f (O)	-	17.0	17.1
S 2p (Hf)	161.5	160.9	160.9
S 2p (Ag)	-	161.6	161.6
O 1s (ads.)	531.9	-	532.0
O 1s (Hf)	-	530.4	530.3

Figura 9: Tabela com os picos do XPS da amostra HfS<sub>2</sub> crescida à temperatura ambiente antes e após a transferência de câmaras

Devido à dificuldade de visualização da amostra crescida no substrato, realizou-se um *annealing* de 400 °C sobre a amostra visando a eliminação de Ag<sub>2</sub>S. Após o *annealing* observou-se, no entanto, que a componente do Ag<sub>2</sub>S no XPS não desapareceu como esperado. Também não houve uma diminuição significativa na componente do HfO<sub>2</sub>.

Ademais, notou-se um deslocamento de cerca de 0,5 eV nos picos do háfnio tanto para o HfS<sub>2</sub> quanto para o HfO<sub>2</sub>. Uma das hipóteses levantadas pelo grupo é de que o *annealing* provocaria esse *shift*. Tal comportamento mediante mudança de temperatura já foi reportado na literatura [11] para o HfO<sub>2</sub> sobre outros substratos. A outra hipótese levantada é de que o háfnio reagiu com alguma substância que foi adsorvida pela amostra quando essa entrou em contato com a atmosfera.

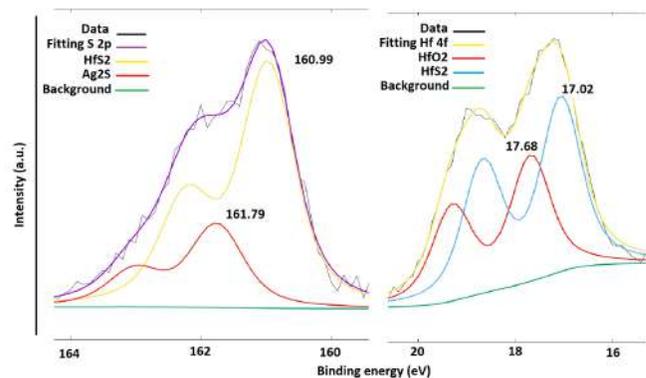


Figura 10: Gráfico XPS da amostra de HfS<sub>2</sub> crescida à temperatura ambiente *pós-annealing*

Analisando novamente a amostra no STM, foi possível a visualização de ilhas sobre a prata. As superfícies das ilhas encontradas possuíam aspecto rugoso devido à oxidação. A

partir de uma análise das imagens coletadas através do STM, estimou-se que o  $\text{HfS}_2$  cobriu cerca de 20% da área do substrato. Os dados obtidos acerca da cobertura estão na figura 11.

Nº Ilhas	110	Coefficiente de Variação	0.9011
Nº Imagens Analisadas	11	Porcentagem de Cobertura	20%
Área Média das Ilhas ( $\text{nm}^2$ )	906	Erro Cobertura	3%
Desvio Padrão ( $\text{nm}^2$ )	817		

Figura 11: Tabela da cobertura da amostra de  $\text{HfS}_2$  crescida à temperatura ambiente *pós-annealing*



Figura 12: Ilha com aspecto rugoso na amostra de  $\text{HfS}_2$  *pós-annealing*

#### D. $\text{HfS}_2$ : crescimento à 430 °C

Foi possível perceber no LEED um padrão de Moiré bem fraco. Realizou-se, então, um XPS sobre a amostra o qual não detectou a presença de oxigênio.

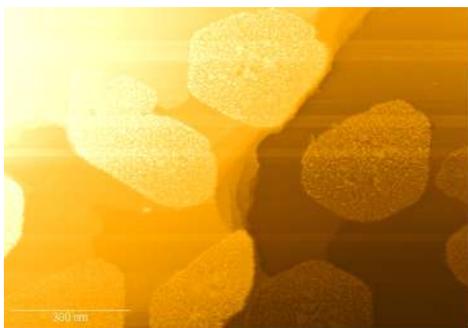


Figura 13: Imagem do STM de ilhas da amostra de  $\text{HfS}_2$  crescida à 430 °C *pós-annealing*

A amostra foi transferida através da atmosfera para a segunda câmara do grupo e foi submetida à um *annealing* de 400 °C durante 20 minutos. Novas medidas de XPS e

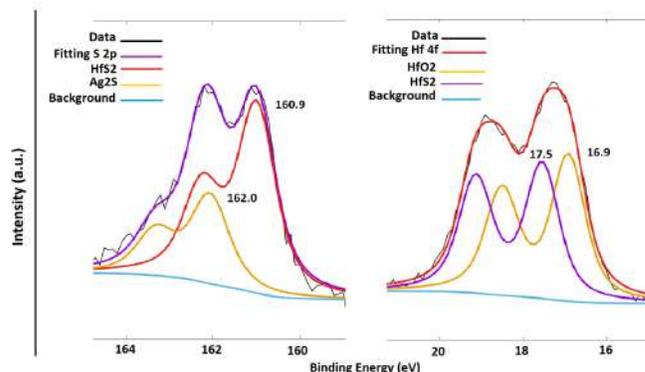


Figura 14: Gráfico XPS da amostra de  $\text{HfS}_2$  crescida à 430 °C *pós-annealing*

imagens de STM foram feitas sobre a amostra. As imagens do STM mostraram que houve crescimento de ilhas de  $\text{HfS}_2$  sobre a prata, cobrindo uma área de cerca de 40% da superfície do substrato. A análise do XPS aponta para a presença de  $\text{HfO}_2$  sobre a amostra, indicando que houve oxidação durante o transporte pela atmosfera. Nota-se que os deslocamentos dos picos do háfnio ocorrem novamente e com um  $\text{shift}$  de cerca de 0,5 eV.

Nº Ilhas	25	Coefficiente de Variação	0.1157
Nº Imagens Analisadas	2	Porcentagem de Cobertura	40%
Área Média das Ilhas ( $\text{nm}^2$ )	49285	Erro Cobertura	1%
Desvio Padrão ( $\text{nm}^2$ )	5701		

Figura 15: Tabela da cobertura da amostra de  $\text{HfS}_2$  crescida à 430 °C *pós-annealing*

#### V. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O crescimento de  $\text{MoS}_2$  através desse método gera também como produto  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Esse composto, no entanto, pode ser facilmente removido da amostra por meio de uma seção de *annealing* de cerca de 600 K, sem danificar o TMD, não se configurando dessa forma como uma obstrução na produção do  $\text{MoS}_2$ . Além disso, o  $\text{MoS}_2$  sobre a Ag (111) mostrou-se estável e pouco suscetível à oxidação mesmo quando exposto diretamente à atmosfera. Tal fato torna a prata um substrato ainda mais interessante de ser utilizado para o crescimento desse TMD.

Assim como no crescimento de  $\text{MoS}_2$ , a produção de  $\text{HfS}_2$  também teve como produto a formação de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . No entanto, para este caso o *annealing* da amostra não elimina a presença deste componente do substrato. Além disso, o  $\text{HfS}_2$  sobre Ag (111) apresentou sinais de oxidação quando exposto à atmosfera assim como um deslocamento dos picos de Hf após o *annealing*.

Os resultados obtidos para o  $\text{HfS}_2$  diferem do esperado e uma investigação mais profunda desse TMD pode levar ao

descobrimiento de propiedades interesantes desse material. Um passo importante para este estudo no futuro é realizar o transporte da amostra à vácuo entre as câmaras, evitando sua oxidação. Além disso, os resultados do estudo apontam a Ag (111) como um bom substrato para o crescimento de outro TMD, o MoS<sub>2</sub>.

## VI. AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer pelo apoio financeiro ao projeto a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e o Conselho Nacional Científico e Tecnológico (CNPq), através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC/UNICAMP,

## REFERÊNCIAS

- [1] CAPPELLUTI, E. et al. Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer mos 2. *Physical Review B*, APS, v. 88, n. 7, p. 075409, 2013.
- [2] ZHANG, W. et al. Two-dimensional semiconductors with possible high roomtemperature mobility. *Nano Research*, Springer, v. 7, n. 12, p. 1731–1737, 2014.
- [3] SINGH, D.; AHUJA, R. Enhanced optoelectronic and thermoelectric properties by intrinsic structural defects in monolayer hfs2. *ACS Applied Energy Materials*, ACS Publications, v. 2, n. 9, p. 6891–6903, 2019.
- [4] SØRENSEN, S. G. et al. Structure and electronic properties of in situ synthesized single-layer mos2 on a gold surface. *ACS nano*, ACS Publications, v. 8, n. 7, p. 6788–6796, 2014.
- [5] XU, H. et al. Oscillating edge states in one-dimensional mos 2 nanowires. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2016.
- [6] Grønborg, S. S.; Ulstrup, S.; Bianchi, M.; Dendzik, M.; Sanders, C. E.; Lauritsen, J. V.; Hofmann, P.; Miwa, J. A. Synthesis of Epitaxial Single-Layer MoS<sub>2</sub> on Au(111). *Langmuir* 2015, 31, 9700–9706, PMID: 26308879.
- [7] KOLOBOV, A. V.; TOMINAGA, J. Structure and physico-chemical properties of single layer and few-layer tmds. In: *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. [S.l.]: Springer, 2016. p. 109–163.
- [8] FU, L. et al. Van der waals epitaxial growth of atomic layered hfs2 crystals for ultrasensitive near-infrared phototransistors. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 29, n. 32, p. 1700439, 2017
- [9] TAO, Q.; JURSIK, G.; TAKOUDIS, C. Selective atomic layer deposition of hfo 2 on copper patterned silicon substrates. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 96, n. 19, p. 192105, 2010.
- [10] BARRECA, D. et al. Hafnium oxide thin film grown by ald: An xps study. *Surface Science Spectra*, American Vacuum Society, v. 14, n. 1, p. 34–40, 2007.
- [11] ZHAN, N. et al. Xps study of the thermal instability of hfo2 prepared by hf sputtering in oxygen with rta. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 150, n. 10, p. F200, 2003.