



“Crescimento de monocamadas do TMD HfS_2 pelo método PVD”

Aluno: Theo Massao Taniguchi – RA 224792

Orientador: Prof. Abner de Siervo

Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física “Gleb Wataghin” – UNICAMP

1 - Objetivo do Projeto: Esse projeto tem como objetivo o crescimento de semicondutores de materiais bidimensionais formados por dicalcogenetos de metais de transição (TMD), através do método *Physical Vapor Deposition* (PVD). Dentre eles, focamos no crescimento dos TMDs HfS_2 e MoS_2 , sobre diferentes substratos, como o $Ag(111)$, $Ag(100)$ e $Ir(111)$.

2 – Introdução à temática: Os TMDs vêm sendo bastante estudados durante os últimos anos, devido a sua grande aplicação em fotônica, eletrônica, spintrônica, tecnologia fotovoltaica, etc. O crescimento em larga escala de TMDs, apresentando finas camadas, homogêneas e bem ordenadas, é um ponto que ainda precisa ser desenvolvido para maior inserção desses semicondutores no mercado. Esse método permite a produção de filmes contínuos e bastante ordenados das amostras, e em condições muito controladas e em ambiente limpo (ultra alto vácuo), evitando que contaminantes interfiram no processo de crescimento.

3 – Métodos Experimentais: O método utilizado para o crescimento dos TMDs foi o PVD. Ele consiste na evaporação do metal aquecido à altas temperaturas por bombardeamento de elétrons, que vai sendo depositado sobre o substrato de interesse. Ao mesmo tempo, o gás reagente (nesse projeto foi o H_2S) é lançado na câmara de crescimento, e que por sua vez será dissociado ao entrar em contato com a superfície aquecida do cristal. Assim, os átomos do metal evaporado se ligam ao átomos do gás dissociado, para formar o TMD. A análise da amostra crescida, é feita basicamente por 3 técnicas, o LEED (low energy electron diffraction), o XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) e o STM (microscopia de tunelamento de elétrons).



Figura 1. Evaporadora de Háfnio e tubo do gás H_2S posicionados em direção ao porta amostra, durante o primeiro crescimento do HfS_2 sobre o cristal de $Ag(111)$.

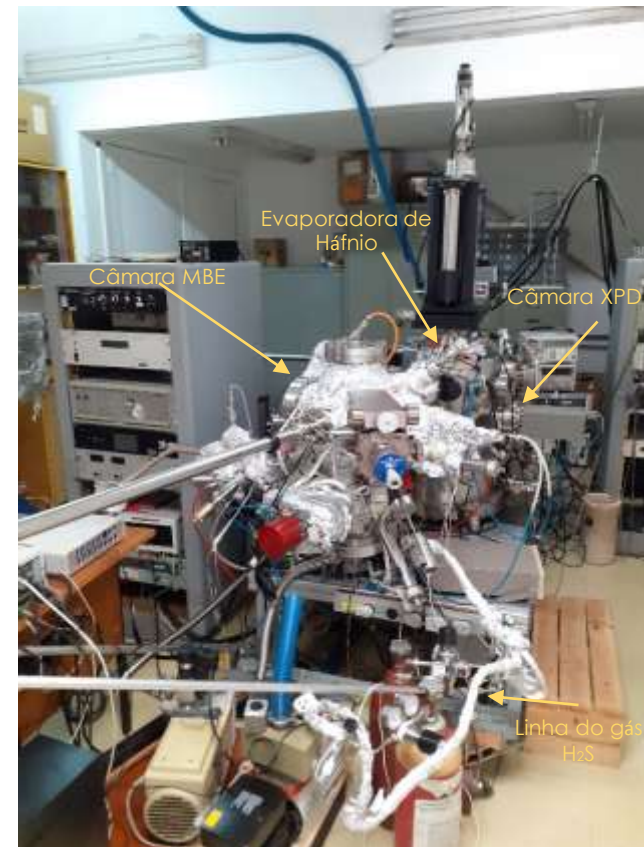


Figura 2. Sistema de crescimento.

4 – Resultados:

- MoS_2 : Segundo Crescimento, 4 ciclos.

Começamos com o crescimento do TMD MoS_2 . Utilizamos diversos cristais como substrato, começando pelo Ir(111) pelo seu alto ponto de fusão, sendo ideal para fazer os primeiros testes, e, em seguida, passamos para os cristais de prata, o Ag(100) e Ag(111). Os melhores resultados foram obtidos nesse último. Na medida de LEED feita após o crescimento da amostra sobre o Ag(111), se observou um padrão de moirée hexagonal ao redor dos pontos de difração do cristal, que se dá pela presença do MoS_2 , figura 3. Esse padrão se assemelha com um padrão obtido do MoS_2 crescido sobre o Au(111) encontrado na literatura [1].

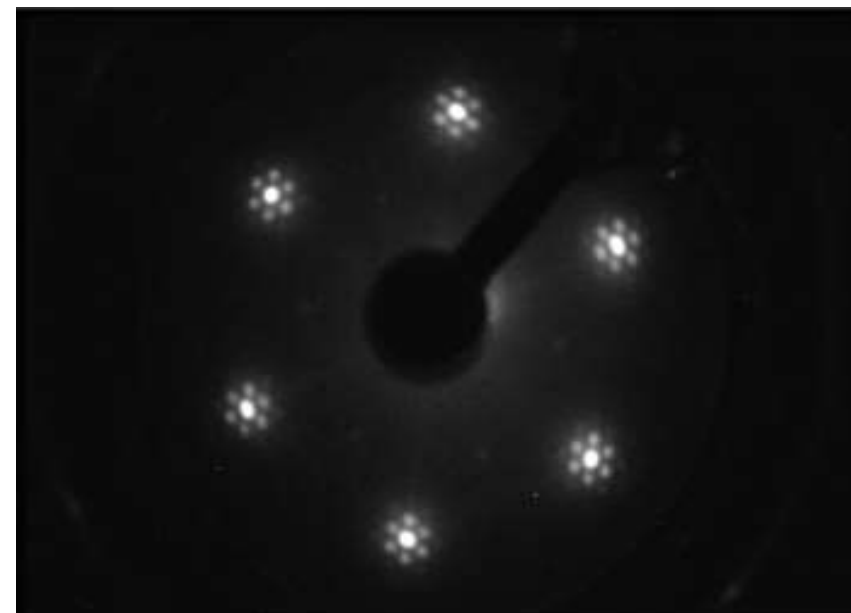


Figura 3. LEED MoS_2 sobre $Ag(111)$ após o crescimento de 4 ciclos, 70eV.

A partir do XPS vemos que o molibdênio e o enxofre estão presentes na amostra, ambos em um estado químico distinto de suas formas puras. Como visto, os dados obtidos da energia de ligação dos orbitais, 3d do molibdênio e 2p do enxofre, são comparáveis aos dados encontrados na literatura, que indicam que esses elementos se encontram na forma MoS_2 [1,2,3]. Além disso, houve a formação do Ag_2S , mas que não foi mais possível identificá-lo após o *annealing*.

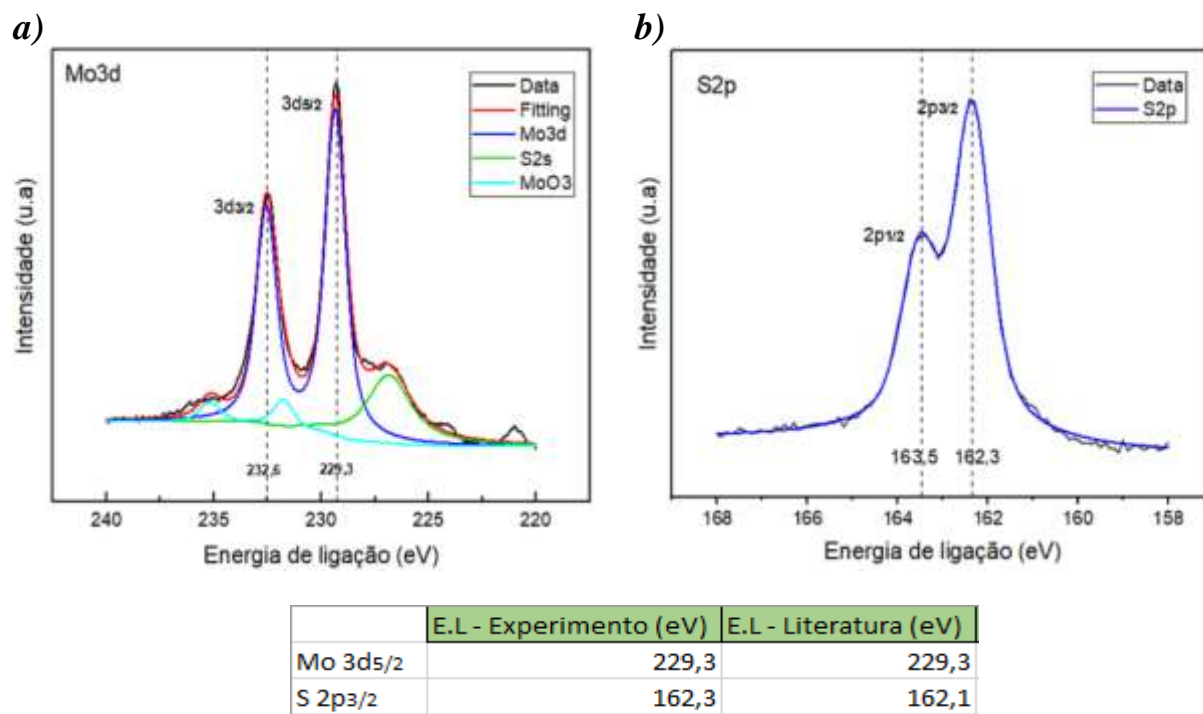


Figura 4. a) XPS da amostra de MoS_2 (segunda tentativa), orbital 3d do molibdênio. b) XPS da amostra de MoS_2 (segunda tentativa), orbital 2p do Enxofre.

A partir das imagens feitas pelo STM, vemos que o TMD MoS_2 cresceu sobre grande parte do substrato, figura 5a, cobrindo-o quase por completo. Nessa imagem, figura 5a, é possível observar a formação das monocamadas e bicamadas de MoS_2 , e a formação do MoAg na amostra. Além disso, vemos que as camadas de MoS_2 são separadas por defeitos bem definidos, figura 5b, causados pela falta de átomos de enxofre nas junções das ilhas do TMD [4].

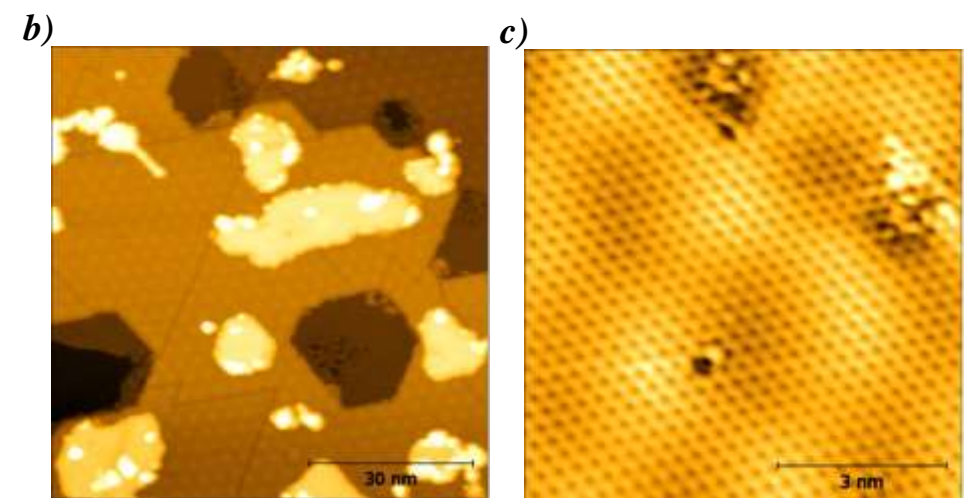
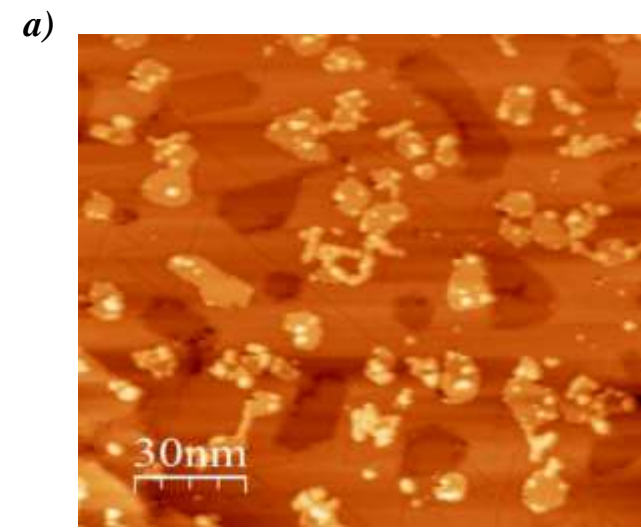


Figura 5. a) STM, MoS_2 sobre $\text{Ag}(111)$. b) STM, MoS_2 sobre $\text{Ag}(111)$. c) STM, Padrão de Moiré $\text{MoS}_2/\text{Ag}(111)$.

- HfS_2 : Segundo Crescimento.

No segundo crescimento do HfS_2 foi possível observar um padrão de moiré bem mais forte que no primeiro crescimento, figura 6. Onde, os pontos que formam o hexágono exterior representam a difração dos elétrons pelo cristal de $\text{Ag}(111)$, e os pontos que formam o hexágono interior representam a difração pelo material crescido, nesse caso o TMD HfS_2 [5].



Figura 6. LEED HfS_2 após o segundo crescimento, 50 eV.

Em seguida, foram feitas medidas de XPS da amostra após o crescimento, após a transferência de laboratórios e após um *annealing* de 400°C. No XPS após o crescimento, identificamos uma baixa presença de oxigênio, e de háfnio na forma HfO_2 . Além disso, identificamos o TMD HfS_2 com energia de ligação semelhante ao encontrado na literatura [2,6,7,8].

Porém, após transferir a amostra de laboratório, procedimento em que houve o contato com a atmosfera, a presença de oxigênio no XPS aumentou consideravelmente, assim como a do HfO_2 . Dessa forma, pode-se dizer que ocorreu a oxidação do háfnio nesse trajeto. Após o *annealing* observamos que a energia de ligação dos orbitais do háfnio sofreram um deslocamento de aproximadamente 0,6 eV.

Essa mudança, que também foi observada no primeiro crescimento, poderia ser explicada pela ocorrência do processo de passivação da superfície durante o *annealing*, ou devido a instabilidade do dióxido de háfnio em altas temperaturas, ou a formação de um novo composto ligado ao háfnio.

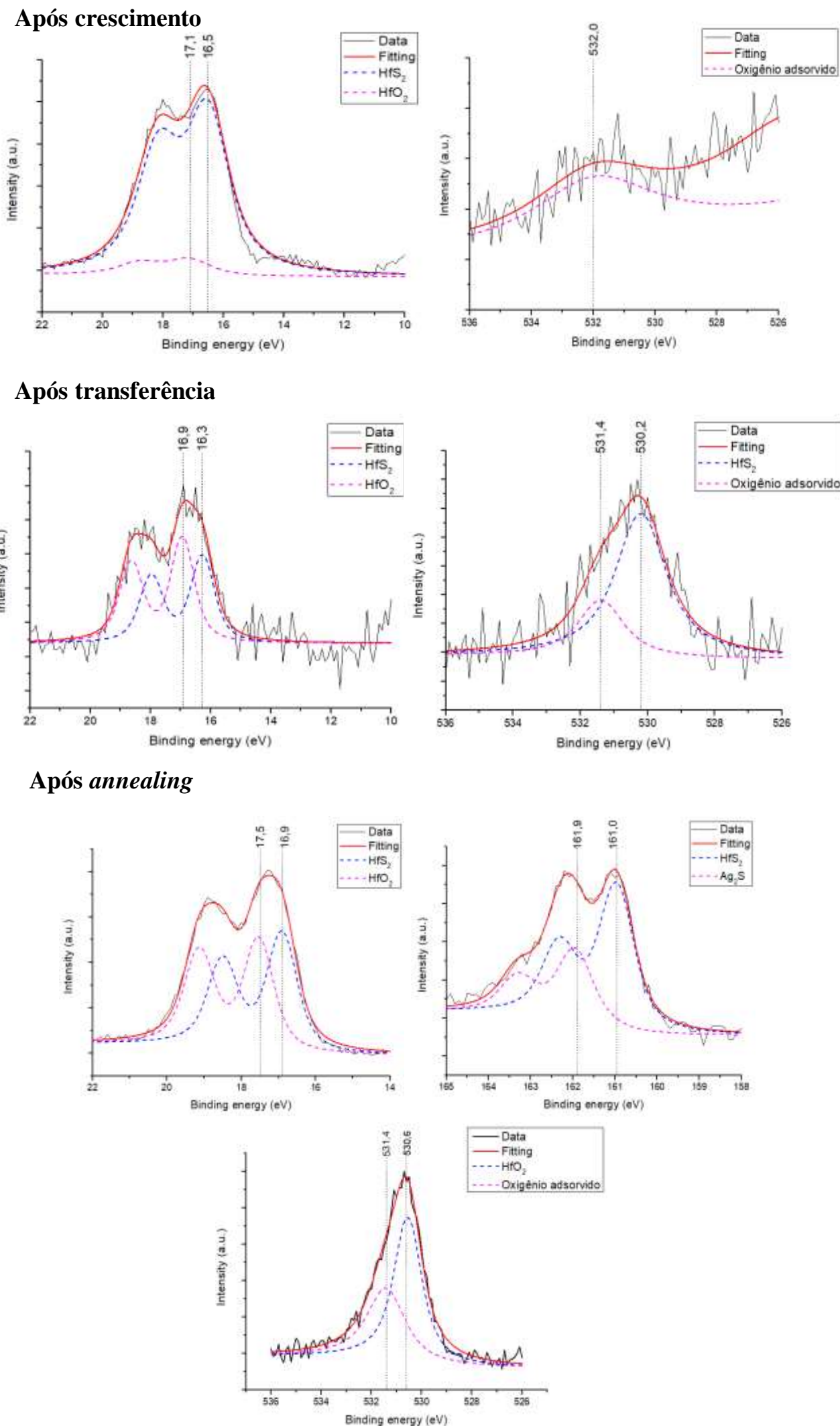


Figura 7. XPS da amostra nas diferentes etapas

Em seguida, foi feita a análise de STM da superfície da amostra. A partir dela, é possível observar o crescimento das ilhas do TMD HfS_2 , se distribuindo ao longo da superfície do $\text{Ag}(111)$, figura 8. Temos que, não foi formado um filme contínuo do TMD que cobre todo o substrato, sendo as ilhas identificadas responsáveis por uma área de cobertura de aproximadamente 39,95%.

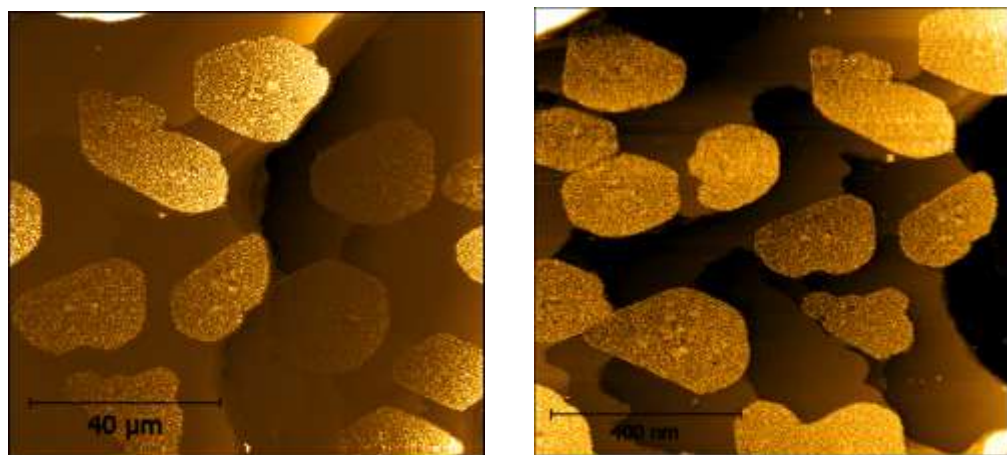


Figura 8. Ilhas do TMD HfS_2 sobre o $\text{Ag}(111)$, segundo crescimento.

5 – Conclusões e Perspectivas:

Nesse projeto conseguimos crescer com sucesso o TMD MoS_2 sobre o $\text{Ag}(111)$ pelo método *Physical Vapor Deposition* (PVD), o que até então não havia sido encontrado na literatura. Além disso, conseguimos crescer o TMD HfS_2 pelo mesmo método, também sobre o cristal de $\text{Ag}(111)$. Por conta do contexto de pandemia, foi impossibilitado a continuidade das atividades presenciais com o HfS_2 . Dessa forma, não foi possível fazer mais tentativas de crescimento para aumentar a área de cobertura e produzir um filme contínuo desse TMD; e tentativas para diminuir a quantidade de dióxido de háfnio presente na amostra, utilizando a maleta de vácuo construída por nós. Por fim, temos que é evidente o potencial do método PVD para a produção de TMDs com ótima qualidade, e em maiores escalas, sendo assim, promissor ao desenvolvimento desses materiais para as mais diversas aplicações tecnológicas.

6 – Agradecimentos:

Gostaria de agradecer a todos os co-autores Gabriela Moura do Amaral; Isabela da Costa Tonon; Hannah de Oliveira Plath; Ricardo Javier Peña Román; Luis Henrique de Lima; Lucas Capel Godinho; Luiz Fernando Zagonel; Richard Landers; e Abner de Siervo; que tornaram possível a realização desse projeto, e que sempre estiveram dispostos a me ensinar. Além disso, gostaria de agradecer às agências de fomento FAPESP, CNPq e CNPQ-PIBIC pela bolsa de pesquisa e pela oportunidade de fazer essa iniciação científica.

7 – Referências:

- 1 - Signe G. Sørensen, Henrik G. Füchtbauer, Anders K. Tuxen, Alex S. Walton, and Jeppe V. Lauritsen. Structure and Electronic Properties of In Situ Synthesized Single-Layer MoS_2 on a Gold Surface. *ACS Nano* **2014** 8 (7), 6788-6796. DOI: 10.1021/nm502812n
- 2 - John F. Moulder. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data
- 3 - <https://xpssimplified.com/elements/molybdenum.php>
- 4 - Signe S. Grønberg, Søren Ulstrup, Marco Bianchi, Maciej Dendzik, Charlotte E. Sanders, Jeppe V. Lauritsen, Philip Hofmann, and Jill A. Miwa. Synthesis of Epitaxial Single-Layer MoS_2 on $\text{Au}(111)$. *Langmuir* **2015** 31 (35), 9700-9706. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b02533.
- 5 - Daniel S. Koda, Friedhelm Bechstedt, Marcelo Marques, and Lara K. Teles. Coincidence Lattices of 2D Crystals: Heterostructure Predictions and Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016 120 (20), 10895-10908. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01496
- 6 - Lei Fu Feng Wang Bin Wu Nian Wu Wei Huang Hanlin Wang Chuanhong Jin Lin Zhuang Jun He Lei Fu Yunqi Liu. Van der Waals Epitaxial Growth of Atomic Layered HfS_2 Crystals for Ultrasensitive Near-Infrared Phototransistors
- 7 - Qian Tao, Gregory Jursich and Christos Takoudis. Selective atomic layer deposition of HfO_2 on copper patterned silicon substrates. Department of Chemical Engineering, University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois 60607-7052, USA 2 Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Illinois at Chicago, Illinois 60607-7052, USA 3 Department of Bioengineering, University of Illinois at Chicago, Illinois 60607-7052, USA
- 8 - Barreca, Davide & Milanov, Andrian & Fischer, Roland & Devi, Anjana & Tondello, Eugenio. (2007). Hafnium oxide thin film grown by ALD: an XPS study. *Surface Science Spectra*. 14. 10.1116/11.20080401. Hafnium(IV) oxide thin films were synthesized by atomic