Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin

Isabela da Costa Tonon

Crescimento e caracterização de monocamada de HfS_2 sobre Ag(111)

CAMPINAS
2022

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Isabela da Costa Tonon

Crescimento e caracterização de monocamada de HfS_2 sobre Ag(111)

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em física, na área de física aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Abner de Siervo

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado defendida por Isabela da Costa Tonon e orientada pelo Prof. Dr. Abner de Siervo.

Campinas

2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

T616c

Tonon, Isabela da Costa, 1997-
Crescimento e caracterização de monocamada de HfS2 sobre Ag (111) / Isabela da Costa Tonon. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Abner de Siervo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Dicalcogenetos de metais de transição. 2. Dissulfeto de háfnio. 3. Crescimento epitaxial. 4. Epitaxia por feixe molecular com fonte de gás. 5. Difração eletrônica em baixa energia. 6. Espectroscopia fotoeletrônica de raio X. 7. Microscopia de tunelamento de elétrons. I. Siervo, Abner de, 1972-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Growth and characterization of HfS2 monolayer on Ag (111)
Palavras-chave em inglês:
Transition metal dichalcogenides
Hafnium disulfide
Epitaxial growth
Gas source molecular beam epitaxy
Low energy electron diffraction
X-ray photoelectron spectroscopy
Scanning tunneling microscopy
Área de concentração: Física Aplicada
Titulação: Mestra em Física
Banca examinadora:
Abner de Siervo [Orientador]
Júlio Criginski Cezar
Thiago Eduardo Pedreira Bueno
Data de defesa: 18-03-2022
Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)
- ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0003-4943-1891
- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/0106022246437764

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

FOLHA DE APROVAÇÃO

A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de Mestrado, composta pelos Professores Doutores a seguir descritos, em sessão pública realizada em 18 de março de 2022, considerou a candidata Isabela da Costa Tonon aprovada.

Prof. Dr. Abner de Siervo
Presidente da Comissão Julgadora

Dr. Júlio Criginski Cézar
LNLS/CNPEM

Prof. Dr. Thiago Eduardo Pedreira Bueno
DFis/UFES

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertações/Teses e na Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física "Gleb Wataghin".

Campinas, 18 de março de 2022

Não há exemplo maior de dedicação do que o da nossa família...
À minha querida família que tanto amo, dedico o resultado
dessa dissertação de mestrado, conquistada com grande esforço.
Vocês são meus maiores aliados para encarar a vida acadêmica.

Estude muito o que mais lhe interessa da maneira mais indisciplinada, irreverente e original possível.
— *Richard Feynman*

Agradecimentos

À minha família pelo apoio, incentivo e compreensão. Não tenho palavras para descrever meu sentimento por vocês. Serei grata para sempre.

Aos meus amigos de curso e companheiros de laboratório, meu muito obrigada por me tolerarem durante todo esse tempo. Obrigada pelo carinho, pela companhia e por compartilharem suas histórias, seus conhecimentos e me acolherem na Unicamp. Também agradeço o incentivo dos amigos que fiz nessa nova experiência e que hoje integram a minha vida de forma muito linda, mesmo à distância.

Agradeço aos professores e pesquisadores que colaboraram com a minha formação ao longo do caminho, em especial ao Abner de Siervo e Richard Landers, assim como aos professores que participaram das avaliações que culminaram nessa dissertação e cujos comentários colaboraram para melhor explorar o tema e o sistema estudado e expressar minhas ideias. Agradeço, também, pela compreensão, incentivo e todo conhecimento que adquiri durante o mestrado. Ao crescimento intelectual e pessoal que essa experiência me proporcionou ao arriscar na profissão de pesquisadora de forma integral nesses tempos complexos, com seus altos e baixos.

Por fim, agradeço as agencias de fomento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Assim como à Equinor ASA pelo financiamento da bolsa de mestrado através do Edital CNPq (134285/2019-0) em parceria com a Equinor de Energias Renováveis (440097/2019-3).

Resumo

Os dichalcogenetos de metais de transição 2D (TMDs) atraíram a atenção da comunidade científica nas últimas duas décadas em virtude das potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos e transistores devido à manipulação de suas propriedades ao mudar o metal de transição, o calcogeneto, o número de camadas ou as condições de crescimento. Normalmente, vários TMDs são semicondutores que apresentam um gap direto na forma de monocamada, o que permite o design de heteroestruturas empilhando diferentes TMDs. O HfS_2 tem *band gap* eletrônico calculado de $\sim$ 1,27 eV e é próximo ao valor ideal para aplicações optoeletrônicas. Além disso, apresenta grande mobilidade de portadores de carga em temperatura ambiente, alto coeficiente de absorção óptica e alta resposta fotoluminescente na monocamada. Porém, esse material apresenta uma escassa literatura em comparação a outros TMDs devido à dificuldade de síntese e implementação para desenvolvimento de dispositivos. Por outro lado, a produção de TMDs de alta qualidade em escala industrial ainda é um problema, uma vez que a maioria dos TMDs é obtida por esfoliação mecânica ou deposição química de vapor em estudos de prova de conceito. Assim, implementar outras formas de crescimento é interessante tanto para a área de pesquisa quanto para a viabilidade de futuras aplicações.

Neste trabalho, propomos aplicar a técnica de epitaxia de feixe molecular com fonte de gás (GSMBE) para cultivar HfS_2 no substrato Ag(111). As fontes de alta pureza, temperaturas de crescimento mais baixas e taxa de crescimento lenta em ambientes de ultra alto vácuo (UHV) são essenciais para o controle de espessura, uma vez que essas condições implicam na fase estrutural e na estrutura da banda e minimizam a incorporação de impurezas. Duas amostras foram cultivadas pela diferença entre a temperatura do substrato e o tempo de evaporação do metal de transição. A análise das amostras foi realizada com técnicas que permitiram a caracterização de suas propriedades estruturais, químicas e eletrônicas globalmente, com difração de elétrons de baixa energia (LEED) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), e localmente através da microscopia/espectroscopia de tunelamento por varredura (STM/STS). Os resultados evidenciam que as ilhas de 1T-HfS_2 que cresceram foram oxidadas e parcialmente convertidas em HfO_2 após serem expostas ao ar, a partir do padrão LEED e espectros de XPS. Além disso, as análises de STS/STM mostram que a monocamada de HfS_2 apresenta comportamento semicondutor com o gap eletrônico da ordem de $\sim$ 1 eV. A metodologia adotada fornece amostras com uma única fase cristalográfica, o que facilita a caracterização fundamental e a técnica de crescimento é apropriada para este sistema, uma vez que o ambiente UHV é adequado para o crescimento de HfS_2 sem a presença de oxigênio. Desta forma, pudemos obter parâmetros para sintetizar em condições de laboratório o sistema HfS_2 sobre Ag(111) que é inédito na literatura para experimentos semelhantes.

Abstract

The 2D transition metal dichalcogenides (TMDs) attracted the attention of the scientific community in the last two decades. These materials have the potential to be applied in optoelectronics and transistors devices due to their property variability when changing the transition metal, the chalcogen element, the number of layers, or the growth conditions. Typically, several TMDs are semiconductors that present a direct band gap in the monolayer form. It allows the design of heterostructures by stacking different TMDs. The HfS_2 has a calculated electronic band gap of $\sim$ 1.27 eV, close to the optimal value for optoelectronics applications. Besides, it features the large mobility of carriers at room temperature, high optical absorption coefficient, and high photoluminescent response from the monolayer. However, this material presents limited literature owing to the difficulty of synthesis and implementation for devices development. On the other hand, the production of high-quality TMDs on an industrial scale is still an issue since most of the TMDs were obtained by mechanical exfoliation or chemical vapor deposition in proof-of-concept studies. Therefore, implementing other forms of growth is interesting both for the research area and for the viability of future applications.

In this work, we apply the gas source molecular beam epitaxy (GSMBE) technique to grow HfS_2 on Ag(111) substrate. Furthermore, the high-purity sources, lower-growth temperatures, and slow growth rate in ultra-high vacuum (UHV) environments are essential for thickness control once these conditions imply in the band and phase structures and minimize the incorporation of impurities. Two samples were grown by differing the substrate temperature and the transition metal evaporation time from each other. We analyze the samples with characterization techniques for their structural, chemical, and electronic properties globally, with low-energy electron diffraction (LEED) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and locally through the scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS).

The results evidence that the islands of 1T-HfS_2 that grew were oxidized and partially converted to HfO_2 after being exposed to the air, from the LEED pattern and XPS measurements. Moreover, the STS/STM analysis shows that the HfS_2 monolayer has a semiconductor behavior, with a gap of the order of $\sim$ 1 eV. The current methodology provides samples that present a single crystallographic phase, which facilitates the fundamental characterization. In addition, the adopted growth technique is appropriate for this system since the UHV environment is suitable for the growth of HfS_2 without the presence of O_2, which causes oxidation of the monolayer. Hence, we can obtain parameters to synthesize in a laboratory environment the HfS_2 on Ag(111) system that was never reported in similar experiments in the literature.

Lista de Figuras

1.1 Dispersão eletrônica na rede hexagonal. Espectro de energia com ênfase nas bandas de energia próximas a um dos pontos do Dirac [21]. 20

1.2 (a) Número de publicações científicas e de (b) citações no período de 2006 à julho de 2021 contendo as palavras-chave: TMD, TMDC ou *transition metal dichalcogenides*. Pesquisa feita em 02 de agosto de 2021 usando o banco de dados *Web of Science* [42]. 22

2.1 Ilustração das partes constituintes dos dicalcogenetos de metais de transição. 27

2.2 Tabela periódica com elementos que originam TMDs em camadas destacados. Calcogênios em amarelo e metais de transição com as outras cores. Adaptado da referência [27]. 28

2.3 Estrutura cristalina dos TMD em monocamada. À esquerda é apresentado as células unitárias para cada uma das fases possíveis e à direita as características dos polimorfos que se originam em 2D. 29

2.4 (a) Distribuição dos níveis de energia do orbital d do metal de transição para cada uma das fases. (b) Esquema de distribuição da densidade de estados dos TMDs 2D para diferentes grupos da Tabela Periódica. A divisão do orbital d é distinta em estruturas com geometria trigonal prismática e octaédrica de metais de transição [59]. 30

2.5 (a) Energia de formação de HfX_2 para a fase T (linha preta) e H (linha vermelha). [46].(b) Energias de formação calculadas para as fases H e 1T via teoria de densidade funcional [63]. 31

2.6 (a) Estrutura de banda calculada por DFT para MoS_2 e WS_2 em *bulk*, 4 monocamadas, 2 monocamadas e a monocamada [75]. (b) Esquema do processo de emissão de luz para *band gap* direto e indireto [73]. (c) Representação esquemática da estrutura de bandas de 2H-MoS_2, mostrando a divisão de spin das bandas nos pontos K e K´ na borda da zona de Brillouin. As cores laranja e azul indicam polarização de spin para cima e para baixo [38]. 33

2.7 (a) Estrutura de banda eletrônica para o HfS_2 obtidas por cálculos DFT usando usando o funcional proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE). O estado ocupado mais alto é definido como 0 indicado pelas linhas pontilhadas roxas [76]. (b) Densidade de estados total calculada de uma supercélula 2x2x1 do HfS_2 [78]. (c) Densidade de estados calculada por contribuição elemental para o HfS_2 [49]. 35

3.1 Comparação entre diferentes técnicas de crescimento *botton-up*. Adaptado da referência [84] . . . 38

3.2 Esquema experimental da câmara de crescimento de TMDs em UHV no nosso grupo. Vista lateral. 40

3.3 Ilustração esquemática dos processos de superfície que ocorrem durante o crescimento via GSMBE. 41

3.4 Estrutura básica do estado inicial e final das etapas para a dissociação completa de H_2S sobre Ag (111). Adaptado da referência [93]. 42

3.5 "Curva universal" para o livre caminho médio inelástico dos elétrons no interior de sólidos cristalinos em função da energia cinética dos elétrons. Os pontos indicam medidas individuais experimentais. Adaptado da referência [97] 44

3.6 Espaço real e correspondente imagem do espaço recíproco para uma superfície (100) de um cristal CFC em azul e uma superestrutura (2×2) absorvida na rede em amarelo. 47

3.7 Esquema de um típico experimento LEED. 48

3.8 Diagrama esquemático do processo de fotoemissão. Um elétron de um nível de caroço é arrancado pelo fóton $h\nu$. 52

3.9 (a) Esquema da correlação da fotoemissão com a distribuição de energia e (b) espectro de XPS e seus componentes principais. Adaptado da referência [101]. 54

3.10 (a) Espectros XPS mostrando os picos Mo 3d e S 2s das fases 1T (em verde) e 2H (em vermelho) de MoS_2. (b) Mapa de fotoluminescência de uma monocamada triangular de MoS_2. O lado esquerdo do triângulo é a fase 2H, enquanto o lado direito foi convertido para a fase 1T. Adaptado da referência [72] 55

3.11 (a) Esquema simplificado da junção de tunelamento com base em uma função de onda unidimensional que penetra em uma região de barreira potencial entre a amostra e a ponta com uma tensão de *bias* positiva aplicada à ponta causando o tunelamento de elétrons dos estados ocupados da amostra para os estados desocupados da ponta. (b) Modelo de funcionamento do STM/STM em que uma corrente pode fluir entre a ponta e o substrato através do vácuo e vice versa, sendo a distância ponta-amostra d a largura da barreira de tunelamento. 59

3.12 Esquema simplificado da diferença de corrugação aferida pela ponta quando modelada por (a) orbital tipo s e (b) orbital do tipo p_z. 61

3.13 Diagrama representando a resolução lateral em STM. A corrente de tunelamento está concentrada ao redor do ponto mais próximo da amostra. 63

3.14 Ilustração esquemática que mostra o princípio de funcionamento de um microscópio de tunelamento. Adaptado da referência [108]. 64
3.15 Esquema de detecção no (a) modo de corrente constante e (b) modo de altura constante. 65
3.16 STM após *annealing* (a) sobre uma ilha de MoS_2 com sua Transformada de Fourier da região central e (b) resolução atômica no local em azul do STM anterior, com a Transformada de Fourier da imagem; (c) Perfil obtido ao longo da linha 1 do STM anterior e (d) STS realizado no ponto "X" da imagem (b). 66
3.17 (a) Sistema de UHV utilizado para as etapas de preparo do substrato, crescimento da amostra e medidas de LEED e XPS. (b) Detalhe com a vista lateral da câmara de crescimento e (c) vista superior dos dispositivos acoplados à câmara e posição da amostra. 68
3.18 Sistema de UHV usado para caracterizações da amostra após transferência 69
3.19 (a) Esquema simplificado de um analisador hemisférico e (b) flange de um analisador comercial. Adaptado da referência [110]. 70
3.20 (a) Flange com o microscópio STM modelo Aarhus. (b) Esquema dos elementos que compõem o equipamento (vista lateral). Adaptado da referência [111]. 70

4.1 (a) Imagem de STM da superfície do substrato com a transformada de Fourier da imagem em detalhe. (b) Discriminação dos elementos presentes na câmara após o *baking* do sistema com pressão base de 5×10^{-10} mbar. 73
4.2 Esquema correlacionando das etapas executadas no projeto para realizar o crescimento e caracterização das amostras com os sistemas e técnicas disponíveis no nosso grupo. 74
4.3 (a) Padrão LEED da amostra após crescimento. (b) XPS nas regiões Hf 4f, S 2p e O 1s antes e depois da transferência. 76
4.4 Imagens de STM após a transferência da amostra pela atmosfera. (a) Uma ampla região da amostra com (b) perfis traçados ao longo de regiões de interesse na superfície. (c) Aproximação feita na região da reconstrução Ag_2S. (d) Resolução atômica da reconstrução de Ag_2S com sua transformada de Fourier. 78
4.5 (a) XPS após *annealing* a 400 °C. (b) Imagem de STM de uma ilha com (c) o detalhe da superfície na região demarcada pelo quadrado vermelho. (d) Aspecto sobre a superfície de uma outra ilha maior. 79
4.6 (a) LEED da amostra em 50 eV. (b) Espectro de XPS das regiões do Hf4f, S2p e do O1s. 80
4.7 Imagens de STM (a) e (b) com a visão geral da superfície da amostra numa região de 1 μm $\times$ 1 μm. (c) Destaque em uma região de reconstrução e (d) a borda da região hexagonal. 82
4.8 Imagens sequenciais aproximando da superfície nas regiões demarcadas de vermelho em (a), (b), (c) e (d). (e) Perfil ao longo da linha 1 da imagem (c). 83

4.9 (a) Detalhe da superfície das ilhas onde observamos componentes planos (b) em zoom de formato circular (c) STS sobre o "+" das ilhas de HfS_2 oxidadas com detalhe em escala logarítmica no eixo vertical. 84
4.10 (a) LEED da amostra após a transferência e *annealings* com 58 eV. (b) Espectro de XPS das regiões Hf 4f, S 2p e O 1s a um ângulo de 65 ° com a normal à superfície da amostra. 85
4.11 (a) Esquema das partes integrantes da maleta de vácuo. (b) Imagem da maleta pronta e acoplada no sistema de crescimento e (c) o detalhe da válvula, bomba iônica e da *viewport* que permite visualizar o porta amostras dentro da maleta. 86

B.1 Padrão LEED a 50 eV do (a) substrato limpo de Ag(111) e (b) após o crescimento de HfS_2 sobre Ag(111). 105
B.2 Demonstração do uso das matrizes de correção em medidas de (a) resolução atômica e (b) varreduras grandes, no caso de uma região de 1000×1000 nm. 106

Lista de Tabelas

2.1 Propriedades eletrônicas apresentadas por TMDs 2D em sua fase estável [27, 73, 74] 32

4.1 Parâmetros de crescimento das amostras de HfS_2 sobre Ag (111) à temperatura ambiente e da aquecida a 430 °C 72

Sumário

Agradecimentos **7**

Resumo **8**

Abstract **9**

1 Introdução **17**

1.1 Física de superfície 17

1.2 Materiais 2D 18

1.2.1 O grafeno e sua revolução 19

1.2.2 Contexto científico dos TMDs 21

1.3 Motivações e objetivos 22

1.4 Conteúdo dos capítulos 24

2 Dicalcogenetos de metais de transição **26**

2.1 Como são e tipos de TMDs 26

2.2 Estrutura cristalográfica 27

2.3 Propriedades eletrônicas dos TMDs 31

2.3.1 *Band gap* da monocamada 32

3 Metodologia experimental e técnicas de caracterização **36**

3.1 Técnicas de crescimento para TMDs 36

3.1.1 Técnicas *botton-up* 36

3.2 Epitaxia de feixe molecular com fonte de gás 37

3.2.1 Características da técnica GSMBE 38

3.2.2 Mecanismo de crescimento 39

3.3 Técnicas de caracterização em ultra-alto vácuo (UHV) 42

3.3.1 Medidas de superfície com elétrons 43

3.4 Difração de elétrons de baixa energia 45
3.4.1 Princípios físicos da técnica 45
3.4.2 Experimento de LEED 48
3.4.3 Interpretação do padrão de difração 49
3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X 50
3.5.1 Fundamentos e estabelecimento da técnica 50
3.5.2 O espectro de XPS 53
3.6 Microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura 57
3.6.1 Princípios do STM e STS 58
3.6.2 A medida e o equipamento 63
3.6.3 As técnicas de STM e STS e o estudo de TMDs 65
3.7 Equipamentos utilizados 67

4 Resultados e discussão **71**
4.1 Câmara de crescimento e preparação das amostras 71
4.1.1 Crescimento das amostras 72
4.1.2 Etapas da execução do projeto 74
4.2 HfS_2 sobre Ag (111) em temperatura ambiente 75
4.3 HfS_2 em Ag (111) aquecido à 430 °C 79
4.4 Propostas para a instabilidade das amostras à exposição ao ar 86

5 Conclusões e perspectivas **88**

Referências **91**

A Sobre o tempo de vida de uma superfície limpa **101**

B Sobre o tratamento de dados **104**
B.1 Análise do padrão LEED 104
B.2 Aproximação de energia cinética para XPS 105
B.3 Correção de imagens de STM 106

Capítulo 1

Introdução

O objetivo deste capítulo introdutório é estabelecer o contexto do trabalho apresentado nessa dissertação. Primeiramente, é apresentado o contexto histórico da pesquisa na área de materiais 2D e alguns destaques que colaboraram para a popularização dessa área. A seguir apresento brevemente o grupo de dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), assim como seus desafios e potenciais aplicações. Finalmente, as seções finais deste capítulo são dedicadas a abordar as questões norteadoras da pesquisa e como é concebida a proposta para o sistema estudado nessa dissertação, o dissulfeto de háfnio sobre monocristal de prata de orientação (111), HfS_2/Ag (111).

1.1 Física de superfície

A física de materiais bidimensionais, que compõe parte da ciência da matéria condensada, se dedica a desenvolver e analisar as características físicas e químicas em escalas sub e nanométricas e as correlaciona com comportamentos ou propriedades macroscópicas. Essa área tem grande interesse acadêmico por suas aplicações tecnológicas de ponta e por envolver uma física básica muito interessante. É entendido por superfície aproximadamente as três ou quatro camadas de átomos mais externas do material. Essa área de estudo é relevante uma vez que o contato entre dois corpos decorre através de suas respectivas superfícies. A física de superfície se dedica a investigar as alterações físicas que ocorrem nas superfícies/interfaces dos materiais através da correlação entre sua estrutura atômica e eletrônica, morfologia, propriedades magnéticas e interação da superfície,

entre outros parâmetros [1].

Especialmente para materiais 2D, a física de superfície é uma área de pesquisa essencial a fim de conhecer a influência dos diferentes parâmetros citados acima nas propriedades físicas do material de interesse. O estudo das propriedades superficiais é relevante para diversas aplicações, tais como: catálise heterogênea, semicondutores, mecanismos de corrosão, estudo e comportamento de membranas biológicas, cerâmicas, vidros, e etc [2]. Do ponto de vista acadêmico, o estudo de fenômenos de superfície é um tópico muito relevante, já que os sistemas cristalinos 3D possuem simetria de translação, enquanto a superfície apresenta, em geral, uma quebra brusca dessa simetria fora do plano. Desta forma, é fundamental para a ciência de superfície identificar quais átomos a compõem, onde e de que forma estão situados e como se correlacionam aos seus vizinhos.

1.2 Materiais 2D

A pesquisa em materiais 2D não é recente e ainda permanece desafiadora. Por muitos anos, os materiais cristalinos 2D foram considerados impossíveis, pois seriam termodinamicamente instáveis e, devido às flutuações de temperatura, a ordem de longo alcance seria destruída. Esse argumento foi defendido separadamente por Peierls e Landau [3, 4] e posteriormente explorado por Mermin e Wagner [5]. Muito mais tarde percebeu-se que essas previsões teóricas se aplicam estritamente apenas a cristais infinitos. As monocamadas atômicas também eram conhecidas apenas como parte integrante de estruturas 3D maiores devido à diminuição da temperatura de fusão de filmes finos e sua instabilidade ao se segregar em ilhas, por exemplo, em espessuras abaixo de dezenas de camadas atômicas [6]. Desta forma, presumia-se que os materiais 2D não existiam sem uma base 3D, até o isolamento experimental em 2004 do grafeno junto com outros materiais 2D independentes [7, 8].

Nesse meio tempo, uma corrida para obtenção de elementos de circuitos como diodos, transistores e outros, cresceu conforme a demanda mundial impulsionada pela globalização da economia e uma avalanche de investimento em produtos eletrônicos. Assim, pesquisas para eventuais aplicações tecnológicas de materiais 2D foram ofuscadas pelo enorme sucesso dos eletrônicos baseados em silício. No entanto, seguindo a Lei de Moore por mais de 40 anos, o tamanho atual dos componentes eletrônicos industriais encolheu para apenas algumas dezenas de nanômetros, ou seja, apenas algumas centenas de átomos e se tornou imprescindível para o setor industrial explorar pesquisas com esses dispositivos aperfeiçoados e em escala nanométrica. Esta notável redução nas dimensões

é, no entanto, previsto para atingir seus limites físicos dentro de uma década a partir de agora [9], portanto existe uma necessidade de materiais alternativos e novos conceitos para contemplar a demanda de futuros componentes eletrônicos. Desta forma, nanomateriais semicondutores bidimensionais, especialmente após obtenção experimental do grafeno, tornaram-se promessas para desenvolver uma nova geração de dispositivos eletrônicos com alto desempenho e eficiência para que possam superar as tecnologias classicamente empregadas.

1.2.1 O grafeno e sua revolução

O carbono é conhecido por ser versátil, com diversas aplicações de suas formas alótropas conhecidas até então e, a partir da década de 90, descobertas científicas de novas formas de carbono foram essenciais para estabelecer a área de nanociência como um campo relevante para o futuro tecnológico da sociedade. Uma vez que as propriedades macroscópicas mudam drasticamente com a escala em que o carbono é estudado, seja alterando o tamanho da cadeia carbônica, a quantidade de átomos envolvidos, a configuração geométrica e/ou ângulo entre as ligações químicas, de forma que resultam em características mecânicas, óticas, químicas, térmicas e de transporte eletrônico com uma flexibilidade impressionante [10]. Suas propriedades distintas devem-se ao fato de que esse elemento pode se organizar em diferentes estruturas, com um ordenamento espacial dos orbitais em torno do carbono com distintos tipos de hibridização: sp^3, sp^2 e sp. A descrição de suas formas alótropas resultaram em dois Prêmios Nobel, em 1996 em química para a descoberta dos fulerenos e em 2010 em física para a obtenção do grafeno.

A física do carbono ganhou mais força na última década e meia com a obtenção de grafeno. Os primeiros cálculos teóricos da estrutura eletrônica do grafeno datam de 1947 [11] e as propriedades possíveis desse material foram publicadas em 1962 [12]. A presença de *flakes* de grafeno foi identificada via difração de elétrons de baixa energia e experimentos de espectroscopia Auger sobre monocristais de platina [13] e níquel [14] e reportados nas décadas seguintes. Várias tentativas, desde então, para obter o material 2D a partir do grafite foram feitas com intuito de isolar o mínimo de planos para ser considerado grafeno, em vista da atual discussão em aberto de quantos planos de grafite podem ser considerados grafeno. O grafite é organizado em infinitas camadas de átomos com hibridização sp^2, sendo que cada átomo de carbono está ligado a outros 3 átomos. Essas camadas ou planos, apresentam duas sub-redes de Bravais triangulares interpenetradas do carbono (*honeycomb*) e as ligações entre camadas são do tipo van der Waals.

O método de micro-exfoliação mecânica apresenta problemas quanto sua reprodutibilidade, porém foi com a aplicação desse método que Andre Geim e Konstantin Novoselov em 2004 conseguiram isolar o grafeno de única camada pela primeira vez [15, 16], fazendo uso de uma fita adesiva para separar as camadas de grafite por clivagem e rompendo as interações de van der Waals que as mantinham unidas. Os trabalhos iniciais a respeito da produção do grafeno revelaram acerca de suas propriedades eletrônicas e mecânicas, e dessas descobertas foram abertas possibilidades de utilização do grafeno em uma variedade de aplicações como, por exemplo, compósitos condutores térmicos e elétricos, sensores, etc [17–20]. A ampla aplicabilidade desse material é devida ao grafeno apresentar, além de flexibilidade, boa transparência e resistência mecânica, grande área superficial específica e altas condutividades elétrica e térmica.

Quanto à condutividade elétrica, a relação de dispersão de energia evidencia suas propriedades excepcionais pela sua estrutura de banda única. O grafeno possui dois pontos não equivalentes na primeira zona de Brillouin, chamados pontos de Dirac, K e K', que geram um gap igual a zero entre as bandas de valência e de condução destacadas na Figura 1.1 em zoom. A aproximação de *tight-binding* resulta em uma relação de dispersão dos elétrons próximos aos pontos K e K' linear em formato de cone, considerando somente a interação dos primeiros vizinhos. O grafeno é, então, um material semicondutor bidimensional com *band gap* eletrônico nulo nos pontos de Dirac, característica de um semimetal, e apresenta um efeito de campo elétrico ambipolar, onde seus portadores de carga ou férmions de Dirac podem continuamente trocar entre elétrons e buracos em concentrações muito altas [21].

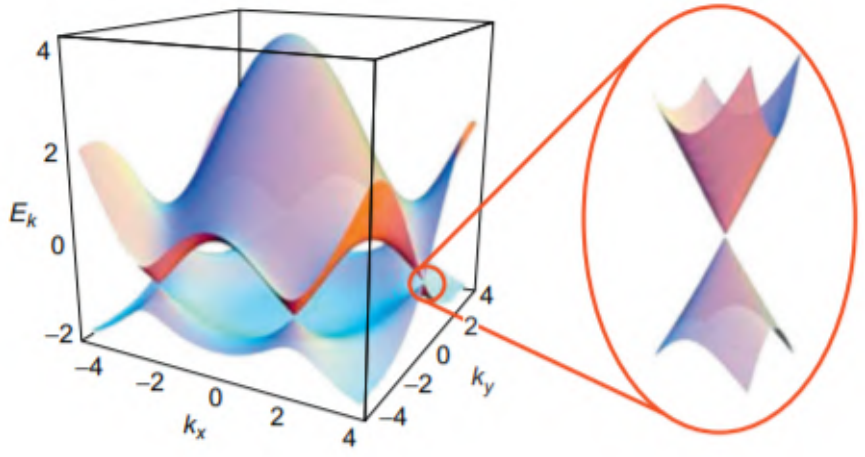

Figura 1.1: Dispersão eletrônica na rede hexagonal. Espectro de energia com ênfase nas bandas de energia próximas a um dos pontos do Dirac [21].

Considerando todas essas propriedades interessantes do grafeno, a questão de o porquê não ser comercializado em escala industrial ou estar presente nos dispositivos eletrônicos comercializados atualmente não passa despercebida, já que é conhecido na literatura casos de produção de elementos de circuitos com esse material [22–24] em contrapartida da eletrônica baseada em silício. Para a aplicação como semicondutor, o grafeno não é um candidato tão interessante devido o *bandgap* nulo, de modo que a obtenção de dispositivos optoeletrônicos e transistores é um desafio. Uma forma de abrir o *bandgap* é usando grafeno em bicamadas, como nano-fitas ou o dopando [25, 26]. Apesar disso, é necessário procurar materiais alternativos para dar suporte às tecnologias emergentes. Um grupo de materiais interessantes para assumir esse papel é dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *transition metal dichalcogenides*).

1.2.2 Contexto científico dos TMDs

Com o sucesso da esfoliação do grafite para isolar uma monocamada (ML), outros materiais se tonaram alvo de estudos para obter uma monocamada de forma análoga. Dentre os materiais a serem trabalhados ao limite de monocamada, o MoS_2 e o $NbSe_2$ estiveram entre os primeiros [7]. Ambos são membros do grupo de compostos chamados TMDs, que exibem uma ampla gama de propriedades eletrônicas de interesse tecnológico. Sendo assim, com a substituição do metal de transição no TMD podemos modificar/manipular a estrutura de bandas até certo ponto [27]. Por conta disso, esses materiais complementam algumas propriedades do grafeno, como mencionado anteriormente, quanto abrir consideravelmente o *bandgap* eletrônico, uma vez que diversos TMDs, como a monocamada de MoS_2, são semicondutores intrínsecos e possuem uma resposta fotoluminescente considerável [28]. Além disso, o acoplamento spin-órbita é considerado desprezível no grafeno, uma vez que é composto exclusivamente de átomos de carbono. Por outro lado, no caso de um átomo pesado como nos TMDs MoS_2, $MoSe_2$, WS_2 e WSe_2, o alto acoplamento spin-órbita de 148-456 meV, presente nos elétrons 4d e 5d, leva a uma separação significativa entre as bandas de valência e condução e resultam na ausência de uma simetria de inversão. A polarização de spin totalmente fora do plano se deve ao movimento dos elétrons, tornando-o um análogo de grafeno atraente para uso em spintrônica [29].

Devido a esses fatores, o número de artigos publicados na área de TMDs apresentou um grande aumento em decorrência do grande destaque que esses materiais tiveram principalmente a partir de 2010, quando foi observado experimentalmente a transição do *bandgap* eletrônico de indireto para direto no MoS_2 a medida em que se vai do cristal 3D para uma monocamada [28, 30].

Desta forma, a manipulação da espessura do material controla a energia e o tipo de gap, ambas características fundamentais para aplicações fotônicas e fotovoltaicas. Em virtude disso, pode-se observar o aumento no número de pesquisas com TMDs na Figura 1.2, assim como o aumento exponencial no de citações em publicações científicas no mesmo período.

Um dos TMDs 2D mais estudados até o momento são os de molibdênio por se apresentarem apropriados para aplicações eletrônicas como transistores [31], dispositivos fotoemissores [32], diodos [33] e células fotovoltaicas [34]. A popularidade do molibdênio é seguida de perto pelos dicalcogenetos de tungstênio, uma vez que é esperado um acoplamento spin-órbita maior do que os TMDs com Mo e também mais estáveis à temperatura ambiente [35]. Outros TMDs recentemente receberam atenção por apresentarem supercondutividade [36–38] ou mesmo efeitos de ondas de densidade de carga [39–41].

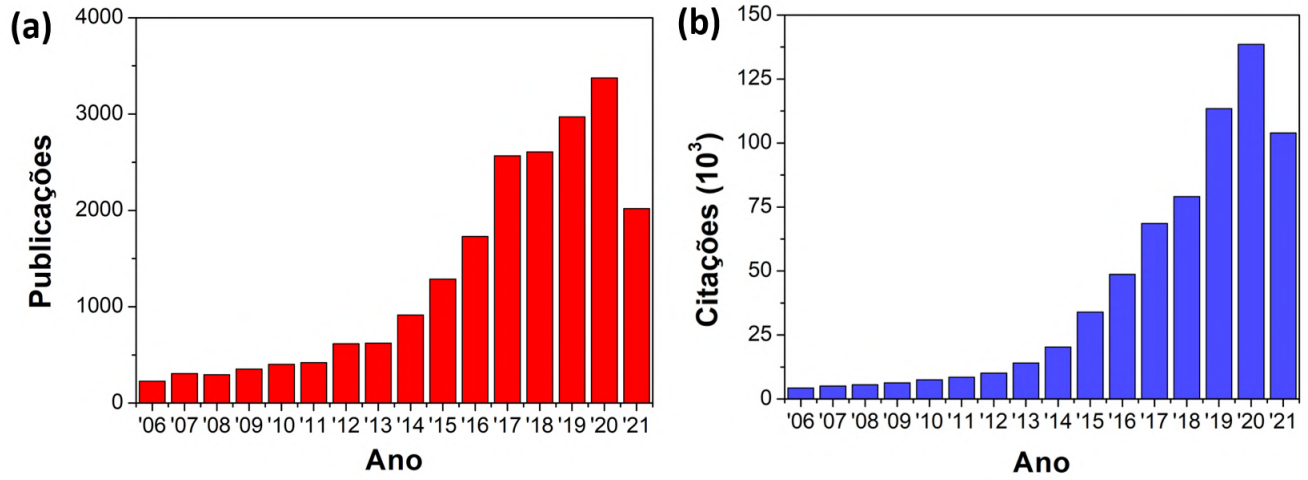

Figura 1.2: (a) Número de publicações científicas e de (b) citações no período de 2006 à julho de 2021 contendo as palavras-chave: TMD, TMDC ou *transition metal dichalcogenides*. Pesquisa feita em 02 de agosto de 2021 usando o banco de dados *Web of Science* [42].

1.3 Motivações e objetivos

Uma estratégia utilizada para o desenvolvimento de materiais para aplicações em dispositivos com TMDs é a manipulação de seu design, i.e., o formato, o material utilizado e dopagem; além de fatores intrínsecos como o número de defeitos existentes no material. Neste ponto é que a pesquisa envolvendo a caracterização e manipulação das propriedades de novos materiais e o desenvolvimento de novos processos de síntese e deposição de filmes finos, podem contribuir de forma

disruptiva para uma nova geração de dispositivos atomicamente finos que atendam a demanda tecnológica futura. Dentre os TMDs mais estudados, quase não existem trabalhos envolvendo o HfS_2. Esse material possui energia de gap próximo ao valor ótimo de $\sim$ 1,34 eV para aplicações optoeletrônicas, um coeficiente de absorção de luz consideravelmente maior que o do MoS_2, e altíssima mobilidade dos portadores à temperatura ambiente [43]. Uma particular dificuldade de exploração do HfS_2 deve-se aos métodos de preparação deste material. A grande parte dos trabalhos existentes na literatura utiliza monocamadas do TMD esfoliadas mecânica ou quimicamente a partir do material *bulk* [44, 45]. Isso atende a demanda por estudos do tipo estado-da-arte ou prova de conceito, contudo inviabiliza a utilização do material em escala industrial. À vista disso, pesquisas para obter novos materiais são essenciais e para isso precisamos explorar métodos de crescimento que permitam obtê-los de forma escalonável e que permitam mensurar suas características. Nessa dissertação, estabelecemos uma rota de síntese para o dissulfeto de háfnio de forma a ampliar a pesquisa experimental desse material e conhecer as características que apresenta em comparação ao comportamento esperado através dos diversos estudos teóricos [44, 46–49].

Muitas abordagens propostas para caracterizar as propriedades estruturais e eletrônicas de monocamadas de TMDs, bem como muitas aplicações potenciais, requerem grandes áreas e amostras de alta qualidade. Um método que é altamente difundido é o crescimento por deposição química em fase vapor (CVD) e já foi aplicado ao HfS_2 com sucesso. Devido ao ponto de evaporação do háfnio ser muito alto, nessa técnica é necessário utilizar algum composto como percursor para o metal de transição. Geralmente usa-se o $HfCl_4$ [50–53], que gera subprodutos durante o processo de síntese que podem limitar a área de crescimento durante a nucleação ou possivelmente gerar uma contaminação da amostra ao penetrarem na estrutura do TMD, caso a exaustão não ocorra de forma eficiente. Isso pode ser um problema quando o objetivo é realizar uma caracterização fundamental, onde procura-se mínima interferência de outros agentes ao estudar o material. Outro critério para caracterização fundamental é o controle de espessura do TMD obtido, pois suas propriedades são extremamente sensíveis à esse parâmetro de forma em que o controle preciso do número de camadas é desejado.

No caso dessa dissertação, usamos um ambiente de crescimento que é adequado para também realizar as medidas de caracterização em ultra-alto vácuo (UHV). Desta forma, usar a epitaxia de feixe molecular com fonte de gás (GSMBE, do inglês *gas source molecular beam epitaxy*) para o sistema é conveniente para o material de interesse neste trabalho. Através da aplicação de GSMBE atendemos os quesitos mencionados de pureza dos percursores, controle preciso da espessura, e também permite incorporar dopantes para promover engenharia de gap e crescer heteroestruturas.

Essas características abrem um leque de oportunidades para aplicações em eletrônica e fotônica [54]. A produção de TMDs a base de enxofre (S) utilizando só a técnica de epitaxia de feixe molecular (MBE) apresenta uma dificuldade para dosar diretamente o enxofre durante o processo devido sua pressão de vapor. Uma possibilidade empregada por vários grupos é a utilização de um gás precursor a base de S que reaja quase "exclusivamente" com a amostra. O GSMBE já foi empregado com sucesso em sistemas como WS_2 [55], TaS_2 [56] e VS_2 [57] e é chamado de forma generalizada nesse nicho de literatura como PVD (deposição física de vapor).

O objetivo desse trabalho é o estudo do crescimento epitaxial de HfS_2 em Ag (111) usando o método GSMBE. O crescimento e a estrutura são investigados por microscopia e espectroscopia de tunelamento de varredura (STM/STS), difração de elétrons de baixa energia (LEED) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). As amostras obtidas permitem uma investigação da estrutura eletrônica e cristalográfica local, com STM e STS, e global, com XPS e LEED. Em nosso grupo aplicamos a metodologia deste projeto ao sistema MoS_2 crescido sobre Ag (111), anteriormente, e com grande sucesso [58]. Os resultados obtidos com o dissulfeto de háfnio sugerem que com o método de crescimento usado nas amostras apresentam estrutura de uma única fase e comportamento eletrônico compatível com o esperado para a monocamada. Nesse sistema, também obtivemos reconstruções de enxofre e prata, assim como a presença de óxido de háfnio, após a exposição atmosférica, que permaneceu na amostra mesmo com o processo de *annealing*. O crescimento em ambiente livre de oxigênio é apropriado para esse sistema, devido a oxidação das amostras, e propostas de como contornar esse efeito são debatidas em vista de discutir possíveis usos do material em dispositivos.

1.4 Conteúdo dos capítulos

No **Capítulo 2** aprofundo a literatura dos TMDs e discorro sobre esse grupo de materiais e como se constituem, assim como sua natureza cristalográfica e eletrônica que possibilita diversas aplicações, juntamente com as características esperadas para o HfS_2 que foram estudadas experimentalmente durante o mestrado. O **Capítulo 3** apresenta o método de crescimento e seus mecanismos e revisa as técnicas de caracterização utilizadas nesta dissertação, discorro sobre seus princípios físicos e quais informações sobre o material fornecem. Além disso, a instrumentação e equipamentos usados são descritos. No **Capítulo 4** apresento e discuto os resultados desse

estudo. Inicia-se com o protocolo de crescimento de amostras e os critérios estabelecidos para o método proposto. Em seguida, aborda as duas amostras obtidas e suas características analisadas, em particular, a estrutura cristalográfica dos filmes estudados com STM e LEED, sua composição química por XPS e, também, a estrutura de bandas com STS. Algumas propostas alternativas para lidar com a instabilidade das amostras quando expostas à atmosfera são feitas. Por último, temos o **Capítulo 5** que é composto das conclusões, em vista dos principais resultados obtidos durante o mestrado, e uma breve discussão de trabalhos futuros e perspectivas deste trabalho.

Capítulo 2

Dicalcogenetos de metais de transição

A família de dicalcogenetos de metais de transição 2D (TMDs) possui fórmula geral MX_2, onde M representa o metal de transição e X o calcogênio, tal qual MoS_2 e HfS_2. Esses materiais fornecem uma gama muito ampla de propriedades que podem ser convenientemente moduladas, o que os torna um objeto de pesquisa promissor e atual para diversas aplicações, como já comentado no Capítulo 1. Entre os vários campos de pesquisa relacionados, a exploração desses novos materiais envolve algumas questões centrais relacionadas à obter uma síntese escalonável e a relação estrutura-propriedades, dependendo fortemente uma da outra. Nesse capítulo vou aprofundar essa discussão e apresentar as características desse grupo de materiais.

2.1 Como são e tipos de TMDs

Os TMDs têm estrutura cristalina em camadas compostas pela fórmula geral MX_2, de forma que cada monocamada atômica é constituída por uma camada de metal de transição entre duas camadas de calcogênio ligados covalentemente. Os átomos de metal fornecem quatro elétrons para as ligações com os dois calcogênios, o que leva a estados de oxidação de +4 para M e -2 para X. O par desemparelhado de elétrons do calcogênio localizados nos orbitais de hibridização sp^3 determinam a terminação da superfície da monocamada [59]. Cada monocamada atômica (ML) é ligada à monocamada subsequente por força de van der Waals, que é uma interação fraca, e gera um *gap* entre as monocamadas que depende do TMD. O empilhamento das monocamadas leva o material de 2D à constituição *bulk* conforme o número de monocamadas se torna grande o

suficiente. A Figura 2.1 apresenta uma ilustração dos TMDs formados.

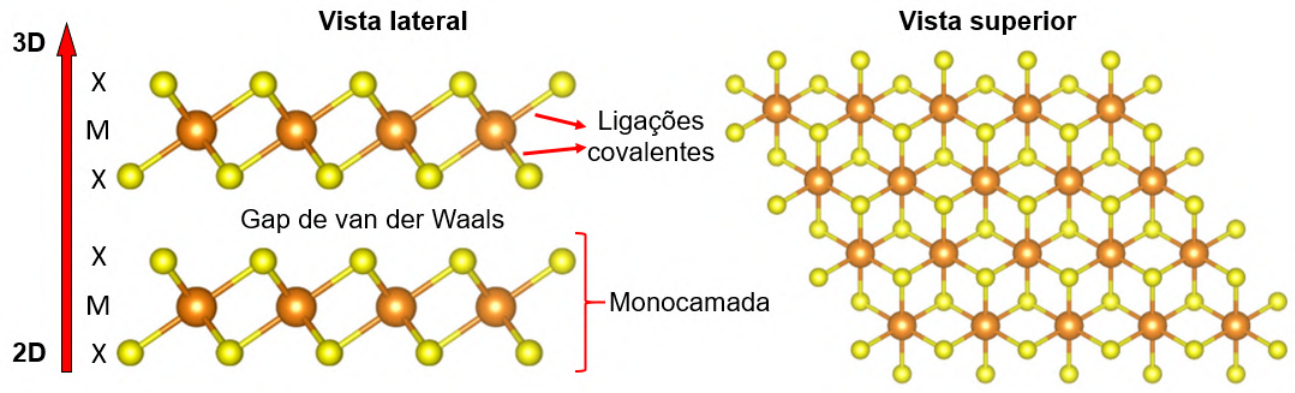

Figura 2.1: Ilustração das partes constituintes dos dicalcogenetos de metais de transição.

As propriedades dos TMDs podem ser manipuladas dependendo da escolha de metal de transição e o átomo de calcogênio da tabela periódica cujos elementos dessa classe de materiais foram destacadas na Figura 2.2. Na forma de monocamada, as diversas combinações podem se comportar como um semicondutores de estruturas de banda variadas, isolantes topológicos, supercondutores, semimetais, etc. As propriedades eletrônicas que esses materiais assumem dependem do número de coordenação do átomo do metal de transição e do preenchimento do orbital d, i.e., o número do grupo na tabela periódica influencia fortemente a origem de duas fases possíveis: H e/ou T [60]. Consequentemente, esse fator indica qual aplicação é apropriada para uma combinação de elementos do TMDs. Esse é o caso para dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos ultrafinos e flexíveis, como transistores, fototransistores, células solares e diodos emissores de luz. Por exemplo, o grupo 4 e, em especial, os TMDs a base de Hf e Zr são teoricamente previstos para ter maior mobilidade e maior densidade de corrente do que os TMDs com Mo e W, que são os mais explorados [44]. A interação de van der Waals que eles possuem torna possível empilhar diferentes camadas de TMDs para formar heteroestruturas verticais com novas propriedades eletrônicas distintas às das partes individualmente.

2.2 Estrutura cristalográfica

Os átomos de metal de transição dentro da monocamada de TMD possuem número de coordenação igual a 6. Dependendo do arranjo, essa característica se manifestar em uma geometria de ligação trigonal prismática (hexagonal, H) ou octaédrica (tetragonal, T), conforme ilustrado na

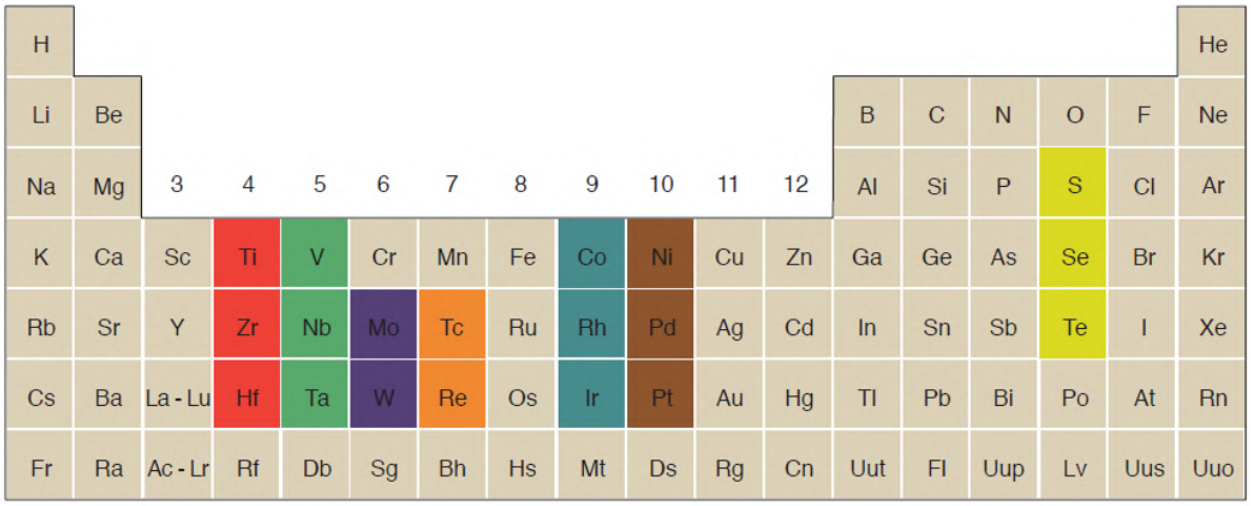

Figura 2.2: Tabela periódica com elementos que originam TMDs em camadas destacados. Calcogênios em amarelo e metais de transição com as outras cores. Adaptado da referência [27].

Figura 2.3 e originar estruturas polimórficas. Na célula unitária, a diferença entre as fases ocorre quando o átomo de metal de transição gera dois tetraedros opostos na direção +z e -z do cristal para a fase H. Já na fase T, o tetraedro inferior ao metal de transição é rotacionado em 180 °com relação ao superior dentro da monocamada [40, 59] formando uma estrutura octaédrica. Essas fases estruturais também podem ser vistas em termos de diferentes ordens de empilhamento dos três planos atômicos da monocamada. As fases H correspondem a um empilhamento ABA (ver vista lateral na Fig. 2.3) em que átomos de calcogênio em diferentes planos atômicos ocupam a mesma posição A e estão localizados uns sobre os outros na direção perpendicular à monocamada. Os TMDs de fase T são caracterizados por uma ordem de empilhamento ABC, cujo o deslocamento horizontal de um dos planos de átomos de calcogênio ocorre pela inversão de um dos tetraedros da célula unitária [38]. Os átomos de metal de transição distorcidos (ou dimerizados em uma direção) faz com que diminua a periodicidade e resultem em ligações metal-metal, formando a chamada fase T'. Essa fase distorcida causa a modificação do deslocamento atômico dos átomos de calcogênio ao longo da direção z em um zigue-zague unidimensional [40].

O polimorfo ou politipo é designado usando um número na nomenclatura de fase. Por exemplo, a forma de monocamada da fase H consiste em um sistema de cristal hexagonal e, portanto, é chamada de fase 1H como na Figura 2.3. A fase H pode ter polimorfos variados devido a diferentes sequências de empilhamento de camadas. A fase 2H, que é o polimorfo mais comum e consiste em duas camadas giradas em 180° do TMD com simetria trigonal prismática mantendo o sistema cristalino hexagonal. Desta forma, o dígito indica o número de monocamadas dentro de uma célula

unitária. Em comparação com a estrutura 2H, a monocamada 1H não possui simetria de inversão, o que tem consequências para a polarização de spin. Outro polimorfo da fase H é conhecido como 3R e tem uma rede romboédrica que é observada no TMD *bulk*. Por outro lado, a fase T tanto para a monocamada quanto multicamadas tem a mesma simetria devido a conservação do empilhamento ABC e, portanto, podem ser chamadas de estrutura 1T [61].

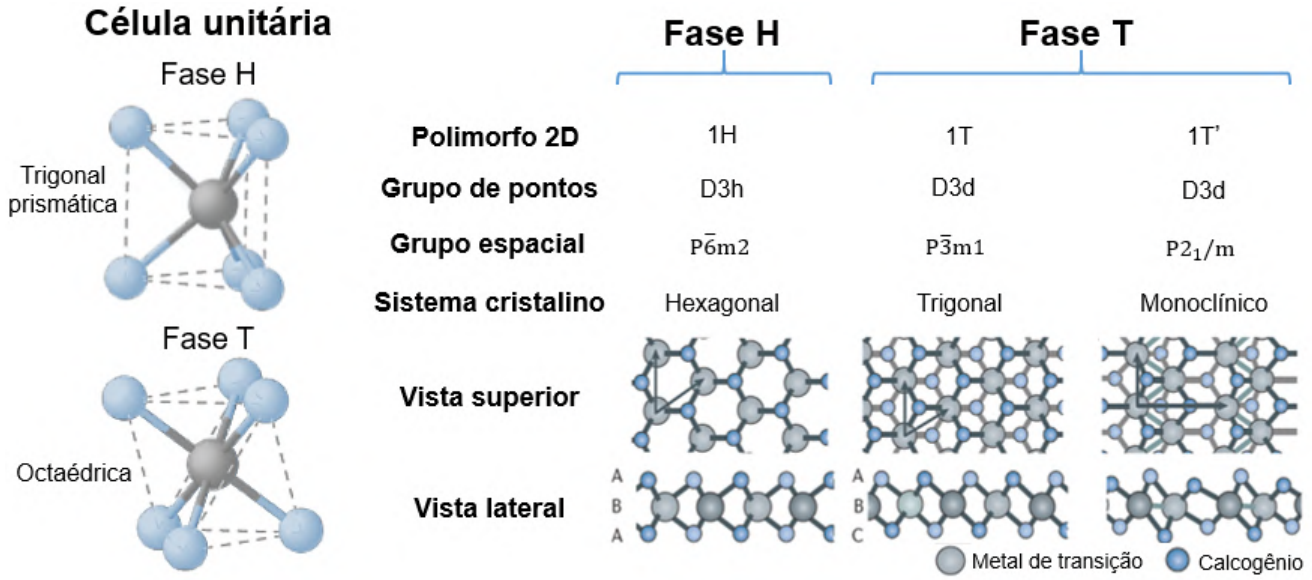

Figura 2.3: Estrutura cristalina dos TMD em monocamada. À esquerda é apresentado as células unitárias para cada uma das fases possíveis e à direita as características dos polimorfos que se originam em 2D.

A razão de algumas estruturas apresentarem geometria octaédrica enquanto outras adquirem geometria trigonal prismática é largamente aceita seguindo os argumentos propostos por Kertesz e Hoffmann [62]. Esses autores simularam estruturas de banda genéricas para as duas geometrias diferentes usando $ReSe_2$ como exemplo. Desta forma, a fase favorecida na formação do TMD depende predominantemente do número de elétrons no orbital d dos metais de transição, embora uma certa dependência do tamanho relativo dos átomos desempenhe um papel.

Em estruturas octaedricamente coordenadas (fase T) com simetria D_{3d}, dois grupos orbitais degenerados são formados (ver Figura 2.4(a)), sendo d_{z^2} e $d_{(x^2-y^2)}$ e os d_{xy}, d_{yz} e d_{xz}. Na fase H, com configuração trigonal prismática (D_{3h}), por outro lado, os orbitais se dividem em três grupos: d_{z^2}, $d_{(x^2-y^2)} + d_{xy}$, e $d_{yz} + d_{xz}$. Em ambos os casos, as bandas dos TMDs são distribuídas entre as bandas ligantes em azul (σ) e anti-ligantes ($\sigma*$) em branco, como mostrado esquematicamente na Figura 2.4(b) para cada grupo da tabela periódica [59, 60]. Todos os metais do Grupo 4 (ou Grupo IVB) têm estruturas octaédricas. A maioria dos metais do grupo 5 também tem estruturas octaédricas, enquanto alguns têm estruturas trigonal prismáticas; o inverso é verdadeiro para os

metais do grupo 6. No grupo 7 encontra-se novamente em estruturas octaédricas, embora neste caso estejam distorcidas. Finalmente, os TMDs do grupo 10 estão todos em estrutura octaédrica [59].

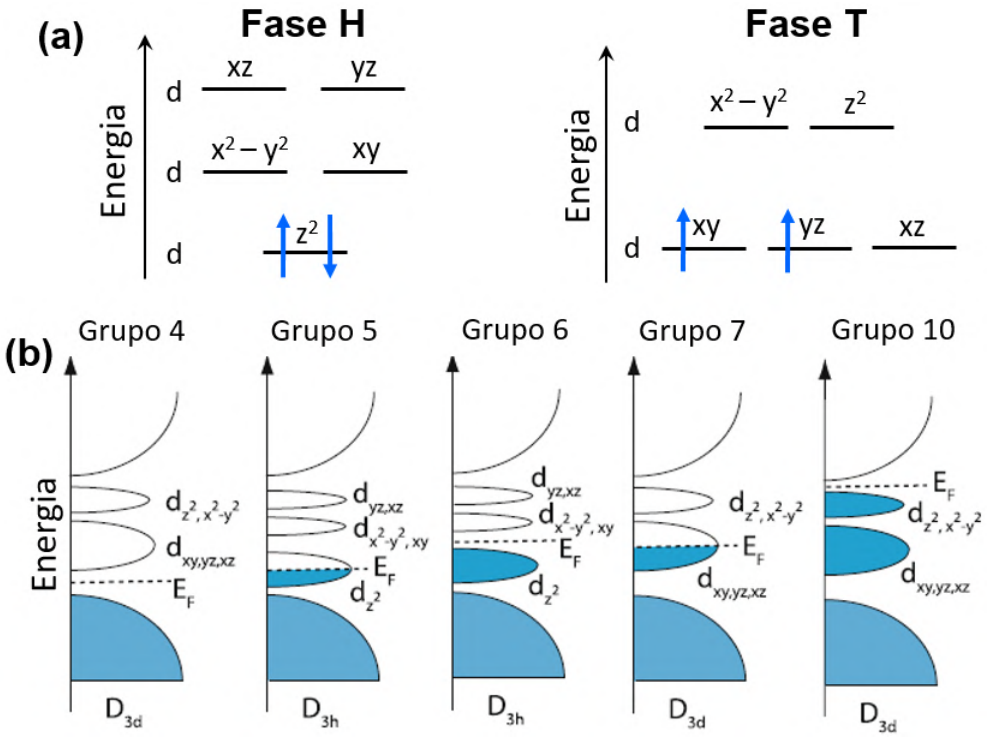

Figura 2.4: (a) Distribuição dos níveis de energia do orbital d do metal de transição para cada uma das fases. (b) Esquema de distribuição da densidade de estados dos TMDs 2D para diferentes grupos da Tabela Periódica. A divisão do orbital d é distinta em estruturas com geometria trigonal prismática e octaédrica de metais de transição [59].

As diferentes propriedades eletrônicas dos TMDs são resultado do preenchimento progressivo da banda d. Em geral, se os orbitais mais altos estiverem parcialmente preenchidos, o material se comporta com caráter metálico, quando as bandas estão totalmente ocupadas, os materiais comportam-se como semicondutores. Embora os átomos de calcogênio também tenham um efeito nas propriedades estruturais e eletrônicas, esse efeito é menor em comparação com o do metal de transição. Em vista dessa discussão, dependendo da combinação particular de metal de transição (grupo 4-7 ou 10) e o calcogênio (S, Se ou Te), a fase termodinamicamente estável é a fase H ou T, mas a outra pode muitas vezes ser obtida como uma fase metaestável [38].

A conversão total ou parcial de uma monocamada de TMD consiste em levar de uma configuração energética dos estados d para outra (Fig. 2.4(a)). A exemplo, a Figura 2.5(a) mostra a energia de formação para TMDs com Hf combinado com S, Se e Te para as duas possíveis fases.

Como resultado, a fase T possui uma energia de formação ligeiramente menor que a da fase H; isso indica que as estruturas da fase T são estáveis, enquanto as estruturas da fase H são metaestáveis para o mesmo material. Esta relação concorda com estudos experimentais que revelam que a maioria das monocamadas de HfX_2 são obtidas na fase T. Além disso, todas as energias de formação são negativas, indicando a probabilidade de produzi-las experimentalmente [46]. Na figura 2.5(b), temos comparações das energias de formação calculadas para as fases H, 1T e as distorcidas via teoria de densidade funcional (DFT) entre diversos TMDs [63].

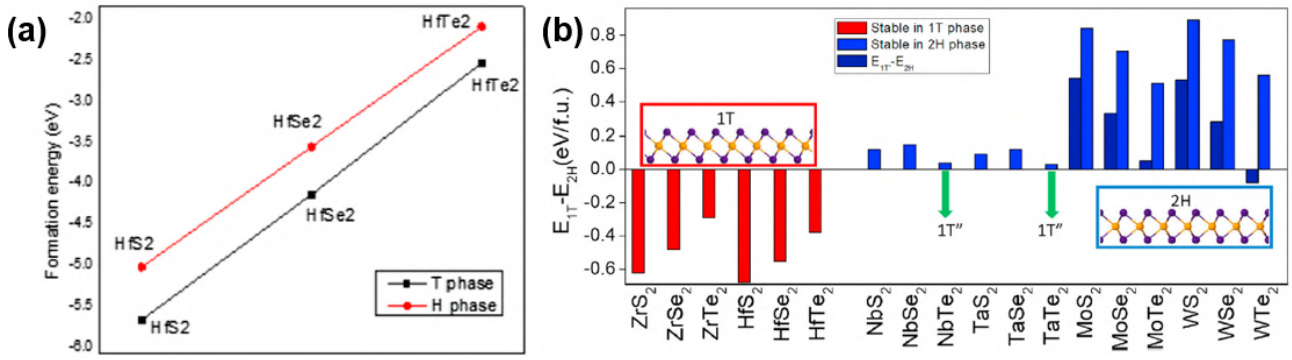

Figura 2.5: (a) Energia de formação de HfX_2 para a fase T (linha preta) e H (linha vermelha). [46].(b) Energias de formação calculadas para as fases H e 1T via teoria de densidade funcional [63].

A transição de fase é uma característica interessante dos TMDs, uma vez que as propriedades dependem da fase que o material assume. O método de crescimento possui um papel importante nessa seleção, uma vez que alguns dos parâmetros influenciam se o material crescerá com fase única ou com a coexistência de fases. Aplicação de pressão (compressão ou tração) [64, 65], temperatura aplicada após ou durante o crescimento [66, 67], dopagem [68], intercalação de átomos [69, 70] ou uso de feixe de elétrons [68], são alguns casos em que há transição de fase ou coexistência após o crescimento. A engenharia de fase é interessante para diversas aplicações como isolantes topológicos em spintrônica [67], homojunções semicondutoras [71] e transistores com contatos de baixa resistência [72]. Apesar disso, obter e caracterizar esses materiais com fase única também é interessante para estudos de caráter fundamental e aplicações diversas.

2.3 Propriedades eletrônicas dos TMDs

Como discutido na seção anterior, a estrutura eletrônica dos TMDs depende da geometria de coordenação e da contagem de elétrons no orbital d do metal de transição envolvido. Muitos dos

TMDs 2D mostram uma série de comportamentos quanto à estrutura eletrônica ao se manifestarem em fases semicondutoras e metálicas. A Tabela 2.1 resume as propriedades eletrônicas para cada grupo de TMDs em sua fase estável com base nas referências [27, 73, 74]. Esses materiais também apresentam fases com onda de densidade de carga (CDW) para o grupo 5, fases em que são supercondutores, isolantes de Mott e isolantes topológicos nos grupos 6 e 10 [60]. Os TMDs se demonstram semicondutores de *band gap* largo quando os elementos metálicos são do Grupo 4 e 6, e semicondutores de *band gap* pequeno quando os elementos metálicos são do Grupo 7 e 10. Já para os do Grupo 5 são materiais metálicos e alguns deles são supercondutores a baixa temperatura.

Tabela 2.1: Propriedades eletrônicas apresentadas por TMDs 2D em sua fase estável [27, 73, 74]

Grupo	**Metal de transição**	**S**	**Se**	**Te**
4	Ti Hf Zr	Semicondutor	Semicondutor	Semicondutor
5	V Nb Ta	Metálico Metálico e supercondutor	Metálico Metálico e supercondutor	Metálico
6	Mo W	Semicondutor	Semicondutor	Semicondutor
7	Tc Re	Semicondutor	Semicondutor	Semicondutor
10	Pd Pt	Semicondutor	Semicondutor	Metálico e supercondutor Metálico

2.3.1 *Band gap* da monocamada

As propriedades eletrônicas e ópticas dependem fortemente da espessura dos TMDs, especialmente devido efeitos de confinamento quântico. Na Figura 2.6(a) temos a estrutura de bandas calculadas por DFT para o *bulk*, multicamadas e monocamadas de MoS_2 e WS_2 em sua fase termodinamicamente estável (H), dois dos TMDs mais explorados na literatura. Para ambos os casos, as posições da banda de valência e condução mudam com o número de monocamadas. Desta forma, com uma espessura maior ou igual à duas monocamadas esses materiais são semicondutores de gap indireto e se tornam semicondutores de gap direto quando reduzidos a uma monocamada. Para TMDs cujo metal de transição são do Grupo 6, além da transição da natureza do gap (indireto/-direto), há uma abertura do gap da monocamada em relação ao *bulk*. A diferença entre o *band*

gap direto e indireto é destacada na Figura 2.6(b). Para um *band gap* direto, quando um par de elétron-buraco (éxciton) se alinham, eles podem se recombinar e emitir um fóton ($h\nu$) com uma energia igual a E_{gap}. Para um band gap indireto, um fônon deve ser emitido primeiro para alinhar o par de elétron-buraco e em seguida há uma recombinação e emissão de um fóton [73]. Portanto, ao alterar o número de camadas, estamos ajustando o *band gap* e modulando a emissão de luz. A energia de ligação do éxciton em TMDs é alta, o que leva a uma intensa fotoluminescência [38, 47].

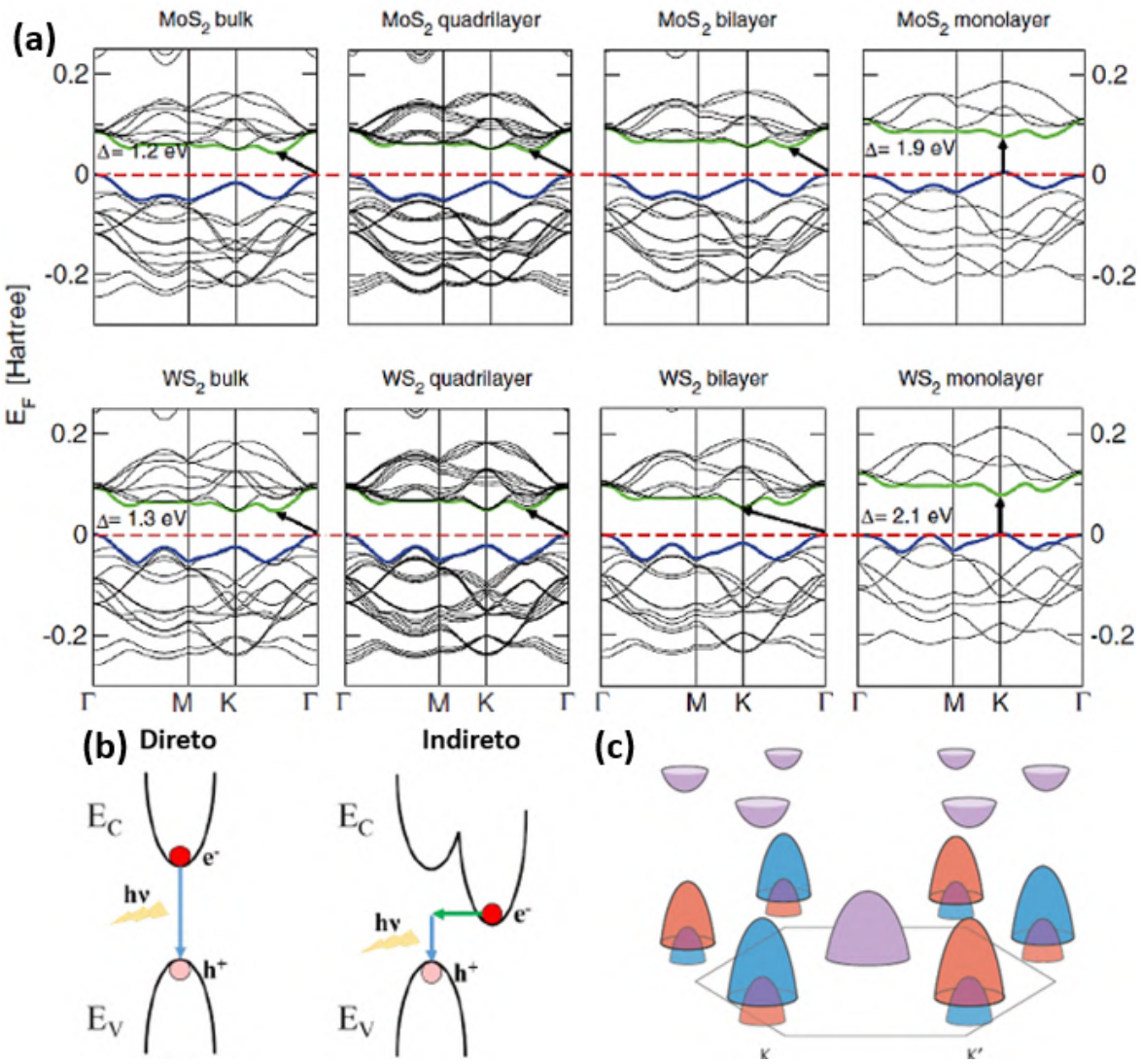

Figura 2.6: (a) Estrutura de banda calculada por DFT para MoS_2 e WS_2 em *bulk*, 4 monocamadas, 2 monocamadas e a monocamada [75]. (b) Esquema do processo de emissão de luz para *band gap* direto e indireto [73]. (c) Representação esquemática da estrutura de bandas de 2H-MoS_2, mostrando a divisão de spin das bandas nos pontos K e K´ na borda da zona de Brillouin. As cores laranja e azul indicam polarização de spin para cima e para baixo [38].

O máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão localizados nos pontos K e K' para o MoS_2 e o WS_2, que correspondem aos vértices da zona de Brillouin hexagonal esquematizada na Figura 2.6(c). Esta propriedade é comum à monocamadas de TMDs e ao grafeno, e permite a observação de fenômenos físicos dependentes do vale e aplicações potenciais de *Valleytrônica*, devido à fortes interações spin-órbita e falta de simetria de inversão na monocamada. As transições K-K' estão fortemente relacionadas aos orbitais d dos metais de transição. Para a fase 1H, os elétrons nos orbitais d que tendem a estar emparelhados e com orbital d_{z^2} ocupado devido à simetria hexagonal [47]. Para os pontos K e K' a degeneração do spin dos extremos da banda de condução e valência é eliminada. A divisão de spin é oposta para K e K', conforme esquematizado na Fig. 2.6(c), e a estrutura de banda resultante da monocamada é relevante para uma concentração de portadores de carga. Esta propriedade é conhecida como acoplamento spin-vale e implica que a polarização de vale dos portadores de carga corresponde diretamente em sua polarização de spin. Esta característica intrínseca dos TMDs pode ser usada para projetar dispositivos spintrônicos que não envolvem materiais magnéticos [38, 59]. Além disso, a falta de simetria de inversão na monocamada resulta em regras de seleção ópticas únicas, permitindo que a luz polarizada circularmente povoe seletivamente vales degenerados na zona de Brillouin.

O dissulfeto de háfnio tem fase estável na forma 1T e a estrutura eletrônica em sua forma 3D é caracterizada pela presença de um *band gap* indireto de $\sim 1,9$ eV. Esse material em monocamada apresenta um *band gap* de $\sim 1,2$ eV que é mostrado na Figura 2.7(a). Em comparação com o comportamento do MoS_2 e o WS_2 (ver Figura 2.6(a)), em que os respectivos *band gaps* são convertidos em direto na monocamada, para o 1T-HfS_2 o *band gap* da monocamada permanece indireto entre os pontos Γ-M da zona de Brillouin hexagonal. No caso dos TMDs 2D do grupo 6, em que o *band gap* aumenta do valor *bulk* para a monocamada, e. g., o MoS_2 vai de 1,2 eV para 1,8 eV, abrindo o gap. Os TMDs do grupo 4 apresentam uma diminuição do *band gap* quando em monocamada, e esse é o caso do HfS_2. A mudança entre as estruturas de banda do *bulk* e da monocamada pode estar relacionada à eletronegatividade dos átomos ligados, assim como a fase estrutural do TMD em questão. A interação camada-camada também afeta os estados dos átomos ligados e causa a diminuição do *band gap* [76, 77]. Os TMDs do grupo 4 (Ti, Hf, Zr) são todos semicondutores (ver Tabela 2.1) cujos *band gaps* situam-se na faixa do infravermelho-visível e são candidatos promissores para aplicações fotovoltaicas [48]. Na imagem 2.7(b) temos a simulação por DFT da densidade de estados (DOS) total de uma monocamada de HfS_2 e na Figura 2.7(c) é apresentado sua DOS para cada contribuição elemental. A relação entre o gap e os átomos mostra que os mínimos da banda de condução (CBM) são determinados por átomos de metal, enquanto o máximo da banda de valência (VBM) são dominados pelos estados dos átomos de calcogeneto.

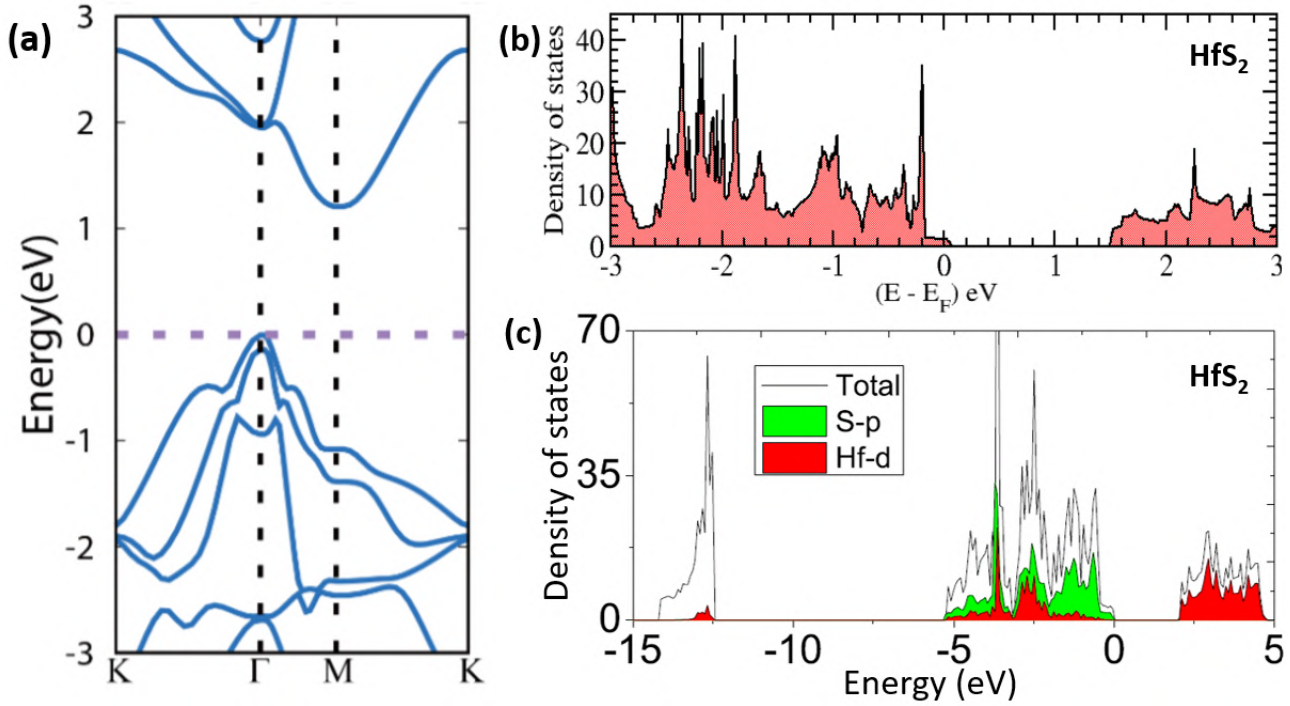

Figura 2.7: (a) Estrutura de banda eletrônica para o HfS_2 obtidas por cálculos DFT usando usando o funcional proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE). O estado ocupado mais alto é definido como 0 indicado pelas linhas pontilhadas roxas [76]. (b) Densidade de estados total calculada de uma supercélula 2x2x1 do HfS_2 [78]. (c) Densidade de estados calculada por contribuição elemental para o HfS_2 [49].

Para todos os TMDs do grupo 4, a banda de valência é praticamente dominada por bandas derivadas do orbital p do calcogênio. No caso do HfS_2, a contribuição do S está representado em verde na Fig. 2.7(c) e os átomos de Hf contribuem pouco com o VBM no ponto Γ vide Fig. 2.7(a) [63]. A borda do CBM do HfS_2 é dominada pelos orbitais d do metal de transição. As bandas de condução desocupadas são assimétricas às bandas de valência ocupadas em torno do nível de Fermi [46]. Em geral, para os TMDs, o átomo de calcogênio tem menos influência nas propriedades eletrônicas em comparação com o metal de transição, no entanto, uma tendência é obter um *band gap* decrescente ao passar de uma combinação com S para Se e para o Te [61]. Isso é, para um metal de transição específico, o *band gap* diminui com a eletronegatividade decrescente do calcogênio, tal que os sulfetos sempre têm os maiores *gaps* seguidos pelos selenetos e os teluretos. Além disso, a borda CBM dos TMDs é dominada pelos orbitais dos metais de transição, que abrem a porta para o ajuste de suas propriedades eletrônicas.

Capítulo 3

Metodologia experimental e técnicas de caracterização

3.1 Técnicas de crescimento para TMDs

É de grande relevância usar métodos de síntese que possibilitem controlar as principais características estruturais dos TMDs, tais como: a dimensionalidade, morfologia, a fase, o número de camadas e orientação. Por meio da manipulação controlada desses aspectos, obtêm-se respostas óticas e eletrônicas selecionáveis e ajustáveis. Logo, escolher a rota de obtenção do material e a possível aplicação é um equilíbrio delicado. A primeira questão a se debater, no caso de materiais ultrafinos que possuem propriedades para aplicações em dispositivos eletrônicos, é a reprodutibilidade do processo, já que viabiliza a obtenção em larga escala. Assim, a maioria das técnicas *top-down* não são interessantes nessa perspectiva, mesmo que possuam mérito acadêmico e vários outros nichos de aplicações.

3.1.1 Técnicas *botton-up*

Das técnicas *botton-up*, um método amplamente adotado para o crescimento de materiais 2D em diversos substratos tem sido o método de deposição química em fase vapor (CVD). Essa técnica é bem estabelecida para a produção de grafeno e h-BN quando crescidos sobre metais [79, 80]. No entanto, o CVD ainda possui dificuldades em separar o material crescido do substrato. Também

é, na maioria dos casos, um método cataliticamente ativado o que dificulta o crescimento de materiais híbridos que exigem percursores e temperaturas de formação distintas. Quando aplicado CVD ao crescimento de TMDs, há uma dificuldade de obtenção de filmes contínuos [53] e controlar a espessura e a pureza, já que não ocorre em ambiente limpo (tipicamente realizado em $\sim 10^{-4}$ mbar) e os subprodutos do processo de crescimento também podem incorporar na rede do material no caso o sistema de exaustão por gás não for eficiente.

Por outro lado, a epitaxia por feixe molecular (MBE) é um método extremamente versátil e utilizado para o crescimento de filmes altamente ordenados de metais, óxidos, semicondutores e heteroestruturas. Comparado com CVD, o MBE propicia um alto controle da espessura que pode ser acompanhado *on-line* por RHEED (*reflection high-energy electron diffraction*), permite incorporar dopantes para promover engenharia de gap, além da capacidade de crescer heteroestruturas com interfaces abruptas. Recentemente foi demonstrada a possibilidade de crescer TMDs via MBE com controle no número de camadas de van der Waals e sobre substratos arbitrários devido à epitaxia de van der Waals (vdWE). Neste contexto, a possibilidade de produzir híbridos de TMDs abre discussão para aplicações em eletrônica e fotônica [54]. Esse método de produção de TMDs é facilitada para crescimentos que usam um calcogênio mais pesados como o Te e Se. No entanto, a produção de TMDs a base de S utilizando MBE encontra uma grande dificuldade para dosar diretamente o enxofre devido sua pressão de vapor. Uma possibilidade de realizar o crescimento com a epitaxia de feixe molecular com fonte de gás (GSMBE, do inglês *gas source molecular beam epitaxy*) é a utilização de um gás precursor a base de S e utilizar uma evaporadora de MBE típica para o metal de transição.

3.2 Epitaxia de feixe molecular com fonte de gás

A técnica de GSMBE foi introduzida em 1980 [81] para o crescimento de semicondutores III-V como uma resposta às dificuldades no crescimento de fosforetos relacionadas à alta pressão de vapor de algumas espécies químicas como o fósforo, P. A pressão de vapor alta do fósforo corresponde uma dessorção excessiva em comparação à sua incorporação no filme em crescimento. As grandes quantidades de P necessárias para efetivar a formação do filme de interesse significam um aumento significativo na quantidade de átomos evaporados e a alta pressão gerada por esse fator leva à dificuldades praticas como o número de partículas que podem interagir com o sistema de UHV e uma sobrecarrega ao sistema de bombeamento. No trabalho de Panish [81], as espécies do grupo III são fontes elementares solidas, enquanto as do grupo V são hidretos, como arsina (AsH_3), fosfina

(PH_3) e o hidreto de antimônio (SbH_3), que são introduzidos na câmara de crescimento de UHV e, em seguida, dissociados termicamente por contato com superfícies quentes. Os fluxos de hidreto podem ser precisamente controlados e regulados pelo sistema de gás que alimenta a câmara de crescimento. Com relação ao MBE convencional, o uso de fontes de gás tem a vantagem de um controle mais preciso sobre a composição formada, como no caso de ligas, por exemplo, o InGaAsP [82].

Em torno da mesma época, outra técnica foi desenvolvida conhecida como epitaxia de feixe químico (CBE) que também se mostrou importante para a deposição de sistemas semicondutores III-V [83], assim como GSMBE. No método de CBE, os reagentes estão na forma de feixes moleculares de gases reativos, tipicamente hidreto ou metalorgânico. Uma comparação entre diferentes técnicas de crescimento *botton-up* na ilustração 3.1 que as classifica quanto ao estado do material fonte para o crescimento, a pressão do ambiente e o tipo que fluxo que o configura para o método CVD em pressão atmosférica (ATM-CVD) e em baixa pressão (BP-CVD), CBE, GSMBE e o MBE típico.

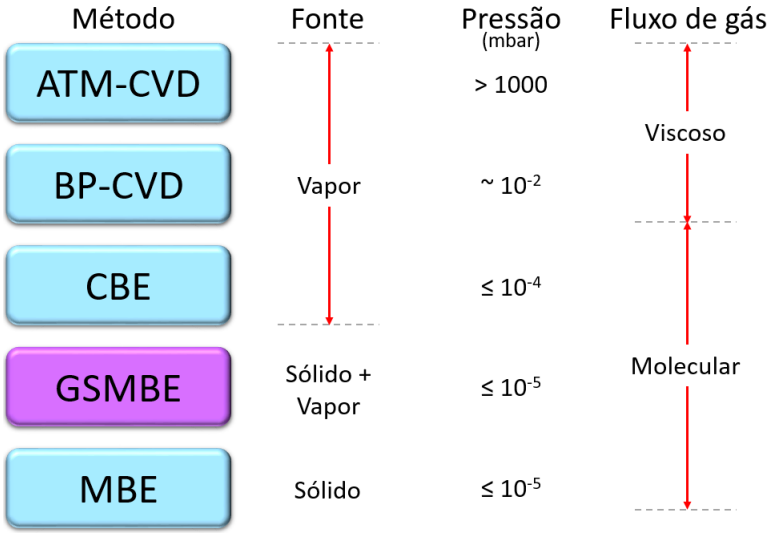

Figura 3.1: Comparação entre diferentes técnicas de crescimento *botton-up*. Adaptado da referência [84]

3.2.1 Características da técnica GSMBE

A lógica de funcionamento do GSMBE pode ser extrapolada para outras espécies com alta pressão de vapor, como enxofre que é o interesse dessa dissertação. Na pressão de operação de GSMBE, os livres caminhos médios entre as colisões moleculares tornam-se maiores que a distância

do ponto de saída do átomo da evaporadora ou da entrada de gás, em relação ao substrato. Desta forma, o fluxo passa a ser chamado de feixe molecular e garante a epitaxia do filme. Em especial, para o crescimento de TMDs, o GSMBE possui diversas vantagens. O uso de materiais para a evaporadora e-beam de alta pureza e o ambiente de crescimento em UHV ajudam a minimizar a concentração de impurezas no material. A temperatura de crescimento mais baixa normalmente usada permite o crescimento de heteroestruturas verticais com degradação mínima entre materiais distintos [85]. A lenta taxa de crescimento dessa técnica (normalmente na ordem de 1 Å/min) permite um controle de espessura preciso que é de extrema importância para a estrutura de banda dos TMDs. Além de produzir filmes ultrafinos de interface abrupta com o controle de sua composição química. O uso de fontes sólidas de MBE empregadas ao procedimento de GSMBE permite o estudo de TMDs mistos com dois metais de transição, dois calcogênios [86, 87] ou dopados intencionalmente [88], ao modificar os fluxos relativos dos percursores sólidos ou gasosos durante o crescimento [89].

Uma vez que o GSMBE é realizado em um ambiente limpo, várias técnicas de caracterização *in situ* são possíveis, ao contrário dos ambientes de baixo vácuo de CVD, por exemplo. Essas características tornam o GSMBE um método ideal para estudar os mecanismos fundamentais de crescimento, determinação da composição química e as propriedades intrínsecas dos TMDs. A câmara de crescimento do nosso grupo segue o esquema ilustrado em 3.2 onde o substrato é posicionado de forma que a evaporadora com o háfnio incida o feixe molecular sobre a região apropriada. O gás H_2S tem um mecanismo em que a haste com o dosador possa se aproximar bastante da superfície do cristal, de forma que haja uma abundância do gás próximo ao feixe de Hf. O *heater* fornece calor para que ocorra a decomposição do H_2S e o tratamento térmico (*annealing*) para a formação de HfS_2.

3.2.2 Mecanismo de crescimento

A nucleação e crescimento de TMDs por GSMBE envolve uma interação entre vários processos cinéticos. Esses processos envolvidos no crescimento epitaxial podem ser resumidos como: adsorção dos átomos evaporados ou moléculas que colidem com a superfície, difusão superficial e dissociação dos átomos absorvidos, o arranjo de átomos na rede cristalina e a dessorção térmica das espécies não arranjadas na rede. Um exemplo esquemático é mostrado na Figura 3.3. Os átomos adsorvidos primeiro se combinam para atingir um tamanho crítico tal que se tornam núcleos ou *clusters* estáveis no substrato. Os principais fatores que afetam a nucleação são a temperatura do substrato,

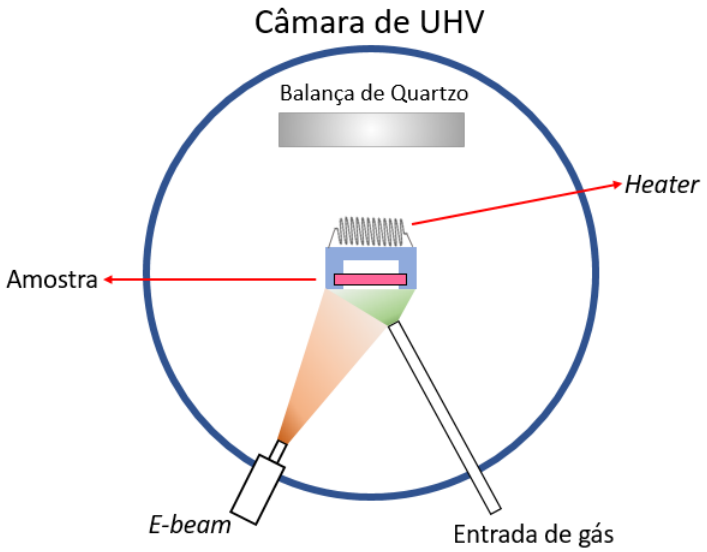

Figura 3.2: Esquema experimental da câmara de crescimento de TMDs em UHV no nosso grupo. Vista lateral.

as taxas em que os átomos incidem sobre a superfície e a afinidade do material com o substrato; fatores que contribuem significativamente para a qualidade do filme [90]. Os átomos que chegam ao substrato após a formação dos núcleos podem se condensar diretamente nesses núcleos, diminuindo a taxa de formação de novos núcleos e aumentando o tamanho dos existentes para formar ilhas. Reduzir a nucleação é particularmente importante, pois permite o crescimento de filmes de maior área. Um filme composto por pequenos grãos de TMD individuais tem uma alta quantidade de contornos de grãos que podem atuar como centros de dispersão para o transporte de carga e impactar significativamente a mobilidade do material [85]. Esses fatores dinâmicos levam a uma dificuldade em encontrar condições ideais de crescimento, sendo um caso de tentativa e erro, até certo ponto. A maioria dos TMDs crescidos em MBE e GSMBE usaram baixas temperaturas de deposição para tentar obter nucleação uniforme seguida por uma etapa de *annealing* de alta temperatura para melhorar a cristalinidade do material e essa é a estratégia que adotamos nesse trabalho de mestrado.

Um estudo combinando resultados experimentais e simulações teóricas com método Monte-Carlo [91] propõe um modelo em três etapas para o crescimento do TMD e os resultados sugerem que uma maior temperatura do substrato e a alta disponibilidade do átomo de calcogênio durante o crescimento resulta num crescimento 2D de melhor qualidade. A temperatura do substrato desempenha um papel crítico na formação de núcleos e altas temperaturas são favorecidas, pois isso promove a dessorção do excesso de átomos que não reagiram. Como a aderência dos átomos de calcogênio é muito menor do que a dos metais de transição na mesma temperatura [92], mantendo

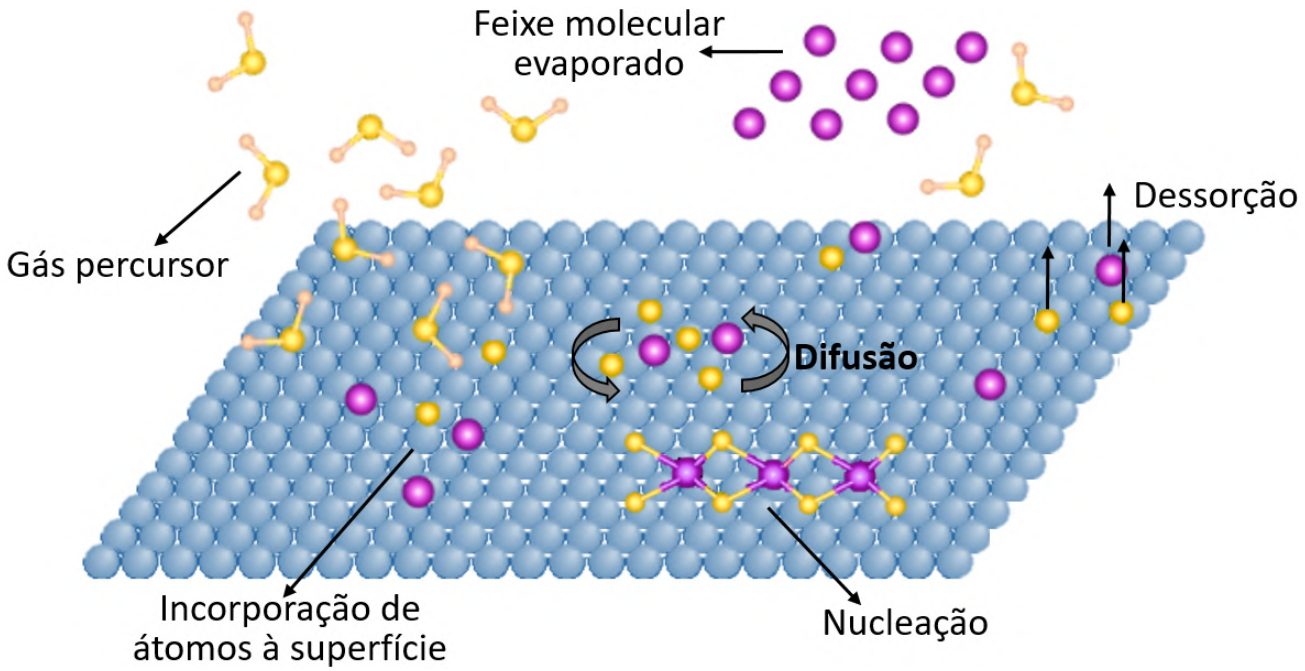

Figura 3.3: Ilustração esquemática dos processos de superfície que ocorrem durante o crescimento via GSMBE.

um baixo fluxo de metal de transição em conjunto com um alto fluxo de calcogênio se reduz os eventos de nucleação isolados, que leva a um regime de crescimento de ilhas e promoverá o crescimento do filme 2D.

Levando em conta a discussão quanto ao átomo de calcogênio, para a operação prática do sistema de vácuo e considerações de segurança, a decomposição de H_2S deve ser suficientemente completa para evitar a degradação do vácuo. O trabalho de Alfonso [93] estudou a adsorção e dissociação de H_2S em diversas superfícies metálicas de orientação (111) por meio de cálculos de DFT e é bastante relevante para o sistema investigado durante a dissertação. A dissociação total desse gás é realizada em duas etapas segundo o autor, o H_2S em seu estado fundamental é levado à uma configuração estável co-adsorvida na superfície com SH e H que podem ser visto na Figura 3.4 sobre a face (111) da prata. As partes dissociadas da primeira etapa compartilham o menor número possível de átomos com a superfície pelo princípio de mínima energia. Na segunda etapa de dissociação, repete-se o processo anterior.

Desta forma, para o substrato que estamos interessados, Ag (111), os resultados para a barreira de energia, 0,86 eV, e para energia de reação na a primeira etapa da dissociação foi -0,15 eV, e indica que esse processo corresponde à uma reação exotérmica e que ocorre quase que espontaneamente ao introduzir o gás próximo à superfície e serve para pré-sulfurizar o substrato. Para a segunda etapa

as energias são de 1,06 e 0,12 eV para a barreira de energia e energia de reação, respectivamente, ficando atrás somente do Au (111) entre os metais com as menores energias necessárias para a quebra catalítica total do gás para os metais tratados no artigo. Isso significa que para o crescimento de TMDs com S via GSMBE, o substrato de Ag (111) é um excelente candidato. Os baixos valores de energia também significam que a temperatura do substrato durante o *annealing* usados em nossas amostras é mais que o suficiente para causar a dissociação do H_2S e fornecer o átomo de enxofre com abundância para a formação de HfS_2 e ainda preservar a integridade da câmara de UHV em todos os crescimentos realizados.

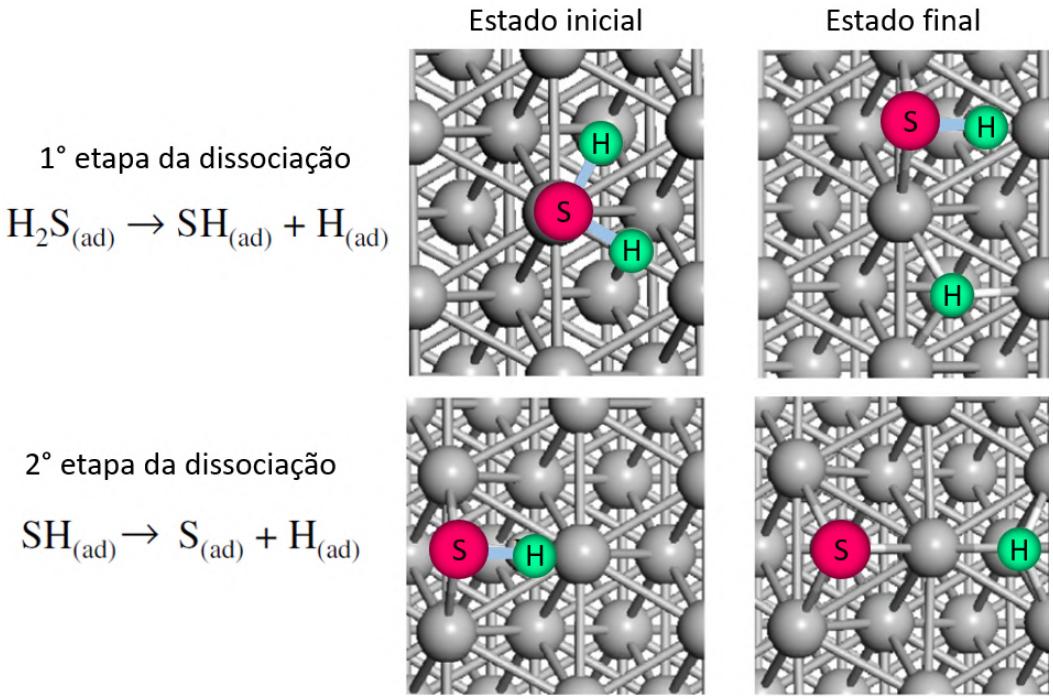

Figura 3.4: Estrutura básica do estado inicial e final das etapas para a dissociação completa de H_2S sobre Ag (111). Adaptado da referência [93].

3.3 Técnicas de caracterização em ultra-alto vácuo (UHV)

A atividade experimental em física de superfícies está diretamente correlacionada ao desenvolvimento de sistemas de UHV que ocorreu a partir da década de 1960 [94]. A superfície de um sólido deve permanecer inalterada para que esta seja caracterizada a nível atômico. Isto significa que a taxa de deposição de partículas presentes no ambiente de medida sobre a superfície deve ser

baixa, em outras palavras, os experimentos devem ser conduzidos em UHV. A concepção de vácuo para o tipo de sistema que estamos interessados é normalmente entendida em termos da densidade molecular, o livre caminho médio e o tempo para formar uma monocamada de material sobre a superfície [95].

No Apêndice A, apresento uma descrição sobre o tempo de vida de uma superfície limpa, segundo a teoria cinética dos gases para uma exposição da superfície à pressão ambiente. Essa discussão correlaciona parâmetros importantes como o tipo de gás que compõe o ambiente de medida, a pressão e a temperatura. Desta forma, a taxa de contaminação da superfície em pressão atmosférica é extremamente alta, já que é diretamente proporcional à pressão. Por exemplo, para o N_2 à temperatura ambiente o fluxo de partículas de atingem a superfície de um material é da ordem de $\sim 10^{27}$ colisões $m^{-2}s^{-1}$. Desta forma, cada átomo da superfície seria atingido por $\sim 10^8$ moléculas a cada segundo. Ou seja, a superfície em um ambiente experimental com pressão atmosférica entra em equilíbrio quase instantâneo com as moléculas adsorvidas no ambiente. Tecnologias de UHV foram desenvolvidas para suprir essa necessidade de manter a integridade da amostra e evitar esse tipo de deposição. Com equipamentos de ultra-alto vácuo, a câmara tem uma pressão base da ordem de 10^{-10} mbar ou aproximadamente 10^{-8} Pa. Nessa condição, o intervalo de tempo médio entre um átomo de superfície ser atingido por uma molécula de gás seria cerca de $\sim 10^4$ s [96] ou, aproximadamente, 19 horas. Este é intervalo de tempo útil durante o qual uma variedade de caracterizações de superfície podem ser realizadas. Considerando, ainda, que o coeficiente de absorção para a maioria das superfícies à temperatura ambiente é muito menor que 1, este intervalo pode ser ainda maior nestas condições de temperatura e pressão.

3.3.1 Medidas de superfície com elétrons

Para o estudo de superfícies, as principais técnicas experimentais utilizam elétrons como sonda. No caso do presente trabalho nos beneficiamos das técnicas disponíveis em nossos laboratórios para explorar as amostras com elétrons. Isso decorre do fato de que, em uma ampla faixa de energia cinética, o pequeno livre caminho médio inelástico dos elétrons garante que apenas as primeiras camadas atômicas do material contribuem para o sinal, conforme pode ser observado Figura 3.5.

A profundidade de escape de elétrons como função da energia cinética para alguns metais selecionados culmina no que é comumente chamada de "curva universal". Ela consiste em quanto o elétron se desloca no material antes de sofrer espalhamento inelástico por processos de relaxação

por fônons (até 20 eV, aproximadamente), por plásmons (em torno de 50 a 100 eV) em que temos a maior sensibilidade superficial; e por fim, acima de 100 eV os elétrons não encontram canais de perda de energia de forma que caminham longas distâncias dentro do material antes de serem espalhados inelasticamente. A profundidade de escape é apenas da ordem de alguns angstroms entre 20 a 100 eV, se tornando a região de energia de interesse para uso em técnicas de física de superfície. Isso significa que ao usar elétrons como sondas para interagir com a matéria, podemos utilizar uma faixa de energia tal que apenas sondamos elétrons de camadas mais externas da amostra.

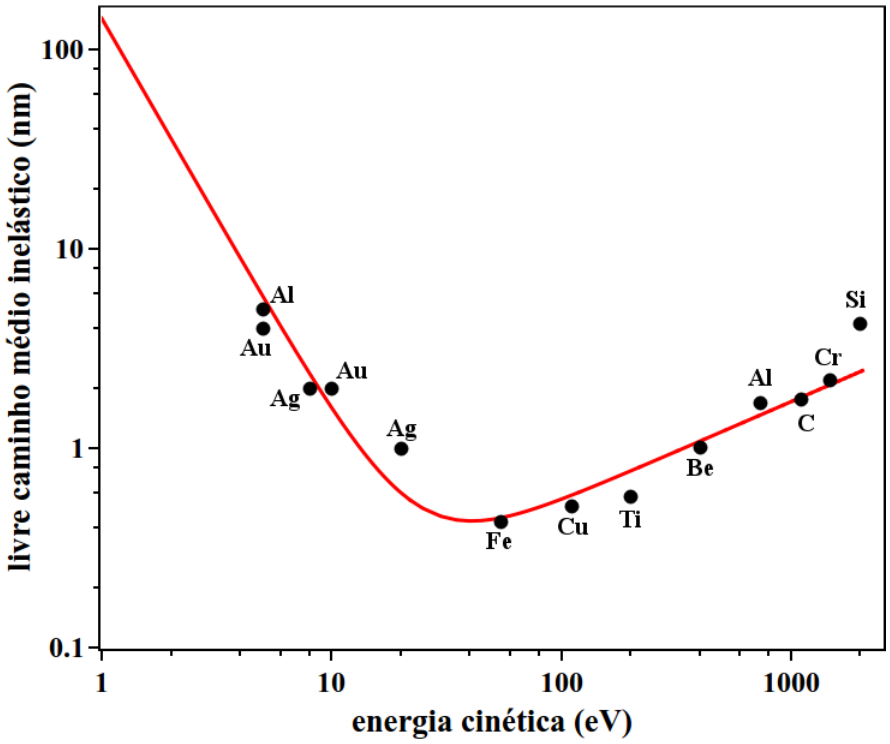

Figura 3.5: "Curva universal" para o livre caminho médio inelástico dos elétrons no interior de sólidos cristalinos em função da energia cinética dos elétrons. Os pontos indicam medidas individuais experimentais. Adaptado da referência [97]

A profundidade de escape de elétrons é determinada por colisões elétron-elétron e elétron-fônon. Exceto em casos especiais, o espalhamento elétron-fônon desempenha um papel apenas em energias cinéticas muito baixas. A profundidade de escape nas energias de interesse nesse trabalho é determinada em grande parte pela interação elétron-elétron. O UHV é crucial na física de superfície, uma vez que o livre caminho médio inelástico é pequeno, por ser um sistema de uma ou poucas camadas atômicas. Desta forma garante-se que a resposta da amostra chegue ao analisador e evite sua contaminação por tempo suficiente para obter medidas significativas, mesmo

que a coleta de dados dure algumas horas ou dias.

3.4 Difração de elétrons de baixa energia

A difração de elétrons de baixa energia (LEED) historicamente remonta à época do experimento de Louis de Broglie, em 1924. A dualidade onda-partícula da luz já estava estabelecida, de forma que de Broglie propõe extrapolar essa relação ao elétrons. Essa hipótese foi comprovada experimentalmente por George Paget Thomson e pela dupla Clinton Joseph Davisson e Lester Germer, independentemente três anos depois. Foi então observado que os pontos de máximo e de mínimo obtidos variavam em função da orientação do cristal em relação à direção do feixe incidente. Ambos os trabalhos culminaram no Prêmio Nobel de Física pela descoberta da difração de elétrons por cristais.

Os elétrons de baixa energia são excelentes para explorar a estrutura da superfície devido o caminho livre médio inelástico em sólidos é curto e também, para baixas energias cinéticas, o comprimento de onda de de Broglie é da ordem das distâncias interatômicas típicas em cristais, portanto, fenômenos de difração são esperados. Ainda, os elétrons possuem uma seção de choque de espalhamento alta e por isso não penetram muito no material. Essa relação é verdadeira tanto para os elétrons que incidem como quanto àqueles emitidos/espalhados pelo material. Assim, os elétrons são amplamente usados em estudos de cristalografia de superfícies.

3.4.1 Princípios físicos da técnica

As superfícies e interfaces cristalinas são essencialmente bidimensionais. Embora a região da superfície (ou interface) tenha uma certa espessura, para todos os efeitos, poderemos tratar todas as propriedades de simetria como bidimensionais, ou camada a camada. Assim, a cristalografia da superfície é bidimensional e para descrever essa rede podemos adotar vetores de rede que possuam simetria de translação.

Rede de superfície real e recíproca

Para uma rede 2D descrita pelo vetor $\vec{R}$ que conecta dois pontos arbitrários da rede. Tal que pode ser escrito como:

$$\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b}\ , \tag{3.4.1}$$

onde n_1 e n_2 são números inteiros e $\vec{a}$ e $\vec{b}$ são os vetores unitários que definem a rede real (ou direta), possuem simetria de translação e definem a célula unitária da superfície. Existe um vetor $\vec{g}$ de onda que descreve a periodicidade da rede direta. Dessa forma, o conjunto $\vec{g}$ forma o que é denominada rede recíproca do cristal que satisfaz a relação $e^{i\vec{g}\cdot\vec{R}} = 1$. Logo, o vetor da rede recíproca pode ser escrito:

$$\vec{g} = h\vec{a^*} + k\vec{b^*}\ , \tag{3.4.2}$$

em que os coeficientes h e k são inteiros e correspondem aos dois primeiros índices de Miller do plano que corresponde à superfície. Podemos reescrever o vetor $\vec{g} \rightarrow \vec{g_{hk}}$. Sendo $\hat{n}$ o versor normal à superfície podemos escrever os vetores da rede recíproca em termos da rede direta.

$$\vec{a^*} = 2\pi\frac{\vec{b}\times\hat{n}}{\vec{a}\cdot\vec{b}\times\hat{n}}$$
$$\vec{b^*} = 2\pi\frac{\hat{n}\times\vec{a}}{\vec{b}\cdot\hat{n}\times\vec{a}}$$

Essa correspondência pode ser observada no esquema mostrado na Figura 3.6 onde uma rede cristalina cúbica de face centrada (CFC) com orientação (100) em azul cujos vetores da rede real são α_1 e α_2 é sobreposta por uma superestrutura absorvida de outro átomo em amarelo com vetores de rede β_1 e β_2. Podemos identificar a superestrutura com um padrão (2×2), ou seja, ambos os vetores que formam a célula unitária no espaço real têm o dobro do módulo dos vetores reais do substrato. O contrário é verdade na rede recíproca, um vez que o vetor recíproco é inversamente proporcional ao da rede real, conseguimos correlacionar a estrutura observada na rede recíproca com os vetores correspondentes na rede real e conhecer como o material se organiza.

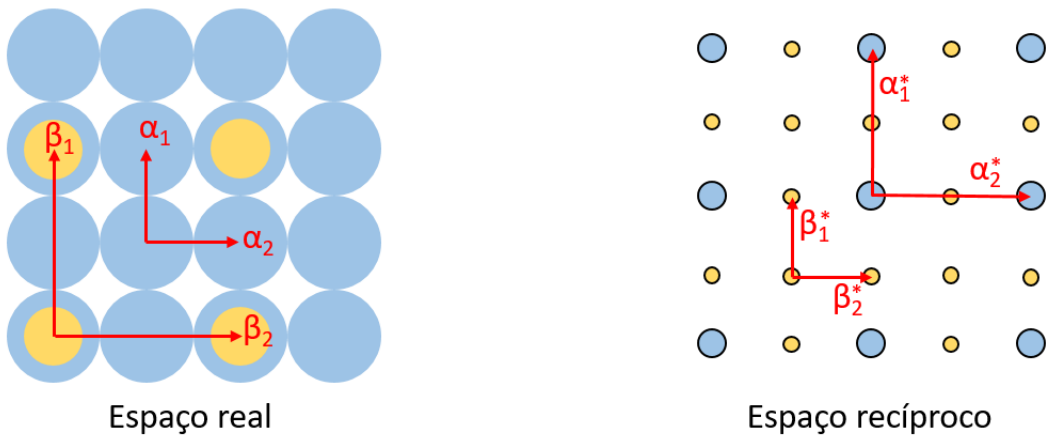

Figura 3.6: Espaço real e correspondente imagem do espaço recíproco para uma superfície (100) de um cristal CFC em azul e uma superestrutura (2×2) absorvida na rede em amarelo.

Condições de difração

O modelo de difração de Bragg retrata o sólido cristalino como constituído por sucessivos planos de átomos e ao incidir radiação sobre o material, há uma reflexão especular de parte desse feixe pelos planos cristalinos. Ao detectar a radiação espalhada elasticamente pelo potencial periódico da rede há a formação de um padrão onde ocorre interferência construtiva. Essa condição é satisfeita caso a diferença de caminho entre o feixe incidente e o refletido seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda da fonte.

No entanto, para Laue o cristal é um conjunto de centros espalhadores, sejam átomos, moléculas ou íons, e nesse caso não é necessária uma reflexão especular. Quando a interferência é construtiva, ocorre entre o feixe incidente de vetor de onda $\vec{k_i}$ e o espalhado $\vec{k'}$. O resultante é um vetor da rede recíproca $\vec{g} = \vec{k} - \vec{k'} = \delta\vec{k}$. Pela conservação de energia, o módulo do feixe incidente é igual ao do espalhado. Para o caso de difração em superfícies 2D, a periodicidade do cristal na direção normal à superfície é desprezada. Dessa forma, a lei de conservação do momento diz respeito apenas às componentes do vetor de onda paralelas à superfície, ou seja,

$$\vec{k'_{\parallel}} - \vec{k_{\parallel}} = \vec{g_{hk}} \ . \tag{3.4.3}$$

E no caso da incidência normal do feixe de elétrons, como no experimento LEED, a relação acima fica $\vec{k'_{\parallel}} = \vec{g_{hk}}$ de forma que a componente do vetor de espalhamento paralela à superfície deve ser igual ao vetor 2D da rede recíproca de superfície. Os extremos dos vetores de onda incidente

e da espalhada localizam-se sobre a superfície de uma esfera de Ewald de raio igual ao módulo do vetor $\vec{k}$ devido a conservação de energia devido o espalhamento elástico. Os pontos da rede recíproca 2D que tocam a superfície da esfera correspondem às direções que satisfazem à condição de difração e apresentam interferência construtiva, dando origem aos pontos que formam o padrão de difração no espaço recíproco ilustrado na Figura 3.6 [98].

3.4.2 Experimento de LEED

No experimento LEED, um feixe de elétrons monocromático produzido por um canhão de elétrons incide perpendicularmente sobre a superfície da amostra com energia entre 20 e 500 eV, tipicamente. Os elétrons espalhados elasticamente atingem o detector formando um padrão de difração que satisfaz os critérios comentados na seção anterior. A detecção dos pontos formados pela interferência construtiva é realizada com o uso de uma tela fluorescente ou por dispositivos do tipo *micro-channel plate* em equipamentos mais modernos. A posição e a intensidade de cada ponto de difração varia com a energia do feixe incidente, desta forma possibilita informações estruturais do material. O equipamento para esse experimento é composto pelos elementos do esquema dado pela Figura 3.7. Um cuidado importante é eliminar quaisquer campos elétricos e/ou magnéticos residuais na câmara uma vez que isso interfere no feixe de elétrons.

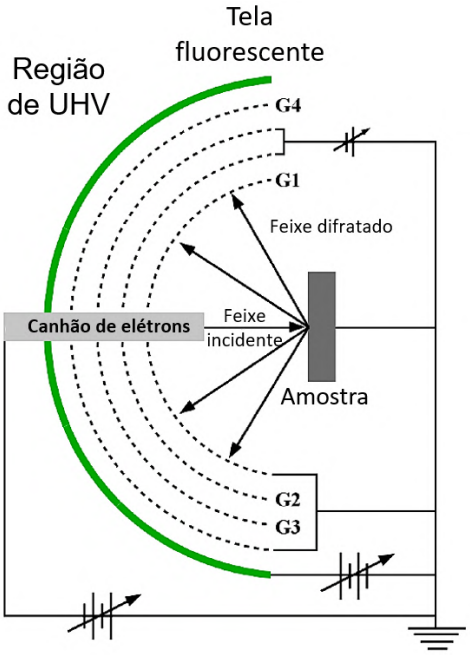

Figura 3.7: Esquema de um típico experimento LEED.

O detector consiste em quatro grades de metal concêntricas em tensões diferentes e uma tela fluorescente. A primeira grade sinalizada por G1, está no potencial de solo para garantir uma região livre de campo ao redor da amostra, de forma que os elétrons difratados não sejam acelerados e sua trajetória modificada. As próximas duas grades, G2 e G3, tem o propósito de realizar uma tensão de retardo. Essa tensão é ligeiramente inferior à energia cinética dos elétrons produzidos pelo canhão e repele quase todos os elétrons espalhados de forma inelástica. Os elétrons espalhados elasticamente passam a grade G4 que é aterrada e age para impedir que algum campo elétrico proveniente de G2 e G3 atue. Os elétrons são então acelerados em direção à tela fluorescente possui uma alta tensão atrativa na ordem de quilo-volts. Elétrons espalhados elasticamente que atingem a tela dão origem a uma emissão de luz intensa o suficiente para ser observada a olho nu. O padrão LEED pode ser observado diretamente ou capturado com uma câmera.

3.4.3 Interpretação do padrão de difração

Após a obtenção do padrão de difração da superfície, duas perspectivas de análise podem ser feitas:

Interpretação qualitativa

O padrão LEED é a projeção da rede recíproca da superfície. Desta forma, podemos conhecer a informações importantes a respeito da estrutura no espaço real, como a periodicidade da rede. A interpretação qualitativa leva em conta a nitidez do padrão e a geometria do ponto LEED. Através da nitidez podemos ter uma estimativa da qualidade cristalina da amostra, já que uma superfície bem ordenada exibe um padrão LEED com pontos nítidos brilhantes e um *background* pouco intenso. A presença de defeitos estruturais e imperfeições cristalográficas resulta no alargamento e enfraquecimento dos pontos. A ausência de pontos no padrão LEED é uma indicação de uma superfície desordenada, amorfa ou policristalina. A geometria do padrão LEED indica a simetria atômica da superfície e permite obter informações quanto o tamanho e alinhamento da célula unitária do material crescido, uma reconstrução da superfície ou a presença de átomos adsorvidos na rede, como na Figura 3.6, em relação à célula unitária do substrato. De fato, a técnica foi abordada com algumas proposições apropriadas para um sistema puramente bidimensional, mas o caráter tridimensional do cristal do substrato sob a superfície ainda tem alguma influência na difração, especialmente nas intensidades, e aparecem no padrão LEED para energias cinéticas

suficientemente grandes. Com a informação geométrica podemos identificar os vetores da rede recíproca e obter a periodicidade da estrutura cristalina de toda a amostra como foi feito nesta dissertação.

Interpretação quantitativa

A interpretação quantitativa do padrão LEED é feita através de curvas de intensidade por energia cinética dos elétrons incidentes (I $\times$ V) obtidas experimentalmente. Uma vez que, variando a energia do feixe incidente, muda o raio da esfera de Ewald, as direções dos feixes difratados e sua intensidade devido ao espalhamento múltiplo na superfície do cristal. Comparando as curvas I $\times$ V com simulações de espalhamento múltiplo, obtemos informações sobre a posição dos átomos que formam a rede de superfície. Analisar o padrão LEED dessa forma é complexo e utilizamos LEED nesse trabalho para a caracterização da estrutura local das amostras, o que permitiu comparar a periodicidade obtida qualitativamente pelo LEED com as medidas locais de STM.

3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

A espectroscopia eletrônica sonda a superfície através da análise dos espectros de energia dos fotoelétrons após interagir com a radiação e serem emitidos da amostra. As energias típicas dos elétrons analisados estão na faixa de 5 eV a 2 keV. A sensibilidade superficial da espectroscopia de fotoelétrons deriva do fato de que o livre caminho médio inelástico é menor que 5 nm em sólidos na faixa de 10 a 100 eV de energia cinética. Isso implica que os fotoelétrons emitidos elasticamente vieram dos últimos planos atômicos do material.

3.5.1 Fundamentos e estabelecimento da técnica

Efeito fotoelétrico

Heinrich Hertz, em 1887, para demonstrar a validade da teoria de Maxwell, observou que, quando os eletrodos que usava para detectar as ondas eletromagnéticas não estavam expostos à

luz (principalmente ultravioleta), a faísca entre os eletrodos saltava com maior dificuldade. Os elétrons ejetados das superfícies metálicas dos eletrodos, acelerados pela diferença de potencial contribuíam para ionizar o ar e facilitar a descarga. Assim, para comprovar a teoria de Maxwell classicamente, Hertz estava contribuindo para a descoberta do efeito fotoelétrico. Albert Einstein usa a ideia de Planck de que a radiação eletromagnética de frequência ν consiste em *quanta* de energia e da conservação da energia, propõe que o *quantum* de luz transfere $h\nu$, i.e., toda sua energia a um único elétron. Pela conservação da energia, a energia cinética máxima ($K_{máx}$) deve corresponder à energia fornecida pela luz ($h\nu$) menos o trabalho (Φ) necessário para extrair um elétron da superfície, vencendo a força atrativa remanescente,

$$K_{máx} = h\nu - \Phi \tag{3.5.1}$$

e a função trabalho Φ é uma propriedade intrínseca da superfície do qual o fotoelétron é ejetado.

A análise de Einstein sobre o fenômeno fotoelétrico, que posteriormente lhe rendeu um prêmio Nobel, permitiu que a constante de Planck fosse calculada em função de grandezas conhecidas e mostrou que a luz era quantizada através de pacotes de energia, chamados de fótons. Uma implicação dessa relação é que a luz pode se comportar como uma "partícula" sem massa, agora conhecida como um fóton cuja energia pode ser transferida para uma partícula massiva (um elétron), transmitindo energia cinética a ela como uma colisão elástica entre partículas massivas, análogo à bolas de bilhar.

Processo de fotoemissão

Os fotoelétrons emitidos de um material carregam informações sobre os níveis eletrônicos do átomo. Desta forma, podemos identificar quais elementos e em que estado químico que se encontram os átomos. A energia transportada por um fóton de raios-X é absorvida pelo átomo alvo em um experimento de XPS, originando um estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron proveniente das camadas eletrônicas mais internas (caroço) do átomo, que são estados quantizados. Podemos observar a esquematização desse fenômeno da Figura 3.8. A fotoemissão envolve a transição de estados ocupados do átomo para estados desocupados do contínuo.

Os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia que consiste de picos discretos e são associados aos orbitais eletrônicas do átomo emissor. Os elétrons podem ser emitidos do material

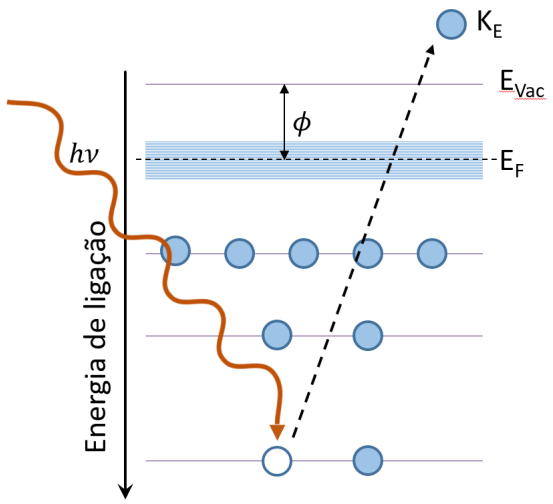

Figura 3.8: Diagrama esquemático do processo de fotoemissão. Um elétron de um nível de caroço é arrancado pelo fóton $h\nu$.

para o nível de vácuo (que representa o contínuo) como mostrado na Figura 3.8, quando a radiação incidente tem energia suficiente para ser absorvida e ainda vencer a energia de ligação do elétron. A Equação de conservação de energia 3.5.2 descreve o efeito fotoelétrico para a energia cinética do fotoelétron ejetado K_E em relação ao nível de vácuo para um elétron cujo estado de origem corresponde à energia do fóton incidente (hν) e é dado pelos números quânticos: principal n, o momento angular orbital l e o momento angular total j:

$$K_E = h\nu - B_E \tag{3.5.2}$$

onde B_E é a energia de ligação do fotoelétron dado pela diferença entre a energia total do átomo no estado inicial e o final, após a emissão do elétron. Nesse experimento não medimos diretamente a energia cinética dos fotoelétrons em relação ao nível de vácuo [99], e sim a energia em relação ao nível de Fermi (E_F). Introduzindo, assim, a diferença Φ que é a chamada função trabalho do espectrômetro definida pela diferença entre a função trabalho do material e do detector e que atua como fator corretor do meio eletrostático em que o fotoelétron é formado e medido. É importante esclarecer que Φ é uma constante que depende do equipamento e não da amostra sendo analisada e seu valor típico é da ordem de 4 eV na maioria dos espectrômetros. Reescrevendo 3.5.2 ficamos

com:

$$K_E = h\nu - B_E - \Phi \tag{3.5.3}$$

Na técnica de XPS, para um $h\nu$ fixo a distribuição dos fotoelétrons em um espectro XPS é aproximadamente proporcional à densidade de estados do material no estado inicial. Isso confere a técnica o poder de identificar características a respeito da superfície como as espécies químicas presentes na amostra, o estado químico de suas componentes e a estequiometria.

3.5.2 O espectro de XPS

O fenômeno de fotoemissão concede aos espectros de XPS informações quanto a natureza do material tais como: o tempo de vida da vacância no nível de energia excitado, o tipo de relaxação sofrida pelo átomo (por emissão de um elétron Auger ou florescência) e processos de perda de energia por espalhamento inelástico que originam o *background* do espectro XPS, entre outros. Na Figura 3.9(a) temos uma representação do processo de fotoemissão e a distribuição de energia dos elétrons dentro do sólido que dará origem ao espectro que estamos interessados. A Figura 3.9(b) exemplifica o espectro conhecido como *survey* que abrange a intensidade, ou número de fotoelétrons em uma energia específica, por um amplo intervalo de energia. O mais adotado na literatura é apresentar o espectro com a intensidade em função da energia de ligação, já que a B_E dos picos que correspondente à um dado composto são catalogados em diversos *handbooks* [100]. Desta forma, o XPS pode identificar os compostos presentes na amostra através da posição dos picos de fotoemissão, com a intensidade de transição expressa pela Regra de Ouro de Fermi [98].

Do ponto de vista da equação 3.5.3, o espectro obtido com a medida deve representar um mapeamento de cada um dos níveis de energia ocupados no sólido. Isso é verdade até certo ponto, no entanto, alguns efeitos extrínsecos contribuem para o espectro. Somente as linhas de emissão elásticas correspondem à parte intrínseca do espectro e que dão informações sobre o estado químico da superfície. Os diversos processos inelásticos produzem o *background* que forma um "degrau" que diminui conforme a energia de ligação decresce para cada pico elástico. Para realizar o ajuste dos picos de fotoemissão podemos subtrair a contribuição do *background* através da função Shirley. Esse método matemático de iteração considera que o *background* ocasionado por elétrons espalhados inelasticamente surge graças ao espalhamento de elétrons com energia cinética menor que a do

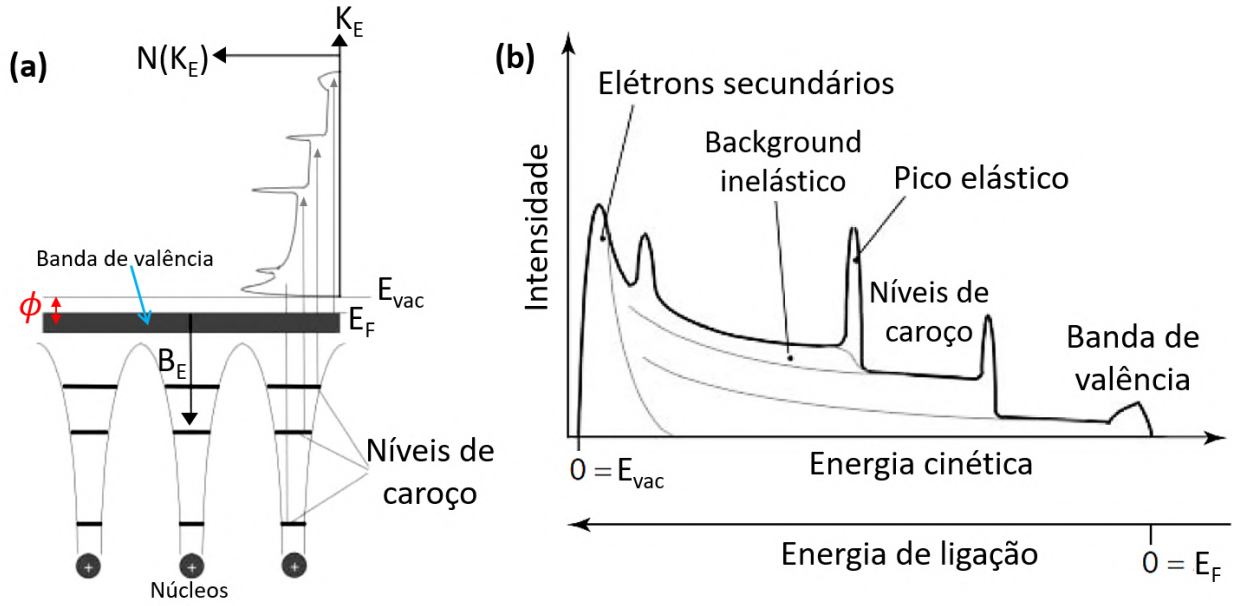

Figura 3.9: (a) Esquema da correlação da fotoemissão com a distribuição de energia e (b) espectro de XPS e seus componentes principais. Adaptado da referência [101].

pico elástico e, portanto, é proporcional à integral do pico de fotoemissão [102].

Picos de caroço

As energias dos níveis de caroço são características dos elementos químicos. As linhas elásticas são a parte intrínseca do espectro de XPS, existindo basicamente três observáveis associados a cada nível de caroço de um dado átomo: posições das linhas, intensidades das linhas e larguras ou formas das linhas. A partir deles, diferentes informações podem ser obtidas. As posições das linhas revelam a composição elementar da superfície da amostra e são características do ambiente químico específico dos átomos [98]. As intensidades são determinadas não apenas pelas concentrações atômicas, mas também pelas seções de choque de fotoemissão de cada orbital e efeitos instrumentais, como o fluxo de fótons e a transmissão do espectrômetro. Com a área sob a curva corrigida por esses fatores, a relação estequiométrica do número de átomos ligados à um elemento que contribuem para o sinal pode ser fornecida.

Um exemplo do poder de caracterização dessa técnica em TMDs, Kappera et. al. [72] usou XPS para identificar a qual átomo o molibdênio estava ligado, como mostrado na Figura 3.10.(a). Além disso, pela sensibilidade da técnica com a vizinhança do átomo emissor do fotoelétron, há

uma mudança sutil da energia dos níveis eletrônicos conforme o arranjo dos primeiros vizinhos muda, de forma que é possível diferenciar a fase estrutural do MoS_2 pela posição dos picos que ajustam a curva experimental. Isso é interessante para diversas aplicações, uma vez que a fase 1T do MoS_2 se apresenta com caráter metálico, enquanto a fase 2H se manifesta semicondutora com *band gap* direto na monocamada. A resposta fotoluminescente do material analisado é mostrada na Figura 3.10(b) e evidencia a diferença entre as propriedades eletrônicas de cada uma das fases.

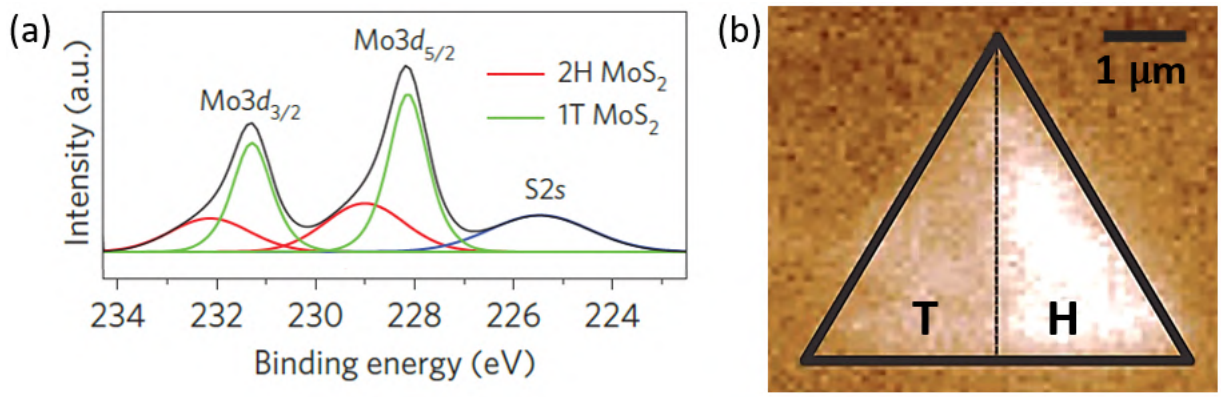

Figura 3.10: (a) Espectros XPS mostrando os picos Mo 3d e S 2s das fases 1T (em verde) e 2H (em vermelho) de MoS_2. (b) Mapa de fotoluminescência de uma monocamada triangular de MoS_2. O lado esquerdo do triângulo é a fase 2H, enquanto o lado direito foi convertido para a fase 1T. Adaptado da referência [72]

A partir do espectro da Figura 3.10(a) podemos distinguir as contribuições orbitais do sinal de fotoemissão. Podemos notar que o pico largo à direita com respeito ao enxofre $2s$ é um singleto, uma vez que o orbital de nível s possui simetria esférica. Os demais picos são compostos de dubletos originados pelo acoplamento spin-órbita que separa os orbitais degenerados nos casos em que o número quântico orbital l é maior ou igual a 1. A separação entre os dubletos também é característico à espécie química e pode ser de alguns eV como no caso do MoS_2 ou até de algumas dezenas de eV dependo do elemento.

As informações sobre a dinâmica de muitos corpos do sólido após a criação da vacância pelo processo de fotoemissão estão contidas na forma e na largura do pico. Sistemas mais fortemente correlacionados exibem formas mais complexas e, às vezes, fortes contribuições conhecidas como picos satélites. As posições das linhas de fotoemissão também são afetadas. No caso de metais com alta concentração de elétrons no nível de Fermi, formas de linhas marcadas por uma assimetria no extremo de menor energia cinética devido à excitação de um mar de pares elétron-buraco em união com a emissão do fotoelétron [101]. No nosso caso, em que a fonte de raios-X é convencional, a forma da linha é do tipo Voigt, que é uma convolução entre uma Lorentziana, devido ao raio-X e o pico eletrônico em si, com uma Gaussiana, devido à instrumentação. A largura a meia altura

ΔE em XPS é resultado da convolução de várias contribuições, na aproximação de contribuição puramente Gaussiana esta pode ser escrita como:

$$\Delta E = \sqrt{\delta E_n^2 + \delta E_p^2 + \delta E_a^2}, \tag{3.5.4}$$

onde δE_n é a largura natural do nível eletrônico, ou seja, o quão deslocalizado o elétron estava no orbital de origem, δE_p é a largura correspondente a energia do fóton que excitou o átomo e δE_a é a resolução do analisador. A largura da linha do nível atômico está diretamente ligada ao tempo que o átomo permanece ionizado após a emissão do fotoelétron. Essa relação é dada pelo princípio de incerteza de Heisenberg:

$$\delta E_n \approx \frac{\hbar}{\varrho} = \frac{6,58 \times 10^{-16}}{\varrho} eV \tag{3.5.5}$$

onde $\hbar$ é a constante de Planck reduzida em eV e ϱ é o tempo de vida da vacância em segundos provocada pela fotoemissão antes de o processo de relaxação ocorrer e então um elétron de energia superior ocupa a posição do elétron arrancado na fotoemissão.

Outras contribuições

Os picos de valência são formados por elétrons de baixa energia de ligação, justamente por estarem mais afastados do núcleo. A energia de ligação nessa classe varia entre 0 a 20 eV. As informações sobre a densidade e ocupação dos estados eletrônicos do material investigado são obtidas através dos espectros [98]. Essa região de valência pode ser explorada em espectros de fotoemissão com fonte ultravioleta (UPS) ou raios-X (XPS), bem como resolvido em ângulo (ARPES). A fim de extrair informações sobre a dispersão em energia dos elétrons no material, pode-se medir as distribuições polar e azimutal dos fotoelétrons.

Quando o processo de fotoemissão ocorre, gera-se uma vacância no nível eletrônico em que o fotoelétron foi ejetado. Desta forma, um outro elétron de um nível mais energético pode ocupar essa posição, tendo como resultado a liberação de energia. Embora esta energia seja liberada às vezes na forma de um fóton (fluorescência), ela também pode ser liberada pela emissão de um elétron Auger. A energia cinética dos elétrons Auger depende das energias dos níveis eletrônicos envolvidos e independe da energia da fonte usada. A energia cinética é igual a diferença de energia

entre a energia necessária para ionização (de onde provém o elétron Auger) e a energia de transição eletrônica entre os níveis. A emissão Auger é mais provável para átomos de baixo número atômico enquanto a emissão de um fóton é mais provável em números atômicos altos. Nos espectros XPS, os picos Auger podem ser distinguidos dos picos de fotoemissão quando se compara dois espectros tirados com energias de fótons incidentes diferentes: os picos Auger não se movem na escala de energia cinética, enquanto os picos elásticos de fotoemissão não mudam na escala de energia de ligação [101].

Outras estruturas presentes no espectro são os picos de plásmons devidos a excitação de modos de vibração coletivos com energia cinética menor e com pouca intensidade que a do pico principal e como a energia dos modos de vibração coletivos é quantizada, réplicas dos picos plasmônicos podem aparecer no espectro. Os picos satélites também estão presentes caso a fonte de radiação do XPS não for monocromática. Desta forma há a um pico intenso com devido aos fotoelétrons emitidos a partir da absorção do fóton de raios-X com a energia predominante e também contribuições secundárias de baixa intensidade devido outras energias de excitação da fonte. Por exemplo, para uma fonte de Magnésio, além de fótons com energia de 1253,6 eV devido a linha Mg $K_{\alpha_{1,2}}$, há uma pequena contribuição de fótons com energia 8,4 eV (K_{α_3}) e 10,1 eV (K_{α_4}) [103] acima do valor da linha de emissão principal que atingem a amostra. Cada uma dessas energias produz seu próprio espectro de fotoemissão que se mescla com o espectro principal produzido pela linha $K_{\alpha_{1,2}}$. Para a análise do espectro todos esses fatores são considerados, a fim de identificar os picos que se referem à contribuição elástica (picos de caroço) dos demais fenômenos que contribuem para o sinale assim realizar os ajustes para a identificação dos parâmetros que estamos interessados.

3.6 Microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura

Para estudos de materiais 2D, é desejável ter uma técnica microscópica no espaço real que possa criar imagens da estrutura das superfícies em uma escala verdadeiramente atômica. O advento da microscopia de tunelamento por varredura, desenvolvido por Gerd Binnig, Heinrich Rohrer e colaboradores em 1981 no laboratório da IBM em Zurique tornou possível uma visualização em escala atômica em espaço real a topografia de muitas superfícies [104]. Esse conhecimento é inestimável

no processo de investigar o resultado do crescimento das amostras e seu comportamento. Pelo desenvolvimento do STM, Binnig e Rohrer foram condecorados com o Prêmio Nobel de Física em 1986.

O princípio da operação do STM é baseado no fenômeno de tunelamento de elétrons. Quando uma ponta atomicamente fina é aproximada de uma amostra, os elétrons podem tunelar através da barreira de vácuo entre a ponta e a superfície. A aplicação da tensão polarizada entre a ponta do STM e uma amostra resulta em uma corrente de tunelamento mensurável. Isso implica que a amostra que desejamos investigar deve ser condutora, semicondutora, ou um filme de material isolante suficientemente fino sobre um substrato condutor, que previna efeitos de carregamento eletrônico [105]. O STM permite acessar os estados eletrônicos ocupados e não ocupados da amostra e suas aplicações modernas vão muito além da investigação topográfica. A técnica pode ser usada para uma variedade de aplicações, como nanomanipulação, observação de reações químicas em superfícies e determinação de propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas locais com a contribuição das possibilidades espectroscópicas da técnica, que fornece informações quanto à densidade local de estados (LDOS) da região medida.

3.6.1 Princípios do STM e STS

Em um modelo de mecânica quântica unidimensional, a junção de tunelamento STM está associada a uma barreira de potencial de altura U e largura d, conforme ilustrado na Figura 3.11(a). A equação de Schrödinger para um elétron com massa m e energia E movendo-se dentro do potencial $U(z)$ é dada por:

$$-\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2}{dz^2}\psi(z) + U(z)\psi(z) = E\psi(z) \tag{3.6.1}$$

que descreve uma função de onda $\psi(z)$ numa posição z. Podemos dividir esse problema em três regiões distintas: a amostra (de índice s), dentro da barreira (B) e a ponta do microscópio (*tip*). No caso em que a energia do elétron é menor que a altura da barreira, i. e., $E < |U|$, há uma probabilidade não nula do elétron atravessar a barreira. A solução da equação 3.6.1 para cada

região é:

$$\begin{cases} \psi^s = e^{i\kappa z} + Ae^{-i\kappa z} \\ \psi^B = Be^{-\mu z} + Ce^{\mu z} \\ \psi^{tip} = De^{i\kappa z} \end{cases} \quad \text{em que } \kappa = \frac{\sqrt{2m(|U|-E)}}{\hbar} \text{ e } \mu = \frac{\sqrt{2m(E-|U|)}}{\hbar} \tag{3.6.2}$$

cujas constantes A, B, C e D se correlacionam com os coeficientes de reflexão e transmissão da onda determinados pelas condições de contorno na interface amostra-barreira e barreira-ponta, em que $z = 0$ e $z = d$, respectivamente. Nessa descrição, os elétrons podem se propagar no sentido oposto $(-z)$, invertendo a propagação de $\psi(z)$ o que implica que o tunelamento é bidirecional. Assim, dependendo da polaridade do *bias* aplicado no STM, os elétrons passam de estados ocupados da ponta para estados desocupados da amostra e vice versa através a barreira de vácuo entre eles, conforme o esquema mostrado na Figura 3.11(b). Neste modelo simplificado, as funções trabalho Φ da ponta e da amostra são consideradas iguais. Para elétrons com a energia de Fermi, a altura da barreira é igual à função trabalho, e aproximadamente igual a diferença $(|U|-E)$ [101].

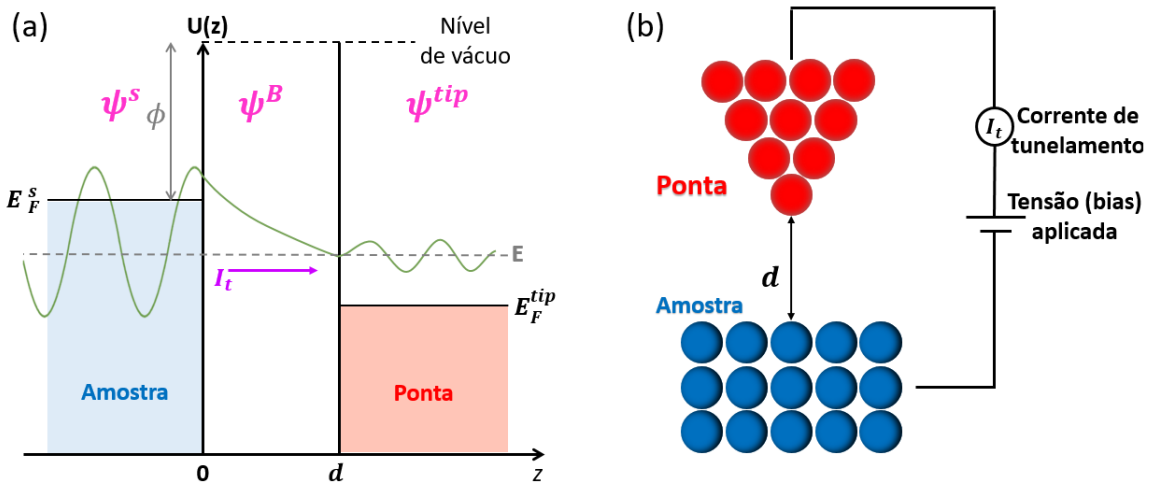

Figura 3.11: (a) Esquema simplificado da junção de tunelamento com base em uma função de onda unidimensional que penetra em uma região de barreira potencial entre a amostra e a ponta com uma tensão de *bias* positiva aplicada à ponta causando o tunelamento de elétrons dos estados ocupados da amostra para os estados desocupados da ponta. (b) Modelo de funcionamento do STM/STM em que uma corrente pode fluir entre a ponta e o substrato através do vácuo e vice versa, sendo a distância ponta-amostra d a largura da barreira de tunelamento.

Aplicando um *bias* de intensidade V_B, existe uma corrente de tunelamento. Esse *bias* acessa um estado ψ_n da amostra associado ao nível de energia E_n em um intervalo de energia de $(E_F - eV_B)$ até E_F e tem uma probabilidade diferente de zero de tunelar para a ponta [106]. Assumimos

que o *bias* aplicado é muito menor do que o valor da função trabalho, i. e., $eV_B \ll \Phi$. Desta forma, os níveis de energia de todos os estados de interesse da amostra estão muito próximos do nível de Fermi. Consequentemente, o coeficiente de transmissão T, é dado pela razão da corrente de tunelamento entre a ponta ($z = d$) em relação à corrente proveniente da superfície da amostra em z = 0. Tal que:

$$T = \frac{I_t(d)}{I_i(0)} = e^{-2\mu d} \tag{3.6.3}$$

onde $\mu = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$ é a constante de decaimento de um estado de amostra próximo ao nível de Fermi na região da barreira. A corrente de tunelamento é proporcional a:

$$I_t \propto \sum_{E_n=E_F^s-eV_B}^{E_F^s} |\psi_n(0)|^2 e^{-2\mu d} \tag{3.6.4}$$

Para os valores típicos de uma função trabalho ($\Phi \sim 5eV$), a corrente de tunelamento diminui em uma ordem de magnitude, quando a distância ponta-amostra aumenta em 1 Å. Assim, os elétrons efetivamente tunelam apenas através de átomos individuais da ponta do STM, permitindo atingir a resolução atômica [105]. O somatório na equação 3.6.4 é a soma das funções de onda e pode ser associado à densidade de estados (DOS) da amostra. O DOS $\rho(z, E)$ é definido como o número de elétrons por unidade de volume e por unidade de energia na posição z e energia E:

$$\rho(z, E) = \frac{1}{\epsilon} \sum_{E_n=E-\epsilon}^{E} |\psi_n(z)|^2 \tag{3.6.5}$$

Assim, a corrente de tunelamento pode ser escrita em termos da superfície com respeito a energia de Fermi e na posição da ponta do STM, dessa forma I_t corresponde à integração sobre a densidade local de estados [101]. Uma vez que a *bias* é suficientemente pequena e o tunelamento ocorre apenas em uma região de energia entorno da energia de Fermi, a corrente de tunelamento é efetivamente proporcional ao LDOS na energia de Fermi. Isso implica que a imagem STM é sensível a qualquer variação da estrutura eletrônica de superfície e da ponta. Por esta razão, os contrastes STM muitas vezes não podem ser interpretados simplesmente em termos da topografia da superfície, mas variações na estrutura eletrônica da superfície devem ser levadas em consideração

para a interpretação da imagem. Portanto, a equação 3.6.4 se torna:

$$I_t \propto V_B \rho(o, E_F) e^{-2\mu d} \tag{3.6.6}$$

Para obter uma análise mais quantitativa dos dados, que são necessários para medidas no modo espectroscópio, as funções de onda tridimensionais para a ponta e a amostra são calculadas resolvendo explicitamente a equação de Schrödinger e, também, aplicar a teoria de perturbação dependente do tempo para calcular a taxa de transição para elétrons passando de estados de amostra para estados de ponta ou vice-versa, o que leva a abordagem de Bardeen para o tunelamento [105, 106]. Para descrever a ponta nessa perspectiva, cálculos de DFT não são tão fáceis por causa do formato desconhecido e sua identidade química. Pelo modelo de Tersoff-Hamann, a função de onda de ponta é aproximada por orbital s. Esse modelo foi expandido posteriormente para outros modelos orbitais por Chen [106], uma vez que a amplitude da onda que descreve a corrugação da superfície por uma ponta com orbital do tipo s é bem menor que os valores experimentais. Como mostra a Figura 3.12, é intuitivo supor que um estado de ponta mais direcionado pode levar a valores mais altos para a amplitude de corrugação. A extensão de Chen para o modelo de Tersoff-Hamann fornece uma explicação das altas amplitudes de corrugação medidas em algumas superfícies usando orbitais do tipo p ou d para a ponta. Com destaque para os orbitais p_z e d_{z^2} uma vez que eles possuem densidade de carga que se estende mais além do extremo da ponta para do que a de um orbital s, e para distâncias ponta-amostra bem reduzidas esses orbitais agem de forma semelhante ao orbital s [105, 107].

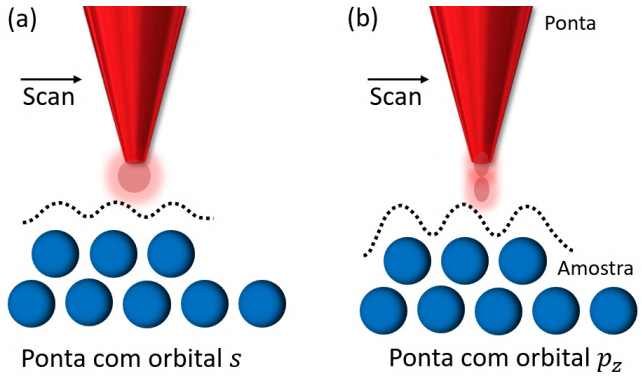

Figura 3.12: Esquema simplificado da diferença de corrugação aferida pela ponta quando modelada por (a) orbital tipo s e (b) orbital do tipo p_z.

Para descrever a corrente de tunelamento segundo as considerações de Bardeen, temos:

$$I_t \int_0^{eV_B} \rho_s(\vec{r}, E)\rho_t ip(E - eV_B)T(E, eV_B, \vec{r})dE \tag{3.6.7}$$

onde ρ_s e ρ_{tip} são a LDOS da amostra e da ponta, respectivamente, deslocados um do outro pela energia de tunelamento correspondente ao *bias* V_B. O vetor $\vec{r}$ dá a localização da ponta. O intervalo de integração é definido pela energia que é dado pela tensão de tunelamento. O termo $T(E, eV_B, \vec{r})$ descreve a probabilidade de tunelamento com respeito aos elementos da matriz de Bardeen.

A alta resolução lateral do STM também é um diferencial da técnica e contribui para a resolução atômica. Isso é possível se a distância entre a extremidade da ponta e a superfície da amostra é muito menor do que o raio da ponta (R), esquematizado na Figura 3.13. Em um ponto Δx na ponta, a distância até a superfície da amostra varia segundo a relação:

$$\Delta z \sim \frac{\Delta x^2}{2R} \tag{3.6.8}$$

Perto da extremidade da ponta mais próxima à superfície, as linhas de corrente são quase perpendiculares à superfície da amostra. Isso porque o átomo da ponta, que é o ponto mais próximo ao substrato, é o principal átomo envolvido no processo de tunelamento, de forma que a distribuição lateral de corrente é:

$$I(\Delta x) \sim e^{-2\mu\Delta z} \tag{3.6.9}$$

Por exemplo, quando $\mu = 1\text{Å}^{-1}$, sendo $R = 8$ Å o raio da extremidade da ponta e com $\Delta x = 4$ Å, a distribuição lateral de corrente cai em torno de $\sim e^{-2}$. O diâmetro $2\Delta x$ é o limite de resolução lateral. Por outro lado, como podemos verificar, este modelo de ponta ainda não produz resolução atômica, no máximo sub-nanométrica. O que efetivamente produz resolução atômica são reconstruções da ponta que fazem a mesma terminar em aglomerados de poucos átomos ou moléculas, permitindo assim o tunelamento preferencial para alguns orbitais eletrônicos, conforme indicado na Figura 3.12. Portanto, uma resolução lateral alta é esperada. As pontas utilizadas nos experimentos de STM são geralmente feitas de W ou de uma liga Pt-Ir.

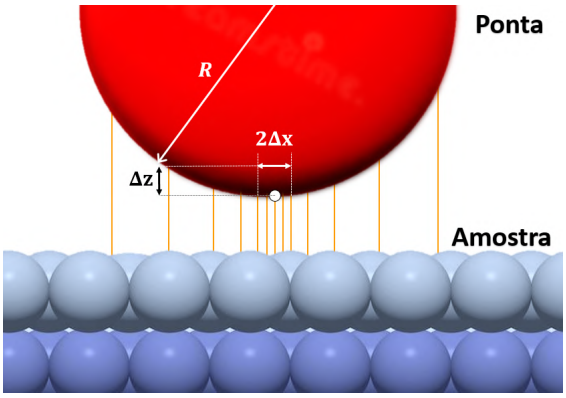

Figura 3.13: Diagrama representando a resolução lateral em STM. A corrente de tunelamento está concentrada ao redor do ponto mais próximo da amostra.

3.6.2 A medida e o equipamento

A Figura 3.14 exemplifica esquematicamente a operação de um microscópico de tunelamento por varredura. A ponta do microscópio é conectada a um tubo piezoelétrico que realiza a varredura nas direções x, y e z. Ao aplicar potenciais de polaridades opostas aos piezos, um lado do tubo se expande e o outro se contrai, permitindo que a superfície seja varrida no plano x-y. Esse sistema é replicado para obter o movimento na direção z. Parte da resolução está relacionada a uma calibração e precisão com que o motor piezoelétrico pode definir as posições da ponta. Outra parte da resolução está relacionada à qualidade da superfície e também às condições da ponta. Desta forma, devido à dependência da corrente de tunelamento com a distância entre a ponta e a superfície, o instrumento deve possuir um sistema de isolamento de vibração extremamente eficaz.

Tipicamente em medidas de topografia, dois modos de detecção podem ser realizados e são ilustrados através da Figura 3.15. No modo de corrente constante, a ponta escaneia por varredura sobre o plano (x, y) da superfície, enquanto o *loop* de *feedback* ajusta a distância da ponta à amostra em z para manter a corrente de tunelamento constante. Desta forma, a imagem da LDOS da amostra convoluída à da ponta é medida e é representada como uma função $z(x, y)$. O resultado é um mapa da topografia da superfície, pois reflete o movimento da ponta perpendicular à superfície traçado pela ponta linha-a-linha, que é inferida diretamente dos potenciais elétricos informados ao piezoelétrico.

O modo de altura constante também pode medir mapas da topografia, ou mais precisamente da LDOS. Neste caso mantendo a distância ponta-amostra contante e medindo I_t como função de (x,y) ou seja a imagem será uma função dada por $I_t(x, y)$. Portanto esse modo é comumente

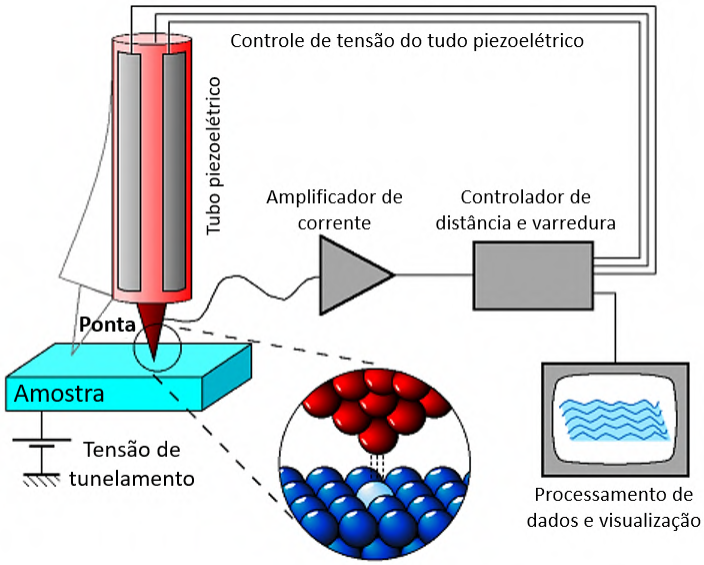

Figura 3.14: Ilustração esquemática que mostra o princípio de funcionamento de um microscópio de tunelamento. Adaptado da referência [108].

empregado para medidas de STS. O espectro é obtido mantendo a ponta em uma posição e distância fixa sobre a superfície e variando a tensão do *bias* V_B enquanto mede a corrente de tunelamento correspondente I_t. Como a corrente de tunelamento é proporcional ao LDOS integrado ao longo de uma faixa de energias na vizinhança do nível de Fermi dado ela equação 3.6.7, sua derivada:

$$\left.\frac{dI_t(V_B)}{dV_B}\right|_{V_B=E} \propto \rho_s(E_F - eV_B) \tag{3.6.10}$$

reflete a LDOS da amostra entorno da energia de Fermi e permite que possamos estimar o *band gap* eletrônico do material analisado, por exemplo. Dessa forma, assume-se que a LDOS da ponta $\rho_{tip}(E) = constante$. Para obter uma boa resolução espacial, nesse caso, deve-se medir o espectro com apenas um átomo no ápice da ponta. Caso contrário, ainda somos capazes de identificar a contribuição da ponta nas curvas $I_t(V_B)$ uma vez que a densidade de estados da ponta não depende da posição ($\vec{r}$) sobre a amostra. Assumimos também que a matriz $T(E, eV_B)$ é constante durante a medida de STS.

Há desafios ao realizar medidas de STS no modo de altura constante, já que uma pequena variação de altura influencia a corrente muito mais do que qualquer característica espectral. Isso não é tão complicado no modo de corrente constante, mas para medir os espectros, o *feedback* que mantém a corrente constante precisa ser desligado e, portanto, a posição da ponta não é

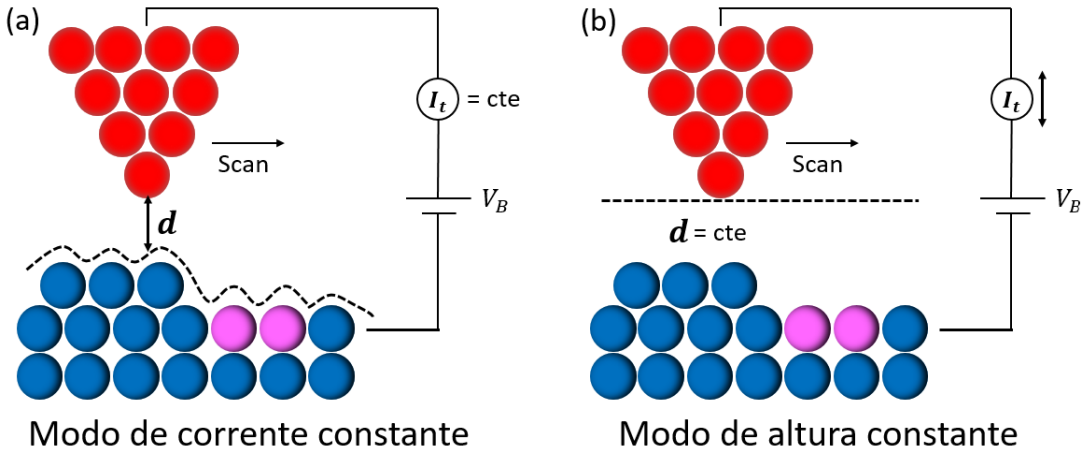

Figura 3.15: Esquema de detecção no (a) modo de corrente constante e (b) modo de altura constante.

estabilizada em todo seu potencial. Os espectros STS são obtidos algumas vezes durante a medida para obter uma relação sinal/ruído aceitável. É desejável que a ponta não mude durante esses muitos espectros, uma vez que o tunelamento pode ser influenciado não só pelo formato, como pela composição química da ponta e suas interações com a amostra. Por outro lado, diferentes condições de ponta são interessantes para aprender quais características espectrais são devidas à ponta e quais são devidas à amostra, caso a amostra seja bem conhecida [98].

3.6.3 As técnicas de STM e STS e o estudo de TMDs

A metodologia aplicada nessa dissertação de mestrado também foi adotada por nosso grupo para o estudo do sistema MoS_2 sobre Ag (111), e publicado segundo a referência [58]. Através das medidas de STM e STS do sistema, pudemos conhecer alguns aspectos do material crescido quanto à estrutura e propriedades eletrônicas, como mostrado na Figura 3.16. As informações obtidas com as técnicas discutidas nessa seção incrementam informações diante às demais medidas feitas e esclarecem aspectos importantes do material, que de outra forma não teriam sido obtidas, principalmente com respeito à sua natureza eletrônica.

As ilhas dessa amostra (Figura 3.16(a)) apresentam a corrugação de Moiré sobre as ilhas de monocamada de 1H-MoS_2 gerada pela sobreposição das redes composta por (10 x 10) células unitárias de MoS_2 sobre (11 x 11) células de Ag (111). Outra característica que podemos destacar com a medida de STM é a presença de defeitos lineares longos, recorrentes por toda a amostra, que são devido ao processo de nucleação onde duas ilhas menores com domínios rotacionados

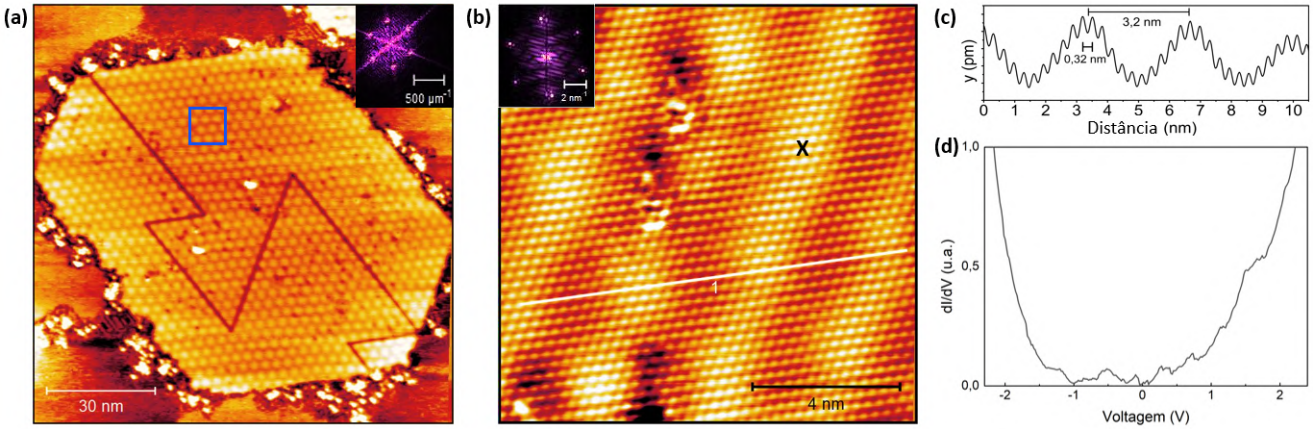

Figura 3.16: STM após *annealing* (a) sobre uma ilha de MoS_2 com sua Transformada de Fourier da região central e (b) resolução atômica no local em azul do STM anterior, com a Transformada de Fourier da imagem; (c) Perfil obtido ao longo da linha 1 do STM anterior e (d) STS realizado no ponto "X" da imagem (b).

se uniram, formando esses defeitos de borda [109]. Adquirindo uma imagem na região indicada em azul na Figura 3.16(a) e identificamos em resolução atômica na Figura 3.16(b) a presença de defeitos de crescimento isolados na superfície do TMD, assim como visualizamos o átomo de enxofre que fica no topo da camada de MoS_2. Através do perfil ao longo da linha 1 indicada que podemos aferir a distância do padrão de Moiré na imagem de 3,2 nm e a distância S-S do topo da monocamada de 3,2 Å. Pela transformada de Fourier do Moiré na Figura 3.16(a), determinamos o parâmetro da superrede como 3,16 ± 0,03 nm e para o parâmetro de rede lateral do MoS_2 com 3,16 ± 0,05 Å. Esses valores, além de serem compatíveis entre si, concordam com os parâmetros de rede obtidos através do LEED nesse artigo. Estes resultados indicam que as características da estrutura do material crescido é o mesmo em caráter local (STM) e global (LEED). A altura de corrugação aparente do TMD de $\sim$ 20 pm observada no perfil na Figura 3.16(c) possivelmente indica existência de interação da camada inferior de átomos de enxofre com os átomos de Ag de forma bastante semelhante já observada para outros TMDs e materiais 2D. No local indicado por "X" na Figura 3.16(b) foi realizado um STS com objetivo de investigar as propriedades eletrônicas do sistema medindo a LDOS cuja derivada é mostrada na Figura 3.16(d). Podemos notar que a curva STS não mostra um *band gap* com respeito à uma faixa de energia zero em que dI/dV é nula, conforme esperado para monocamada semicondutora MoS_2. Também há a existência de LDOS expressiva que evidencia o comportamento quasi-metálico da monocamada com um *band gap* de cerca de 1,3 eV. A LDOS diferente de zero dentro da região de *gap* e o tamanho aparentemente reduzido do *band gap* em relação ao esperado ($\sim$ 1,8 eV na monocamada) é provavelmente devido estados de Ag induzidos pela medida de STS e uma contribuição do tunelamento direto para a superfície do substrato. Desta forma, para o crescimento de nanoilhas de MoS_2 em Ag (111), com

respeito ao comportamento de suas propriedades eletrônicas, obtivemos uma baixa condutividade com caráter metálico.

3.7 Equipamentos utilizados

O estudo do sistema HfS_2 sobre o substrato de Ag (111) foi feito usando dois sistemas de UHV, onde crescemos e realizamos os experimentos para a caracterização. Ambos ficam no Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física "Gleb Wataghin" na Unicamp. O sistema mostrado na Figura 3.17(a) é equipado com duas câmaras de UHV interconectadas. A primeira é a câmara XPS/LEED que opera em uma pressão base da ordem de $\sim 10^{-10}$ mbar e possui uma entrada para a incidência de raios-X de fonte convencional com duas opções de catodo: alumínio e magnésio. O resultado da interação da radiação com a amostra é capturada pelo analisador de elétrons hemisférico durante o experimento de XPS. Durante todo esse trabalho utilizamos como emissor de radiação o Mg com energia $K_\alpha = h\nu = 1253,6$ eV para todas as medidas de XPS. Essa câmara também possui acoplada um sistema óptico para experimentos de LEED associado com uma câmera de captura dos padrões difratados. Outro recurso é o sistema de *sputtering* com íons de argônio para limpeza e preparação dos substratos e uma resistência acoplada ao manipulador cuja corrente podemos ajustar para obter a temperatura desejada durante o processo de *annealing*. Podemos acompanhar a temperatura com o uso de um pirômetro comercial com precisão de 2% devido a emissividade. Outra forma de acompanhar a temperatura é através de um programa (desenvolvido pelo técnico do grupo) que captura as informações do pirômetro e em que podemos controlar a taxa de aquecimento e resfriamento do cristal durante esse processo. A segunda câmara interconectada pode ser isolada por uma válvula e é utilizada exclusivamente para processos de deposição e/ou crescimento de materiais. A câmara de crescimento é destacada nas Figuras 3.17(b) e (c) e é mantida em uma pressão base de $\sim 10^{-10}$ mbar e é equipada com evaporadoras *e-beam*, cada uma exclusivamente com um metal de transição, uma célula de *Knudsen* para crescimentos com Te e Se, a linha de gás que usamos como fonte do átomo de enxofre e o manipulador que além de posicionar a amostra para o crescimento, é adaptado com um *heater* para que a etapa de *annealing* seja feita dentro da câmara de crescimento.

O segundo sistema de UHV mostrado na Figura 3.18 também é constituído de duas câmaras conectadas. A primeira câmara, denominada na imagem como XPS, é mantida em uma pressão de 10^{-10} mbar e é equipada com uma fonte de raios-X convencional, o analisador hemisférico de elétrons e uma óptica de LEED; também possui um sistema de *sputtering* usado para limpeza e

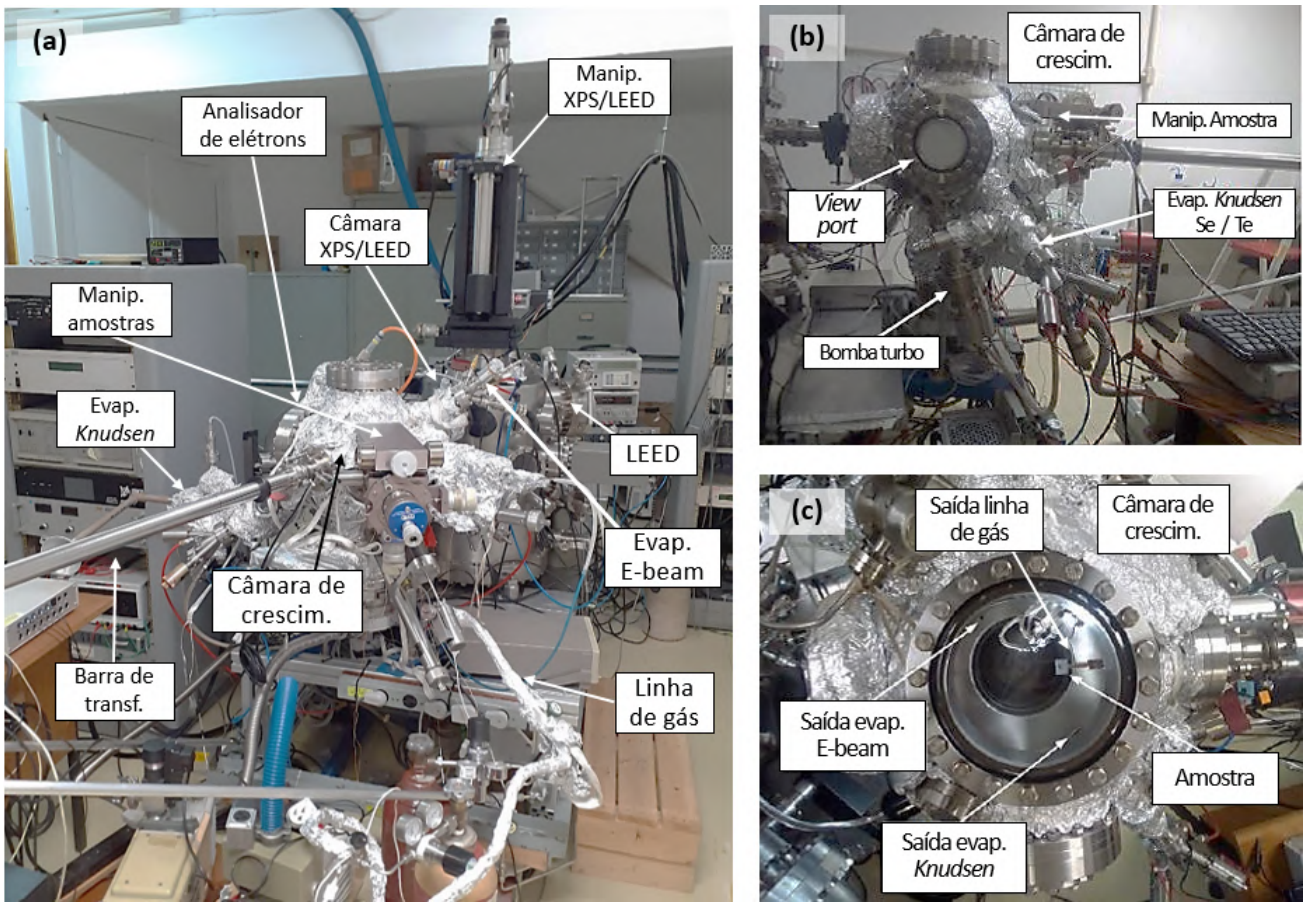

Figura 3.17: (a) Sistema de UHV utilizado para as etapas de preparo do substrato, crescimento da amostra e medidas de LEED e XPS. (b) Detalhe com a vista lateral da câmara de crescimento e (c) vista superior dos dispositivos acoplados à câmara e posição da amostra.

preparação de amostras, o manipulador possui uma resistência que é controlada por um programa com auxílio de um pirômetro no mesmo esquema mencionado anteriormente. A outra câmara é onde realizamos os experimentos de STM e STS à uma pressão de 10^{-11} mbar e possui um sistema de molas que isola as vibrações mecânicas do sistema para garantir a precisão dessas medidas.

No sistema de UHV para caracterizações podemos destacar dois elementos cruciais para o desenvolvimento dos experimentos de XPS e STM/STS. O primeiro é o analisador de elétrons responsável por separar e contar os fotoelétrons emitidos pelo processo de fotoemissão no XPS (ver Figura 3.19). Uma vez que a energia dos fótons incidentes de raios-X é fixa, ou seja, igual a energia de emissão K_α do catodo selecionado, mede-se a quantidade de fotoelétrons com uma determinada energia cinética (conforme abordado na seção 3.5). Um analisador de energia hemisférico é composto, basicamente, por um sistema de lentes eletrostáticas, um capacitor hemisférico

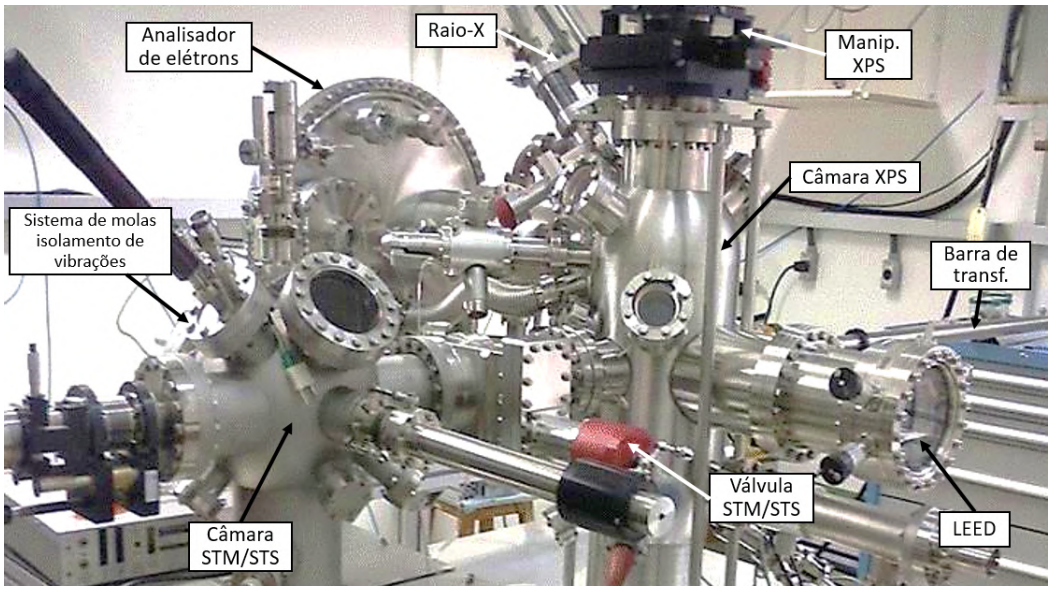

Figura 3.18: Sistema de UHV usado para caracterizações da amostra após transferência

formado pela casca interna e a externa, as fendas de entrada e saída dos fotoelétrons e um detector (*channeltron*). Os elétrons entram no analisador pelo sistema de lentes eletrostáticas e são focalizados na fenda representada por S1 no esquema da Figura 3.19(a). O sistema de lentes também tem função de acelerar ou retardar os elétrons antes de passarem pelo capacitor hemisférico. As medidas de XPS são feitas, em geral, no modo de Transmissão Fixa do Analisador (FAT) em que a diferença de potencial elétrico entre os hemisférios é constante [110]. A energia de passagem é um parâmetro que determina o intervalo de de energia cinética em que os elétrons são capazes de percorrer o caminho entre S1 e S2. A energia de passagem está correlacionada com a carga do elétrons, uma constante de calibração dada pelos raios dos hemisférios do capacitor e a diferença de potencial entre ambos. Desta forma, elétrons com energia maior que a de passagem são defletidos para o hemisfério externo e os com energia menor, no interno. No entanto, quanto maior a energia de passagem, menor a resolução do analisador, o que gera um equilíbrio delicado. Os elétrons que atingem a fenda S2 e são detectados, passam pelo conjunto de *channeltrons* que multiplicam o sinal. Os espectros de energia dos elétrons da amostra são capturados pelo analisador hemisférico SPECS Phoibos 150 mostrado na Figura 3.19(b) para o sistema da Figura 3.18. Para o sistema de crescimento mostrado em 3.17(a), os dados coletados não incluem a transmissão do analisador, de forma que é realizada o que chamamos de "aproximação para a energia cinética" para os dados coletados com esse equipamento de XPS (ver Apêndice B).

Outro elemento destacável é o equipamento de STM/STS 150 SPECS modelo Aarhus e foi

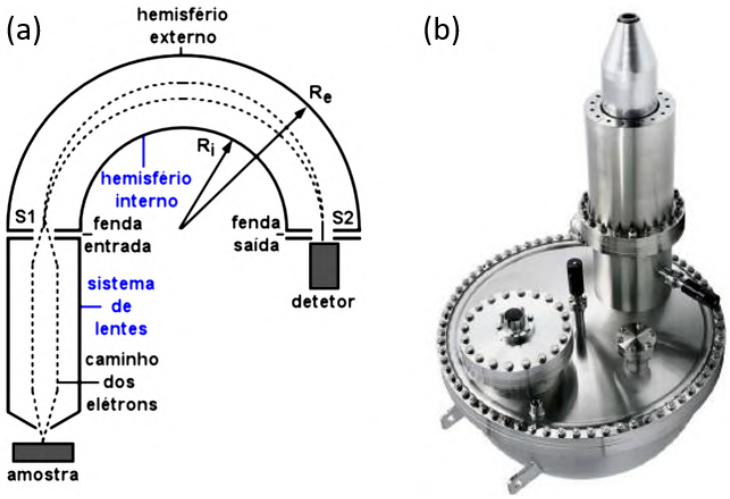

Figura 3.19: (a) Esquema simplificado de um analisador hemisférico e (b) flange de um analisador comercial. Adaptado da referência [110].

desenvolvido com o intuito de permitir escaneamentos relativamente rápidos da superfície e, assim, acompanhar processos dinâmicos. A câmara de STM/STS é montada sobre um berço maciço, o microscópio fica suspenso por molas e o equipamento é montado em uma flange como mostrado na Figura 3.20(a). A estrutura compacta desse equipamento é montada sobre um bloco rígido reduz a sensibilidade do equipamento à vibrações externas. No esquema 3.20(b) temos a vista lateral dos elementos do microscópio, e a varredura ocorre quando a ponta de tungstênio se aproxima debaixo para cima da amostra presa. O controle dos parâmetros do equipamento é feito por uma interface computacional que controla as tensões aplicadas ao tubo piezoelétrico (cujo movimento foi descrito na seção 3.6.2) e também lê a corrente e tensão de tunelamento dada pela eletrônica do microscópio.

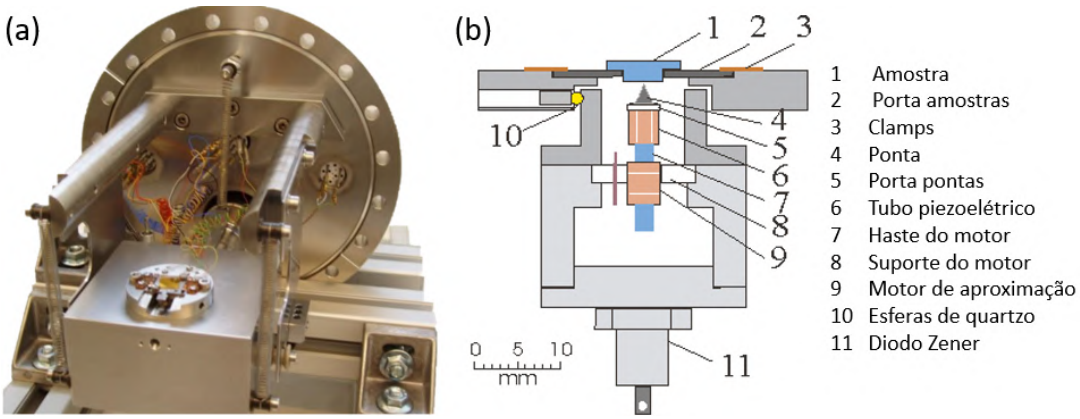

Figura 3.20: (a) Flange com o microscópio STM modelo Aarhus. (b) Esquema dos elementos que compõem o equipamento (vista lateral). Adaptado da referência [111].

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Câmara de crescimento e preparação das amostras

Iniciamos o projeto adaptando a câmara de UHV que realizamos os crescimentos para a inclusão da linha de gás de H_2S com um dosador feito sob medida com abertura de 2 mm de diâmetro que pode ter a proximidade com a amostra regulada de forma a posicionarmos a cerca de 1 a 2 cm de distância da amostra para manter a pressão local uniforme e o mais alta possível. A evaporadora *e-beam* contém o metal de transição puro, que é depositado em ciclos e constantemente exposto à atmosfera rica em H_2S.

A presença de gás durante a evaporação do metal de transição evita a formação de uma liga metálica com o substrato e também pré-sulfuriza a superfície para a formação do TMD ser intermediada durante a etapa de *annealing*. A temperatura de *annealing* é um parâmetro fundamental nesse modelo de crescimento, ela deve ser alta o suficiente para o metal de transição ter mobilidade para que, ao gerar o TMD, ocorra a formação do material 2D com áreas grandes, no entanto, não pode ser tão alta que o substrato metálico tenha a superfície atômica danificada (facetada) ou que incorpore os átomos do metal de transição em sua estrutura.

4.1.1 Crescimento das amostras

Essa seção trata de como foram crescidas as amostras analisadas nessa dissertação. Para isso, os parâmetros usados foram discriminados na Tabela 4.1. Podemos destacar a pressão de H_2S durante os ciclos de crescimento. É importante para a formação de TMDs usando essa rota de síntese que haja uma abundância de calcogênio em comparação à cada átomo de metal de transição, de forma que tenha disponível enxofre após a decomposição do H_2S. Assim, quanto maior a pressão relativa de H_2S na câmara, melhor para a formação do material de interesse. No entanto, há uma limitação nesse parâmetro, já que existem sondas de monitoramento de pressão e a contaminação da superfície interna da câmara, assim como a presença de um cabo de alta tensão do *heater* para a etapa de *annealing* bem próximo da saída de gás. Desta forma, limitamos a ordem de grandeza da pressão de H_2S a 10^{-5} mbar, por ser uma quantidade que nosso grupo conhece por experiência não afetar os componentes eletrônicos do sistema. Optamos regular o fluxo do metal de transição evaporado para manter uma razão de calcogênio por metal de transição alta. Desta forma, o crescimento se caracterizou como do tipo GSMBE (ver Figuras 3.1 e 3.2).

Tabela 4.1: Parâmetros de crescimento das amostras de HfS_2 sobre Ag (111) à temperatura ambiente e da aquecida a 430 °C

Etapa	**Parâmetro**	**Amostra com Ag (111) em RT**	**Amostra com Ag (111) à 430 °C**
Durante a evaporação	Tempo de aquecimento do substrato	não aplica	15 min
	Temperatura do substrato	RT	430 °C
	Fluxo de Hf metálico	7 nA ($\sim$ 0,18 Å/min)	7 nA ($\sim$ 0,18 Å/min)
	Tempo de evap. do Hf	5 min	15 min
	Pressão de H_2S	$1{,}5 \times 10^{-5}$ mbar	$1{,}4 \times 10^{-5}$ mbar
Annealing	Duração	30 min	15 min
	Temperatura inicial	290 °C	440 °C
	Temperatura final	450 °C	450 °C
	Pressão de H_2S	$1{,}5 \times 10^{-5}$ mbar	$1{,}4 \times 10^{-5}$ mbar
Pós-annealing	Temperatura	450 °C	não aplica
	Duração	5 min	não aplica
	Estado do H_2S	gás fechado	não aplica
	Pressão na câmara	$5{,}0 \times 10^{-7}$ mbar	não aplica

HfS_2 sobre Ag (111) em temperatura ambiente

A preparação do substrato de Ag (111) foi feita com 4 ciclos de *sputtering* com íons de argônio e *annealing*. Temos na Figura 4.1(a) apresentada a resolução atômica da superfície do substrato com o parâmetro de rede lateral para a face (111) de 2,88 ± 0,04 Å que é compatível com o valor de 2,89 Å para a prata. Fizemos o *baking* da linha de gás e renovamos o H_2S para evitar a contaminação da amostra e através do analisador de gás residual (RGA) averiguamos que o gás percursor do calcogeneto estava limpo. A relação dos componentes identificados em relação à sua pressão parcial é mostrada na Figura 4.1(b). Desta forma, iniciamos o procedimento de crescimento com a pressão parcial de H_2S $1{,}5 \times 10^{-5}$ mbar e evaporamos Hf por 5 min com o substrato de Ag (111) em temperatura ambiente (RT). Um *annealing* foi feito por 30 min a 450 °C na presença de H_2S.

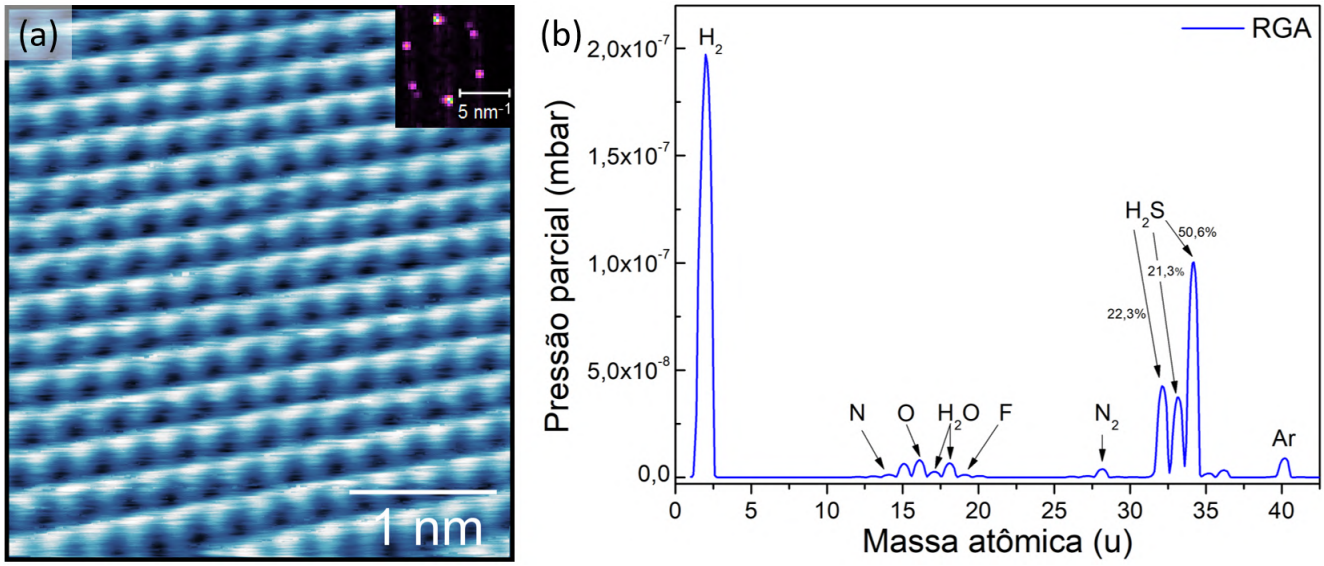

Figura 4.1: (a) Imagem de STM da superfície do substrato com a transformada de Fourier da imagem em detalhe. (b) Discriminação dos elementos presentes na câmara após o *baking* do sistema com pressão base de 5×10^{-10} mbar.

HfS_2 em Ag (111) aquecido à 430 °C

O substrato foi preparado como na amostra anterior e aquecido à 430 °C por 15 min antes de evaporar o metal de transição com intenção de se iniciasse a reação com o S à medida que o Hf metálico fosse depositado. Além do fato de que a temperatura do substrato promove maior mobilidade do composto durante o processo de nucleação. A seguir evaporamos Hf por 15 min

com pressão parcial do gás percursor do calcogênio em 1,4 $\times$ 10^{-5} mbar. Após a evaporação, a amostra permaneceu por mais 15 min à 440 °C em atmosfera de H_2S.

4.1.2 Etapas da execução do projeto

A Figura 4.2 esclarece as etapas do projeto, as medidas feitas em cada situação (antes e após transferência) e os sistemas de UHV disponíveis no nosso grupo de pesquisa. A transferência da amostra através do ar foi optada em razão dos resultados que obtivemos no sistema de MoS_2 sobre Ag (111) usando o este mesmo método de crescimento e que publicamos na referência [58]. Esse sistema apresentou uma altíssima preservação da integridade da amostra após uma exposição atmosférica contínua durante 20 dias e não houve indícios de oxidação. Portanto, uma hipótese que propomos investigar é caso o HfS_2 for crescido com sucesso, ele se mantém preservado após uma exposição ao oxigênio por alguns poucos minutos.

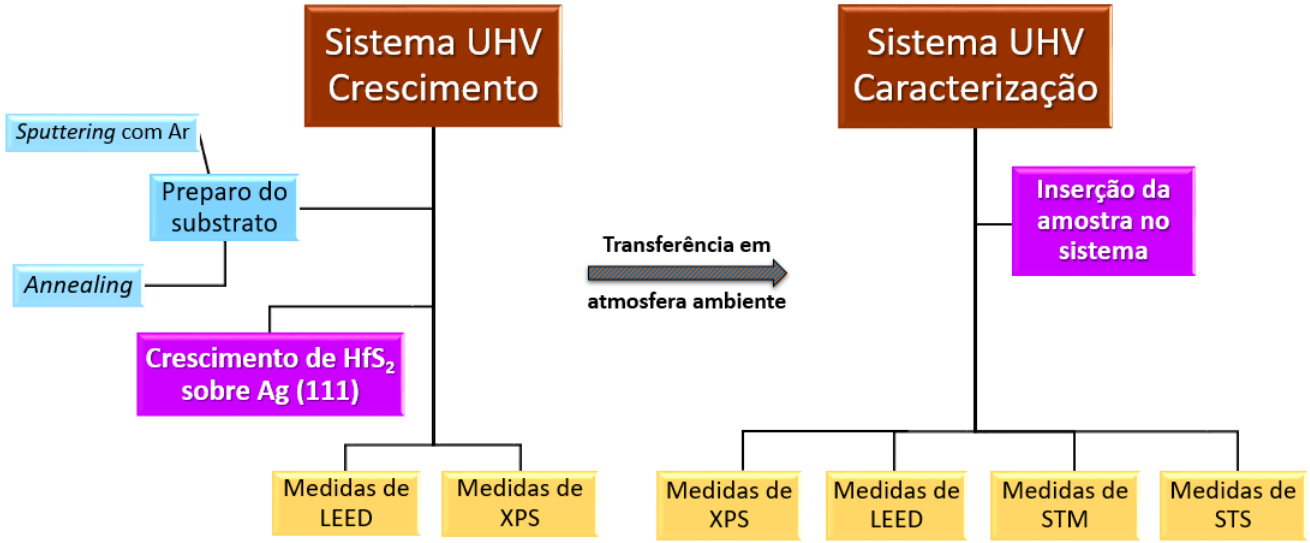

Figura 4.2: Esquema correlacionando das etapas executadas no projeto para realizar o crescimento e caracterização das amostras com os sistemas e técnicas disponíveis no nosso grupo.

4.2 HfS_2 sobre Ag (111) em temperatura ambiente

Como resultado do crescimento da amostra de HfS_2 sobre o substrato de Ag (111) em temperatura ambiente, seguido de um tratamento térmico, obtivemos evidência da formação de um material ordenado vide o padrão LEED apresentado na Figura 4.3(a). Identificamos o ponto mais externo correspondente a estrutura $p(1 \text{ x } 1)$ da Ag (111) e usando o parâmetro de rede lateral da superfície do substrato, podemos obter a periodicidade do ponto interno como 3,62 ± 0,02 Å, que é compatível ao esperado para o parâmetro de rede no plano da fase 1T do HfS_2 já reportado na literatura [112, 113]. Em outras energias de LEED não tivemos indicação da existência de reconstruções de longo alcance da superfície.

As medidas de XPS reforçam a formação de HfS_2 na Figura 4.3(b) após o crescimento (*as grown*). Temos um pico de Hf4$f_{7/2}$ em 16,6 ± 0,3 eV e outro com energia de ligação de 161,2 ± 0,3 eV para o S2$p_{3/2}$ que estão em excelente concordância com os valores já obtidos experimentalmente na literatura para o 1T-HfS_2 [112, 114, 115]. A análise da correlação da área sob as curvas para Hf4f e S2p, corrigidas pela seção de choque de fotoemissão da medida após o crescimento, mostra uma proporção de 1:1,98 entre o pico do háfnio e do enxofre, respectivamente, bem próxima à estequiometria esperada para esse material. Essas evidências corroboram que o método de crescimento proposto promove a formação de HfS_2 sobre Ag (111).

Em seguida, a amostra foi transferida através do ar para o segundo sistema de UHV para caracterizações complementares. Figura 4.3(b) (*after transf.)* mostram o XPS de alta resolução para essa etapa. O procedimento de ajuste resolveu dois componentes para os dupletos do Hf4f e do S2p. O pico em Hf4$f_{7/2}$ com energia de ligação igual a 16, 5 ± 0,1 eV que corresponde ao HfS_2, assim como o pico em S2$p_{3/2}$ com 161,1 ± 0,1 eV. A segunda componente no espectro Hf4f em 17,2 ± 0,1 eV é compatível com a energia relatada para o HfO_2 e o espectro na região do O1s com pico 530,6 ± 0,2 eV também é compatível com o esperado para a formação o óxido de háfnio [115, 116]. Em comparação com o espectro O1s medido antes da transferência, o crescimento ocorreu sem a formação de óxido, uma vez que a presença de oxigênio no XPS em 532,0 ± 0,5 eV é considerado residual, se tornando praticamente ruído ou indistinguível dentro do desvio médio dos pontos tomados no intervalo; desta forma, qualquer existência de HfO_2 antes da transferência está abaixo do limite de detecção do equipamento. Entendemos então que a exposição atmosférica da amostra é o principal fator que causa o aparecimento de HfO_2 em uma concentração de 39,9%. A segunda componente que representa 22% do enxofre após a transferência da amostra, possui energia de ligação de 161,7 ± 0,1 eV e é compatível com a reconstrução da superfície do substrato com o

enxofre em Ag_2S que já é amplamente conhecida na literatura e o pico ajustado é compatível com o valor conhecido para a superfície Ag (111) [117], esse indício também é suportado pelas medidas de STM que serão discutidas a seguir.

Vale ressaltar que todos os dados de XPS foram calibrados pela posição do pico do substrato Ag $3d_{5/2}$, cujo sinal intenso e posição são bem conhecidos na literatura e todos os espectros tiveram o *background* subtraído para melhor visualização. Os picos ajustados para as medidas após a transferência da amostra são muito mais bem resolvidos e comportados. Assim, o ligeiro desvio de energia para os picos da medida feita após o crescimento ocorre devido ao número menor de varreduras realizadas e à largura dos picos atrelada à resolução do equipamento usado. Contudo, dentro de suas respectivas incertezas, os valores se igualam para o HfS_2 na região do Hf4f e do S2p.

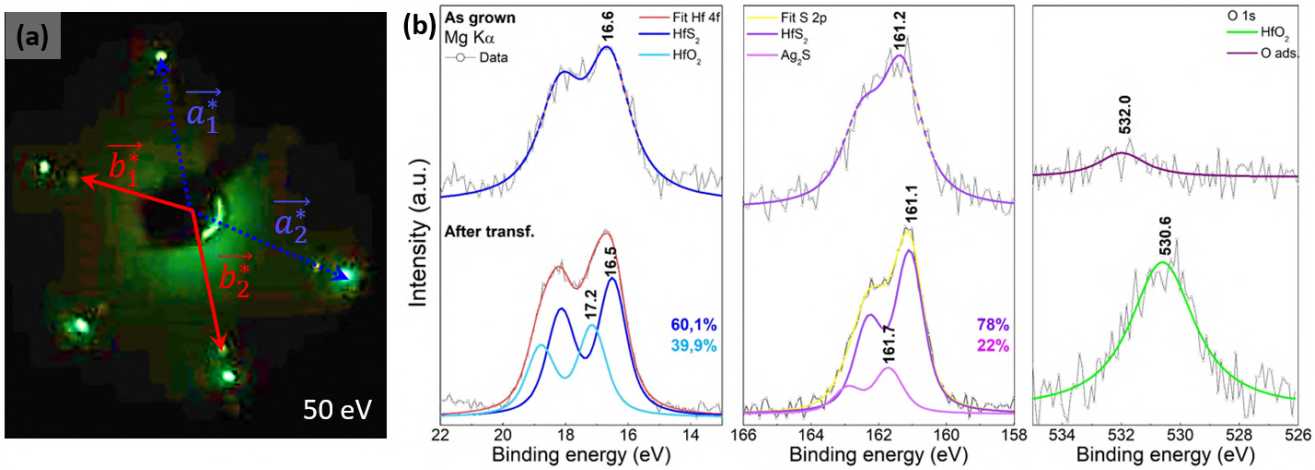

Figura 4.3: (a) Padrão LEED da amostra após crescimento. (b) XPS nas regiões Hf 4f, S 2p e O 1s antes e depois da transferência.

Na Figura 4.4(a) temos uma visão geral representativa do aspecto da superfície da amostra onde identificamos uma ilha de um material visivelmente com uma textura expressiva. Analisando a área correspondente às ilhas em diversas regiões da amostra mostrou que 15 ± 2% da superfície é composta por essas ilhas com área média de 898 nm^2. A modificação da superfície desse material para apresentar essa textura em formas de "bolhas" foi relatada por Chae et al. [118] em uma amostra de HfS_2 esfoliada e exposta ao ar por algumas horas. Os autores acompanharam a evolução do processo por imagens de microscópio de força atômica e óptico. Esse processo ocorreu rapidamente durante e após a fabricação da amostra e com isso a textura rugosa foi surgindo na superfície com a exposição contínua à umidade e à adsorção de oxigênio. Uma investigação similar

foi feita por Yao et al. [119] para o $HfSe_2$ mecanicamente esfoliado e a topografia da amostra obtida por STM apresentou textura muito similar ao obtido em nossa amostra. As amostras nesse trabalho foram rapidamente transferidas entre os sistemas, de forma que a exposição ao ar não ultrapassou alguns minutos. Desta forma, a rugosidade média quantificada é de 42 pm que equivale a 0,42 Å referente à região central da ilha da Fig 4.4(a). Essa variação de alturas na região analisada, dentro das dimensões de um sistema em monocamada, é o suficiente para transformar a morfologia da superfície do HfS_2 oxidado. Examinamos a superfície em busca de regiões onde a superfície das ilhas fossem preservadas e não encontramos.

Na imagem 4.4(a) foi traçado dois perfis que são apresentados na Fig. 4.4(b). O destaque é para a altura cruzando a ilha dado pelo perfil 1 em preto, para referência uma segunda linha foi feita representada em vermelho onde podemos observar a presença de um degrau que tem altura igual a 2,9 Å o qual é compatível com um plano atômico da Ag (111). Comparando a diferença de altura entre esse degrau e uma posição média da parte superior da ilha temos 5,8 Å que é compatível com o valor esperado para o parâmetro de rede c do 1T-HfS_2. Esse é mais um indicativo que as ilhas de HfS_2 cresceram, mas foram deterioradas pela exposição da amostra ao ar induzindo a formação de HfO_2, como demonstra o XPS. O háfnio favorece o oxigênio em detrimento a uma ligação com o enxofre devido a alta eletronegatividade o oxigênio, tal que o HfO_2 é seu óxido nativo.

Na região demarcada pelo quadrado vermelho na parte direita da Fig. 4.4(a) foi feita uma aproximação com o STM para investigar a presença de outro componente na superfície, resultando na Fig. 4.4(c), em que pode-se distinguir um padrão triangular de um filme assim como defeitos em preto. Uma imagem de resolução atômica para região demarcada (Fig. 4.4(d)) distingue melhor o padrão compatível ao reportado por Conyers e White [117] para a reconstrução de Ag_2S e que é comparável ao reportado no trabalho de Yu e Woodruff [120] em medidas de STM para a formação do filme de Ag_2S sobre Ag (111). A transformada de Fourier da imagem indica uma periodicidade de 4,42 ± 0,03 Å, compatível com o parâmetro de rede b da célula unitária do Ag_2S.

Após realizar um *annealing* em 400 °C por 20 min, uma nova medida de XPS foi feita para as regiões Hf4f, S2p e O1s mostrados na Figura 4.4(a). Após a recristalização da amostra, os componentes se mantiveram consistentes com a medida após transferência, exceto para a contribuição no espectro do S2p onde o pico referente ao Ag_2S com energia de ligação entorno de 161,7 eV diminuiu para abaixo do limite de detecção, assim, a reconstrução da superfície do substrato foi eliminada. Também podemos destacar que os picos do HfO_2 em 17,2 ± 0,1 eV e do HfS_2 (16,5 ± 0,1 eV) tiveram uma mudança na proporção relativa de átomos que emitiram sinal detectável ligados a cada um dos compostos. Com o tratamento térmico, a proporção do pico associado ao

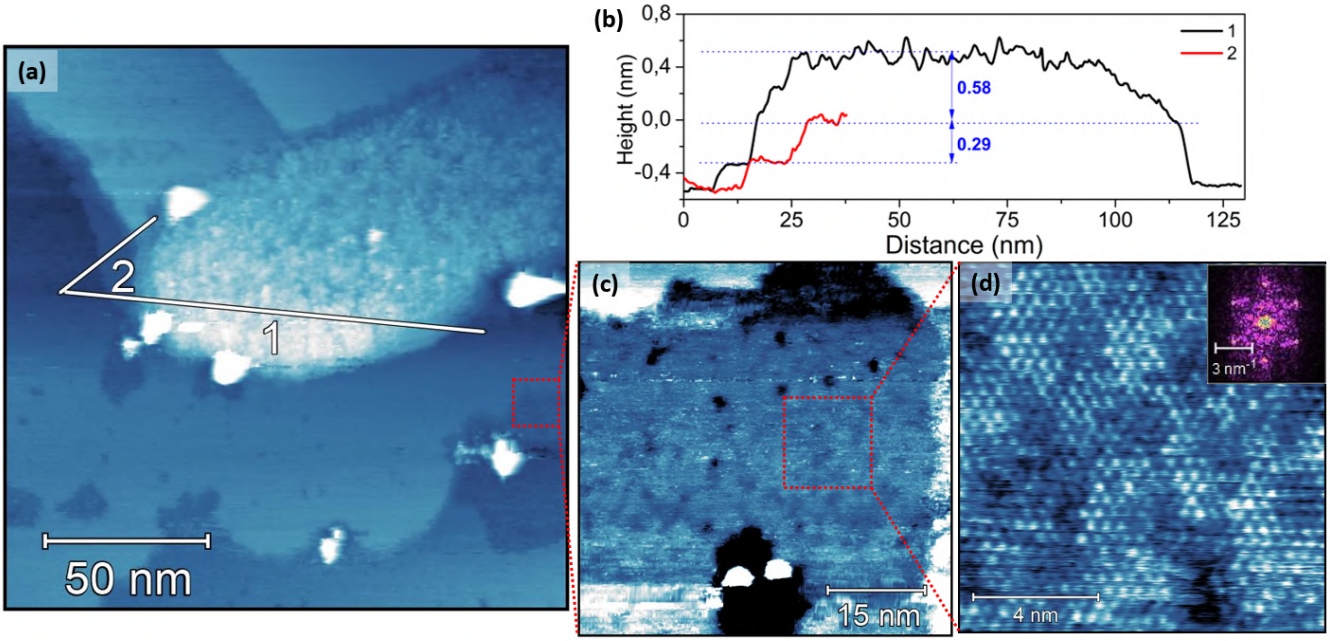

Figura 4.4: Imagens de STM após a transferência da amostra pela atmosfera. (a) Uma ampla região da amostra com (b) perfis traçados ao longo de regiões de interesse na superfície. (c) Aproximação feita na região da reconstrução Ag_2S. (d) Resolução atômica da reconstrução de Ag_2S com sua transformada de Fourier.

HfS_2 foi de 60,1% para 12,7%. De forma que, com a dessorção da reconstrução de Ag_2S, uma grande parte dos átomos de enxofre ligados ao Hf possivelmente também dissociaram.

As regiões com ilhas de material ainda se apresentaram com uma superfície com textura característica da oxidação e amplamente espaçadas entre si, no entanto os terraços atômicos do substrato ficaram muito mais largos. Observamos ao percorrer diversas regiões da amostra que os maiores aglomerados estavam localizados próximos à borda dos terraços do substrato. Alguns aglomerados aparentaram um formato quase hexagonal como o da Figura 4.5(b). Sobre as ilhas foram tomadas imagens que apresentam o aspecto rugoso de sua superfície nas Figuras 4.5(c) (rugosidade média de 0,82 Å) e da 4.5(d) (rugosidade média de 1,1 Å), onde fica destacado os defeitos do material similares à fronteiras entre grãos. O oxigênio do processo de oxidação do HfS_2 tem a tendência de remover átomos de enxofre e ocupar locais com defeitos, alterando assim a morfologia da monocamada [121].

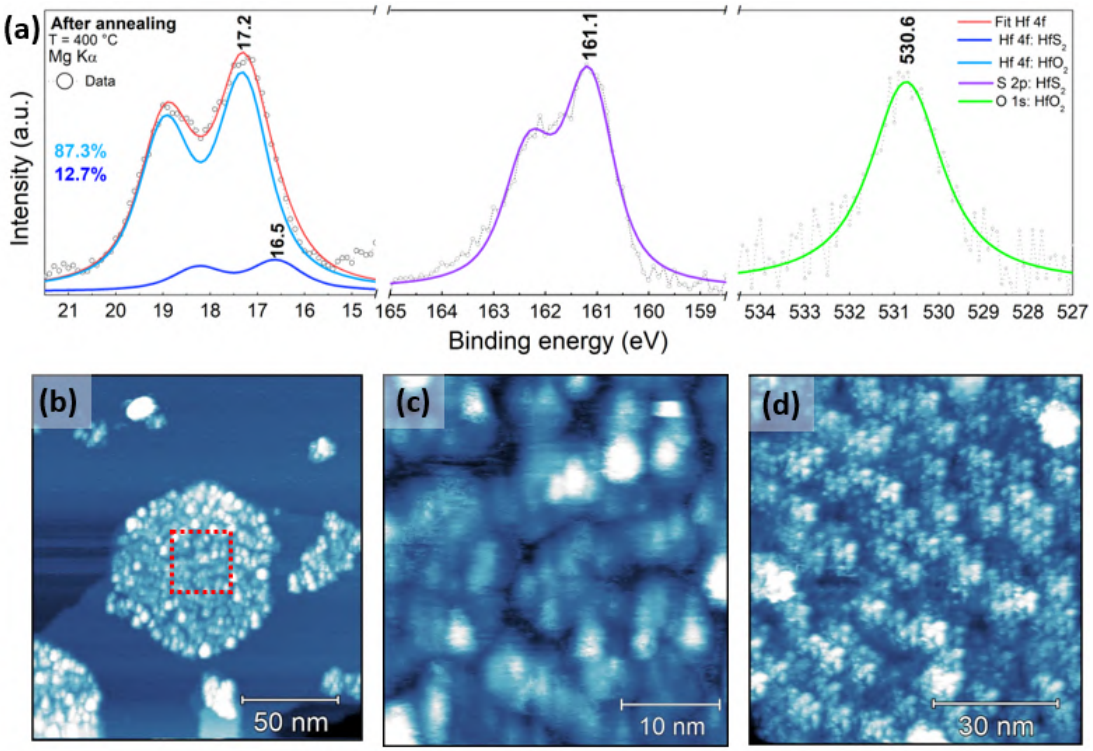

Figura 4.5: (a) XPS após *annealing* a 400 °C. (b) Imagem de STM de uma ilha com (c) o detalhe da superfície na região demarcada pelo quadrado vermelho. (d) Aspecto sobre a superfície de uma outra ilha maior.

4.3 HfS_2 em Ag (111) aquecido à 430 °C

Apesar do sucesso em crescer HfS_2 em Ag (111) usando o método proposto nessa dissertação, algumas desvantagens observadas podem ter um forte impacto no crescimento para caracterização da estrutura eletrônica e cristalográfica do material em monocamada. É o caso da formação de Ag_2S, bem como a oxidação e deterioração das ilhas de HfS_2 quando expostas à atmosfera ambiente. Usando o mesmo método de crescimento da amostra anterior, decidimos aquecer o substrato a 430 °C por 15 min antes de evaporar o metal com intenção de, à medida em que o Hf metálico fosse depositado, a reação com o H_2S acontece. Além disso, a temperatura do substrato promove maior mobilidade para o material durante o processo de nucleação e formação das ilhas, uma vez que notamos no caso anterior o amplo espaço entre elas. Para uma maior cobertura do substrato e ampliar a área das ilhas evaporamos três vezes mais Hf na mesma taxa que da amostra anterior.

A Figura 4.6(a) mostra o padrão LEED da amostra logo após o crescimento. O padrão mais

interno com 3,63 ± 0,02 Å que está de acordo com o esperado para o HfS_2 [113], é tão intenso quanto o padrão do substrato, um sinal que o material crescido cobriu mais a superfície que na amostra anterior. O XPS (Fig. 4.6(b)) apresentou energias de ligação compatíveis com o HfS_2 para o Hf4f em 16,5 ± 0,1 eV e no espectro do S2p com 161,2 ± 0,2 eV. Na região do Hf4f ainda conseguimos detectar uma contribuição de 2% de Hf em um estado muito próximo ao metálico com energia de ligação igual a 14,0 ± 0,2 eV, o qual atribuímos à uma liga de Hf-Ag. O háfnio possui ligas muito famosas, uma delas é aplicadas em motores de propulsão de foguetes em conjunto com nióbio [122]. No entanto, a literatura sobre a formação de ligas com Ag é escassa e o diagrama de fase dessa liga é desconhecido [123]. Algumas fases intermediárias foram reportadas e a formação de AgHf e $AgHf_2$ ocorre entre 797 °C e 820 °C [124, 125]. Em nosso sistema não atingimos essas temperaturas, mas um estado de *pré-melting* pode ter sido atingido uma vez que nessa amostra nos aproximamos muito da temperatura em que o *annealing* é feito no substrato de Ag (111) em 450 °C e por conta disso uma pequena concentração de átomos de Hf podem ter se incorporado na estrutura do cristal, compatível com a contribuição de 2% em baixa energia de ligação. Também constatamos a presença de um pico em 17,7 ± 0,2 eV e representando 13,3% do háfnio total. Esta contribuição está muito próxima do valor esperado para óxido de háfnio, por outro lado, a contribuição de oxigênio é pequena e deslocada. Uma possibilidade seria um oxidação parcial do HfS_2, na forma HfSO. O pico em 17,7 eV não aparenta ter formado uma reconstrução ordenada, pois não identificamos em outras energias no LEED algum padrão de difração distinto ao do HfS_2 ou do substrato.

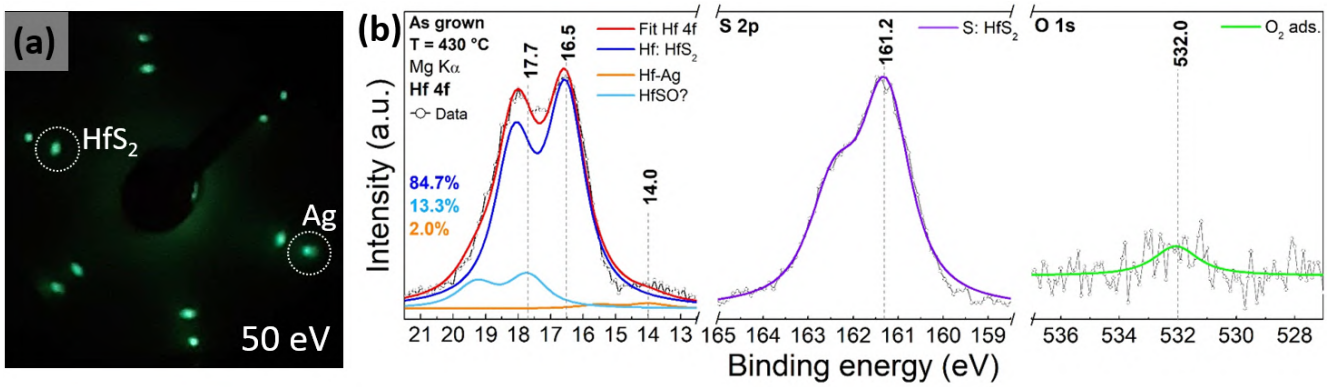

Figura 4.6: (a) LEED da amostra em 50 eV. (b) Espectro de XPS das regiões do Hf4f, S2p e do O1s.

Realizamos, então, a transferência entre as câmaras de UHV pelo ar, seguido de dois ciclos de *annealing* na amostra à 400 °C por 20 min e 15 min, respectivamente. As imagens 4.7(a) e 4.7(b) obtidas por STM abrangem uma região de 1 μm × 1 μm da amostra cada. Observamos que esse

crescimento com o substrato aquecido à 430 °C favoreceu amplas ilhas de material com bordas em seções retas bem definidas, porém ainda distinguimos a clara textura sobre as ilhas que é uma característica da oxidação da superfície das ilhas de HfS_2. Assim, a quantidade de material e a temperatura do substrato durante a evaporação causou uma preservação total do HfS_2 quanto a exposição à atmosfera, mesmo que tenha melhorado a mobilidade dos adatoms durante o processo de nucleação. A análise da superfície resultou em uma cobertura de aproximadamente 50 ± 2%, ou seja, 0,5 ML e é proporcionalmente igual à cobertura da amostra anterior para o triplo de Hf evaporado. Um resultado interessante foi da área média das ilhas da amostra com substrato aquecido, que é de 28655 nm^2. Em comparação com a área média das ilhas da amostra discutida anteriormente (898 nm^2), aquecer o substrato antes e durante a evaporação de Hf em atmosfera rica de H_2S gerou um aumento significativo na área das ilhas. Normalizando pela quantidade relativa de Hf evaporado para comparação, já que o triplo de metal foi evaporado na amostra à 430 °C, temos entorno de 1064% de aumento da área para uma mesma quantidade de háfnio. Esse é fator muito positivo, uma vez que diversos fenômenos físico-químicos dependem da superfície de contato com o material e pode ser um indício que o número de novos núcleos durante o processo de crescimento foi menor e favoreceu, em contrapartida, o aumento da área dos *clusters* de HfS_2. Na Figura 4.7(c) notamos que a parte plana ao redor das ilhas também aparentaram ter alguma reconstrução da superfície em formato hexagonal com bordas bem definidas que estão bem evidentes na Figura 4.7.

Na região do hexágono plano tomamos uma sequência de imagens mostrados nas Figuras 4.8(a)-(d), na área demarcada pelos retângulos vermelhos que revelam a existência de uma estrutura crescida sobre o substrato. Na Figura 4.8(c) podemos distinguir que a reconstrução é composta por duas camadas ou fases de um mesmo material. A camada inferior abrange toda a área da reconstrução e podemos identificar três domínios rotacionados de 120 °. Aproximando no local demarcado pelo quadrado vermelho da Figura 4.8(c) obtemos a imagem 4.8(d) com resolução atômica da camada inferior da reconstrução. A transformada de Fourier da imagem fornece o parâmetro de rede no plano da amostra igual a 4,44 ± 0,02 Å que é compatível ao valor esperado para o parâmetro lateral do Ag_2S com respeita a distância S-S sobre Ag (111) [126]. Para o crescimento anterior, não houveram evidências da presença de Ag_2S após a etapa de *annealing* com temperatura igual a 400 °C ou maior. Utilizando a mesma metodologia dessa dissertação, estudamos o sistema de MoS_2 sobre Ag (111) onde, após o tratamento térmico, a reconstrução de Ag_2S também é removida.

A camada superior da reconstrução é distinta pelo azul mais claro nas Figuras 4.8(b) e 4.8(c) e com direções de crescimento mais favoráveis que outras acompanhando o padrão da camada

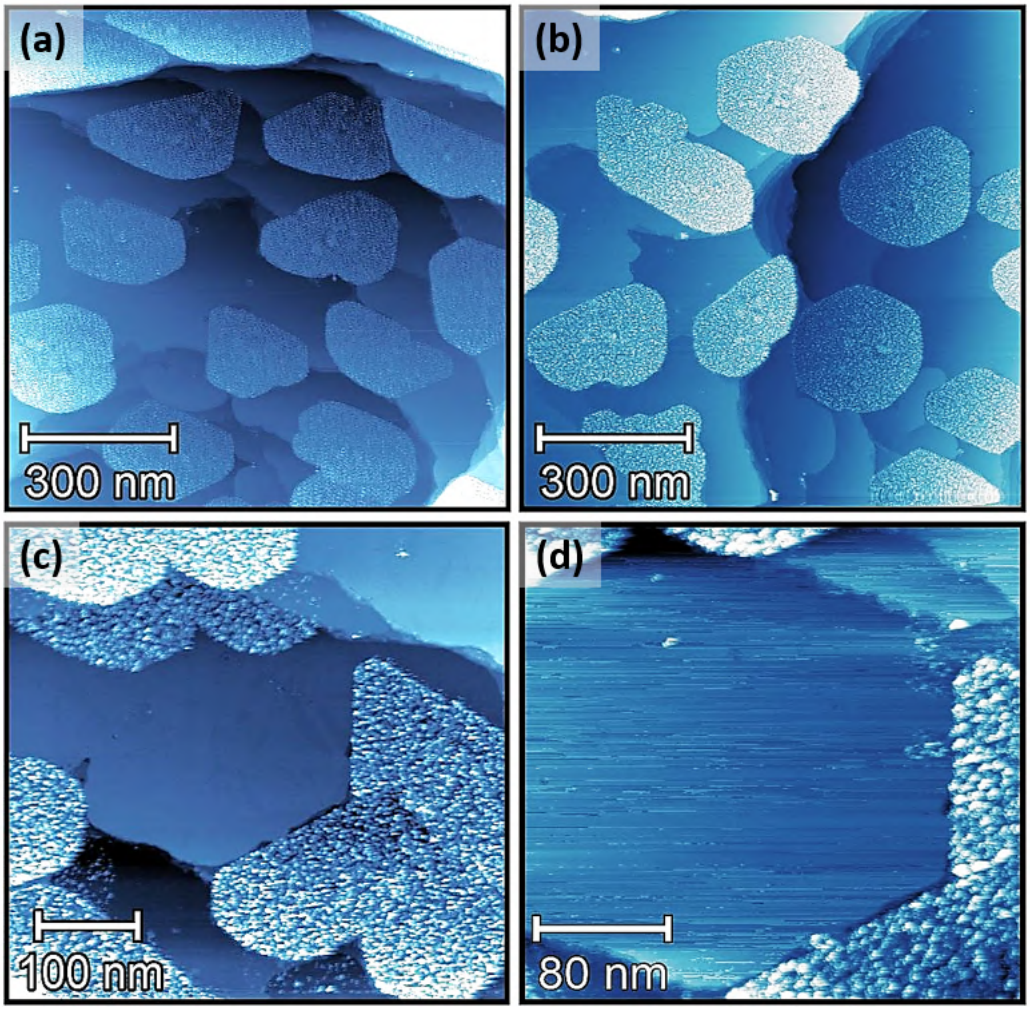

Figura 4.7: Imagens de STM (a) e (b) com a visão geral da superfície da amostra numa região de 1 μm $\times$ 1 μm. (c) Destaque em uma região de reconstrução e (d) a borda da região hexagonal.

inferior. No perfil 1, que compreende a camada superior da reconstrução apresentado na Fig. 4.8(e), identificamos uma periodicidade de 1,14 $\pm$ 0,02 nm. Esse valor corresponde à $\sqrt{7}$ vezes 4,44 $\pm$ 0,02 Å, que foi encontrado para a camada inferior da reconstrução do Ag_2S através da transformada de Fourier da imagem 4.8(d). A reconstrução $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ (R19 °) do Ag_2S no substrato de Ag (111) é conhecida na literatura e corresponde à uma fração de 3/7 da superfície quando ocorre em UHV [120]. Esses resultados quanto à reconstrução descarta a possibilidade de que os filmes planos como o da Figura 4.7(d) poderiam ser HfS_2 que foi preservado com a transferência entre os sistemas de UHV.

Analisando o aspecto da superfície das ilhas de HfS_2 com HfO_2, percebe-se na Figura 4.9(a) uma textura similar a escamas de peixe com alguns nanômetros de tamanho, muito distinto do

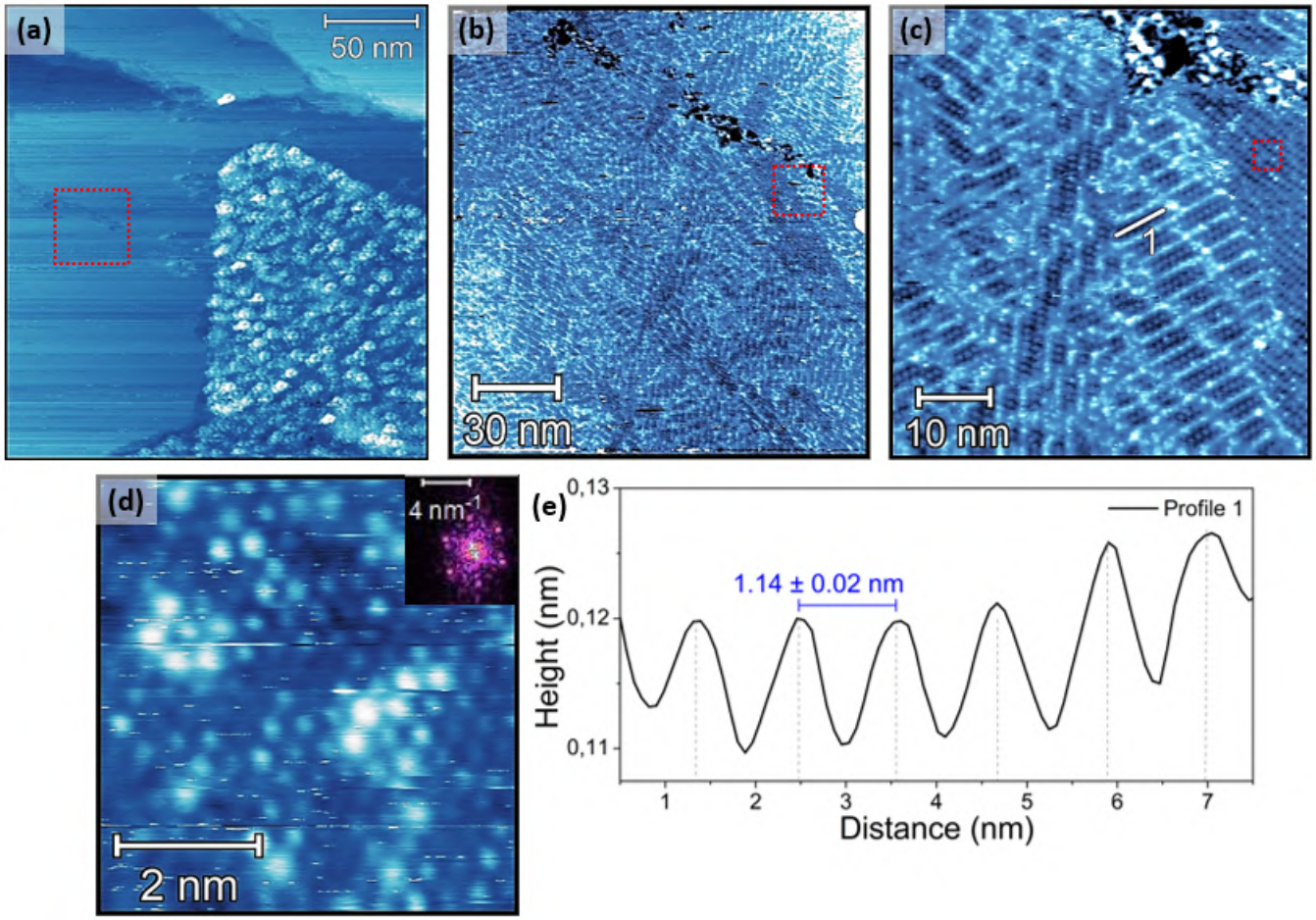

Figura 4.8: Imagens sequenciais aproximando da superfície nas regiões demarcadas de vermelho em (a), (b), (c) e (d). (e) Perfil ao longo da linha 1 da imagem (c).

observado na amostra anterior e que indica algum ordenamento menor das ilhas parcialmente oxidadas de HfS_2. Apesar da rugosidade média ser de 0,89 Å e equivalente ao obtido na amostra anterior (ver Fig. 4.5(c)) a morfologia da superfície das ilhas se diferem bastante de maneira que a amostra com o substrato aquecido apresenta uma cristalinidade superior. A imagem 4.9(b) mostra o aspecto das "escamas" em detalhe com ênfase em sua aparência plana, e possibilitou a realização de medidas de STS no local indicado por "+". Um dos espectros de STS é apresentado na Fig. 4.9(c). Constatamos, assim, a formação de um material com comportamento semicondutor na região plana com uma baixa densidade local de estados com intervalo da ordem de 0,8 a 1,0 eV. A estimativa do *band gap* obtida pelo STS é menor que o previsto teoricamente para a monocamada de HfS_2 de 1,27 eV. A redução do *band gap* do HfS_2 na mesma faixa de energia que obtivemos já foi reportado em casos de deformação unidimensional compressiva da monocamada em 1% e 2% [127] e por deformações biaxiais calculadas via diferentes funcionais [128]. Podemos destacar

que o comportamento eletrônico da escama é bem distinto do conhecido para o HfO_2, que é um material de alta constante dielétrica. Além disso, o aumento de átomos de oxigênio adsorvidos na monocamada de HfS_2 causa um ligeiro aumento no *band gap* [129], assim como para o material em estado oxidado [130]. Desta forma, nessa amostra, parte das ilhas de HfS_2 mantiveram certo grau de ordenamento e foram preservadas após a exposição ao ar. Os estados intra-gap da curva na Fig. 4.10(c) podem ser um indicativo da influência de defeitos de contorno das escamas, uma hibridização dos estados do substrato com o do material crescido, assim como ocorre com o MoS_2 sobre o Ag (111) [58], ou até que há um tunelamento direto para a superfície do Ag (111). Essa última possibilidade é interessante para aplicações em que o substrato de Ag (111) seja usado como contatos metálicos para o HfS_2. No entanto, uma investigação com dados em melhores condições de medida precisam ser realizados e estudar esse sistema intacto com respeito a oxidação. Também podemos usar de outras técnicas para determinação do *band gap* como espectroscopia de fotoluminescência ou ARPES.

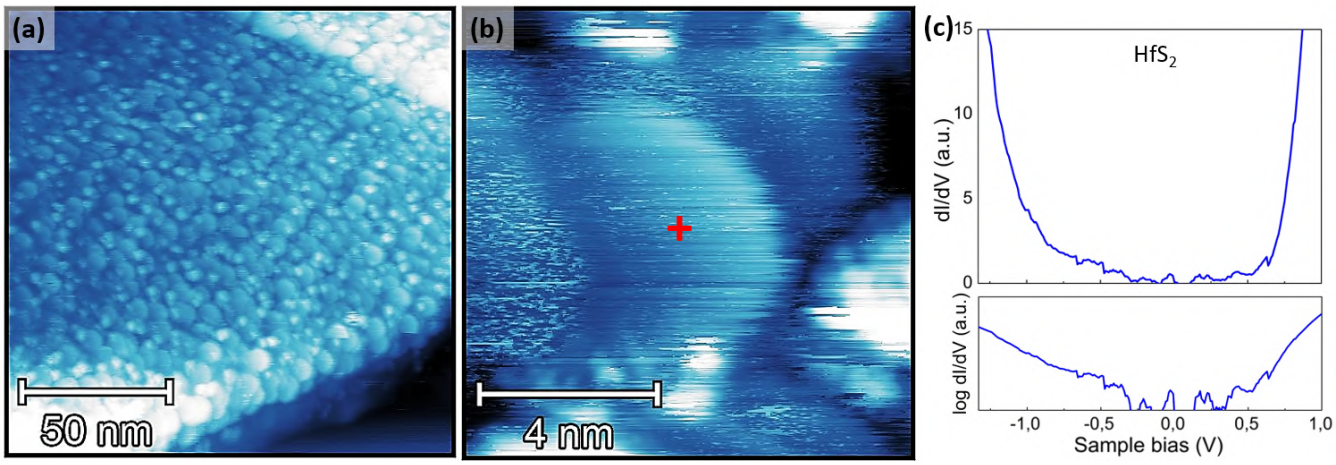

Figura 4.9: (a) Detalhe da superfície das ilhas onde observamos componentes planos (b) em zoom de formato circular (c) STS sobre o "+" das ilhas de HfS_2 oxidadas com detalhe em escala logarítmica no eixo vertical.

A amostra após os *annealing* foi investigada também quanto ao seu comportamento global. Pelo LEED na Figura 4.10(a), podemos distinguir o padrão $p(1 \times 1)$ do Ag (111), porém o padrão que identificamos como do HfS_2 logo após o crescimento (ver Fig 4.6(a)) não é distinguível em relação aos diversos outros padrões por toda a imagem que implicam a reconstrução da amostra de mudanças na estrutura na mesma. Qualitativamente, o padrão na região central se assemelha ao relatado no trabalho de Yu e Woodruff [120] para o Ag_2S em 66 eV, contudo uma investigação quantitativa do padrão LEED para um range de energia através das curvas I-V pode determinar as estruturas que originam os padrões coletados. Os espectros de XPS na Figura 4.10(b) foram feitos em um ângulo de 65 ° com relação a normal à superfície da amostra; essa configuração permite

que a medida seja mais sensível as primeiras camadas atômicas. Identificou-se com os ajustes que os picos referente ao HfS_2 em 16,5 ± 0,1 eV e o HfO_2 com energia de ligação 17,2 ± 0,1 eV está consistente com os valores obtidos nos resultados anteriores. Na superfície, o sinal correspondente ao HfS_2 teve uma redução após transferência e *annealing* mesmo com as modificações no método de crescimento, de forma que o HfO_2 é predominante. O percentual relativo de HfS_2 nessa geometria é aproximadamente o mesmo que foi aferido para a amostra com substrato em RT na mesma etapa, sendo que, na amostra anterior a medida foi feita perpendicular à superfície, como usualmente. Isso possivelmente indica que o processo de dessorção do enxofre após transferência e *annealing* ainda ocorre, mesmo com a evidência de que, localmente, as "escamas" de HfS_2 sobre as ilhas tenham sido parcialmente preservadas com a modificação no método de crescimento. Outro ponto das concentrações relativas de Hf convergirem para as amostras em RT e a aquecida à 430 °C é que a estabilidade do HfS_2 a tratamentos térmicos indica uma consistência no estado final do material, independente da área média das ilhas em ambos os casos. O XPS na região do S2p também confirma a presença de Ag_2S em toda amostra mesmo com o tratamento térmico, sendo composto por 32,3% do enxofre na amostra. Ainda não é claro o motivo da permanência do Ag_2S, mas pode ser devido a presença da camada superior da reconstrução com simetria $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ (R 19 °) protegeu a camada inferior durante as etapas de tratamento térmico por ser mais estável. Os picos em 17,7 eV e em 14,0 eV do Hf metálico na região do Hf4f vistos no espectro da Fig. 4.6(b) não foram distinguíveis nessa análise e é possível que essas contribuições tenham sido descartadas com o *annealing*, foram convertidas em óxido de háfnio ou que os átomos de Hf tenham penetrado na estrutura do substrato mais profundamente do que o comprimento de escape dos fotoelétrons nessa geometria do XPS. Para verificar essa última hipótese, medidas de XPS em diferentes ângulos entre o feixe incidente e a superfície da amostra podem ser feitas futuramente.

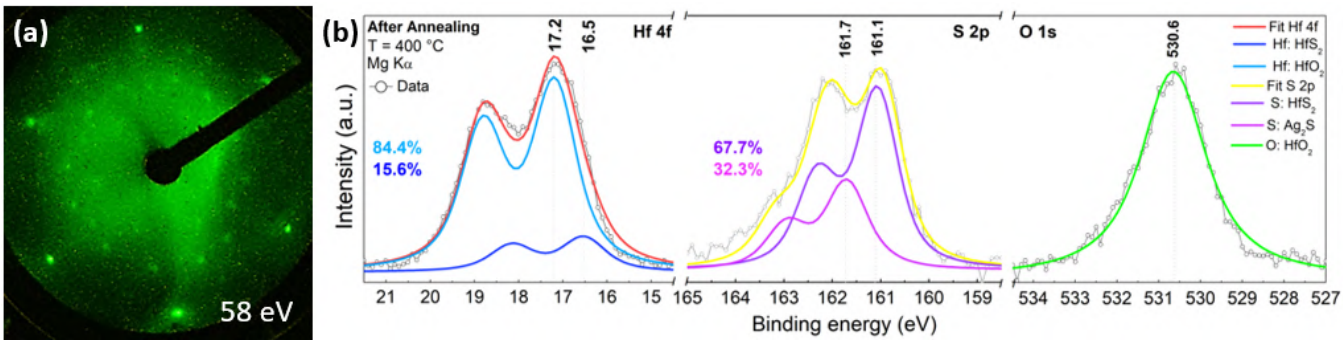

Figura 4.10: (a) LEED da amostra após a transferência e *annealings* com 58 eV. (b) Espectro de XPS das regiões Hf 4f, S 2p e O 1s a um ângulo de 65 ° com a normal à superfície da amostra.

4.4 Propostas para a instabilidade das amostras à exposição ao ar

Dos resultados para as duas amostras de HfS_2 sobre Ag (111) discutidas nesse capítulo, temos indícios que o TMD se formou e cresceu bem ordenado no substrato. Todavia, não é estável quando exposto ao ar e por isso precisamos adotar uma estratégia que permita o transporte entre as câmaras de crescimento e de caracterização que não exponha a amostra a atmosfera ambiente, assim, explorando o sistema dessa dissertação de forma mais abrangente. Diante disso, construímos uma maleta de vácuo que permitisse trafegar com a mesma qualidade de vácuo das câmaras e seja acoplável aos *setups* de UHV já existentes nos laboratórios do grupo sem grandes modificações. Esse equipamento já foi montado e é composto pelos componentes da Figura 4.11(a) e possibilita a transferência de até duas amostras simultaneamente. As Figuras 4.11(b) e 4.11(c) detalham o equipamento já acoplado no sistema de UHV em que realizamos os crescimentos de TMDs em vácuo estático de $2{,}5 \times 10^{-11}$ mbar.

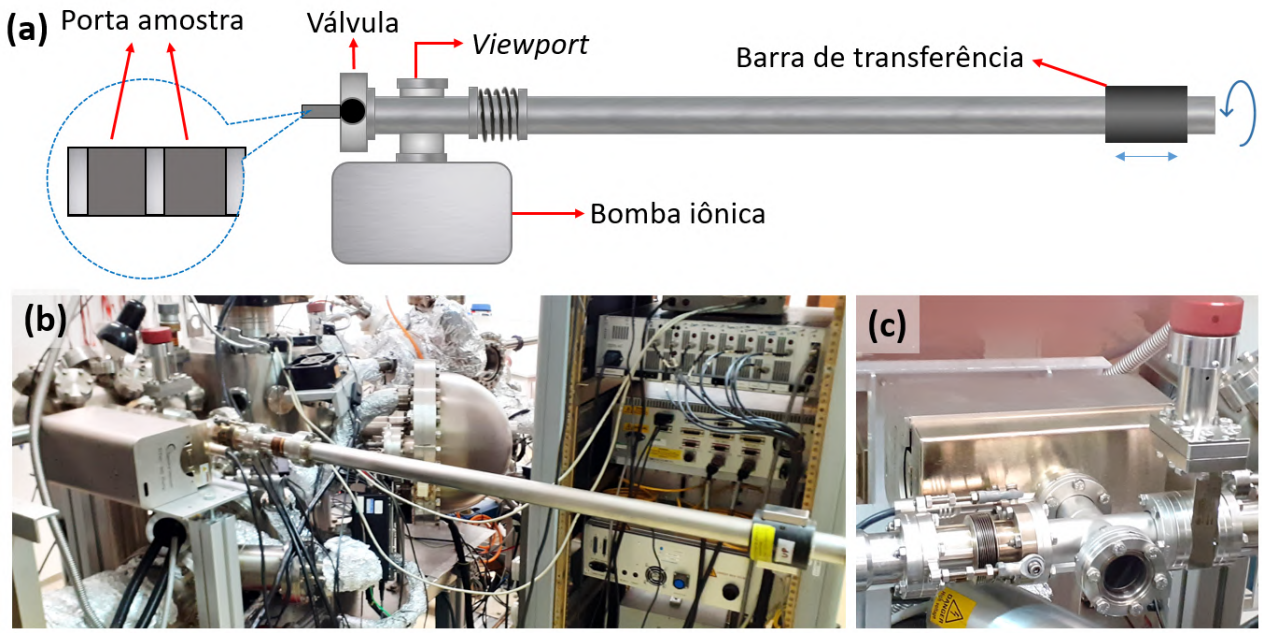

Figura 4.11: (a) Esquema das partes integrantes da maleta de vácuo. (b) Imagem da maleta pronta e acoplada no sistema de crescimento e (c) o detalhe da válvula, bomba iônica e da *viewport* que permite visualizar o porta amostras dentro da maleta.

Outra possibilidade é crescer uma heteroestrutura vertical com o HfS_2 como camada inferior, de forma que o TMD acima atuaria como camada protetora do material. Nós crescemos o sistema MoS_2 sobre Ag (111) com o mesmo método de crescimento usado na amostra de HfS_2 com o

substrato em RT durante a evaporação do metal de transição. Nesse trabalho estudamos a estabilidade do MoS_2/Ag (111) à atmosfera ambiente e as caracterizações mostraram que a integridade da amostra é mantida mesmo após 20 dias de exposição [58]. Desta forma, estamos aptos a crescer essa heteroestrutura que ainda não foi reportado e caracterizá-la futuramente.

A degradação atmosférica é um dos problemas críticos para alcançar a operação de alto desempenho em dispositivos eletrônicos a base de HfS_2. Para evitar essa degradação e instabilidade, a superfície do material 2D deve ser passivada e isolada da atmosfera. O polímero polimetilmetacrilato (PMMA) já foi utilizado com sucesso para a passivação do HfS_2 em transistores de efeito de campo (FET) [44, 121]. Nesses casos, além da proteção do HfS_2, um aumento na corrente de drenagem do dispositivo e uma redução na resistência de contato. O efeito da passivação da superfície de um *flake* esfoliado de HfS_2 por deposição de camada atômica de HfO_2 foi publicado por Kanazawa et al. [131]. O HfO_2 é comumente usado como isolante de *gate* para MOSFETs devido sua alta constante dielétrica. Como resultado, houve uma redução significativa na histerese em comparação com dispositivos expostos à atmosfera. Além disso, a degradação dependente do tempo da corrente de drenagem na atmosfera foi evitada pela passivação com HfO_2. O efeito da oxidação foi sistematicamente estudado por Chae et al. [118] em 1T-HfS_2, assim como a fabricação de dispositivos de FET com HfS_2 com uma camada passivante de nitreto de boro (BN) que manteve seu desempenho elétrico (razão on/off $\sim 10^5$) por mais de uma semana após longa exposição ao ar, ou seja, mostrou uma estabilidade considerada boa.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Os TMDs nas últimas duas décadas têm se tornado uma área de pesquisa bem ativa entre os materiais 2D devido à variabilidade de suas propriedades ao mudar o metal de transição, o calcogeneto, o número de camadas ou as condições de crescimento. Este projeto teve o intuito de estabelecer bases científicas para compreender e estabelecer parâmetros para obter TMDs de alta qualidade com síntese em ultra-alto vácuo. Assim, nessa dissertação estudamos o crescimento de dissulfeto de háfnio sobre o monocristal de Ag (111). Esse TMD em especial, apresenta características interessantes do ponto de vista de sua estrutura eletrônica e bandgap. Além disto, HfO_2 também é um isolante de alta constante dielétrica. Neste sentido, podemos vislumbrar possíveis aplicações destes materiais (HfS_2 e HfO_2) em dispositivos optoeletrônicos e transistores, como discutido nos capítulos anteriores. Além disso, o HfS_2 tem grande mobilidade de portadores em temperatura ambiente, alto coeficiente de absorção óptica e alta resposta fotoluminescente da monocamada. Porém, este material apresenta literatura limitada devido à dificuldade de síntese e implementação para desenvolvimento de dispositivos. Nesse sentido, propomos o uso da técnica de epitaxia por feixe molecular de fonte de gás. A combinação das técnicas experimentais LEED, XPS, STM e STS mostrou-se adequada, pois pudemos extrair informações estruturais, químicas e eletrônicas do sistema estudado em diversas etapas de caracterização. Nesse cenário, duas amostras de HfS_2 sobre Ag (111) foram estudadas. A primeira foi crescida com o substrato em temperatura ambiente durante a evaporação. Na segunda amostra, o Ag (111) foi aquecido antes e durante a evaporação com o triplo de metal de transição em relação à primeira.

A partir do resultado das caracterizações da amostra HfS_2 sobre Ag (111) em RT, concluímos a partir das medidas após o crescimento que houve a formação de HfS_2 com parâmetros de rede

compatíveis com a fase 1T, no entanto o material não se manteve estável quando exposto à atmosfera ambiente. Assim, a formação de HfO_2 deteriorou parcialmente as ilhas de HfS_2 e parte do enxofre deu origem a um filme de Ag_2S como reconstrução da superfície do substrato. Com um *annealing* à 400 °C todo o Ag_2S da amostra foi removido, isso se confirma através da medida de XPS (global) e de imagens de STM (local). Com o tratamento térmico, a proporção de Hf formando HfS_2 foi de 60,1% para 12,7%, o que pode ser devido ao processo de dessorção do S promovido pela temperatura que também ocorreu com a reconstrução. Possivelmente, um *annealing* em atmosfera rica em H_2S poderia auxiliar na recombinação dos átomos de Hf após esse processo. Por outro lado, também contribuir para a formação de um filme maior e mais ordenado de Ag_2S sobre o substrato. Na configuração que temos no laboratório hoje, realizar esse tipo de *annealing* no sistema de UHV que usamos após a transferência, que contém o STM e XPS, é inviável. Isso porque há duas câmaras nesse sistema, a primeira é a que contém o XPS e a outra está montado o STM e a presença do gás H_2S pode contaminar a instrumentação dos equipamentos. O mais apropriado seria o uso de uma câmara isolada como a que temos no sistema de UHV em que realizamos o crescimento da amostra de TMD. Por isso, para futuras caracterizações, utilizaremos a maleta de vácuo que construímos durante o mestrado para preservar a integridade do HfS_2 durante todas as etapas de crescimento e caracterizações. Certamente esta instrumentação também será de grande utilidade para o estudo de outros sistemas, inclusive para transferência de amostras em UHV para medidas futuras nas linhas de luz do Sírius.

No sistema em que crescemos HfS_2 com o substrato aquecido à 430 °C, obtemos ilhas com um aumento normalizado de área de 1064% maior que na amostra anterior, o que indica que aquecer o substrato é uma boa estratégia para ampliar a superfície de contato do material para possíveis aplicações. Mesmo que o aquecimento do Ag (111) antes do ciclo de deposição tenha promovido a existência de outras componentes no espectro do háfnio, esse fato aparentemente não limitou a eficiência do crescimento. A reconstrução e oxidação da superfície que ocorre quando a amostra é transferida não foi evitada, mas acontece de forma distinta. Em regiões da superfície da amostra entre as bordas lineares das ilhas de HfS_2 oxidado, um filme de Ag_2S se formou. Essa reconstrução permanece na amostra após dois ciclos de *annealing* em 400 °C e a análise de imagens de STM indicam que a reconstrução é composta por duas camadas de Ag_2, a inferior tem periodicidade compatível com a vista na primeira amostra. Já a camada superior, é compatível com a reconstrução $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ R 19° do Ag_2S e se apresenta fortemente ligada com a inferior. Nós supomos que essa fase da reconstrução da camada superior é mais estável que o Ag_2S anteriormente vista na amostra em RT e impediu a dessorção da reconstrução. Uma modificação na barreira de energia dessa componente ocorreu que na mesma temperatura e duração de *annealing* a fez

permanecer na amostra. A superfície das ilhas de HfS_2 oxidadas dessa amostra também se difere por apresentar um aspecto ordenado com pequenas ilhas organizadas em escamas. Medidas de STS sobre essas estruturas corresponderam a uma região de baixa densidade de estados local compatível com o comportamento semicondutor esperado para a monocamada de HfS_2, apesar de não conseguirmos através da medida de STS determinar o *bandgap* para essa região, ela é bem distinta do comportamento do HfO_2 e do Ag_2S. Os estados dentro da região de LDOS sugerem uma forte interação do material com o substrato devido ao tunelamento direto do substrato ou por uma hibridização dos estados de superfície do Ag (111) com o HfS_2, similar ao resultado reportado para $MoS_2/Ag(111)$ [58]. Esse fato torna o Ag (111) um bom substrato para estabelecer contatos elétricos com a monocamada de TMDs. Medidas de STS em melhores condições podem ser feitas futuramente com o fim de compreender mais detalhadamente o comportamento eletrônico da monocamada do HfS_2 obtida via o método de GSMBE. Outras técnicas de caracterização como a espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo e espectroscopia de fotoluminescência podem ser realizadas para obter o gap eletrônico e/ou óptico. O tamanho das ilhas viabilizado pelo aquecimento do substrato pode ter influenciado na preservação parcial do material crescido ou promoveu um retardo em sua oxidação. Esses resultados sugerem que para a segunda amostra apresentada nesse trabalho há uma preservação das propriedades estruturais e eletrônicas nas escamas de HfS_2 mesmo após a degradação parcial da monocamada pela oxidação.

Em suma, os crescimentos com HfS_2 tratados se mostraram promissores e a técnica de crescimento em UHV adotada é apropriada para o sistema, uma vez que o HfS_2 se apresenta instável à presença de oxigênio. O método de GSMBE possibilita que a formação de HfS_2 com a fase cristalográfica 1T ocorra sem a presença da coexistência de fases e em uma única etapa. Para um aprofundamento no sistema proposto nessa dissertação, podemos dar continuidade em sua caracterização usando a maleta de vácuo produzida para explorá-lo sem a influência da oxidação, nesse mesmo substrato e/ou em outros, como Au (111) e Au (788) que é vicinal, e ainda em substratos isolantes, tal como h-BN, que também não foram reportados na literatura. Outra possibilidade é explorar o crescimento de heteroestruturas de HfS_2 com MoS_2 com esse mesmo método de crescimento e caracterizá-lo. Tendo em vista todas as discussões feitas, essa dissertação gerou uma base científica para este material em particular, estabeleceu metodologias e parâmetros para crescer esse TMD em monocamada de forma inédita com a técnica de epitaxia de feixe molecular com fonte de gás, GSMBE.

Referências

[1] NV Richardson e S Holloway. *Handbook of Surface Science Vol I, II, III*. 1996.

[2] Emerson Schwingel Ribeiro et al. "Princıpios Básicos de XAS e XPS". Em: *Revista Chemkeys* 2 (2003), pp. 1–23.

[3] Rudolf Peierls. "Quelques propriétés typiques des corps solides". Em: *Annales de l'institut Henri Poincaré*. Vol. 5. 3. 1935, pp. 177–222.

[4] LD Landau. "Phys. Z Sowjetunion, 11". Em: *TSS* 26 (1937), p. 545.

[5] N David Mermin e Herbert Wagner. "Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic Heisenberg models". Em: *Physical Review Letters* 17.22 (1966), p. 1133.

[6] JW Evans, PA Thiel e Maria C Bartelt. "Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds". Em: *Surface Science Reports* 61.1-2 (2006), pp. 1–128.

[7] Kostya S Novoselov et al. "Two-dimensional atomic crystals". Em: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102.30 (2005), pp. 10451–10453.

[8] Jun Di et al. "Freestanding atomically-thin two-dimensional materials beyond graphene meeting photocatalysis: Opportunities and challenges". Em: *Nano Energy* 35 (2017), pp. 79–91.

[9] Sujay B. Desai et al. "MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths". Em: *Science* 354.6308 (2016), pp. 99–102. DOI: `10.1126/science.aah4698`.

[10] Hugh O Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew, 2012.

[11] Philip Richard Wallace. "The band theory of graphite". Em: *Physical review* 71.9 (1947), p. 622.

[12] Hans-Peter Boehm et al. “Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien”. Em: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 316.3-4 (1962), pp. 119–127.

[13] S Hagstrom, HB Lyon e GA Somorjai. “Surface structures on the clean platinum (100) surface”. Em: *Physical Review Letters* 15.11 (1965), p. 491.

[14] JC Shelton, HR Patil e JM Blakely. “Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition”. Em: *Surface Science* 43.2 (1974), pp. 493–520.

[15] Kostya S Novoselov et al. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. Em: *science* 306.5696 (2004), pp. 666–669.

[16] Andre K Geim e Konstantin S Novoselov. “The rise of graphene”. Em: *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. World Scientific, 2010, pp. 11–19.

[17] Yanwu Zhu et al. “Graphene-Based Ultracapacitors”. Em: *ECS Meeting Abstracts*. 6. IOP Publishing. 2010, p. 427.

[18] Lewis Gomez De Arco et al. “Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics”. Em: *ACS nano* 4.5 (2010), pp. 2865–2873.

[19] Mitchell T Ong e Evan J Reed. “Engineered piezoelectricity in graphene”. Em: *ACS nano* 6.2 (2012), pp. 1387–1394.

[20] Qiyuan He et al. “Graphene-based electronic sensors”. Em: *Chemical Science* 3.6 (2012), pp. 1764–1772.

[21] AH Castro Neto et al. “The electronic properties of graphene”. Em: *Reviews of modern physics* 81.1 (2009), p. 109.

[22] Yu-Ming Lin et al. “Wafer-scale graphene integrated circuit”. Em: *Science* 332.6035 (2011), pp. 1294–1297.

[23] Yanqing Wu et al. “Graphene electronics: Materials, devices, and circuits”. Em: *Proceedings of the IEEE* 101.7 (2013), pp. 1620–1637.

[24] Gianluca Fiori et al. “Electronics based on two-dimensional materials”. Em: *Nature nanotechnology* 9.10 (2014), pp. 768–779.

[25] Mohamed Warda e Khodr Badih. *Graphene Field Effect Transistors: A Review*. 2021. arXiv: `2010.10382 [cond-mat.mes-hall]`.

[26] Wentao Xu et al. “N-Doped Graphene Field-Effect Transistors with Enhanced Electron Mobility and Air-Stability”. Em: *Small* 10.10 (2014), pp. 1999–2005.

[27] Manish Chhowalla et al. “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets”. Em: *Nature chemistry* 5.4 (2013), pp. 263–275.

[28] Andrea Splendiani et al. “Emerging photoluminescence in monolayer MoS2”. Em: *Nano letters* 10.4 (2010), pp. 1271–1275.

[29] Zhiyong Y Zhu, Yingchun C Cheng e Udo Schwingenschlögl. “Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors”. Em: *Physical Review B* 84.15 (2011), p. 153402.

[30] Kin Fai Mak et al. “Atomically thin MoS 2: a new direct-gap semiconductor”. Em: *Physical review letters* 105.13 (2010), p. 136805.

[31] Branimir Radisavljevic et al. “Single-layer MoS 2 transistors”. Em: *Nature nanotechnology* 6.3 (2011), pp. 147–150.

[32] RS Sundaram et al. “Electroluminescence in single layer MoS2”. Em: *Nano letters* 13.4 (2013), pp. 1416–1421.

[33] Yu-Chuan Lin et al. “Atomically thin resonant tunnel diodes built from synthetic van der Waals heterostructures”. Em: *Nature communications* 6.1 (2015), pp. 1–6.

[34] Marco Bernardi, Maurizia Palummo e Jeffrey C Grossman. “Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials”. Em: *Nano letters* 13.8 (2013), pp. 3664–3670.

[35] Drew W Latzke et al. “Electronic structure, spin-orbit coupling, and interlayer interaction in bulk MoS 2 and WS 2”. Em: *Physical Review B* 91.23 (2015), p. 235202.

[36] DC Freitas et al. “Strong enhancement of superconductivity at high pressures within the charge-density-wave states of 2 H- TaS 2 and 2 H- TaSe 2”. Em: *Physical Review B* 93.18 (2016), p. 184512.

[37] Davide Costanzo et al. “Gate-induced superconductivity in atomically thin MoS 2 crystals”. Em: *Nature nanotechnology* 11.4 (2016), pp. 339–344.

[38] Sajedeh Manzeli et al. “2D transition metal dichalcogenides”. Em: *Nature Reviews Materials* 2.8 (2017), pp. 1–15.

[39] Jl A Wilson, FJ Di Salvo e S Mahajan. “Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides”. Em: *Advances in Physics* 24.2 (1975), pp. 117–201.

[40] Wonbong Choi et al. “Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications”. Em: *Materials Today* 20.3 (2017), pp. 116–130.

[41] Peng Chen et al. “Dimensional effects on the charge density waves in ultrathin films of TiSe2”. Em: *Nano letters* 16.10 (2016), pp. 6331–6336.

[42] *Web of Science*. Acessado: 02 ago. 2021. URL: `https://www.webofscience.com/wos/woscc/basic-search`.

[43] Branimir Radisavljevic e Andras Kis. “Mobility engineering and a metalâEUR"insulator transition in monolayer MoS2”. Em: *Nature Materials* 12 (jun. de 2013), 815 EP -.

[44] Toru Kanazawa et al. “Few-layer HfS 2 transistors”. Em: *Scientific reports* 6.1 (2016), pp. 1–9.

[45] Harneet Kaur et al. “High-yield synthesis and liquid-exfoliation of two-dimensional belt-like hafnium disulphide”. Em: *Nano Research* 11.1 (2018), pp. 343–353.

[46] Thi My Duyen Huynh et al. “Geometric and electronic properties of monolayer HfX2 (X= S, Se, or Te): A first-principles calculation”. Em: *Frontiers in Materials* (2021), p. 363.

[47] Xinmao Yin et al. “Recent developments in 2D transition metal dichalcogenides: phase transition and applications of the (quasi-) metallic phases”. Em: *Chemical Society Reviews* (2021).

[48] Qiyi Zhao et al. “Elastic, electronic, and dielectric properties of bulk and monolayer ZrS2, ZrSe2, HfS2, HfSe2 from van der Waals density-functional theory”. Em: *physica status solidi (b)* 254.9 (2017), p. 1700033.

[49] Qing-Yuan Chen et al. “Engineering the electronic structure and optical properties of monolayer 1T-HfX2 using strain and electric field: A first principles study”. Em: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 112 (2019), pp. 49–58.

[50] Denggui Wang et al. “Epitaxial growth of HfS2 on sapphire by chemical vapor deposition and application for photodetectors”. Em: *2D Materials* 4.3 (2017), p. 031012.

[51] Denggui Wang et al. “Selective direct growth of atomic layered HfS2 on hexagonal boron nitride for high performance photodetectors”. Em: *Chemistry of Materials* 30.11 (2018), pp. 3819–3826.

[52] Mirine Leem et al. “Intriguing morphological evolution during chemical vapor deposition of HfS2 using HfCl4 and S on sapphire substrate”. Em: *Applied Surface Science* 509 (2020), p. 144701.

[53] Binjie Zheng et al. “CVD growth of large-area and high-quality HfS2 nanoforest on diverse substrates”. Em: *Applied Surface Science* 435 (2018), pp. 563–567.

[54] Ziqian Wang et al. “Synthesizing 1T–1H Two-Phase Mo1–xWxS2 Monolayers by Chemical Vapor Deposition”. Em: *ACS Nano* 12.2 (2018), pp. 1571–1579.

[55] Maciej Dendzik et al. “Growth and electronic structure of epitaxial single-layer WS_2 on Au(111)”. Em: *Phys. Rev. B* 92 (24 dez. de 2015), p. 245442.

[56] Charlotte E. Sanders et al. “Crystalline and electronic structure of single-layer TaS_2”. Em: *Phys. Rev. B* 94 (8 ago. de 2016), p. 081404.

[57] Fabian Arnold et al. “Novel single-layer vanadium sulphide phases”. Em: *2D Materials* 5.4 (jul. de 2018), p. 045009. DOI: 10.1088/2053-1583/aad0c8.

[58] Gabriela Moura do Amaral et al. “Epitaxial growth, electronic hybridization and stability under oxidation of monolayer MoS_2 on Ag (1 1 1)”. Em: *Applied Surface Science* 538 (2021), p. 148138.

[59] Alexander V Kolobov e Junji Tominaga. *Two-dimensional transition-metal dichalcogenides*. Vol. 239. Springer, 2016.

[60] Narayanasamy Sabari Arul e Vellalapalayam Devaraj Nithya. *Two dimensional transition metal dichalcogenides: synthesis, properties, and applications*. Springer, 2019.

[61] Tanushree H Choudhury et al. “Epitaxial growth of two-dimensional layered transition metal dichalcogenides”. Em: *Annual Review of Materials Research* 50 (2020), pp. 155–177.

[62] Miklos Kertesz e Roald Hoffmann. “Octahedral vs. trigonal-prismatic coordination and clustering in transition-metal dichalcogenides”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 106.12 (1984), pp. 3453–3460.

[63] Kinga Lasek et al. “Synthesis and characterization of 2D transition metal dichalcogenides: recent progress from a vacuum surface science perspective”. Em: *Surface Science Reports* (2021), p. 100523.

[64] Zhen-Hua Chi et al. “Pressure-induced metallization of molybdenum disulfide”. Em: *Physical review letters* 113.3 (2014), p. 036802.

[65] Avinash P Nayak et al. “Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulphide”. Em: *Nature communications* 5.1 (2014), pp. 1–9.

[66] Yaxu Wei et al. “Initial stage of MBE growth of MoSe2 monolayer”. Em: *Nanotechnology* 31.31 (2020), p. 315710.

[67] P Chen et al. “Large quantum-spin-Hall gap in single-layer 1 T WSe 2”. Em: *Nature communications* 9.1 (2018), pp. 1–7.

[68] Yung-Chang Lin et al. “Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS 2”. Em: *Nature nanotechnology* 9.5 (2014), pp. 391–396.

[69] Yijun Yu et al. “Gate-tunable phase transitions in thin flakes of 1T-TaS 2”. Em: *Nature nanotechnology* 10.3 (2015), pp. 270–276.

[70] Lifen Wang et al. “Atomic mechanism of dynamic electrochemical lithiation processes of MoS2 nanosheets”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 136.18 (2014), pp. 6693–6697.

[71] Yayun Yu et al. “Molecular beam epitaxy growth of atomically ultrathin MoTe2 lateral heterophase homojunctions on graphene substrates”. Em: *Carbon* 115 (2017), pp. 526–531.

[72] Rajesh Kappera et al. “Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS 2 transistors”. Em: *Nature materials* 13.12 (2014), pp. 1128–1134.

[73] Carl Hugo Naylor. “Beyond Graphene: Monolayer Transition Metal Dichalcogenides, A New Platform For Science”. Tese de dout. University of Pennsylvania, 2017.

[74] Jl A Wilson e AD Yoffe. “The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties”. Em: *Advances in Physics* 18.73 (1969), pp. 193–335.

[75] Agnieszka Kuc, Nourdine Zibouche e Thomas Heine. “Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide T S 2”. Em: *Physical Review B* 83.24 (2011), p. 245213.

[76] Chenxi Zhang et al. “Systematic study of electronic structure and band alignment of monolayer transition metal dichalcogenides in Van der Waals heterostructures”. Em: *2D Materials* 4.1 (2016), p. 015026.

[77] A Chaves et al. “Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials”. Em: *npj 2D Materials and Applications* 4.1 (2020), pp. 1–21.

[78] Gladys W King’ori et al. “Two-dimensional graphene–HfS 2 van der Waals heterostructure as electrode material for alkali-ion batteries”. Em: *RSC Advances* 10.50 (2020), pp. 30127–30138.

[79] Rodrigo Cezar de Campos Ferreira et al. “Unraveling the atomic structure of Fe intercalated under graphene on Ir (111): a multitechnique approach”. Em: *Chemistry of Materials* 30.20 (2018), pp. 7201–7210.

[80] Nataly Herrera-Reinoza et al. “Atomically Precise Bottom-Up Synthesis of h-BNC: Graphene Doped with h-BN Nanoclusters”. Em: *Chemistry of Materials* 33.8 (2021), pp. 2871–2882. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c00081. eprint: https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00081. URL: https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00081.

[81] MB Panish. “Molecular beam epitaxy of GaAs and InP with gas sources for As and P”. Em: *Journal of the Electrochemical Society* 127.12 (1980), p. 2729.

[82] P Frigeri et al. “Molecular beam epitaxy: An overview”. Em: (2016).

[83] WT Tsang. “From chemical vapor epitaxy to chemical beam epitaxy”. Em: *Journal of Crystal Growth* 95.1-4 (1989), pp. 121–131.

[84] GJ Davies et al. “Some comparisons of chemical beam epitaxy with gas source molecular beam epitaxy”. Em: *Journal of crystal growth* 107.1-4 (1991), pp. 999–1008.

[85] Lee A Walsh et al. “Molecular beam epitaxy of transition metal dichalcogenides”. Em: *Molecular Beam Epitaxy*. Elsevier, 2018, pp. 515–531.

[86] Honglai Li et al. “Growth of alloy MoS2 x Se2 (1–x) nanosheets with fully tunable chemical compositions and optical properties”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 136.10 (2014), pp. 3756–3759.

[87] Rodrick Kuate Defo et al. “Strain dependence of band gaps and exciton energies in pure and mixed transition-metal dichalcogenides”. Em: *Physical Review B* 94.15 (2016), p. 155310.

[88] Kehao Zhang et al. “Manganese doping of monolayer MoS2: the substrate is critical”. Em: *Nano letters* 15.10 (2015), pp. 6586–6591.

[89] JM Woodall et al. “Ohmic contacts to n-GaAs using graded band gap layers of Ga1- x In x As grown by molecular beam epitaxy”. Em: *Journal of Vacuum Science and Technology* 19.3 (1981), pp. 626–627.

[90] Lorenzo Morresi. *Molecular beam epitaxy (MBE)*. Bentham Science Publishers, 2013.

[91] Ruoyu Yue et al. “Nucleation and growth of WSe2: enabling large grain transition metal dichalcogenides”. Em: *2D Materials* 4.4 (2017), p. 045019.

[92] Yifan Nie et al. “First principles kinetic Monte Carlo study on the growth patterns of WSe2 monolayer”. Em: *2D Materials* 3.2 (2016), p. 025029.

[93] Dominic R Alfonso. “First-principles studies of H2S adsorption and dissociation on metal surfaces”. Em: *Surface Science* 602.16 (2008), pp. 2758–2768.

[94] DP Woodruff e TA Delchar. *Modern techniques of surface science*. 2nd ed. University Press, Cambridge, 1994.

[95] Kenjiro Oura et al. *Surface science: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2013.

[96] D John O'Connor, Brett A Sexton e Roger SC Smart. *Surface analysis methods in materials science*. Vol. 23. Springer Science & Business Media, 2013.

[97] S Tanuma, CJ Powell e DR Penn. "Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range". Em: *Surface and interface analysis* 43.3 (2011), pp. 689–713.

[98] Philip Hofmann. *Surface physics: an introduction*. Philip Hofmann, 2013.

[99] Abner de Siervo et al. "Determinação estrutural de ligas metálicas de superficie via difração de fotoelétrons". Tese de dout. UNICAMP, Campinas - SP, 2002.

[100] Jill Chastain e Roger C King Jr. "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy". Em: *Perkin-Elmer, USA* (1992), p. 261.

[101] Klaus Wandelt. *Surface and Interface Science, Volume 1: Concepts and Methods*. John Wiley & Sons, 2020.

[102] János Végh. "The Shirley background revised". Em: *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* 151.3 (2006), pp. 159–164.

[103] John F Moulder. "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy". Em: *Physical electronics* (1995), pp. 230–232.

[104] Gerd Binnig et al. "Surface studies by scanning tunneling microscopy". Em: *Physical review letters* 49.1 (1982), p. 57.

[105] Samir Lounis. "Theory of scanning tunneling microscopy". Em: *arXiv preprint arXiv:1404.0961* (2014).

[106] Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy Third Edition*. Vol. 69. Oxford University Press, USA, 2021.

[107] C Julian Chen. "Effects of m$\neq$ 0 tip states in scanning tunneling microscopy: the explanations of corrugation reversal". Em: *Physical review letters* 69.11 (1992), p. 1656.

[108] Technische Universität Wien - Institut für Angewandte Physik. *The Scanning Tunneling Microscope*. Disponível em: `https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm_gallery/stm_schematic#copyright_notice`.

[109] Signe S. Grønborg et al. “Synthesis of Epitaxial Single-Layer MoS2 on Au(111)”. Em: *Langmuir* 31.35 (2015), pp. 9700–9706. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b02533. URL: https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02533.

[110] SPECS PHOIBOS. *Hemispherical Energy Analyzer Series User Manual*. Disponível em: https://www.manualslib.com/manual/1600261/Specs-Phoibos-Series.html.

[111] Aarhus University - Interdisciplinary Nanoscience Center. *Scanning tunnelling microscopy*. Disponível em: https://inano.au.dk/research/research-platforms/nanoanalysis/scanning-tunnelling-microscopy/.

[112] Binjie Zheng et al. “Vertically oriented few-layered HfS2 nanosheets: growth mechanism and optical properties”. Em: *2D Materials* 3.3 (2016), p. 035024.

[113] Carlos MO Bastos et al. “Ab initio investigation of structural stability and exfoliation energies in transition metal dichalcogenides based on Ti-, V-, and Mo-group elements”. Em: *Physical Review Materials* 3.4 (2019), p. 044002.

[114] Denggui Wang et al. “Remote heteroepitaxy of atomic layered hafnium disulfide on sapphire through hexagonal boron nitride”. Em: *Nanoscale* 11.19 (2019), pp. 9310–9318.

[115] Ailing Chang et al. “Low-temperature plasma enhanced atomic layer deposition of large area HfS_2 nanocrystal thin films”. Em: *Chinese Physics B* 29.3 (2020), p. 038102.

[116] Rou Jun Toh, Zdeněk Sofer e Martin Pumera. “Catalytic properties of group 4 transition metal dichalcogenides (MX_2; M = Ti, Zr, Hf; X = S, Se, Te)”. Em: *Journal of Materials Chemistry A* 4.47 (2016), pp. 18322–18334.

[117] Jodie L Conyers e Henry S White. “Electrochemical growth of Ag_2S on Ag (111) electrodes. Coulometric and X-ray photoelectron spectroscopic analysis of the stepwise formation of the first and second monolayers of Ag_2S”. Em: *The Journal of Physical Chemistry B* 103.11 (1999), pp. 1960–1965.

[118] Sang Hoon Chae et al. “Oxidation effect in octahedral hafnium disulfide thin film”. Em: *ACS nano* 10.1 (2016), pp. 1309–1316.

[119] Qirong Yao et al. “Nanoscale investigation of defects and oxidation of HfSe2”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 122.44 (2018), pp. 25498–25505.

[120] Miao Yu et al. “Structural investigation of the interaction of molecular sulfur with Ag (111)”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 111.7 (2007), pp. 3152–3162.

[121] Vikrant Upadhyaya, Toru Kanazawa e Yasuyuki Miyamoto. “Vacuum annealing and passivation of HfS_2 FET for mitigation of atmospheric degradation”. Em: *IEICE Transactions on Electronics* 100.5 (2017), pp. 453–457.

[122] John Hebda e Wah Chang. “Niobium alloys and high temperature applications”. Em: *Niobium science & technology: proceedings of the International Symposium Niobium*. Vol. 2001. 2001.

[123] B Predel. “Ag-Hf (Silver-Hafnium)”. Em: *Ac-Ag... Au-Zr*. Springer, 2006, pp. 1–2.

[124] H Okamoto. “Ag-Hf (silver-hafnium)”. Em: *Journal of phase equilibria* 17.6 (1996), pp. 547–547.

[125] MR Baren e MR Baren. “The Ag-Hf (Silver-Hafnium) system”. Em: *Journal of Phase Equilibria* 10.2 (1989), pp. 110–110.

[126] G Rovida e F Pratesi. “Sulfur overlayers on the low-index faces of silver”. Em: *Surface Science* 104.2-3 (1981), pp. 609–624.

[127] Filip A Rasmussen e Kristian S Thygesen. “Computational 2D materials database: electronic structure of transition-metal dichalcogenides and oxides”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.23 (2015), pp. 13169–13183.

[128] Mohammad Salavati. “Electronic and mechanical responses of two-dimensional HfS 2, HfSe 2, ZrS 2, and ZrSe 2 from first-principles”. Em: *Frontiers of Structural and Civil Engineering* 13.2 (2019), pp. 486–494.

[129] Konstantina Iordanidou et al. “Oxygen and hydroxyl adsorption on MS2 (M= Mo, W, Hf) monolayers: a first-principles molecular dynamics study”. Em: *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 10.11 (2016), pp. 787–791.

[130] Konstantina Iordanidou et al. “Impact of point defects and oxidation on the electronic properties of HfS2 monolayers”. Em: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 5.11 (2016), Q3054.

[131] T Kanazawa et al. “Effect of the HfO_2 passivation on HfS_2 Transistors”. Em: *2016 IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*. IEEE. 2016, pp. 865–867.

[132] Jose Schifino. *Tópicos de Fısico-quımica*. Editora da UFRGS, 2013.

[133] Hélcio Onusic, Nilberto H Medina e Ross Alan Douglas. *Curso de tecnologia do vácuo*. `https://portal.if.usp.br/labdid/sites/portal.if.usp.br.labdid/files/TeoriaCinetica2017.pdf`. 2017.

Apêndice A

Sobre o tempo de vida de uma superfície limpa

Pela teoria cinética dos gases, temos que o número médio de moléculas dN que colide com uma parede num intervalo de tempo dt que têm velocidades entre v e $v + dv$ é dado pela distribuição de Maxwell-Boltzmann escrita para um diferencial volumétrico [132]:

$$dN = N\sqrt{\frac{m}{2\pi K_B T}}e^{\frac{-mv^2}{2K_B T}}dv \tag{A.0.1}$$

onde m é a massa da molécula do gás, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do gás. A parcela de moléculas aleatoriamente com velocidade entre v e $v + dv$ que estão simultaneamente distribuídas à distância $l = vdt$ da parede é obtida ao multiplicar dN por $\frac{vdt}{l} = 1$. Essa restrição nos gera a seguinte relação:

$$dN = \frac{N}{l}\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}e^{\frac{-mv^2}{2K_B T}}vdtdv \tag{A.0.2}$$

Dividindo a Equação A.0.2 pela área da parede de lado igual a l obtemos o número de colisões

por unidade de área:

$$\frac{dN}{l^2} = \frac{N}{l^3}\sqrt{\frac{m}{2\pi K_B T}} e^{\frac{-mC^2}{2k_B T}} v dt dv \tag{A.0.3}$$

Para obtermos o número total de colisões com a parede no intervalo dt, integramos dv entre 0 e ∞, já que o termo exponencial nos leva a uma curva gaussiana que é não nula somente torno do valor médio de v.

$$\frac{1}{l^2}\frac{dN}{dt} = \frac{N}{l^3}\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^\infty e^{\frac{-mC^2}{2k_B T}} v dv \tag{A.0.4}$$

Resolvendo a integral obtemos:

$$\frac{1}{l^2}\frac{dN}{dt} = \frac{N}{l^3}\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \frac{k_B T}{m} \tag{A.0.5}$$

Podemos reescrever $Z = \frac{1}{l^2}\frac{dN}{dt}$ de forma que Z é a taxa de colisões com a parede por unidade de área. Sendo l^3 o volume V que as partículas dentro do raio de colisão ocupam. Temos:

$$Z = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \tag{A.0.6}$$

Considerando que a velocidade média translacional do gás, obtida a partir da função de distribuição de Maxwell-Boltzmann pela lei de distribuição das velocidades moleculares, é [133]:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \tag{A.0.7}$$

termo a seguir pode ser escrito em função da velocidade translacional média:

$$\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \frac{1}{4}\bar{v} \tag{A.0.8}$$

Assim podemos expressar Z na Equação A.0.6 como:

$$Z = \frac{N}{4V}\bar{v} \tag{A.0.9}$$

A relação A.0.9 é chamada de Equação Herz-Knudsen. Combinando essa relação com a equação dos gases ideais $PV = nRT$ onde a constante dos gases ideais igual e o número de partículas são

$$\begin{cases} R = N_A k_B \\ N = nN_A \end{cases} \tag{A.0.10}$$

com N_A o número de Avogadro e P a pressão sobre a parede. É conveniente não escrever Z em função de N, pois não podemos contar o número exato de moléculas num gás por serem indistinguíveis. Para $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}}$, podemos obter Z em função da pressão P, da massa molecular m e da temperatura T.

$$Z = \frac{nN_A P\sqrt{\frac{8RT}{\pi m}}}{4nRT} = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi mRT}} \tag{A.0.11}$$

Portanto, Z pode ser entendido como o fluxo de partículas que atingem uma parede. Porém, aplicando ao caso de física de superfície, as moléculas, ao invés de atingirem uma parede arbitrária, incidem sobre a superfície do material a ser analisado. A densidade molecular n é igual a

$$n = \frac{P}{k_B T}, \tag{A.0.12}$$

e a constante de tempo para formar uma monocamada sobre a superfície é

$$\tau = \frac{n_0}{Z}, \tag{A.0.13}$$

com n_0 é o número de átomos em uma monocamada das moléculas que compõem o gás. τ é um parâmetro que permite quantificar o tempo até a superfície ser contaminada pelos gases adsorvidos da atmosfera de medida.

Apêndice B

Sobre o tratamento de dados

B.1 Análise do padrão LEED

Usando o parâmetro relatado de rede lateral para a superfície Ag(111) de 2,89 Å podemos criar uma "escala" medindo as distâncias correspondentes nos padrões LEED para os pontos Ag(111) e os pontos referentes ao HfS_2, pudemos calcular o parâmetro de rede lateral para o material crescido. Com essa ideia, na imagem B.1(a) mostra a disposição dos vetores de rede recíprocos para o substrato de Ag(111) limpo a uma energia do feixe de elétrons igual à 50 eV. Para a prata, os vetores reais ($\vec{a_1} = \vec{a_2} = \vec{a}$) possuem mesmo comprimento. Desta forma, ao medir a distância resultante (d_r) entre dois pontos LEED referentes à célula unitária da rede recíproca, o parâmetro de rede real lateral é:

$$|\vec{a}| = \frac{2}{d_r} \tag{B.1.1}$$

Portanto, no padrão mostrado na Figura B.1(b), podemos distinguir os pontos do substrato dos referentes ao material crescido. Sabendo que $|\vec{a}| = 2,89$ Å e medindo a distância resultante entre os vetores de rede lateral recíprocos do HfS_2, usamos uma regra de três para calcular o parâmetro de rede real do HfS_2. Diversas medidas de d_r foram feitas para esse tipo de análise e a incerteza foi obtida pelo desvio padrão.

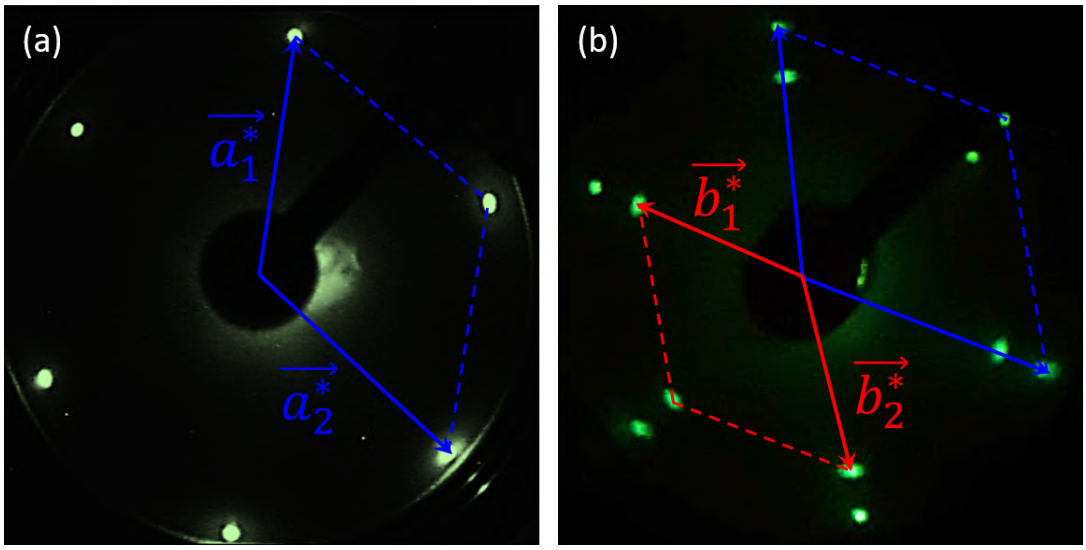

Figura B.1: Padrão LEED a 50 eV do (a) substrato limpo de Ag(111) e (b) após o crescimento de HfS_2 sobre Ag(111).

B.2 Aproximação de energia cinética para XPS

Para as medidas de XPS no sistema de UHV (ver Figura 3.17) feitas logo após o crescimento e antes de transferir a amostra, o equipamento não fornece dados quanto à transmissão do analisador. Com esse parâmetro corrigimos a intensidade do espectro de XPS. À vista disso, utilizamos nesse equipamento a aproximação de energia cinética que consiste em usar a relação $K_E = h\nu - B_E$ com a energia da fonte de raios-X e a energia de ligação correspondente à uma dada intensidade medida pelo analisador. Assim, a transmissão do analisador (T_A) é aproximadamente:

$$T_A \propto \frac{1}{K_E} \tag{B.2.1}$$

e a intensidade corrigida do espectro para cada conjunto de pontos é $I = \frac{I_0}{T_A}$, com I_0 sendo a intensidade não corrigida medida. Para as medidas de XPS feitas no equipamento do sistema de UHV da Figura 3.18 (que também é composto pelo equipamento de STM/STS), os dados brutos dos espectros possuem um conjunto de três informações ponto-a-ponto: a intensidade medida, a energia de ligação e a transmissão do analisador. Consequentemente, realizamos a correção direta da intensidade sem qualquer aproximação.

B.3 Correção de imagens de STM

Para realizar uma análise significativa da estrutura aproximada da amostra, garantimos que nenhum *drift* da ponta ou perda de calibração dos piezos do STM cause uma distorção na imagem. Com esse intuito, duas matrizes de correção foram obtidas. A primeira utilizando Ag(111), para um regime de medidas de resolução atômica e a segunda para imagens de grandes áreas, Figuras B.2(a) e (b) respectivamente. No segundo caso, obtemos a matriz de correção a partir de imagens do padrão moiré do sistema h-BN sobre Ir(111) [80]. Todas as imagens de STM são corrigidas via *software* e só então são analisadas.

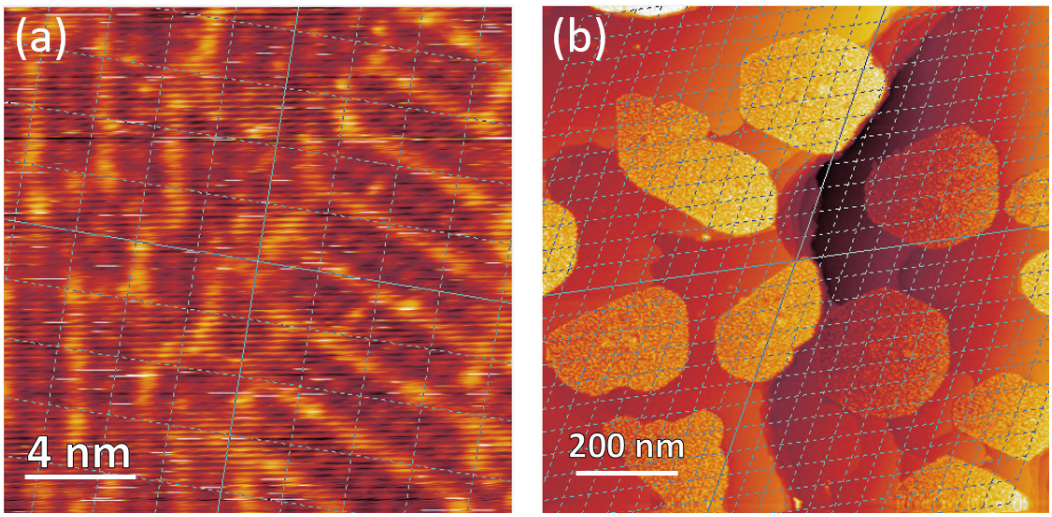

Figura B.2: Demonstração do uso das matrizes de correção em medidas de (a) resolução atômica e (b) varreduras grandes, no caso de uma região de 1000×1000 nm.