

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA

TAÍS ORESTES FEIJÓ

**CRESCIMENTO DE HETEROESTRUTURAS DE VAN DER  
WAALS VISANDO A APLICAÇÕES EM NANOELETRÔNICA**

Tese apresentada como requisito parcial para  
obtenção do título de doutora em  
Microeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Vieira Soares

Porto Alegre, abril de 2021.

## CIP – CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Feijó, Taís Orestes

Crescimento de heteroestruturas de van der Waals visando a aplicações em nanoeletrônica / Taís Orestes Feijó. -- 2021. 132 f.

Orientador: Gabriel Vieira Soares.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Materiais 2D. 2. Síntese por CVD. 3. Síntese por MBE. 4. Grafeno epitaxial. 5. MoS<sub>2</sub>. I. Soares, Gabriel Vieira, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Carlos André Bulhões

Vice-Reitora: Prof. Patricia Pranke

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Celso Loureiro Chaves

Diretora do Instituto de Informática: Prof<sup>a</sup>. Carla Maria Dal Sasso Freitas

Coordenador do PGMICRO: Prof. Tiago Roberto Balen

Bibliotecária-Chefe do Instituto de Informática: Beatriz Regina Bastos Haro

*“Nossa imaginação é atingida  
apenas pelo que é grande, mas o amante da  
filosofia natural deve refletir igualmente  
sobre as coisas pequenas.”*  
Alexander von Humboldt

## AGRADECIMENTOS

Ao Gabriel, meu orientador, fica meu agradecimento especial pela dedicação, respeito e amizade. Embora tenhamos idades próximas, foi um verdadeiro pai para mim durante todos os anos de orientação.

Aos colegas do FQSI, por toda ajuda que nunca foi negada e por momentos de descontração e amizade que foram essenciais para manter a sanidade ao longo dos anos. Em especial, meus colegas de pós-graduação: Guilherme, Louise, Gabriela, Ester, Gustavo e Harry, e aos professores: Silma, Cláudio e Fernanda.

Ao pessoal do PDI, que me acolheu e me ajudou durante a minha temporada na Alemanha. Um agradecimento especial ao João Marcelo pela orientação, ao Martin por estar sempre disponível para ajudar, ao Carsten pelo carinho, e à Gabriela pela amizade e companhia essenciais durante o doutorado sanduíche.

A todos os professores, funcionários e alunos de laboratórios que de alguma forma contribuíram para este trabalho: Laboratório de Microeletrônica (L $\mu$ ), Laboratório de Implantação Iônica (LII) e Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD) da UFRGS, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, e Instituto Paul Drude, em Berlim.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de doutorado concedida, e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pela bolsa de doutorado sanduíche concedida. Também ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica (PGMICRO), pelos auxílios concedidos e apoio financeiro, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus pais, Sandra e Lindomar, por todo incentivo e carinho.

Ao meu esposo, Ítalo, por todo amor e companhia fundamentais ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

A todos vocês, meu muito obrigada!

## RESUMO

O presente trabalho estuda a síntese e modificações físico-químicas de alguns materiais bidimensionais para posterior formação de heteroestruturas de van der Waals em larga escala. Em uma primeira etapa, foi investigada a síntese de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) pela técnica de Deposição Química a partir da fase Vapor (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) sobre substratos dielétricos de  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Nós usamos precursores sólidos de enxofre (S) e óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) e variamos tempo e temperatura de crescimento. Através de técnicas de espectroscopia e espectrometria, observamos que o crescimento de  $\text{MoS}_2$  inicia a partir de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  sobre  $\text{SiO}_2$  e a partir de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  sobre  $\text{HfO}_2$ . Além disso, vimos que o mecanismo de crescimento sobre  $\text{HfO}_2$  permite obter um número maior de camadas em relação ao substrato de  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{MoS}_2$  é mais ordenado neste primeiro substrato. Em uma segunda etapa, foi investigado o crescimento de  $\text{MoS}_2$  pelo mesmo método sobre grafeno crescido epitaxialmente sobre SiC para formação da heteroestrutura de van der Waals  $\text{MoS}_2/\text{grafeno}$ . Foram investigados a influência de três parâmetros no crescimento de  $\text{MoS}_2$ : do ângulo no corte (*misct*) do SiC de suporte, da temperatura de crescimento do  $\text{MoS}_2$  e da presença da camada tampão (*buffer layer*) entre o grafeno e o substrato. Nós observamos que o  $\text{MoS}_2$  tem morfologia aprimorada sobre grafeno sobre SiC com maior erro de corte ( $4^\circ$ ). Além disso, foi observado que o desacoplamento da camada tampão promove o crescimento de  $\text{MoS}_2$  com melhor coordenação local. Por fim, foi investigado o crescimento de h-BN pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) sobre  $\text{MoS}_2$  crescido em dois substratos diferentes: grafeno epitaxial e óxido de silício. Nós observamos que o substrato de origem do  $\text{MoS}_2$  interfere na sua qualidade estrutural, tendo morfologia aprimorada sobre o grafeno epitaxial, com formação de ilhas triangulares monocamadas, enquanto ocorre o crescimento de ilhas espiraladas sobre o  $\text{SiO}_2$ . Após o crescimento de h-BN, nós observamos que o  $\text{MoS}_2$  é estável sobre grafeno epitaxial até pelo menos  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto ocorre sua total degradação à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  quando crescido sobre  $\text{SiO}_2$ . Também observamos o crescimento de nanopartículas de h-BN sobre a heteroestrutura formada de  $\text{MoS}_2/\text{grafeno}$ .

Palavras-chave: Materiais 2D, CVD, MBE, grafeno epitaxial,  $\text{MoS}_2$ , h-BN.

## **Growth of van der Waals heterostructures for nanoelectronic applications**

### **ABSTRACT**

The present work studies the synthesis and physical-chemical modifications of two-dimensional materials for later growth of van der Waals heterostructures. In a first study, the synthesis of molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) by chemical vapor deposition (CVD) technique on  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  and  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  dielectric substrates was investigated. We used solid precursors of sulfur (S) and molybdenum oxide ( $\text{MoO}_3$ ) and investigated different time and temperatures of growth. Through spectroscopy and spectrometry techniques, we observed that the growth of  $\text{MoS}_2$  starts from 500 °C on  $\text{SiO}_2$  and from 550 °C on  $\text{HfO}_2$ . In addition, we have seen that the growth mechanism of  $\text{MoS}_2$  on  $\text{HfO}_2$  allows a larger number of layers to be obtained in relation to the  $\text{SiO}_2$  substrate and  $\text{MoS}_2$  is more coordinated on  $\text{HfO}_2$ . In a second study,  $\text{MoS}_2$  growth was investigated by the same method on graphene grown epitaxially on SiC to form  $\text{MoS}_2/\text{graphene}$  heterostructure. The influence of three parameters on the growth of  $\text{MoS}_2$  was investigated: the miscut of the SiC, the temperature of  $\text{MoS}_2$  growth and the presence of the buffer layer between the graphene and the substrate. We observed that  $\text{MoS}_2$  has an improved morphology on graphene on SiC with a higher miscut ( $4^\circ$ ). In addition, it was observed that the decoupling of the buffer layer promotes the growth of  $\text{MoS}_2$  with higher local coordination. Finally, the growth of h-BN was investigated by the Molecular Beam Epitaxy (MBE, Molecular Beam Epitaxy) technique on top of  $\text{MoS}_2$  grown on two different substrates: epitaxial graphene and silicon oxide. We observed that the substrate of  $\text{MoS}_2$  affects its structural quality, having improved morphology on epitaxial graphene, with formation of monolayered triangular islands, while the growth of spiral islands on  $\text{SiO}_2$  occurs. After the growth of h-BN, we observed that  $\text{MoS}_2$  is stable on epitaxial graphene up to 850 °C, while its total degradation occurs at 600 °C when grown on  $\text{SiO}_2$ . We also observed the growth of h-BN nanoparticles on the formed  $\text{MoS}_2/\text{graphene}$  heterostructure.

Keywords: 2D materials, CVD, MBE, epitaxial graphene,  $\text{MoS}_2$ , h-BN.

## LISTA DE PUBLICAÇÕES DA AUTORA

\* **FEIJÓ, T. O.**; COPETTI, G.; GERLING, E. R. F.; HANKE, M.; LOPES, J. M. J.; RADTKE, C.; SOARES, G. V. *The role of substrate on the growth of 2D heterostructures by CVD*. Applied Surface Science, v. 539, p. 148226 (2021).

**FEIJÓ, T. O.**; ROLIM, G. K.; CORREA, S. A.; RADTKE, C.; SOARES, G. V. *Thermally-driven hydrogen interaction with single-layer graphene on SiO<sub>2</sub>/Si substrates quantified by isotopic labeling*. Journal of Applied Physics, v. 128, p. 225702 (2020).

COPETTI, G.; NUNES, E. H.; **FEIJÓ, T. O.**; GALVES, L. A.; HEIMANN, M.; SOARES, G. V.; LOPES, J. M. J.; RADTKE, C. *Strain-inducing photochemical chlorination of graphene nanoribbons on SiC(0001)*. Nanotechnology, v. 32, p. 145707 (2021).

COPETTI, G.; NUNES, E. H.; **FEIJÓ, T. O.**; GERLING, E. R. F.; PITTHAN, E.; SOARES, G. V.; SEGALA, M.; RADTKE, C. *Tuning MoS<sub>2</sub> reactivity toward halogenation*. Journal of Materials Chemistry C, v. 00, p. 2011 (2019).

\* PITTHAN, E.; GERLING, E. R. F.; **FEIJÓ, T. O.**; RADTKE, C.; SOARES, G. V. *Annealing Response of Monolayer MoS<sub>2</sub> Grown by Chemical Vapor Deposition*. ECS Journal of Solid-State Science and Technology, v. 8, p. P267-P270, 2019.

SOARES, G. V. ; **FEIJÓ, T. O.**; BAUMVOL, I. J. R.; AGUZZOLI, C.; KRUG, C.; RADTKE, C. *Thermally-driven H interaction with HfO<sub>2</sub> films deposited on Ge(100) and Si(100)*. Applied Physics Letters, v. 104, p. 042901, 2014.

\*Trabalhos assinalados são diretamente relacionados com esta tese.

## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

\* 2019 MRS Fall (Boston/MA - USA). **FEIJÓ, T. O.**; COPPETI, G.; GERLING, E. R. F.; HANKE, M.; LOPES, J. M. J.; SOARES, G. V. *Growth of MoS<sub>2</sub> on epitaxial graphene by CVD*. (poster)

\* 2019 International Symposium on Epi-Graphene (Chemnitz - Germany). **FEIJÓ, T. O.**; HANKE, M.; LOPES, J. M. J.; RADTKE, C.; SOARES, G. V. *Synthesis of MoS<sub>2</sub> on Epitaxial Graphene by Chemical Vapor Deposition*. (poster)

\* 2018 Graphene Week (San Sebastian - Spain). **FEIJÓ, T. O.**; GERLING, E. R. F.; PITTHAN, E.; SOARES, G. V. *Initial stages of MoS<sub>2</sub> CVD growth on HfO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> substrates*. (poster)

2018 XVII Brazilian MRS Meeting (Natal – Brazil). GERLING, E. R. F.; **FEIJÓ, T. O.**; SOARES, G. V. *Graphene/MoS<sub>2</sub> heterostructure: Chemical Vapor Deposition of MoS<sub>2</sub> on Graphene*.

2017 XVI Brazilian MRS Meeting (Gramado - Brazil). **FEIJÓ, T. O.**; SOARES, G. V. *Chemical Vapor Deposition of graphene on copper: Growth kinetics and role of the substrate*. (poster)

2017 XVI Brazilian MRS Meeting (Gramado - Brazil). SOARES, G. V.; **FEIJÓ, T. O.**; COPPETI, G.; ALBERTON, S. C.; LOPES, J. M. J. *Hydrogen incorporation in multilayer graphene investigated with nuclear reaction analysis*.

2016 XV Brazilian MRS Meeting (Campinas - Brazil). **FEIJÓ, T. O.**; ROLIM, G. K.; RADTKE, C.; SOARES, G. V. *Thermally-driven hydrogen interaction with single-layer graphene on SiO<sub>2</sub>/Si substrates*. (talk)

\*Trabalhos assinalados são diretamente relacionados com esta tese.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquemático de um transistor MOSFET, mostrando a estrutura MOS (metal-óxido-semicondutor) e os três eletrodos principais: fonte (S), dreno (D) e porta (G). As dimensões L e W representam a largura do transistor e o comprimento do canal, respectivamente. Adaptada de (SEDRÁ & SMITH, 2007, p. 142).....	9
Figura 2 - Relatório ITRS de 2013 (azul) e de 2015 (laranja) mostrando a previsão do comprimento de canal em função do ano. Adaptada de (COURTLAND, 2016).....	10
Figura 3 - (a) Semicondutores 3D ultrafinos possuem ligações pendentes que geram armadilhas para elétrons. (b) Materiais 2D possuem superfícies sem ligações pendentes. (c) Distribuição de cargas móveis em semicondutores 3D. $V(x)$ é a tensão de porta em função da distância x. A barreira de potencial é o nível de energia do dielétrico de porta e $ \Psi(x) ^2$ refere-se à função de probabilidade dos portadores nos semicondutores. (d) Em materiais 2D, os portadores de carga estão confinados no semicondutor atômicamente fino, resultando em uma distribuição de carga mais estreita. Adaptada de (KANG, 2014). .....	11
Figura 4 - Partindo do grafeno (parte superior) podemos obter as diferentes estruturas baseadas em grafite com dimensões 3, 1 e 0 D. Adaptada de (GEIM, 2008). .....	12
Figura 5 - Rede cristalina tipo "favo de mel" do grafeno, mostrando a distância interatômica de $a = 0,142$ nm. Adaptada de (ZHEN, 2018, p. 7).....	13
Figura 6 - Bandas do grafeno em função dos pontos de simetria $\Gamma$ MK $\Gamma$ . Adaptada de (MIRÓ, 2014).....	14
Figura 7 - Comparação das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do grafeno com outros materiais. Adaptada de (SAVAGE, 2012).....	14
Figura 8 - Modelos estruturais de nanoestruturas de nitreto de boro: monocamada (2D), nanotubo (1D) e esfera (0D). Adaptada de (PAKDEL, 2012). .....	15
Figura 9 - Estrutura de bandas de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal. Adaptada de (TOPSAKAL, 2009).....	16
Figura 10 - Tabela periódica com destaque para metais de transição (azul) e calcogenetos (amarelo) que podem formar materiais lamelares do tipo $MX_2$ . Adaptada de (KUC, 2014).....	16

Figura 11 - Representação estrutural de TMDs com politipos 1T, 2H e 3R. As vistas laterais e superiores de cada politipo são apresentadas abaixo na figura. Adaptada de (KUC, 2014).	17
Figura 12 - (a) Representação tridimensional do dissulfeto de molibdênio. As camadas têm espaçamento de 6,5 Å entre si. (b) Vista superior e lateral do MoS <sub>2</sub> . Adaptada de (HE, 2016).	18
Figura 13 - Catálogo de materiais 2D. As monocamadas que revelaram-se estáveis sob condição ambiente são sombreadas de azul. Aquelas provavelmente estáveis no ar são sombreadas de verde. E aquelas instáveis no ar, mas que podem ser estáveis em atmosfera inerte, são sombreadas de rosa. O sombreamento cinza indica compostos 3D que foram esfoliados com sucesso para monocamadas, mas para o qual há pouca informação adicional. Adaptada de (GEIM, 2013).	19
Figura 14 - Comparação de peças de Lego <sup>®</sup> com cristais 2D, que podem ser empilhados formando heteroestruturas ligadas por forças de van der Waals. Adaptada de (GEIM, 2013).	20
Figura 15 - (a) Representação do método de esfoliação micromecânica, também conhecido como o "método da fita adesiva" (NOVOSELOV, 2012). (b) Heteroestrutura obtida pelo método de esfoliação mecânica, mostrando o quanto são irregulares os flocos de material 2D obtidos. Adaptadas de (ALEXEEV, 2017).	22
Figura 16 - (a) Método de esfoliação química para obter heteroestruturas van der Waals (NICOLSI, 2013). (b) Fotografia de dispersão de MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> e BN. Adaptadas de (COLEMAN, 2011).	23
Figura 17 - Representação dos métodos de deposição química de vapor ou crescimento por epitaxia usando feixe molecular, ambos métodos de síntese de heteroestruturas com estratégia <i>bottom-up</i> . Adaptada de (NOVOSELOV, 2016).	24
Figura 18 - FET construído todo com materiais 2D. (a) Esquema do dispositivo (fora de escala). (b) Características de I <sub>D</sub> -V <sub>G</sub> em dois diferentes V <sub>D</sub> mostrando a grande razão I <sub>ON</sub> /I <sub>OFF</sub> do dispositivo. Adaptadas de (ROY, 2014).	25
Figura 19 - Ciclo de deposição de HfO <sub>2</sub> sobre Si(100) usando os precursores TEMAH e H <sub>2</sub> O.	30

Figura 20 – Esquema do crescimento de grafeno epitaxial sobre SiC <i>on-axis</i> (parte superior) e <i>off-axis</i> (parte inferior). As imagens não estão em mesma escala.....	32
Figura 21 – Imagens de altura de AFM mostrando a morfologia dos substratos de SiC (a) <i>on-axis</i> e (b) <i>off-axis</i> logo após o <i>etching</i> de hidrogênio que induz o agrupamento de degraus. No topo superior direito das imagens estão o perfil de altura cruzando os degraus de cada amostra. ....	32
Figura 22 - Gráfico de temperatura em função do tempo para cada rampa de temperatura estudada neste trabalho.....	33
Figura 23 - Representação esquemática do reator CVD para crescimento de MoS <sub>2</sub> . ....	34
Figura 24 – Esquemático do sistema de MBE localizado no Instituto Paul Drude.....	35
Figura 25 - Representação do espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes. A flecha para cima corresponde à frequência $\nu_i$ do laser, e as flechas para baixo representam as frequências $\nu_{\text{Stokes}}$ e $\nu_{\text{anti-Stokes}}$ dos fótons no espalhamento Raman Stokes (vermelho) e Anti-Stokes (verde). Adaptada de (Site da CEM-UFABC, s.d.).....	36
Figura 26 - Deslocamentos atômicos dos quatro modos ativos Raman e o modo ativo Infravermelho na célula unitária do cristal bulk de MoS <sub>2</sub> ao longo da direção [1000]. Adaptada de (LEE C. , 2010). ....	38
Figura 27 - (a) Espectros Raman de nL camadas de MoS <sub>2</sub> e o espectro de MoS <sub>2</sub> bulk. (b) Frequências dos modos Raman E <sub>12g</sub> <sup>1</sup> e A <sub>1g</sub> (eixo y da esquerda) e a diferença entre as frequências (eixo y da direita) como função do número de camadas de MoS <sub>2</sub> . Adaptadas de (LEE C. , 2010).....	38
Figura 28 - (a) Espectros Raman de uma camada de MoS <sub>2</sub> sobre diferentes substratos. (b) Frequências dos modos Raman E <sub>12g</sub> <sup>1</sup> (cima) e A <sub>1g</sub> (baixo) como função do material do substrato. Adaptadas de (BUSCEMA, 2014). ....	39
Figura 29 - Representação esquemática da técnica de análise RBS, identificando as posições do feixe incidente, ângulo de espalhamento e posicionamento do detector. ...	40
Figura 30 - Espectro de RBS de um substrato de carbono com uma camada superficial de O, Si e Au. Adaptada de (CHU W.-K. , 1978). ....	41
Figura 31 - Espectros de RBS para amostras de MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si (azul) e MoS <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> /Si (vermelho). ....	43

Figura 32 - Ilustração do efeito fotoelétrico para um átomo de oxigênio. O raio X incidente disponibiliza energia suficiente para que um elétron de nível de caroço seja emitido do átomo. Adaptada de (RATNER, 2009, p. 48). .....	44
Figura 33 - Espectro de XPS para cobre metálico e CuO, mostrando que diferentes estados de oxidação apresentam diferentes deslocamentos químicos. Adaptada de (RATNER, 2009, p. 57).....	45
Figura 34 - Diagrama energético do processo de absorção do fóton de raio X e subsequente preenchimento do buraco gerado no núcleo por emissão de um fóton ou de um elétron Auger. Adaptada de (HÄHNER, 2006).....	46
Figura 35 - Espectro de absorção de raios X pode ser dividido na região de NEXAFS, em torno de 50 eV abaixo e acima da borda de absorção, e a região de EXAFS para maiores energias. Adaptada de (OVERSTEEG, 2017).....	47
Figura 36 - Representação da incidência da radiação com ângulo em relação ao plano da amostra de (a) 90° e (b) 26°.....	48
Figura 37 – Esquemático da geometria de espalhamento do feixe numa medida de GID. $\alpha_i$ e $\alpha_d$ são os ângulos de incidência e difração, respectivamente. Adaptada de (HUANG, 1997).....	49
Figura 38 – (a) Esquemático de um sistema de AFM. (b) Curva simplificada de força em função da distância entre os átomos da ponteira e a superfície da amostra. No modo contato, o cantiléver é empurrado da superfície (regime repulsivo) com uma força constante ( <i>setpoint</i> ). No modo intermitente, a ponteira vai oscilando e sente as forças atrativas (tipo van der Waals) da superfície. Adaptada de (EATON, 2010).....	50
Figura 39 – (a) Representação da ponteira do AFM oscilando e a resposta correspondente abaixo em uma oscilação livre (azul) e sobre a superfície de uma amostra (vermelho), como exemplo de um deslocamento na fase. (b) e (c) são imagens de altura e fase, respectivamente, da mesma região de uma amostra com baixa cobertura de grafeno sobre o SiC para evidenciar a diferença de fase entre os dois materiais. ....	51
Figura 40 - Espectros Raman de amostras de MoS <sub>2</sub> crescido sobre (a) SiO <sub>2</sub> /Si e (b) HfO <sub>2</sub> /Si em função da temperatura final de crescimento. (c) Diferença entre os picos A <sub>1g</sub> e E <sup>1</sup> <sub>2g</sub> de amostras de MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si (símbolos azuis) e MoS <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> /Si (símbolos vermelhos) em função da temperatura final de crescimento. ....	53

Figura 41 – (a) Densidade areal de molibdênio (linhas pontilhadas) e enxofre (linhas inteiras) em função da temperatura final de crescimento para amostras de MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si (estrelas vermelhas) e MoS <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> /Si (hexágonos azuis). (b) Razão entre quantidades de enxofre e molibdênio em função da temperatura final de crescimento para amostras de MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si (estrelas vermelhas) e MoS <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> /Si (hexágonos azuis). .....	55
Figura 42 - Espectros de XPS nas regiões do Mo 3d (coluna da esquerda) e S 2p (coluna da direita) em função da temperatura final de crescimento para amostras de MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si e amostras de MoS <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> /Si. ....	59
Figura 43 - Espectros de NEXAFS para amostra de MoS <sub>2</sub> <i>bulk</i> esfoliado para uma fita de cobre para ângulos de incidência do feixe de luz em 26° (vermelho) e 90° (azul) em relação à superfície da amostra.....	61
Figura 44 - Espectros de NEXAFS para amostras de (a) MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si e amostras de (b) MoS <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> /Si em função da temperatura final de crescimento para ângulo de incidência do feixe de luz em 90° em relação à superfície da amostra.....	62
Figura 45 - Espectros Raman de amostras de MoS <sub>2</sub> crescido sobre SiO <sub>2</sub> /Si em função do tempo de crescimento. (c) Diferença entre os picos A <sub>1g</sub> e E <sup>1</sup> <sub>2g</sub> de amostras de MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si (símbolos azuis) e MoS <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> /Si (símbolos vermelhos) em função do tempo de crescimento. ....	64
Figura 46 – (a) Densidade areal de molibdênio (linhas pontilhadas) e enxofre (linhas inteiras) em função do tempo de crescimento para amostras de MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si (estrelas vermelhas) e MoS <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> /Si (hexágonos azuis). (b) Razão entre quantidades de enxofre e molibdênio em função do tempo de crescimento para amostras de MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si (estrelas vermelhas) e MoS <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> /Si (hexágonos azuis).....	65
Figura 47 - Espectros de XPS nas regiões do Mo 3d (coluna da esquerda) e S 2p (coluna da direita) em função do tempo de crescimento para amostras de MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si e amostras de MoS <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> /Si. ....	68
Figura 48 - Espectros de NEXAFS para amostras de (a) MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si e amostras de (b) MoS <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> /Si em função do tempo de crescimento para ângulo de incidência do feixe de luz em 90° em relação à superfície da amostra. ....	69
Figura 49 - Representação esquemática dos mecanismos de crescimento de MoS <sub>2</sub> sobre HfO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> em função da temperatura de crescimento por CVD. ....	71

Figura 50 – Imagens de contraste de fase do AFM para MoS <sub>2</sub> crescido em grafeno epitaxial em SiC (a) no eixo e (b) fora do eixo a 600 °C. Imagens de altura do AFM para MoS <sub>2</sub> crescidas em EG em SiC (c) no eixo e (d) fora do eixo. O fundo de carbeto de silício composto pelos terraços naturais (imagem destacada na elipse) foi removido para melhorar a identificação de partículas 3D. ....	73
Figura 51 - Espectros de XPS nas regiões do Mo 3d e S 2p para MoS <sub>2</sub> crescido em grafeno epitaxial em SiC (a,c) no eixo e (b,d) fora do eixo a 600 °C. (e,f) são imagens de contraste de fase das mesmas amostras, respectivamente.....	75
Figura 52 - Imagens de altura AFM do MoS <sub>2</sub> crescido em grafeno epitaxial sobre (a-d) SiC no eixo e (e-h) SiC fora do eixo em função da temperatura de crescimento do MoS <sub>2</sub> . ....	77
Figura 53 - Imagens de contraste de fase obtidas por AFM do MoS <sub>2</sub> crescido em grafeno epitaxial sobre (a-d) SiC no eixo e (e-h) SiC fora do eixo em função da temperatura de crescimento do MoS <sub>2</sub> . As regiões rosas foram cobertas com uma máscara do software de análise sobre áreas de grafeno epitaxial onde não há triângulos de MoS <sub>2</sub> . ....	79
Figura 54 – Espectros Raman de amostras de MoS <sub>2</sub> crescido em grafeno epitaxial sobre SiC no eixo (azul) e SiC fora do eixo (vermelho) em função da temperatura de crescimento do MoS <sub>2</sub> .....	80
Figura 55 - Imagem de contraste de fase do AFM para MoS <sub>2</sub> crescido sobre grafeno epitaxial em SiC (a, b) no eixo e (c, d) fora do eixo. (b) e (d) são imagens de MoS <sub>2</sub> crescido em EG com intercalação de H <sub>2</sub> . (e, f, g, h) são as regiões delimitadas nas figuras (a, b, c, d), respectivamente, mostrando a diferença de contraste em (e) e (g) e a sua falta em (f) e (h). ....	83
Figura 56 – Imagens de altura obtidas por AFM para amostras de MoS <sub>2</sub> crescido sobre EG/SiC(0001) (a) sem e (b,c) com intercalação de H <sub>2</sub> . (d) Representação entre o formato e a estrutura das bordas das ilhas de MoS <sub>2</sub> de acordo com a proporção entre Mo e S...	84
Figura 57 – Espectros NEXAFS para amostra de EG/SiC <i>off-axis</i> em função do ângulo do feixe de raios X incidente na amostra. O gráfico menor na direita superior apresenta a intensidade da componente $\pi^*(C-C)$ em função do $\cos^2$ do ângulo de incidência. O esquemático na direita inferior representa os orbitais $\pi$ e $\sigma$ do grafeno e sua relação geométrica com a incidência do feixe de raios X em diferentes ângulos.....	86

Figura 58 - Espectros NEXAFS na borda K do carbono para amostras de EG sem e com intercalação de H <sub>2</sub> e sem e com MoS <sub>2</sub> em função do miscut do SiC em dois ângulos de incidência diferentes: 26° e 90°.....	87
Figura 59 – Esquemático da incidência dos raios X durante as medidas de NEXAFS para amostra com SiC de (a) baixo e (b) alto ângulo no erro de corte. (c) Taxa de dicroísmo para amostras de EG sem e com intercalação de H <sub>2</sub> e sem e com MoS <sub>2</sub> em função do <i>miscut</i> do SiC.....	89
Figura 60 – Espectros NEXAFS na borda de absorção L <sub>2,3</sub> do enxofre para amostras de MoS <sub>2</sub> sobre EG sem e com intercalação de H <sub>2</sub> em função do miscut de SiC em dois ângulos diferentes de incidência: 26° e 90°.....	90
Figura 61 – Esquemático do crescimento de MoS <sub>2</sub> sobre amostras de EG/SiC <i>on-axis</i> e <i>off-axis</i> sem e com intercalação de H <sub>2</sub> entre o grafeno e o substrato de SiC.....	91
Figura 62 – Imagens de altura de AFM da superfície de amostras de (a) EG/SiC(0001) e (b) SiO <sub>2</sub> antes do crescimento de MoS <sub>2</sub> . (c) e (d) são imagens tridimensionais da superfície de cada substrato, respectivamente.....	93
Figura 63 – Imagens de AFM para amostras de MoS <sub>2</sub> crescido sobre (a) EG/SiC(0001) e (c) SiO <sub>2</sub> /Si(100). Os triângulos observados em ambas as imagens são estruturas de MoS <sub>2</sub> . (b) e (d) Perfis de altura ao longo das linhas brancas nas figuras (a) e (c), respectivamente. ....	94
Figura 64 – Imagens de AFM com zoom para destacar o formato dos triângulos de MoS <sub>2</sub> crescido sobre (a) EG/SiC(0001) e (b) SiO <sub>2</sub> /Si(100). (c) Espectros Raman de MoS <sub>2</sub> crescido sobre EG (linha vermelha) e SiO <sub>2</sub> (linha azul).....	96
Figura 65 - (a) Intensidade espalhada no plano ao longo do q <sub>rad</sub> atravessando a reflexão SiC(11.0) numa geometria de incidência rasante para MoS <sub>2</sub> crescido sobre EG/SiC(0001) no eixo (linha azul) e fora do eixo (linha vermelha). (b) Distribuições de intensidade azimutal interseccionando a reflexão SiC{10.0} de amostras de MoS <sub>2</sub> crescido em EG/SiC(0001) no eixo (linha azul) e fora do eixo (linha vermelha). Os picos projetados de primeira ordem de MoS <sub>2</sub> {10.0} são deslocados em 30° da rede do SiC{10.0}, mostrando que a sua rede está rotacionada por esse ângulo. (c) Modelo do espaço real da heteroestrutura MoS <sub>2</sub> /EG com o MoS <sub>2</sub> alinhado com a rede do EG, e ambos rotacionados de 30° em relação à rede do SiC.....	98

Figura 66 – Espectros de XPS nas regiões de Mo 3d (coluna da esquerda) e S 2p (coluna da direita) para amostras de MoS <sub>2</sub> sobre SiO <sub>2</sub> /Si e sobre EG/SiC(0001) após o procedimento no sistema de MBE. A temperatura no canto superior direito corresponde à temperatura de crescimento de h-BN por MBE sobre cada amostra. ....	101
Figura 67 – Espectros Raman do grafeno epitaxial antes do crescimento de MoS <sub>2</sub> por CVD no seu topo (linha preta), após o crescimento de MoS <sub>2</sub> por CVD (linha azul) e após o crescimento de nitreto de boro sobre a heteroestrutura MoS <sub>2</sub> /EG por MBE (linha vermelha). ....	102
Figura 68 – Imagens de altura e contraste de fase de AFM de regiões representativas de amostras de h-BN crescido por MBE por 180 min em (a,c) 600 °C e (b,d) 850 °C sobre MoS <sub>2</sub> /EG/SiC(0001), respectivamente. (e) Perfis de altura de nanopartículas de h-BN em ambas as temperaturas de crescimento. ....	104
Figura 69 – Espectros de XPS nas regiões B 1s (esquerda) e N 1s (direita) para amostras de h-BN crescido por MBE por 180 min a 600 e 850 °C sobre MoS <sub>2</sub> /EG/SiC(0001). ....	105
Figura 70 – (a) Esquemático do crescimento de dissulfeto de molibdênio por CVD sobre grafeno epitaxial e SiO <sub>2</sub> . (b) Esquemático do crescimento de nitreto de boro por MBE sobre MoS <sub>2</sub> /EG e MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . ....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Densidade areal de enxofre e molibdênio obtida por RBS em função da temperatura final de crescimento de MoS <sub>2</sub> sobre SiO <sub>2</sub> /Si. ....	56
Tabela 2 - Densidade areal de enxofre e molibdênio obtida por RBS em função da temperatura final de crescimento de MoS <sub>2</sub> sobre HfO <sub>2</sub> /Si. ....	57
Tabela 3 - Densidade areal de enxofre e molibdênio obtida por RBS em função do tempo de crescimento de MoS <sub>2</sub> sobre SiO <sub>2</sub> /Si. ....	66
Tabela 4 - Densidade areal de enxofre e molibdênio obtida por RBS em função do tempo de crescimento de MoS <sub>2</sub> sobre HfO <sub>2</sub> /Si.....	66
Tabela 5 – Tabela de valores mostrando estatística dos triângulos de MoS <sub>2</sub> crescidos sobre grafeno epitaxial sobre SiC no eixo (LM, <i>low miscut</i> ) e fora do eixo (HM, <i>high miscut</i> ) em função da temperatura de crescimento de MoS <sub>2</sub> .....	81

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Razão entre energia do íon detectado após o espalhamento ( $E_f$ ) e do íon incidente ( $E_0$ ). .....	40
Equação 2 – Relação entre a quantidade de um elemento na amostra com a quantidade de íons detectados no experimento RBS. ....	41
Equação 3 – Seção de choque diferencial de espalhamento. ....	41
Equação 4 – Relação entre o número de partículas espalhadas pelo elemento da amostra ( $N_A$ ) e o número de partículas espalhadas pelo elemento da amostra padrão ( $N_P$ ). ....	42
Equação 5 – Equação de Einstein para o efeito fotoelétrico. ....	43
Equação 6 – Seção de choque de absorção de raios X. ....	47
Equação 7 – Taxa de dicroísmo (TD) para medidas na borda K do carbono usando a técnica NEXAFS. ....	86

## SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO .....	9
1.1 - Materiais bidimensionais .....	12
1.1.1 - Grafeno .....	12
1.1.2 - Nitreto de boro hexagonal (h-BN) .....	14
1.1.3 - Dissulfeto de molibdênio (MoS <sub>2</sub> ) .....	16
1.1.4 - Outros materiais 2D .....	18
1.2 - Heteroestruturas van der Waals .....	20
1.2.1 - Métodos de síntese de heteroestruturas van der Waals .....	21
1.2.2 - Aplicações e desafios no uso de heteroestruturas van der Waals .....	24
1.3 - Objetivos e organização da tese .....	27
2 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS .....	29
2.1 - Crescimento térmico de SiO <sub>2</sub> sobre Si .....	29
2.2 - Deposição de HfO <sub>2</sub> sobre Si por ALD .....	29
2.3 – Crescimento de grafeno epitaxial .....	30
2.4 – Crescimento de MoS <sub>2</sub> sobre SiO <sub>2</sub> /Si, HfO <sub>2</sub> /Si e EG/SiC por CVD .....	33
2.5 – Crescimento de h-BN sobre MoS <sub>2</sub> por MBE .....	34
3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	36
3.1 - Espectroscopia Raman .....	36
3.1.1 - Espectro Raman do MoS <sub>2</sub> .....	37
3.2 - Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) .....	39
3.3 - Análises por Raios X .....	43
3.3.1 - Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS) .....	43
3.3.2 - Espectroscopia de Absorção de Raios X Próxima a Borda de Absorção (NEXAFS) .....	46
3.3.3 – Difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GID) .....	48
3.4 – Microscopia por Força Atômica (AFM) .....	49
4 – CRESCIMENTO DE MoS <sub>2</sub> POR CVD SOBRE HfO <sub>2</sub> /Si E SiO <sub>2</sub> /Si .....	52

4.1 - Efeito da temperatura no crescimento de dissulfeto de molibdênio.....	52
4.2 - Estágios iniciais do crescimento de dissulfeto de molibdênio .....	62
4.3 - Formação de MoS <sub>2</sub> sobre diferentes substratos isolantes.....	69
5 – CRESCIMENTO DE MOS <sub>2</sub> POR CVD SOBRE GRAFENO EPITAXIAL.....	72
5.1 – Papel do <i>misct</i> do SiC no crescimento de MoS <sub>2</sub> sobre EG/SiC(0001).....	72
5.2 – Papel da temperatura no crescimento de MoS <sub>2</sub> sobre EG/SiC(0001).....	75
5.3 – Papel da intercalação de H <sub>2</sub> no grafeno para o crescimento de MoS <sub>2</sub> sobre EG/SiC(0001) .....	82
6 – CRESCIMENTO DE h-BN POR MBE SOBRE MOS <sub>2</sub> /EG/SiC <i>OFF-AXIS</i> E MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si.....	92
6.1 – Comparação entre MoS <sub>2</sub> crescido sobre EG/SiC <i>off-axis</i> e SiO <sub>2</sub> /Si.....	92
6.2 – Crescimento de h-BN sobre MoS <sub>2</sub> por MBE.....	99
7 - CONCLUSÕES.....	108
8 - REFERÊNCIAS .....	110

## 1 - INTRODUÇÃO

A invenção do primeiro transistor de junção bipolar em 1947 no *Bell Labs* (BARDEEN & BRATTAIN, 1948) revolucionou a indústria eletrônica, dando um primeiro passo em direção aos dispositivos tecnológicos que temos hoje à disposição (*smartphones*, computadores etc.). Os transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET - *Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*) são sistemas compostos basicamente por quatro terminais, abrangendo fonte e dreno e o eletrodo de porta, que é isolado eletricamente do canal por um dielétrico (Figura 1). O princípio básico de operação é a formação de um canal permitindo passagem de corrente entre fonte e dreno pela modulação de um campo elétrico gerado pela aplicação de tensão no eletrodo de porta (ARNS, 1998).

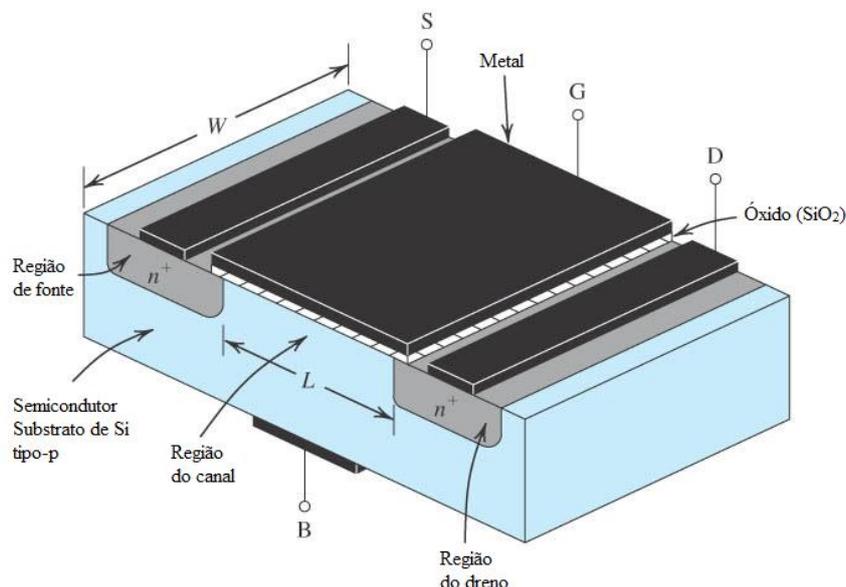


Figura 1 - Esquemático de um transistor MOSFET, mostrando a estrutura MOS (metal-óxido-semicondutor) e os três eletrodos principais: fonte (S), dreno (D) e porta (G). As dimensões L e W representam a largura do transistor e o comprimento do canal, respectivamente. Adaptada de (SEDRA & SMITH, 2007, p. 142).

Esses transistores são integrados em diversos dispositivos eletrônicos, permitindo que eles combinem alta velocidade de processamento e economia de energia. MOSFETs tradicionais contém, na maioria das vezes, canais semicondutores tridimensionais (3D) baseados em silício (SEDRA & SMITH, 2007). Conforme a demanda por dispositivos cada vez mais velozes e complexos foi aumentando ao longo dos anos, foi necessária a miniaturização desses transistores até dimensões nanométricas, para que mais elementos fossem inseridos numa mesma área de um circuito integrado.

Em 1965, Gordon E. Moore previu que a densidade de transistores num circuito integrado iria dobrar a cada dois anos - chamada de Lei de Moore - e, nas últimas cinco

décadas, a indústria de semicondutores estabeleceu estratégias de longo prazo (em pesquisa e desenvolvimento) baseadas nessa previsão (MOORE, 1965). Porém essa previsão recentemente começou a fraquejar, pois o processo de diminuir as dimensões dos transistores está ficando comprometido devido às limitações físicas fundamentais (WALDROP, 2016). No relatório ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*) de 2013, os profissionais da indústria de semicondutores acreditavam que seria possível diminuir a dimensão do canal dos transistores até 2028, mantendo a previsão de Moore ainda válida (Figura 2). Porém o relatório de 2015 atualizou a previsão de que a dimensão do canal poderá ser reduzida apenas até 2021, indicando que a famosa previsão pode estar chegando ao seu fim (COURTLAND, 2016). Esses relatórios levam em conta que dispositivos com comprimentos de canal muito curtos começaram a apresentar correntes fora do estado desligado, isto é, alguns portadores de carga são capazes de fluir entre a fonte e o dreno mesmo na ausência de uma tensão de porta, chamado de efeito de canal curto.

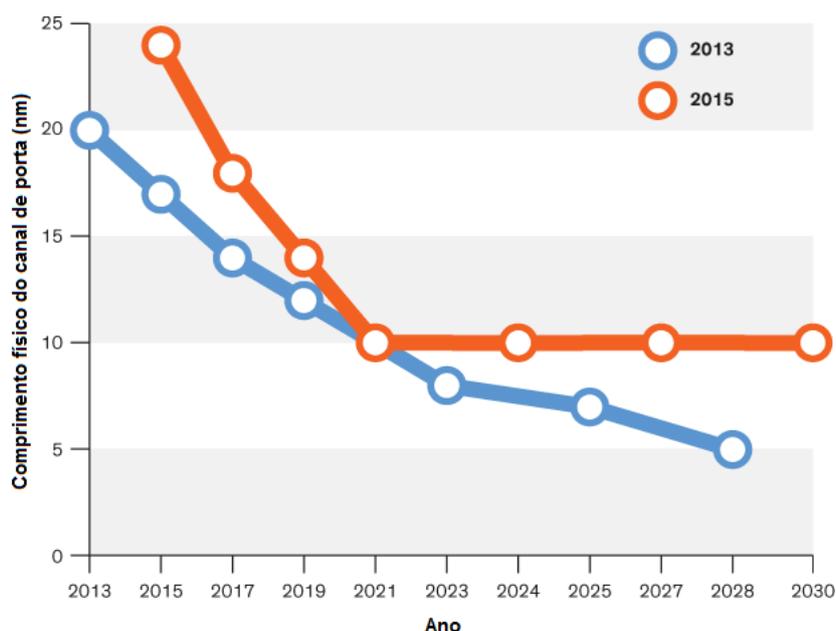


Figura 2 - Relatório ITRS de 2013 (azul) e de 2015 (laranja) mostrando a previsão do comprimento de canal em função do ano. Adaptada de (COURTLAND, 2016).

As consequências do efeito de canal curto são prejudiciais para a operação do dispositivo (definição de estado lógico) e o consumo de energia, considerando que o consumo de potência estática aumenta (FRANK, 2001). Além disso, transistores feitos de semicondutores 3D com dimensões muito pequenas apresentam uma diminuição substancial no desempenho, devido à ligações pendentes e estados de interface (JENA,

2013). Consequentemente, existe a necessidade de pesquisar e desenvolver novos materiais semicondutores que possam mitigar esses efeitos.

Transistores com canal a base de materiais bidimensionais (2D) não apresentam ligações pendentes (Figura 3(b)), que podem formar armadilhas para capturar elétrons (ou lacunas) e diminuir a mobilidade do canal (CHHOWALLA, 2016). Além disso, em materiais 2D todos os elétrons estão confinados numa estrutura atômica fina, de modo que os portadores de carga poderão fluir apenas por uma única camada atômica. Em transistores com canal 3D, as cargas ao longo do canal estão distribuídas de forma que conforme a distância do eletrodo de porta aumenta, o efeito do campo elétrico diminui (Figura 3(c)). O confinamento das cargas em uma região muito pequena, em um canal 2D, faz com que todos os portadores sejam uniformemente submetidos à tensão de porta, pois todos eles estão equidistante da mesma e consequentemente do campo elétrico ali formado (Figura 3(d)). Este excelente acoplamento de porta permite a supressão de correntes de fuga para uma tensão de porta aplicada (KANG, 2014).

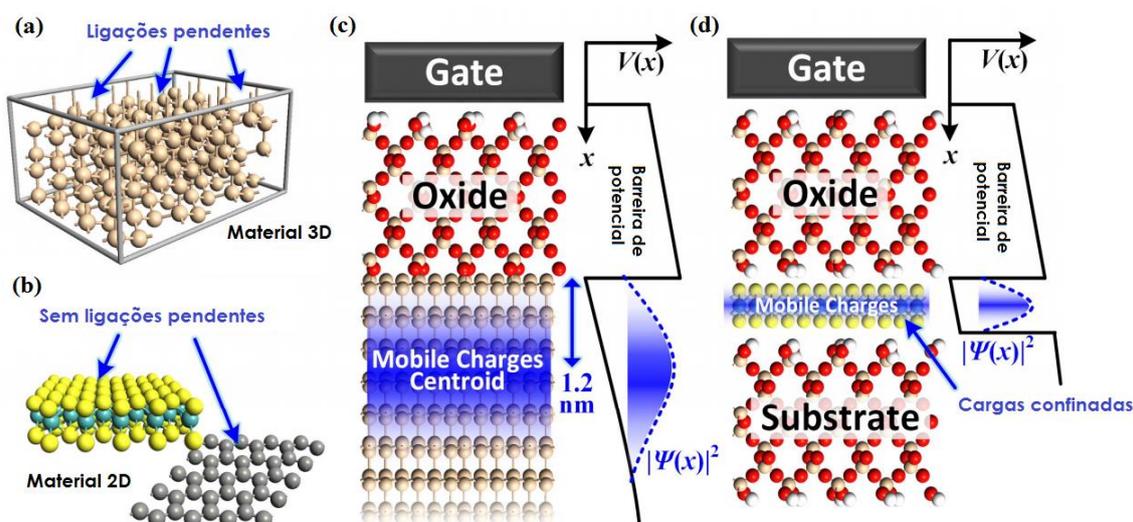


Figura 3 - (a) Semicondutores 3D ultrafinos possuem ligações pendentes que geram armadilhas para elétrons. (b) Materiais 2D possuem superfícies sem ligações pendentes. (c) Distribuição de cargas móveis em semicondutores 3D.  $V(x)$  é a tensão de porta em função da distância  $x$ . A barreira de potencial é o nível de energia do dielétrico de porta e  $|\Psi(x)|^2$  refere-se à função de probabilidade dos portadores nos semicondutores. (d) Em materiais 2D, os portadores de carga estão confinados no semicondutor atômica e finamente, resultando em uma distribuição de carga mais estreita. Adaptada de (KANG, 2014).

Neste cenário, materiais bidimensionais são candidatos promissores a substituir os materiais 3D em dispositivos nano e microeletrônicos, promovendo um significativo avanço na tecnologia.

## 1.1 - Materiais bidimensionais

Em 2004, os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov isolaram pela primeira vez uma monocamada de grafite, chamada de grafeno (NOVOSELOV, 2004). Com essa inovação, eles receberam o Nobel em física em 2010 (GERSTNER, 2010), e tornou-se evidente o potencial deste novo material para diversas aplicações tecnológicas em diferentes áreas. As inúmeras propriedades únicas do grafeno chamaram a atenção para o quanto um material isolado em duas dimensões poderia ser diferente (e talvez superior) ao seu análogo 3D. Isso abriu caminho para a investigação de materiais 2D de outros compostos, tais como nitreto de boro hexagonal (h-BN), fosforeno, siliceno, dicalcogenetos de metais de transição, entre outros (MAS-BALLESTÉ, 2011).

Existem mais de uma dúzia de cristais 2D catalogados atualmente (GEIM, 2013). Entre os mais estudados temos: grafeno, h-BN e MoS<sub>2</sub>, os quais serão explicadas de forma mais detalhada abaixo.

### 1.1.1 - Grafeno

Uma monocamada plana de átomos de carbono ligados em uma estrutura 2D é chamada de grafeno, e é a estrutura básica para a construção de materiais baseados em carbono de outras dimensionalidades. Ele pode ser enrolado em um nanotubo de carbono (1D), pode ser empilhado com diferentes camadas formando o grafite (3D), ou até mesmo formar estruturas esféricas (0D) como os fulerenos (GEIM, 2007). A Figura 4 exemplifica as diferentes formas que essas estruturas podem tomar.

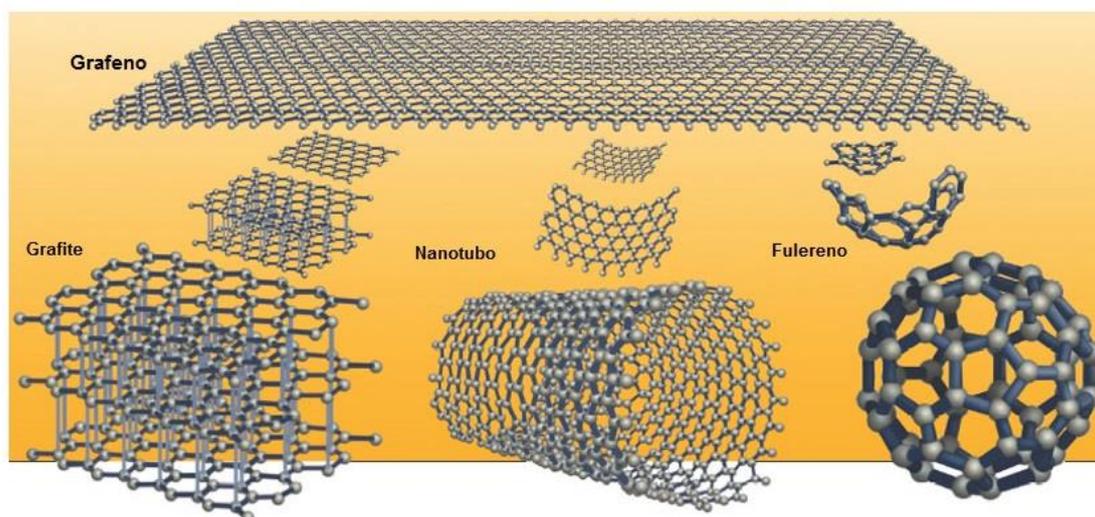


Figura 4 - Partindo do grafeno (parte superior) podemos obter as diferentes estruturas baseadas em grafite com dimensões 3, 1 e 0 D. Adaptada de (GEIM, 2008).

O grafeno tem átomos de carbono ligados com hibridização  $sp^2$  e possui estrutura cristalina hexagonal. Neste tipo de estrutura, o carbono apresenta três elétrons com ligações covalentes com ângulo de  $120^\circ$  entre elas e um elétron ocupa o orbital  $p_z$  que é perpendicular ao plano do grafeno (BIRÓ, 2012). As ligações formadas no plano com sobreposição dos orbitais híbridos  $sp^2$  é chamada ligação  $\sigma$ , enquanto as ligações fora do plano sem sobreposição dos orbitais puros  $p_z$  é chamada de ligação  $\pi$ . A estrutura cristalina hexagonal do grafeno pode ser vista como uma rede triangular com dois átomos na célula unitária, e esses dois átomos adjacentes na rede cristalina hexagonal têm uma distância interatômica de  $a = 0,142$  nm (ZHEN, 2018).

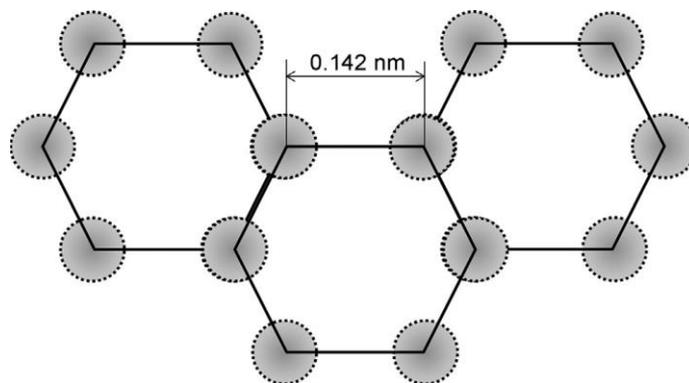


Figura 5 - Rede cristalina tipo "favo de mel" do grafeno, mostrando a distância interatômica de  $a = 0,142$  nm. Adaptada de (ZHEN, 2018, p. 7).

Os pontos K e K', chamados de pontos de Dirac, nas bordas da Zona de Brillouin (BZ) do grafeno são de particular importância para a descrição das propriedades eletrônicas deste material. Eles localizam-se exatamente onde a banda de valência ( $\pi$ ) e a banda de condução ( $\pi^*$ ) do grafeno se tocam. Através de um modelo teórico de elétrons fortemente ligados (*tight-binding*) é possível verificar que a dispersão de energia próxima aos pontos K é linear (Figura 6), o que torna a massa efetiva dos portadores próxima de zero. Esses pontos K estão exatamente no nível de Fermi, conferindo também a característica de semiconductor com banda proibida nula ao grafeno (REICH, 2002).

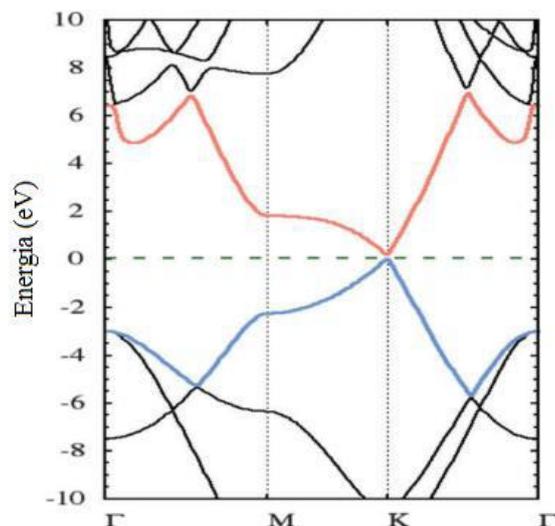


Figura 6 - Bandas do grafeno em função dos pontos de simetria  $\Gamma$ MK $\Gamma$ . Adaptada de (MIRÓ, 2014).

Essa estrutura atômica peculiar faz com que o grafeno apresente uma série de propriedades superiores (Figura 7) que podem ser usadas desde a pesquisa básica até em diferentes setores produtivos. Entre essas propriedades, destacam-se: a alta mobilidade dos portadores ( $\mu > 100.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  mesmo a temperatura ambiente), alta resistência mecânica, alta condutividade térmica, grande área específica e transparência óptica. Além disso, o grafeno apresenta transporte balístico de elétrons e efeito Hall quântico a temperatura ambiente (SAVAGE, 2012).

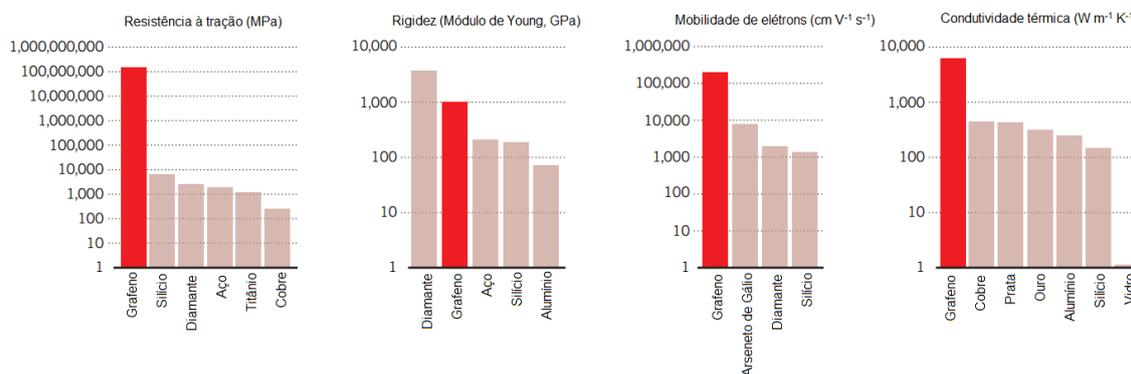


Figura 7 - Comparação das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do grafeno com outros materiais. Adaptada de (SAVAGE, 2012).

### 1.1.2 - Nitreto de boro hexagonal (h-BN)

Nitreto de boro (BN) é um composto do grupo III-V, sendo formado por um átomo de nitrogênio e um átomo de boro. Os dois átomos podem ser combinados em diferentes modos de hibridização para formar nitreto de boro com diferentes estruturas (PAKDEL, 2012). O nitreto de boro hexagonal (h-BN) tem uma estrutura em camadas, geralmente

em pó com partículas do tamanho de centenas de microns, e pode ser esfoliado para obtenção de monocamadas (WANG J., 2017a). O comprimento da ligação B-N no plano da monocamada é  $a=0,145$  nm, sendo muito similar ao parâmetro de rede do grafeno, com apenas 1,7% de incompatibilidade (*mismatch*) entre as redes dos dois materiais (DEAN, 2010). Muitas vezes o h-BN também é chamado como "grafeno branco" (*white graphene*).

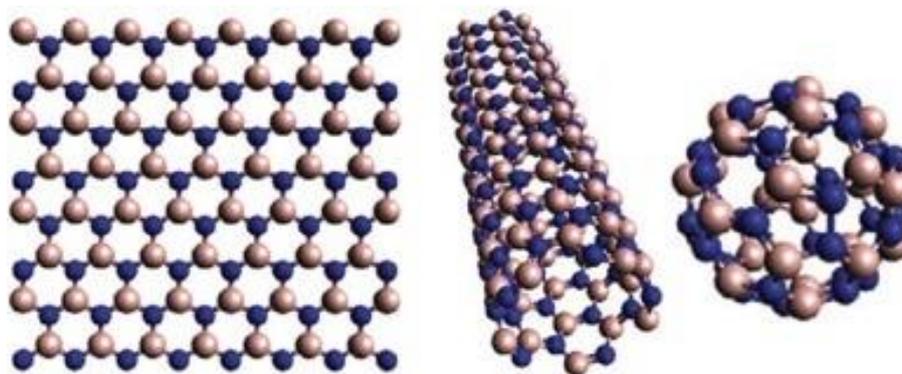


Figura 8 - Modelos estruturais de nanoestruturas de nitreto de boro: monocamada (2D), nanotubo (1D) e esfera (0D). Adaptada de (PAKDEL, 2012).

Embora a estrutura do h-BN seja semelhante à do grafeno (Figura 8), o h-BN é um dielétrico em temperatura ambiente, com um *bandgap* de aproximadamente 6,0 eV (Figura 9), diferente do grafeno que é um semicondutor com *gap* nulo. Essa diferença na estrutura eletrônica deve-se ao h-BN ter dois tipos diferentes de átomos na rede cristalina. Porém, por causa de suas fortes ligações covalentes no plano, o h-BN tem alta resistência mecânica e é mecanicamente flexível, além de ser transparente à luz visível e ter excelente condutividade térmica, muito parecido com o grafeno (WANG J., 2017b).

A superfície do h-BN possui baixíssima rugosidade, sem ligações pendentes ou armadilhas para elétrons. Sua ascensão começou quando os cristais de h-BN mostraram ser um substrato excepcional para o grafeno, permitindo um aumento de quase dez vezes na sua mobilidade de portadores de carga (DEAN, 2010). Este avanço atraiu atenção imediata e, logo depois, monocamadas de h-BN puderam ser empregadas como dielétricos de porta (JANG, 2016).

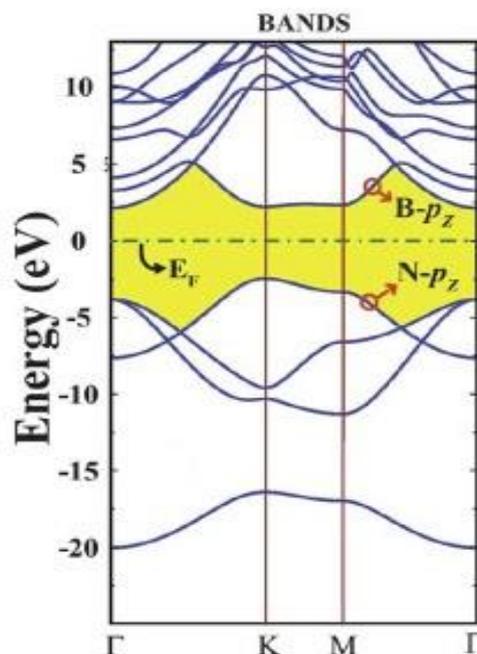


Figura 9 - Estrutura de bandas de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal. Adaptada de (TOPSAKAL, 2009).

### 1.1.3 - Dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>)

Os dicalcogenetos de metais de transição (*transition metal dichalcogenides*, TMDs), com a fórmula geral MX<sub>2</sub> (M = Metal de transição e X = calcogeneto), é uma família de materiais onde suas propriedades eletrônicas podem variar entre semicondutoras, metálicas ou supercondutoras dependendo da composição e estequiometria (KUC, 2014). Alguns elementos possíveis de compor um TMD lamelar são mostrados na tabela periódica na Figura 10.

1																	18
H	2											13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Figura 10 - Tabela periódica com destaque para metais de transição (azul) e calcogenetos (amarelo) que podem formar materiais lamelares do tipo MX<sub>2</sub>. Adaptada de (KUC, 2014).

Uma monocamada de TMD contém três planos atômicos, X-M-X, onde um átomo de metal de transição está ligado a seis átomos de calcogeneto localizados nos planos de

cima e de baixo (MANZELI, 2017). Na sua forma de cristal 3D, as camadas X-M-X empilhadas estão juntas por interações do tipo van der Waals. Os TMDs são comumente encontrados em três politipos, chamados 1T, 2H e 3R (Figura 11), onde as letras são de trigonal, hexagonal e romboédrico, respectivamente, e os números indicam o número de camadas na célula unitária (CHHOWALLA, 2013).

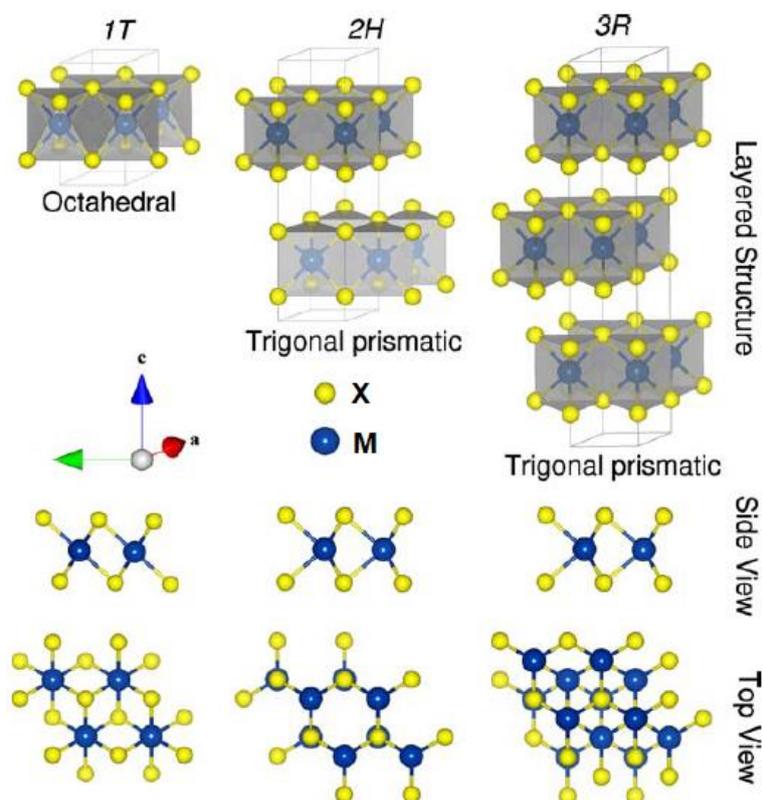


Figura 11 - Representação estrutural de TMDs com politipos 1T, 2H e 3R. As vistas laterais e superiores de cada politipo são apresentadas abaixo na figura. Adaptada de (KUC, 2014).

O dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) é um mineral natural (molibdenita) pertencente à família dos TMDs e é comumente encontrado na forma 2H (Figura 12), onde a coordenação do metal é trigonal prismática (LI X., 2015). Um dos motivos para o recente aumento da popularidade do  $\text{MoS}_2$  é a descoberta da banda proibida direta ( $\sim 1,8$  eV) para o politipo 2H quando isolado em monocamada (tornando-se 1H), o que o torna um promissor candidato para ser usado em aplicações como transistores de efeito de campo e optoeletrônica (MAK, 2010). Medidas de um dispositivo MOSFET baseado em  $\text{MoS}_2$  mostrou que a mobilidade é de aproximadamente  $200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , quando esfoliado sobre um substrato de  $\text{HfO}_2$ . Além disso, possui alta razão ligado/desligado ( $I_{ON}/I_{OFF}$ ) (RADISAVLJEVIC, 2011).

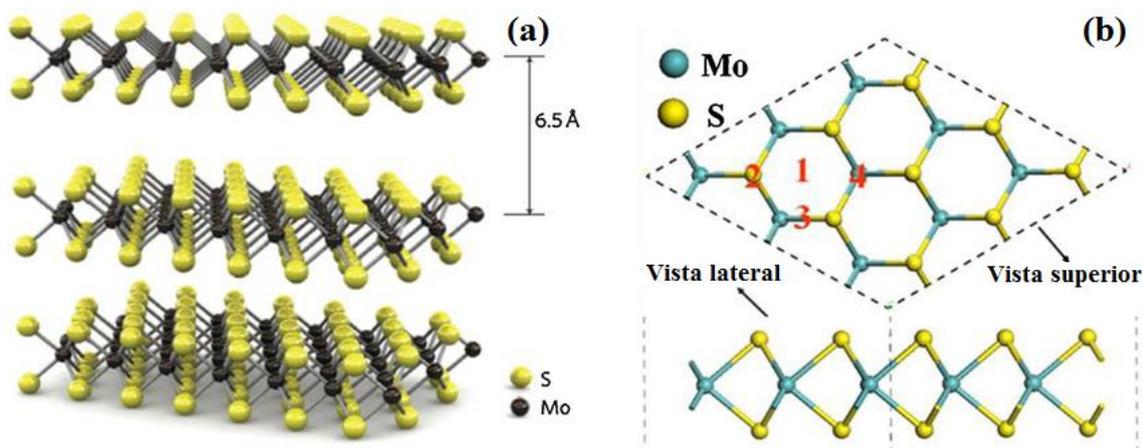


Figura 12 - (a) Representação tridimensional do dissulfeto de molibdênio. As camadas têm espaçamento de 6,5 Å entre si. (b) Vista superior e lateral do MoS<sub>2</sub>. Adaptada de (HE, 2016).

#### 1.1.4 - Outros materiais 2D

Embora os três materiais explanados acima sejam os principais no cenário dos materiais bidimensionais, diversos outros materiais devem ser citados. Recentemente vem crescendo o interesse da comunidade científica em desvendar a cartilha de possíveis materiais bidimensionais que possam ser sintetizados para futuras aplicações (GEIM, 2013).

O grafeno não é o único material bidimensional e monoatômico que já foi estudado. O número de materiais 2D monoatômicos é pequeno e, até o momento, parecem ser limitados aos grupos IV e V da tabela periódica. Silício, germânio, estanho, fósforo, arsênio, antimônio e bismuto já foram estudados como materiais monocamadas em estrutura hexagonal (GABLECH, 2018). Assim como o grafeno, esses materiais são semicondutores, mas nem todos possuem a planaridade do grafeno, podendo surgir em configuração de barco ou cadeira (PUMERA, 2017).

O fosforeno, ou fósforo negro, como é chamada a monocamada de fósforo, foi amplamente estudado pela facilidade de síntese através da esfoliação mecânica de um cristal, assim como o grafeno. Esse material apresentou a vantagem de ser semicondutor com banda proibida diferente de zero, facilitando o uso do mesmo em possíveis aplicações em nanoeletrônica. Porém ainda há grande dificuldade de sintetizá-lo em grande escala, o que é essencial para aplicá-lo industrialmente (YI, 2017).

Materiais como o siliceno e germaneno (versões 2D do Si e Ge, respectivamente) são extremamente promissores para indústria de semicondutores pelo fato de serem os materiais já utilizados como substratos na indústria, tornando a adaptação dos processos de fabricação mais fácil. Eles também tem as mesmas características de alta mobilidade

do grafeno (DIMOULAS, 2015). Porém ambos são extremamente difíceis de sintetizar, considerando que não pode-se simplesmente esfoliar uma monocamada de um cristal de silício ou germânio. Além disso, ambos materiais têm a tendência a oxidar e volatilizar em temperatura ambiente após serem sintetizados (WANG G., 2016).

Outro grupo de cristais 2D são os inúmeros óxidos, incluindo monocamadas de cristais de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , mica e perovskita tais como BSCCO e  $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (OSADA, 2012). Como óxidos, esses cristais são menos suscetíveis à composição atmosférica, mas eles tendem a perder oxigênio e podem reagir com espécie químicas presentes na atmosfera (por exemplo, água e hidrogênio). Do mesmo modo que outros cristais atômica-mente finos, as propriedades dos óxidos 2D devem diferir de seus análogos 3D devido ao confinamento quântico. De fato, os óxidos monocamadas geralmente apresentam constantes dielétricas mais baixas e *bandgaps* maiores do que os cristais 3D (BUTLER, 2013).

Finalmente, existem diversos derivados de grafeno. Um deles é grafeno fluorado, um isolante estequiométrico estável com alta banda proibida, que pode ser obtido por fluoração do grafeno (NAIR, 2010). Infelizmente, apenas cristais com baixa qualidade eletrônica foram relatados até agora. O grafano (grafeno totalmente hidrogenado) perde gradualmente o seu hidrogênio sendo instável para aplicações em dispositivos (ELIAS, 2009). A figura a seguir mostra uma biblioteca de materiais 2D conhecidos até o momento:

Graphene family	Graphene	hBN 'white graphene'	BCN	Fluorographene	Graphene oxide
2D chalcogenides	MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub>		Semiconducting dichalcogenides: MoTe <sub>2</sub> , WTe <sub>2</sub> , ZrS <sub>2</sub> , ZrSe <sub>2</sub> and so on	Metallic dichalcogenides: NbSe <sub>2</sub> , NbS <sub>2</sub> , TaS <sub>2</sub> , TiS <sub>2</sub> , NiSe <sub>2</sub> and so on	
				Layered semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> and so on	
2D oxides	Micas, BSCCO	MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>	Perovskite-type: LaNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , (Ca,Sr) <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> TiO <sub>10</sub> and so on	Hydroxides: Ni(OH) <sub>2</sub> , Eu(OH) <sub>2</sub> and so on	
	Layered Cu oxides	TiO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TaO <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub> and so on		Others	

Figura 13 - Catálogo de materiais 2D. As monocamadas que revelaram-se estáveis sob condição ambiente são sombreadas de azul. Aquelas provavelmente estáveis no ar são sombreadas de verde. E aquelas instáveis no ar, mas que podem ser estáveis em atmosfera inerte, são sombreadas de rosa. O sombreamento cinza indica compostos 3D que foram esfoliados com sucesso para monocamadas, mas para o qual há pouca informação adicional. Adaptada de (GEIM, 2013).

## 1.2 - Heteroestruturas van der Waals

A partir desses materiais bidimensionais, recentemente outro campo de pesquisa vem ganhando força nos últimos anos, que trata de estruturas e dispositivos feitos através do empilhamento de diferentes cristais 2D (NOVOSELOV, 2016). A ideia básica por trás destas estruturas consiste em usar um material 2D (ou com algumas camadas atômicas) como base, digamos MoS<sub>2</sub>, e adicionar sobre ele um outro material 2D, por exemplo um dielétrico como o h-BN. A pilha resultante representa um material artificial montado em uma sequência escolhida, como numa construção com Lego<sup>®</sup> (GEIM, 2013), sendo os blocos definidos com precisão de um plano atômico (Figura 14). As fortes ligações covalentes proporcionam estabilidade no plano dos cristais 2D, enquanto as forças relativamente fracas de van der Waals são suficientes para manter a pilha unida. Esses materiais empilhados são chamados de heteroestruturas de van der Waals e a possibilidade de produzi-las foi demonstrada experimentalmente recentemente. Mais importante ainda, descobriu-se que, na prática, este Lego<sup>®</sup> de escala atômica funciona excepcionalmente bem, produzindo novas e surpreendentes propriedades.

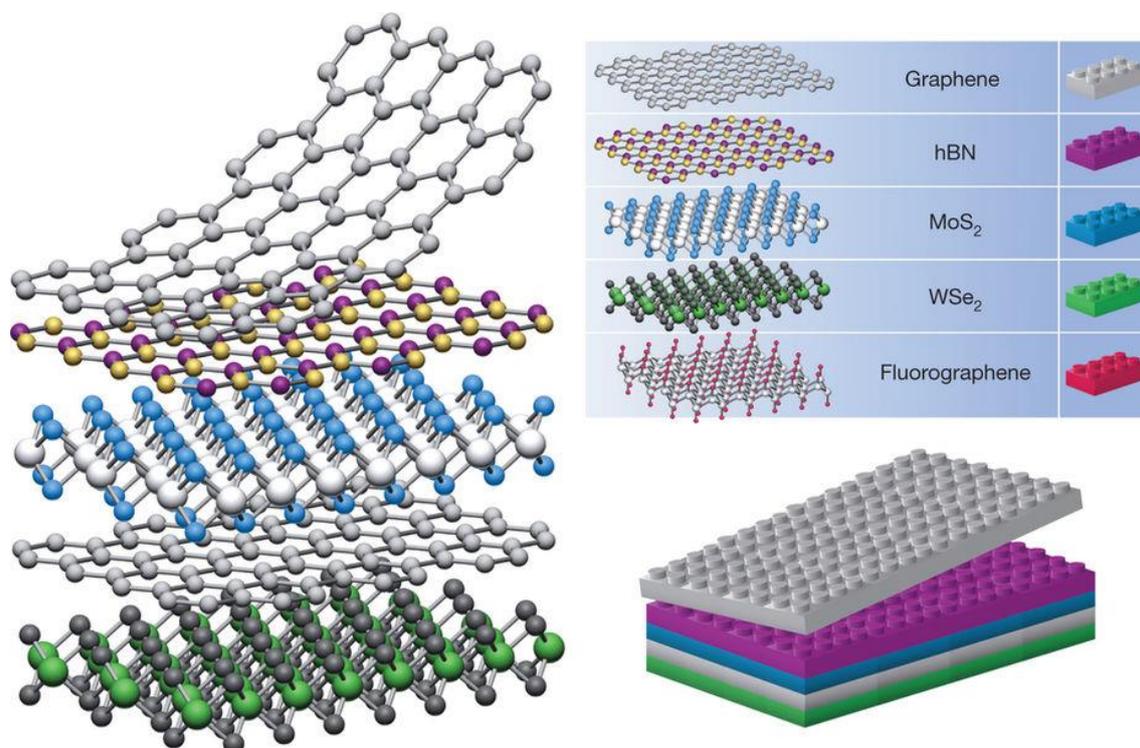


Figura 14 - Comparação de peças de Lego<sup>®</sup> com cristais 2D, que podem ser empilhados formando heteroestruturas ligadas por forças de van der Waals. Adaptada de (GEIM, 2013).

Em apenas alguns anos, houve um rápido aumento de interesse e tremendo progresso no campo das heteroestruturas van der Waals. A disponibilidade de uma

biblioteca cada vez mais ampla de materiais 2D com propriedades eletrônicas variáveis e a capacidade de sintetizar e empilhar esses cristais em heteroestruturas complexas habilita o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos com desempenho extraordinário e funcionalidades únicas (GUPTA, 2015).

Apesar de todo o potencial e do progresso considerável até o momento, o desafio de transformar esses protótipos em tecnologias práticas ainda é grande. Não são necessárias apenas melhorias na integração de materiais 2D, mas também o controle de sua síntese individual, processabilidade e desempenho (LIU Y., 2016). Para o avanço desta tecnologia, é essencial desenvolver abordagens escaláveis para o crescimento de materiais 2D e suas heteroestruturas com composição química, dimensões físicas, orientação relativa e qualidade interfacial muito bem controlados.

### **1.2.1 - Métodos de síntese de heteroestruturas van der Waals**

Embora as potenciais aplicações das heteroestruturas sejam muito promissoras e os estudos estejam avançando rapidamente, muitos desafios ainda precisam ser superados para que essas estruturas sejam utilizadas na indústria. O principal desafio atualmente é a síntese dessas estruturas em grande área com baixa densidade de defeitos eletricamente ativos (QI, 2018). Além disso, é necessário garantir a ausência de contaminantes entre as camadas bidimensionais.

Existem duas estratégias principais para a preparação de cristais bidimensionais, que seguem a linha da manufatura de dispositivos semicondutores: as abordagens *top-down* e *bottom-up* (THE ROYAL SOCIETY, 2004). A abordagem *top-down* (de cima para baixo) consiste em produzir algo a partir de uma instância final para a inicial. No caso de materiais 2D, consiste em utilizar o material 3D (cristal obtido naturalmente ou sinteticamente) para sintetizar o material 2D, através da quebra de ligações entre átomos e moléculas (quebrar interações de van der Waals, por exemplo). A abordagem *bottom-up* (de baixo para cima) consiste em criar um sistema maior a partir de pequenos subsistemas. No caso de materiais 2D, consiste em sintetizar o material 2D partindo de átomos e moléculas individuais que reagem entre si, ligando-os através de temperatura ou outro tipo de catalisador.

### 1.2.1.1 - Top-down

O grafeno foi originalmente obtido por esfoliação micromecânica de camada após camada de grafite natural (NOVOSELOV, 2004), usando uma abordagem *top-down*. Nesta técnica, basicamente é utilizada uma fita adesiva (Figura 15(a)) para esfoliar grafite de alta pureza e em seguida gruda-se esta fita num substrato, geralmente de óxido de silício. Essa estratégia também foi aplicada a muitos outros materiais 2D que são encontrados em formas empilhadas em 3D, tanto de minerais naturais (por exemplo,  $\text{MoSe}_2$ ) quanto de cristais sintetizados artificialmente (por exemplo, fósforo negro) (NOVOSELOV, 2012). Normalmente, essa abordagem de esfoliação mecânica produz o material de alta qualidade, que é ideal para estudos fundamentais, mas não é escalável (GUPTA, 2015), pois o cristal obtido é irregular e as áreas obtidas são muito pequenas (escala micrométrica).

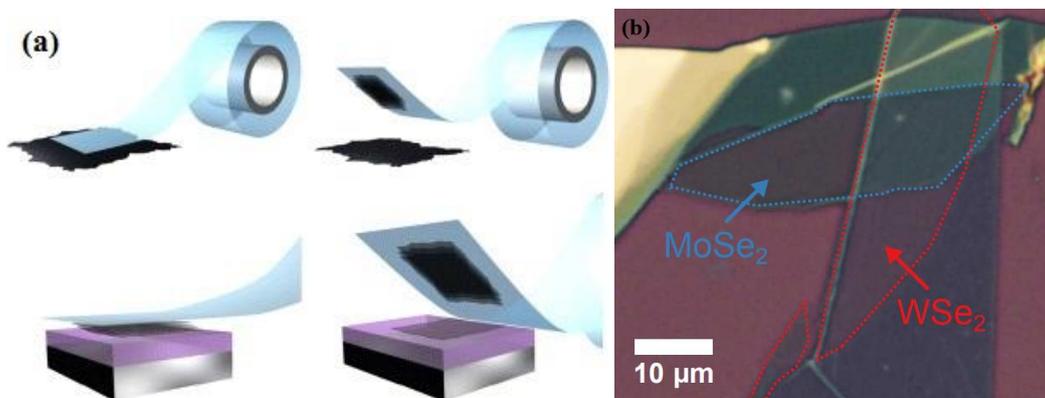


Figura 15 - (a) Representação do método de esfoliação micromecânica, também conhecido como o "método da fita adesiva" (NOVOSELOV, 2012). (b) Heteroestrutura obtida pelo método de esfoliação mecânica, mostrando o quanto são irregulares os flocos de material 2D obtidos. Adaptadas de (ALEXEEV, 2017).

Para superar este desafio, métodos de esfoliação mais escaláveis foram desenvolvidos usando separação química baseada em solução de cristais 2D (NICOLOSI, 2013). Os métodos variam, mas tipicamente usam um processo de intercalação química ou ultrassom (Figura 16) que separa as camadas dentro da solução, produzindo quantidades relativamente grandes de flocos de uma ou poucas camadas suspensas em solução (COLEMAN, 2011). No entanto, a intercalação agressiva tende a degradar a qualidade do cristal e apresenta impurezas e defeitos que são prejudiciais para aplicações eletrônicas e fotônicas.

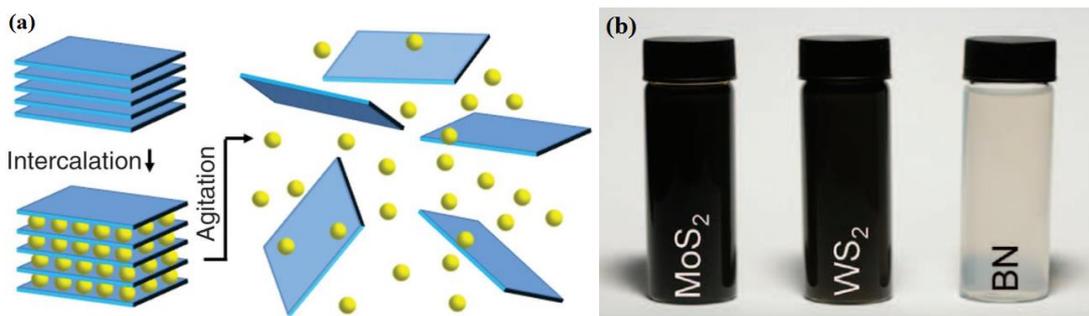


Figura 16 - (a) Método de esfoliação química para obter heteroestruturas van der Waals (NICOLSI, 2013). (b) Fotografia de dispersão de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e BN. Adaptadas de (COLEMAN, 2011).

Para empilhar os materiais esfoliados e formar as heteroestruturas, um microscópio equipado com micromanipuladores é crucial em métodos de transferência úmida e seca para alinhar adequadamente os flocos de escala de micrômetro. O primeiro passo de montagem é a esfoliação mecânica em um substrato existente. Um segundo floco pode então ser esfoliado a seco ou transferido por via úmida usando um polímero. O floco com o polímero é então transferido para um selo transparente, que é posicionado usando os micromanipuladores na posição desejada e orientação (em relação ao primeiro floco) sob a lente objetiva e posicionada até que os dois flocos façam contato para formar a heteroestrutura (FRISENDA, 2018). Apesar de funcionar para estudos fundamentais das propriedades das heteroestruturas de van der Waals, esse método de transferência torna-se completamente inviável para aplicação na indústria, considerando que é necessário encontrar e analisar visualmente os flocos de materiais e depositá-los manualmente um sobre o outro.

#### 1.2.1.2 - Bottom-up

As abordagens *bottom-up* de materiais 2D têm apresentado um sucesso considerável na produção desses cristais com grande área e boa qualidade. Atualmente, a maioria dos materiais 2D, incluindo o grafeno (CHEN X. , 2015), h-BN (SONG, 2015) e vários TMDs (LIN, 2015), foram produzidos com sucesso usando processos de deposição química a partir da fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD). A técnica de CVD consiste em usar precursores gasosos, líquidos ou sólidos que contenham o material a ser depositado. Ao ser exposto à alta temperatura, os precursores vaporizam e depositam-se sobre a superfície do substrato (Figura 17). Embora o crescimento por CVD permita a produção de monocamadas de excelente qualidade e em grandes áreas, esse método necessita de etapas de transferência para empilhar as camadas individuais. Além disso, este processo utiliza uma série de reagentes químicos em suas etapas que podem inserir

contaminantes entre as camadas individuais (GUPTA, 2015). Desse modo, um estudo detalhado das propriedades físico-químicas das heteroestruturas faz-se necessário após cada etapa do crescimento por CVD.

Uma outra técnica que pode ser utilizada para crescer essas heteroestruturas é a epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE). MBE é uma técnica largamente utilizada na área de semicondutores para crescer camadas semicondutores cristalinas de alta qualidade. Além disso, MBE pode ser utilizado em grandes áreas com grande controle em composição e espessura, sendo assim um técnica extremamente adequada para o crescimento de heteroestruturas van der Waals. A mesma já foi utilizada com sucesso para o crescimento de grafeno (OLIVEIRA JR, 2013), h-BN (NAKHAIE, 2015), e MoS<sub>2</sub> (FU, 2017), além de heteroestruturas de MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> (DIAZ, 2015) e h-BN/grafeno (WOFFORD, 2017). A possibilidade de se realizar o crescimento de cada camada individual *in-situ* (sem exposição ao ar atmosférico) também é muito vantajosa, pois elimina a presença de contaminantes entre as camadas individuais.

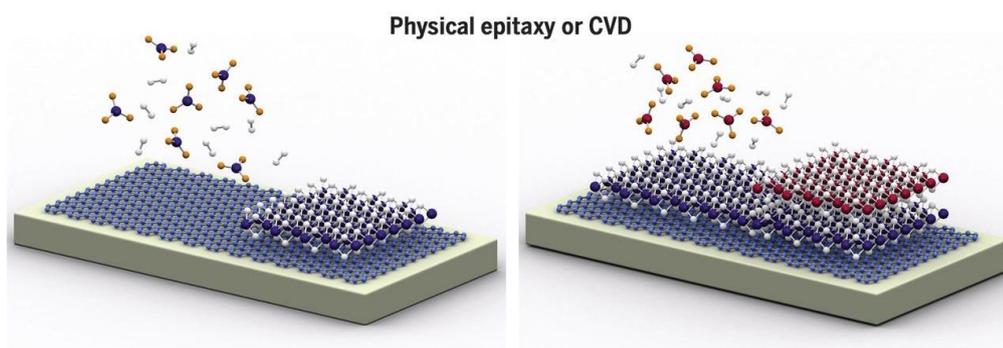


Figura 17 - Representação dos métodos de deposição química de vapor ou crescimento por epitaxia usando feixe molecular, ambos métodos de síntese de heteroestruturas com estratégia *bottom-up*. Adaptada de (NOVOSELOV, 2016).

### 1.2.2 - Aplicações e desafios no uso de heteroestruturas van der Waals

Usando diferentes combinações de materiais 2D podemos obter propriedades físicas inovadoras. Ainda mais interessante são os mais variados dispositivos que podem ser construídos, tais como: capacitores, junções de tunelamento, diodos emissores de luz (LED), células solares, dispositivos optoeletrônicos e transistores de efeito de campo (LIU Y., 2016).

O uso desses materiais 2D em estruturas van der Waals não só oferecem propriedades únicas, como também podem estender as aplicações convencionais da eletrônica para outros ramos, tais como em eletrônica flexível e transparente (LEE G.-H., 2013). Considerando as excelentes propriedades ópticas e mecânicas do MoS<sub>2</sub>

(semicondutor), h-BN (dielétrico) e do grafeno (condutor), pode-se empilhar esses materiais em uma estrutura MOS (metal-óxido-semicondutor), sendo essa o coração dos transistores do tipo MOSFET.

Recentemente foram demonstrados transistores de efeito de campo usando materiais bidimensionais empilhados com todos os componentes, incluindo as camadas de semicondutor, isolante e metal (ROY, 2014). Especificamente, MoS<sub>2</sub> foi usado como o material do canal ativo (semicondutor), h-BN como o dielétrico e o grafeno como fonte e dreno e os contatos do eletrodo de porta. Este transistor exibiu um comportamento do tipo n com uma razão de correntes  $I_{ON}/I_{OFF} > 10^6$ , e uma mobilidade eletrônica de  $\sim 33$  cm<sup>2</sup>/V.s. Além disso, a mobilidade não degradou-se com altas tensões no eletrodo de porta, apresentando uma vantagem importante em relação aos transistores de Si convencionais, onde a espalhamento na rugosidade da superfície reduz severamente a mobilidade dos portadores de carga.

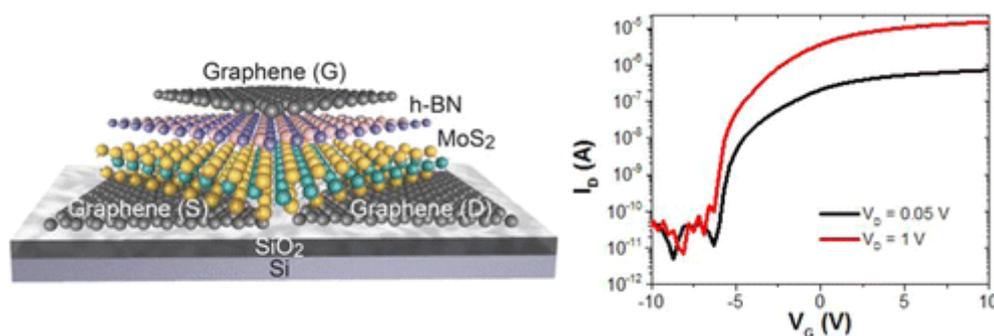


Figura 18 - FET construído todo com materiais 2D. (a) Esquema do dispositivo (fora de escala). (b) Características de  $I_D$ - $V_G$  em dois diferentes  $V_D$  mostrando a grande razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  do dispositivo. Adaptadas de (ROY, 2014).

Apesar do potencial extraordinário e do progresso considerável até agora, o desafio de transformar esses projetos em tecnologias práticas não deve ser subestimado. A fabricação escalável de heteroestruturas de van der Waals continua a ser uma barreira primária para avanços futuros. Usar síntese química sequencial para produzir essas estruturas ainda é consideravelmente desafiador, sendo necessárias análises detalhadas das propriedades físico-químicas e eletrônicas após cada etapa do processo. Além disso, o crescimento de materiais bidimensionais de alta qualidade e heteroestruturas de van der Waals também é uma difícil questão. Portanto, fabricar dispositivos baseados nessas estruturas ainda tem um longo caminho pela frente.

Neste sentido, os estudos destes novos materiais sempre tendem a ser conduzidos utilizando procedimentos já conhecidos na indústria, para que a adaptação dos processos

seja suave. O dióxido de silício sobre silício é um substrato amplamente utilizado para o crescimento de materiais bidimensionais pela técnica de CVD, pois oferece uma superfície muito estável e quimicamente inerte, permitindo um crescimento uniforme. Além disso, o contraste óptico em algumas espessuras específicas de filmes de  $\text{SiO}_2$  é ideal para detecção de materiais monocamada (RADISAVLJEVIC, 2011). Por fim, este é o substrato base da indústria microeletrônica, o que permitiria uma integração muito mais suave nos equipamentos de fabricação dos dispositivos. No entanto, estudos mostram que o substrato influencia as propriedades ópticas do  $\text{MoS}_2$ : o substrato de  $\text{SiO}_2$  leva a um sinal de fotoluminescência fraco em comparação ao uso de substratos de safira (HAN, 2019). Além disso, o  $\text{SiO}_2$  é amorfo e sua falta de cristalinidade pode afetar negativamente as propriedades dos materiais 2D no seu topo (MAN, 2016).

Diante deste cenário, diversos substratos têm sido cogitados como substitutos do  $\text{SiO}_2$  para o crescimento de materiais 2D. Materiais com alta constante dielétrica (*high-k*), como o dióxido de háfnio ( $\text{HfO}_2$ ), são substitutos naturais do  $\text{SiO}_2$  há alguns anos na indústria devido ao fato da alta constante dielétrica permitir o uso de filmes de materiais *high-k* com espessuras muito menores para obter a mesma capacitância equivalente obtida por filmes mais espessos de  $\text{SiO}_2$  (ROBERTSON, 2015). Além disso, esses materiais desempenham um papel fundamental como dielétricos de porta em dispositivos baseados em grafeno/ $\text{MoS}_2$ , uma vez que o meio *high-k* troca as impurezas carregadas localizadas na vizinhança do material do canal do dispositivo, o que resulta na melhoria da mobilidade de portadores no canal de  $\text{MoS}_2$  (GANAPATHI, 2016).

Alguns substratos cristalinos (DUMCENCO, 2015) também têm sido propostos para substituir o  $\text{SiO}_2$  como substrato para materiais 2D para obter maior cristalinidade e, conseqüentemente, melhora em propriedades ópticas e elétricas, assim como a estabilidade térmica (WANG X., 2018). O grafeno epitaxial (EG, *epitaxial graphene*) obtido por grafitização da superfície de SiC oferece uma excelente alternativa ao  $\text{SiO}_2$  (LIU X., 2016). O grafeno segue a rede cristalina do substrato de SiC, o que permite a obtenção de material em escala de *wafers* com alta qualidade estrutural e alta mobilidade de portadores (TANABE, 2011). Foi demonstrado que o EG também pode servir como substrato para o crescimento de  $\text{MoS}_2$  (LIU X., 2016). A heteroestrutura  $\text{MoS}_2/\text{EG}$  formada pode ser usada em uma reação de evolução de hidrogênio (GNANASEKAR, 2019) para aplicações de energia limpa e como material de ânodo promissor para baterias de íons de lítio (STEPHENSON, 2014).

A estabilidade térmica de um material bidimensional também é um critério muito importante para aplicações futuras, pois o aquecimento dos dispositivos através do fluxo de corrente e outras condições ambientais adversas é geralmente inevitável. Foi observado que a monocamada de MoS<sub>2</sub> tem uma estabilidade térmica menor do que seu análogo 3D, e sua temperatura de degradação cai para 700 °C em alto vácuo quando é cultivada sobre SiO<sub>2</sub> (PITTHAN, 2019). No que diz respeito à síntese em larga escala, o controle da estabilidade térmica do MoS<sub>2</sub> é essencial para permitir sua integração com outros materiais 2D, como o nitreto de boro hexagonal (h-BN). Devido ao seu largo *bandgap*, o h-BN surgiu como um material 2D promissor para ser usado como uma camada dielétrica em dispositivos nanoeletrônicos com MoS<sub>2</sub> (XING, 2020). Além disso, a junção h-BN/MoS<sub>2</sub> torna-se uma heteroestrutura vantajosa, pois entre os materiais 2D, h-BN é um dos mais resistentes à oxidação (LIU Z., 2013), o que poderia atuar como uma camada protetora para sensores baseados em MoS<sub>2</sub>, mitigando a degradação causada por contaminação da superfície (LIU G., 2015). Também foi visto que o uso de uma ou duas camadas de h-BN como uma camada de tunelamento pode reduzir consideravelmente a barreira Schottky em dispositivos baseados em MoS<sub>2</sub> usando h-BN/MoS<sub>2</sub> em vez de apenas MoS<sub>2</sub> em contato com o metal (WANG J., 2016). No entanto, para a aplicação de h-BN nesses dispositivos, é necessário o uso de técnicas de crescimento de grandes áreas que geram baixa densidade de defeitos, como a epitaxia de feixe molecular (MBE) (BARTON, 2015). Uma vez que o crescimento de h-BN por MBE requer temperaturas relativamente altas (> 600 ° C) (NAKHAIE, 2015), o MoS<sub>2</sub> deve permanecer estável nessas condições.

### **1.3 - Objetivos e organização da tese**

Dentro do contexto apresentado acima, o presente trabalho teve como objetivo principal desenvolver diferentes heteroestruturas de van der Waals usando dois tipos de abordagem *bottom-up* para aplicações em larga escala e investigar as propriedades físico-químicas das mesmas.

Como etapas deste estudo, serão descritos a seguir os objetivos específicos desenvolvidos ao longo do trabalho:

- 1 - Investigar as etapas iniciais do crescimento de MoS<sub>2</sub> pela técnica de Deposição a partir do Vapor Químico (CVD) em substratos de SiO<sub>2</sub> e HfO<sub>2</sub> para formação de estruturas simples de MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si e MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. O interesse pelo substrato de

HfO<sub>2</sub> é de que já foi demonstrado que o MoS<sub>2</sub> tem alta mobilidade quando esfoliado e depositado sobre este substrato (RADISAVLJEVIC, 2011). O substrato de SiO<sub>2</sub> foi usado aqui para controle e comparação.

2 - Investigar as propriedades estruturais da heteroestrutura formada por MoS<sub>2</sub> crescido por CVD sobre grafeno epitaxial obtido pela técnica de sublimação de carbetos. Esta parte do trabalho investigou principalmente quais efeitos ocorreram no crescimento do MoS<sub>2</sub> a partir de três parâmetros de comparação: o erro no corte do SiC como substrato do grafeno, a temperatura de crescimento do MoS<sub>2</sub> e a intercalação de H<sub>2</sub> entre o grafeno e o substrato de SiC.

3 - Crescimento epitaxial de h-BN sobre MoS<sub>2</sub> pela técnica de MBE, comparando MoS<sub>2</sub> crescido sobre grafeno epitaxial (EG – *Epitaxial Graphene*) e SiO<sub>2</sub>/Si. A comparação será para estabelecer o efeito do substrato de suporte para o MoS<sub>2</sub> na sua estabilidade térmica frente ao crescimento de outro material no seu topo (neste caso, o h-BN por MBE). Esta etapa também tem por objetivo a obtenção da heteroestrutura de van der Waals formada por h-BN/MoS<sub>2</sub>/EG/SiC.

Desta forma, o texto da tese foi organizado da maneira descrita a seguir. No capítulo seguinte são descritos os métodos experimentais de produção das amostras; no capítulo 3 são descritas as técnicas de caracterização das amostras; no capítulo 4 apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos em relação ao objetivo específico número 1; no capítulo 5 apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos em relação ao objetivo número 2; no capítulo 6 apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos em relação ao objetivo número 3; e o capítulo 7 fornece as conclusões do estudo realizado.

## 2 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Ao longo deste capítulo, serão abordados os procedimentos experimentais realizados para a preparação das amostras produzidas neste trabalho. Três substratos foram utilizados: SiO<sub>2</sub> crescido termicamente sobre Si, HfO<sub>2</sub> depositado por Deposição de Camadas Atômicas (ALD, *Atomic Layer Deposition*) e grafeno crescido epitaxialmente (EG, *epitaxial graphene*) sobre SiC. Também foram preparadas amostras de MoS<sub>2</sub> crescido por Deposição Química na fase Vapor (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) sobre SiO<sub>2</sub>/Si, HfO<sub>2</sub>/Si e EG/SiC(0001), com o objetivo de investigar o mecanismo de crescimento do MoS<sub>2</sub> sobre diferentes substratos. Foram preparadas amostras de h-BN crescido por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) sobre substratos de MoS<sub>2</sub> crescido por CVD sobre EG/SiC(0001) e SiO<sub>2</sub>/Si.

### 2.1 - Crescimento térmico de SiO<sub>2</sub> sobre Si

Substratos de Si(100) com dopagem tipo-p foram limpos pelo procedimento padrão da indústria microeletrônica (KERN, 1970), a limpeza RCA (Radio Corporation of America<sup>®</sup>). O óxido de silício de espessura de 285 nm foi crescido em atmosfera seca de oxigênio, por quatro horas e 50 minutos à 1100 °C. As amostras foram crescidas no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS.

### 2.2 - Deposição de HfO<sub>2</sub> sobre Si por ALD

A deposição dos filmes de dióxido de háfnio (HfO<sub>2</sub>) foi realizada por Deposição de Camadas Atômicas (ALD, *Atomic Layer Deposition*) no sistema comercial Beneq Inc., do Instituto de Física da UFRGS. ALD é uma técnica de deposição de filmes finos que permite o controle do processo em nível atômico e consegue filmes muito uniformes.

No processo ALD, a formação do filme é obtida pela alternância da exposição de uma superfície ao vapor de dois produtos químicos que reagem de forma complementar e autolimitada (CHEN G., 2014). Complementar significa que cada um dos dois reagentes prepara a superfície para reação com o outro reagente químico, sendo um processo cíclico. As reações são autolimitadas se a quantidade de material depositado pela exposição for uniforme sobre a superfície. Tanto a adsorção do precursor como a reação de troca entre as espécies e o segundo reagente são processos termicamente ativados, e geralmente a energia é fornecida pelo aquecimento do substrato ou de toda a câmara.

Para deposição de filmes uniformes de  $\text{HfO}_2$  de espessura de 10 nm, foram utilizados os precursores Tetrakis (etil(metil)amino) háfnio (TEMAH) e  $\text{H}_2\text{O}$  (KUKLI, 2002). A limpeza da superfície do substrato de Si foi realizado no Laboratório de Traçadores Isotópicos, no Instituto de Química da UFRGS. Na limpeza da superfície do Si em meio aquoso foi utilizado o ácido fluorídrico (HF), a fim de remover o óxido nativo de  $\text{SiO}_2$ .

O processo de deposição de camadas atômicas do  $\text{HfO}_2$ , usando os dois precursores mencionados acima, é explicado na Figura 19.

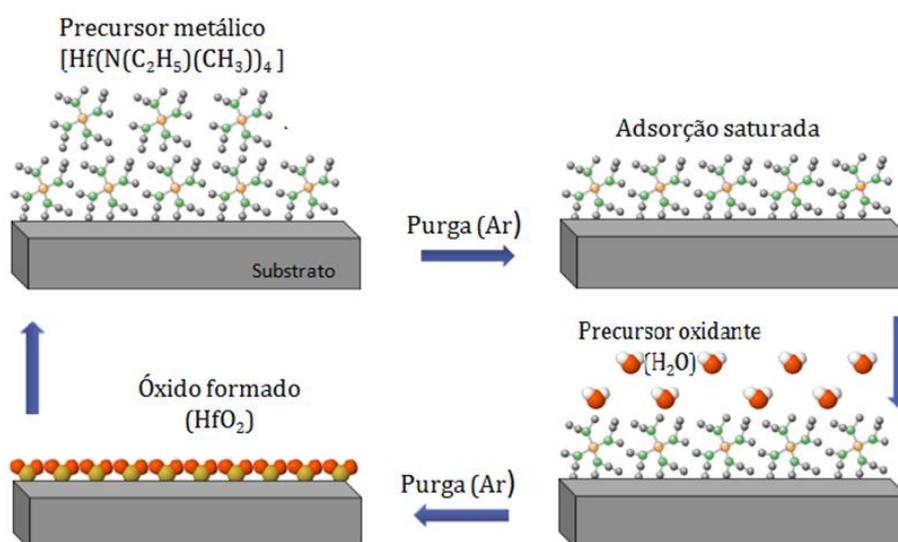


Figura 19 - Ciclo de deposição de  $\text{HfO}_2$  sobre  $\text{Si}(100)$  usando os precursores TEMAH e  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.3 – Crescimento de grafeno epitaxial

O crescimento de grafeno epitaxial foi realizado por sublimação de carbeto de silício num forno de indução por radiofrequência (RF) localizado no Instituto Paul Drude (PDI, *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik*), em Berlim. A técnica de sublimação de carbeto de silício permite o crescimento de grafeno com alta qualidade estrutural, pois as camadas de grafeno crescem epitaxialmente, isto é, seguem o padrão de rede do substrato monocristalino de carbeto de silício, de maneira altamente ordenada.

Inicialmente, cada amostra de  $\text{SiC}$  foi limpa com acetato de n-butila por 10 minutos, acetona por 10 minutos e isopropanol por 5 minutos em ultrassom com o objetivo de remover a camada de fotorresiste que protege cada *wafers* de  $\text{SiC}$  e qualquer resíduo orgânico que pudesse haver na superfície do  $\text{SiC}$ . Essas amostras foram mergulhadas em água deionizada para remoção de resíduos das soluções e secas por um jato de nitrogênio ultrapuro.

Em seguida, as amostras foram colocadas num cadinho de grafite dentro do forno de indução por RF e a câmara foi bombeada até  $10^{-4}$  mbar. O cadinho de grafite foi então aquecido a 800 °C por 10 minutos para evitar contaminações de água e resíduos de procedimentos anteriores no forno. Um fluxo de 500 sccm de argônio foi inserido na câmara até a pressão de 900 mbar ser atingida. Nesse ponto, a temperatura foi aumentada de 800 até 1400 °C. Após a temperatura ser definida, o gás foi substituído por *Forming Gas* (mistura gasosa composto por 5% de H<sub>2</sub> e 95% de Ar) e o fluxo e pressão foram mantidos por 15 minutos. Durante esta etapa, o hidrogênio é responsável por realizar o chamado “*step bunching*”, onde ocorre o agrupamento de degraus menores da superfície do SiC em terraços maiores, formando degraus bastante homogêneos em altura e largura. Após esse processo, o gás foi novamente trocado para Ar e o forno foi desligado para atingir a temperatura ambiente.

Para a fabricação do grafeno em si, o procedimento foi muito parecido com a etapa anterior de *etching* com hidrogênio, mas foi utilizada atmosfera de Ar para o crescimento. As amostras foram novamente colocadas no cadinho de grafite dentro do forno de indução por RF e a câmara foi evacuada e preenchida com Ar. No entanto, como não havia troca de gás durante o crescimento, o fluxo de argônio foi mantido em 100 sccm durante 15 minutos a uma temperatura de 1600 °C. Somente após o resfriamento até a temperatura ambiente, as amostras podiam ser removidas do forno. Entre a produção de uma amostra e outra, também era realizada uma etapa de limpeza do forno. Os mesmos procedimentos eram realizados a uma temperatura de 1600 °C durante 60 minutos para evitar o excesso de Si no porta-amostra, que poderia contaminar os processos de crescimento de grafeno posteriores.

Foram usados dois substratos monocristalinos de SiC distintos, um com baixo (*on-axis*) e outro com alto (*off-axis*) ângulo de corte sendo 0,5° e 4,0°, respectivamente. A diferença nesse ângulo permite obter amostras de grafeno com cobertura quase total de monocamada (MLG, *monolayer graphene*) no caso do SiC *on-axis* e cobertura de algumas camadas (FLG, *few-layer graphene*) de grafeno no caso do SiC *off-axis*. Esta última também tem regiões com monocamadas de grafeno, mas como os degraus são muito estreitos, para todos os efeitos consideramos aqui como a cobertura média de algumas camadas de grafeno. A Figura 20 mostra a diferença na formação de grafeno epitaxial obtido sobre os dois substratos, *on-axis* e *off-axis*. Em algumas amostras de grafeno utilizadas também foi realizado o procedimento de intercalação de hidrogênio

após o crescimento. Para isso, foi realizado uma etapa adicional às anteriores. Este procedimento foi realizado com Forming Gas a 1000 °C por 120 minutos. O hidrogênio nesta etapa intercala entre a camada de buffer layer (BL) e o substrato de SiC e desacopla a BL do substrato, rompendo as ligações restantes na interface. Ele também tem o papel de passivar as ligações pendentes do Si na última camada do substrato. A camada de BL desacoplada forma uma nova camada de grafeno, tornando a amostra *on-axis* em bicamada de grafeno (BLG, *bilayer graphene*) e partes da amostra *off-axis* também em BLG.

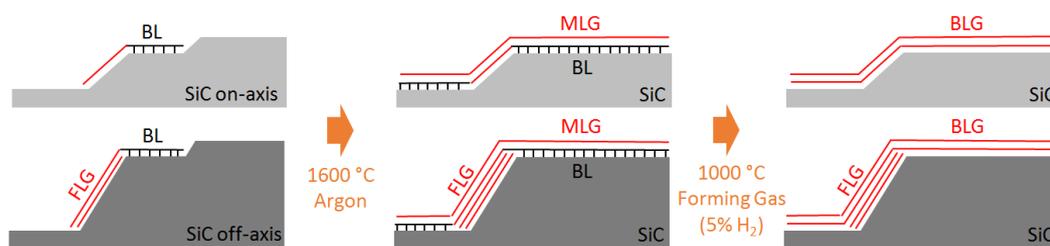


Figura 20 – Esquema do crescimento de grafeno epitaxial sobre SiC *on-axis* (parte superior) e *off-axis* (parte inferior). As imagens não estão em mesma escala.

A Figura 21 apresenta imagens de AFM mostrando a morfologia dos substratos de SiC *on-axis* e *off-axis* logo após o procedimento de *etching* com hidrogênio e anterior ao crescimento de grafeno. Através de medidas do perfil de altura das amostras, foi obtido valores de altura de degrau de aproximadamente 20 nm e largura de terraço de 1,5  $\mu\text{m}$  para amostra *on-axis*, e obtido valores de altura de degrau de aproximadamente 50 nm de largura de terraço de 0,5  $\mu\text{m}$  para amostra *off-axis*. As diferenças entre os perfis são responsáveis pela diferença no número de camadas de grafeno em cada amostra sem que seja necessário mudar a temperatura de crescimento.

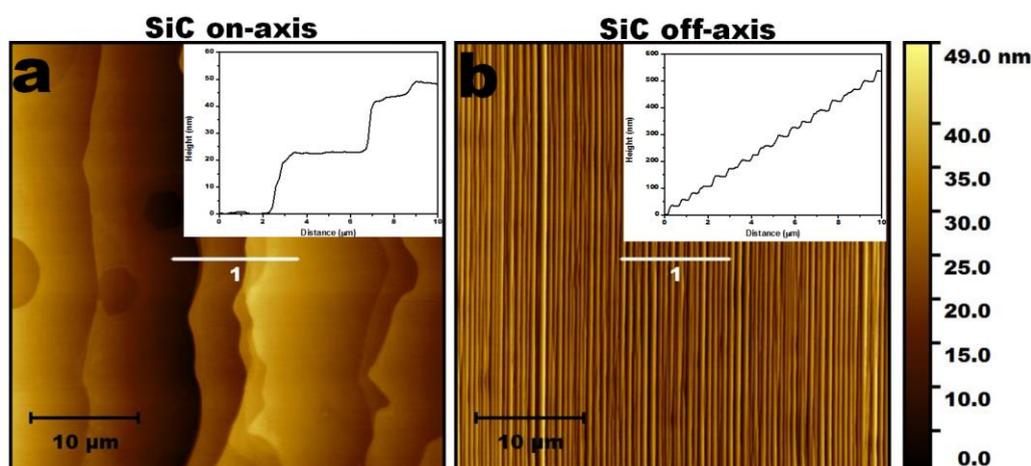


Figura 21 – Imagens de altura de AFM mostrando a morfologia dos substratos de SiC (a) *on-axis* e (b) *off-axis* logo após o *etching* de hidrogênio que induz o agrupamento de degraus. No topo superior direito das imagens estão o perfil de altura cruzando os degraus de cada amostra.

## 2.4 – Crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si, HfO<sub>2</sub>/Si e EG/SiC por CVD

Os procedimentos para crescimento de dissulfeto de molibdênio sobre substratos de SiO<sub>2</sub>/Si e HfO<sub>2</sub>/Si foram realizados no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do Instituto de Física da UFRGS. Os três tipos de substratos utilizados foram descritos nas seções anteriores.

O procedimento para o crescimento do MoS<sub>2</sub> consistiu em introduzir os substratos escolhidos com uma distância de 5 cm de um cadinho contendo uma fonte sólida de óxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) e 20 cm de distância de um cadinho contendo uma fonte sólida de enxofre (S) em um reator CVD.

Após o posicionamento dos substratos e cadinhos dentro do tubo de quartzo, foi iniciado o bombeamento da câmara com uma bomba mecânica, até a pressão atingir aproximadamente 0,4 Torr. Neste ponto do processo, foi inserido o gás argônio na câmara como gás de arraste dos precursores, atingindo uma pressão constante de 5,0 Torr.

O aquecimento do forno é programado para relacionar a potência das lâmpadas halógenas com a temperatura desejada. Foram desenvolvidas cinco rampas de temperaturas com diferentes temperaturas finais (500, 550, 600, 650 e 700 °C) alcançadas após 40 minutos. O patamar de temperatura é contado a partir dos 40 min de aquecimento do forno. A Figura 22 mostra o gráfico de temperatura em função do tempo para cada rampa de temperatura utilizada neste trabalho.

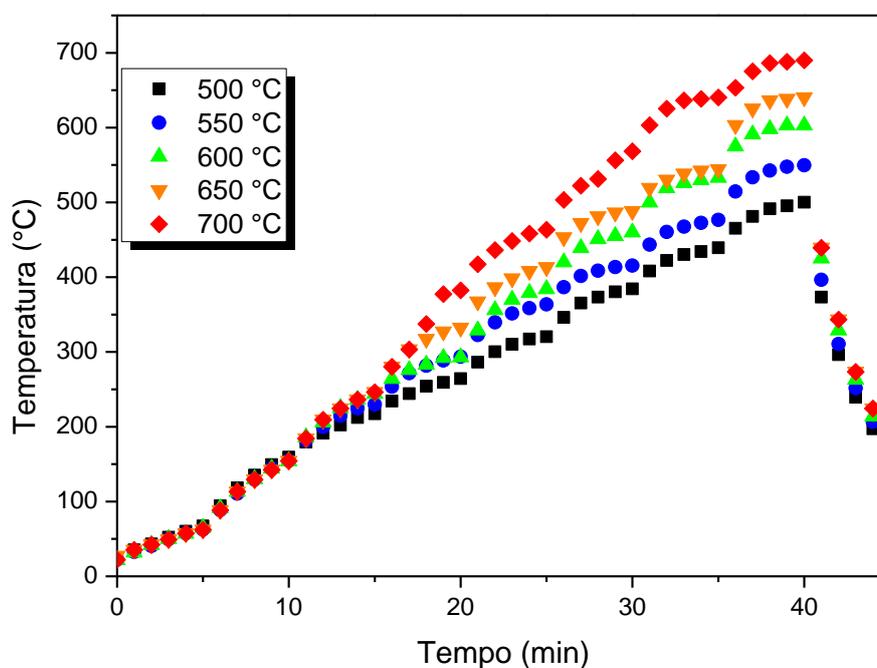


Figura 22 - Gráfico de temperatura em função do tempo para cada rampa de temperatura estudada neste trabalho.

O crescimento de  $\text{MoS}_2$  inicia quando as fontes sólidas de  $\text{MoO}_3$  e S sublimam e depositam-se sobre o substrato (LEE Y.-H. , 2012). A fonte de  $\text{MoO}_3$  fica próxima aos substratos para que atinjam a mesma temperatura ao mesmo tempo. A fonte de S fica afastada, numa região do forno com temperatura mais baixa, residual da zona quente, pois sublima em temperaturas mais baixas (Figura 23). O tubo de quartzo interno foi usado apenas para evitar contaminação do tubo externo com enxofre, para facilitar a limpeza com acetona. O mecanismo de crescimento do  $\text{MoS}_2$  ainda não é completamente elucidado pela literatura e esta etapa do trabalho foi realizada para tentar entender a influência do substrato na síntese deste material.

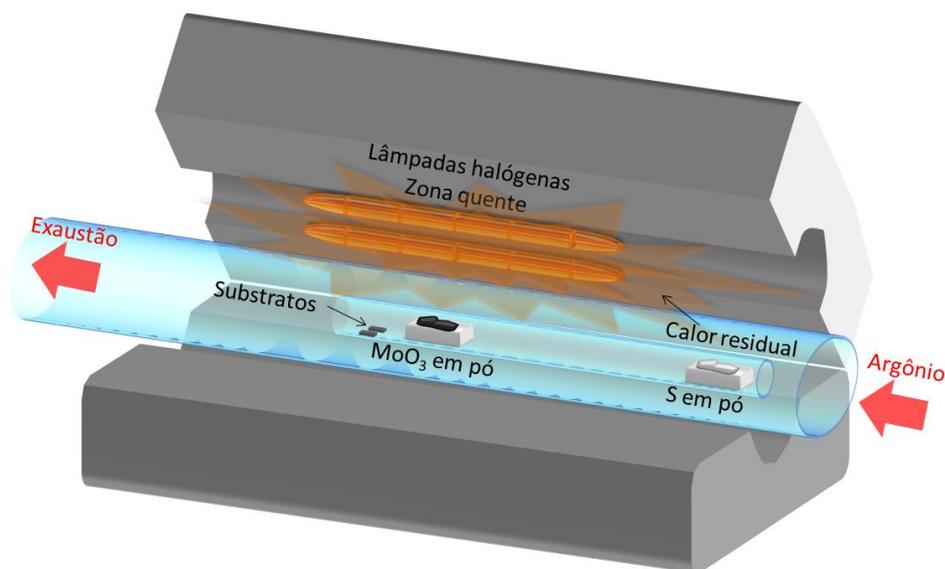


Figura 23 - Representação esquemática do reator CVD para crescimento de  $\text{MoS}_2$ .

## 2.5 – Crescimento de h-BN sobre $\text{MoS}_2$ por MBE

O crescimento de nitreto de boro foi realizado num sistema de epitaxia de feixe molecular (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) localizado no Instituto Paul Drude (PDI, *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik*), em Berlim. A técnica de MBE permite o crescimento de materiais com alta cristalinidade, pois baseia-se no método de formação de camadas seguindo a estrutura cristalina da camada anterior, onde geralmente são usados substratos monocristalinos como base.

O sistema de MBE é composto de três câmaras de vácuo, chamadas de câmara de carregamento, câmara de preparação e câmara de crescimento. O sistema utilizado é desenvolvido para o carregamento de uma amostra  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , mas para fazer comparações entre amostras, foram utilizados substratos de  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  e  $\text{MoS}_2/\text{EG}/\text{SiC}$  *off-axis*, ambos com  $1 \times 0,5 \text{ cm}^2$  carregados juntos no sistema. Após o carregamento das amostras,

elas eram mantidas na primeira câmara até a pressão atingir aproximadamente  $10^{-7}$  mbar através de uma combinação de bomba primária e bomba criogênica. Os substratos eram transferidos para a câmara de preparação, que mantém uma pressão entre  $10^{-9}$  e  $10^{-10}$  mbar através de uma bomba iônica. Na câmara de preparação, os substratos eram tratados termicamente a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  em UHV por 90 minutos para limpeza e remoção da umidade adsorvida na superfície. Então as amostras eram transferidas para a câmara de crescimento, com pressão de base por volta de  $10^{-10}$  mbar para iniciar o processo de crescimento de nitreto de boro.

Os principais componentes do sistema de MBE são exemplificados no esquemático da Figura 24. Neste trabalho, foi utilizada uma fonte de plasma gerado por RF para gerar as espécies ativas de nitrogênio. Uma célula de efusão a temperatura de  $\sim 1850\text{ }^{\circ}\text{C}$  foi utilizada para prover um feixe de boro elementar. Um pirômetro foi usado para medir a temperatura dos substratos durante o crescimento. O manipulador do substrato na câmara de crescimento é equipado com um sistema de aquecimento radiativo sem contato, que atinge temperaturas de até  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Como o SiC utilizado era semitransparente, uma fina placa de titânio foi utilizada atrás das amostras para conduzir e estabilizar a temperatura. A pressão na câmara de crescimento aumentava para  $\sim 5,6 \times 10^{-6}$  mbar durante o crescimento de h-BN devido à introdução de  $0,2\text{ sccm}$  de gás  $\text{N}_2$  para manter o plasma de nitrogênio. O tempo de crescimento foi de 180 min em temperaturas de  $600$  e  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

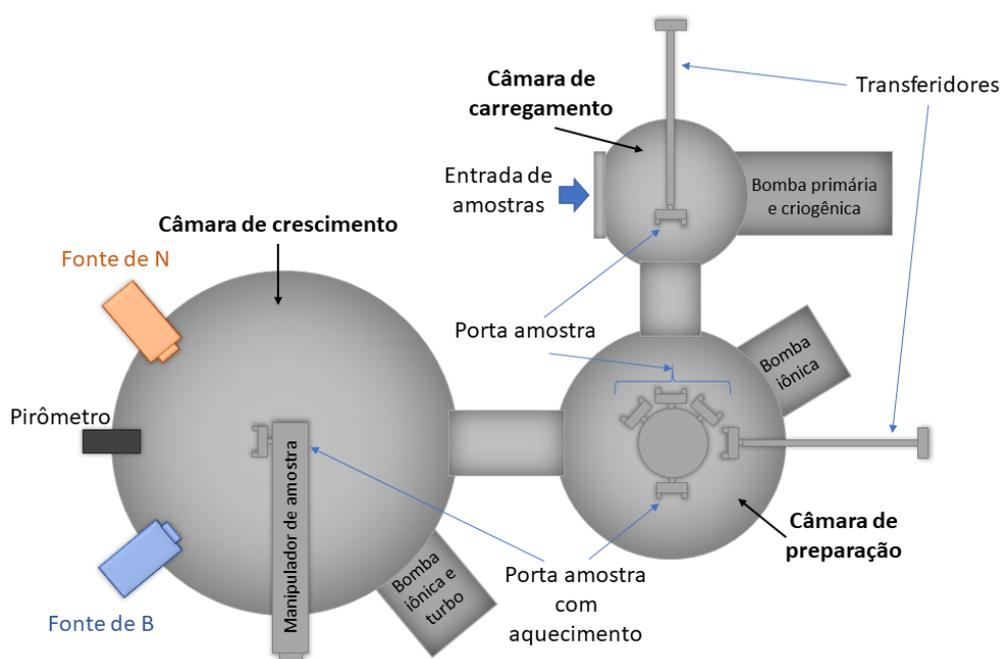


Figura 24 – Esquemático do sistema de MBE localizado no Instituto Paul Drude.

### 3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Após a etapa de preparação de amostras, foi executada a caracterização das mesmas. Nas seções a seguir serão descritas as seis técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho: Espectroscopia Raman, Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford, Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X, Espectroscopia de Absorção de Raios X, Difração de Raios X em Ângulo Rasante e Microscopia de Força Atômica.

#### 3.1 - Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman foi usada para acessar as características estruturais do dissulfeto de molibdênio crescido sobre os substratos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  e EG/SiC.

Espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais de moléculas. Consiste em incidir um laser monocromático na amostra e medir a variação de energia entre a luz incidente e a luz espalhada, relativo ao espalhamento inelástico da luz. Quando uma molécula do material absorve um fóton do laser incidente, esta atinge um nível eletrônico virtual instável e, após emitir um fóton espalhado, ela retorna a outro nível vibracional. Quando este nível vibracional ao qual a molécula retorna é igual ao inicial, houve o chamado espalhamento Rayleigh, quando o nível vibracional está acima do inicial, houve o chamado espalhamento Raman Stokes, e quando o nível vibracional está abaixo do inicial, houve o chamado espalhamento Raman Anti-Stokes (PELLETIER, 1999).

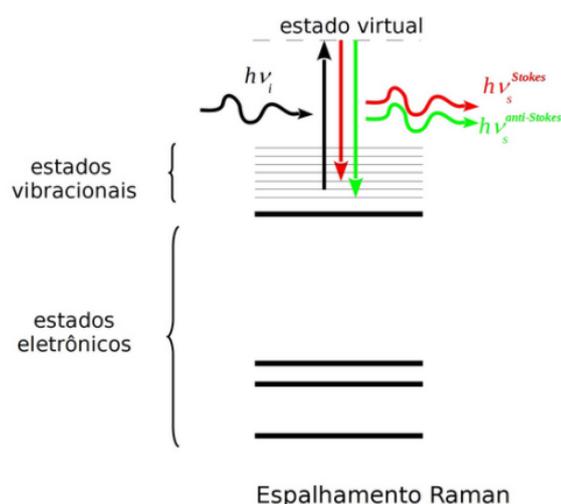


Figura 25 - Representação do espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes. A flecha para cima corresponde à frequência  $\nu_i$  do laser, e as flechas para baixo representam as frequências  $\nu_s^{\text{Stokes}}$  e  $\nu_s^{\text{anti-Stokes}}$  dos fótons no espalhamento Raman Stokes (vermelho) e Anti-Stokes (verde). Adaptada de (Site da CEM-UFABC, s.d.).

O fóton proveniente do espalhamento pode ter energia maior (Anti-Stokes) ou menor (Stokes) do que o fóton incidente. A diferença de energia entre esses fótons (geralmente apresentada como deslocamento Raman (em  $\text{cm}^{-1}$ ) é relacionada com as propriedades vibracionais de cada material e é característica para cada molécula, sendo uma maneira de identificar compostos e o ambiente químico da molécula de interesse (PELLETIER, 1999).

No presente trabalho, o equipamento utilizado para medidas de espectroscopia Raman foi um Senterra da Bruker Optics®, localizado no Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD) na Faculdade de Odontologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O laser utilizado tem comprimento de onda de 532 nm.

### 3.1.1 - Espectro Raman do $\text{MoS}_2$

Como visto no capítulo 1, o dissulfeto de molibdênio consiste em um plano atômico de Mo entre dois planos de S num arranjo trigonal prismático e pertence ao grupo pontual  $D_{3h}$ . Portanto, há quatro modos ativos de Raman no cristal de 2H- $\text{MoS}_2$ :  $E^2_{2g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E^1_{2g}$  e  $A_{1g}$  (VERBLE, 1970). Os dois primeiros modos não são detectados.

O modo  $E_{1g}$  não é detectado por causa das regras de seleção para a geometria de espalhamento, pois este modo de vibração corresponde às funções quadráticas  $xz$  e  $yz$ , e a direção do laser, em geral, é perpendicular ao plano  $xy$ , onde encontra-se a superfície da amostra (VERBLE, 1970). O modo  $E^2_{2g}$  é chamado de modo de camada-rígida e não é detectado porque todos os átomos numa mesma camada vibram em fase, prevalecendo a vibração entre camadas. A interação entre camadas é fraca para este tipo de material (van der Waals), então a resposta Raman esperada é para frequências muito baixas e, na prática, nem é observada (VERBLE, 1972). Portanto, o espectro Raman para cristais 2H- $\text{MoS}_2$  usando espectrômetros convencionais exibe apenas dois picos Raman de primeira ordem: simetria  $A_{1g}$  com deslocamentos atômicos fora do plano e simetria  $E^1_{2g}$  com deslocamentos atômicos no plano (LEE C., 2010). Os modos de vibração  $E^1_{2g}$  e  $A_{1g}$  são observados próximos de  $400 \text{ cm}^{-1}$ . A Figura 26 mostra os quatro modos de vibração ativos no Raman e o modo ativo no Infravermelho ( $E_{1u}$ ).

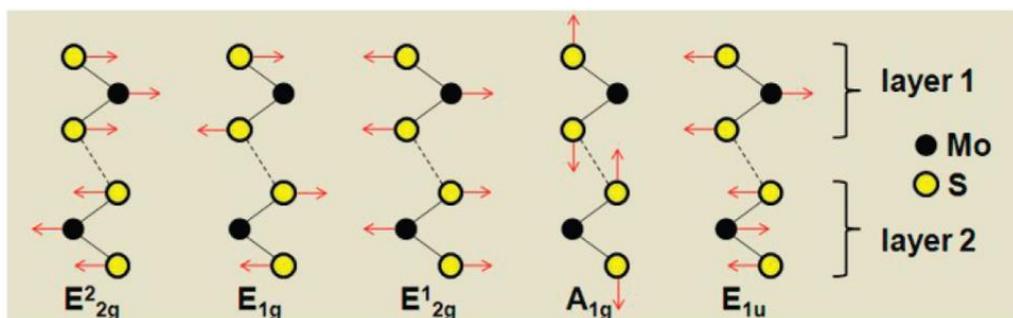


Figura 26 - Deslocamentos atômicos dos quatro modos ativos Raman e o modo ativo Infravermelho na célula unitária do cristal bulk de MoS<sub>2</sub> ao longo da direção [100]. Adaptada de (LEE C., 2010).

A Figura 27(a) mostra os espectros Raman para filmes de MoS<sub>2</sub> esfoliados com diferentes espessuras, que apresentam sinal das vibrações E<sub>2g</sub><sup>1</sup> no plano e A<sub>1g</sub> fora do plano dos filmes. A vibração E<sub>2g</sub><sup>1</sup> é atenuada (*red shift*), enquanto a vibração A<sub>1g</sub> é fortalecida (*blue shift*) com o aumento da espessura do filme (LEE C., 2010). Para filmes com quatro ou mais camadas, as frequências dos dois modos convergem para os valores do MoS<sub>2</sub> *bulk*. A Figura 27(b) mostra que a diferença entre as duas frequências pode ser usada como um indicador da espessura do filme, ou seja, o número de camadas de MoS<sub>2</sub>.

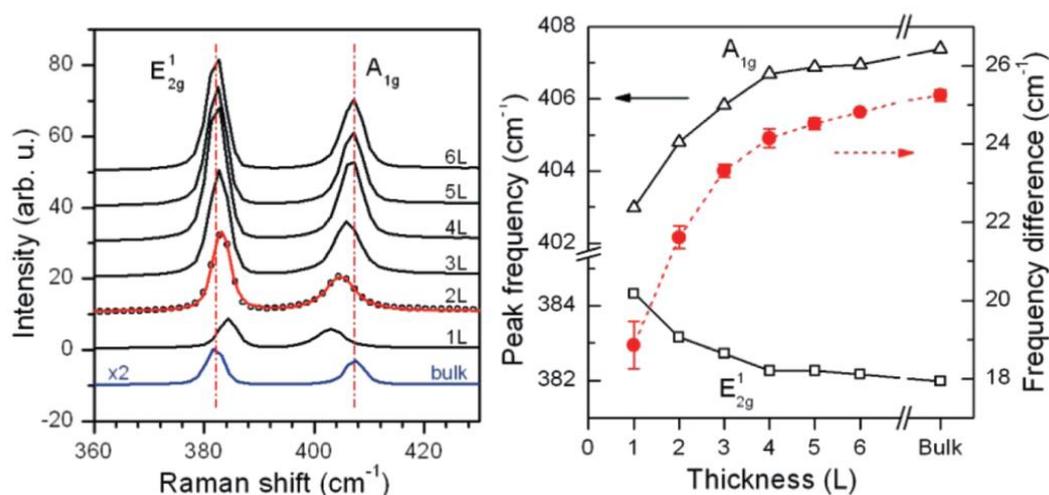


Figura 27 - (a) Espectros Raman de nL camadas de MoS<sub>2</sub> e o espectro de MoS<sub>2</sub> bulk. (b) Frequências dos modos Raman E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub> (eixo y da esquerda) e a diferença entre as frequências (eixo y da direita) como função do número de camadas de MoS<sub>2</sub>. Adaptadas de (LEE C., 2010).

A intensidade e largura dos picos referentes aos dois modos Raman mencionados acima também mostram variações como função do número de camadas do MoS<sub>2</sub>. Porém estes dois parâmetros têm muito menos importância em relação ao número de camadas do que a diferença entre as frequências (LEE C., 2010). No entanto, a intensidade dos dois picos pode ser afetada pelo substrato ao qual o MoS<sub>2</sub> está depositado, assim como a diferença entre as frequências (BUSCEMA, 2014). A Figura 28(a) mostra os espectros

Raman para MoS<sub>2</sub> depositado sobre diferentes substratos. A intensidade dos picos característicos para o MoS<sub>2</sub> é claramente modulada pelo substrato. A Figura 28(b) apresenta a frequência medida dos modos E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub> em cada substrato. Enquanto a posição do pico E<sub>2g</sub><sup>1</sup> parece pouco sensível ao material do substrato, com uma variação pequena da posição do pico, a posição do pico A<sub>1g</sub> mostra um deslocamento de ~2 cm<sup>-1</sup> conforme é afetado por diferentes substratos.

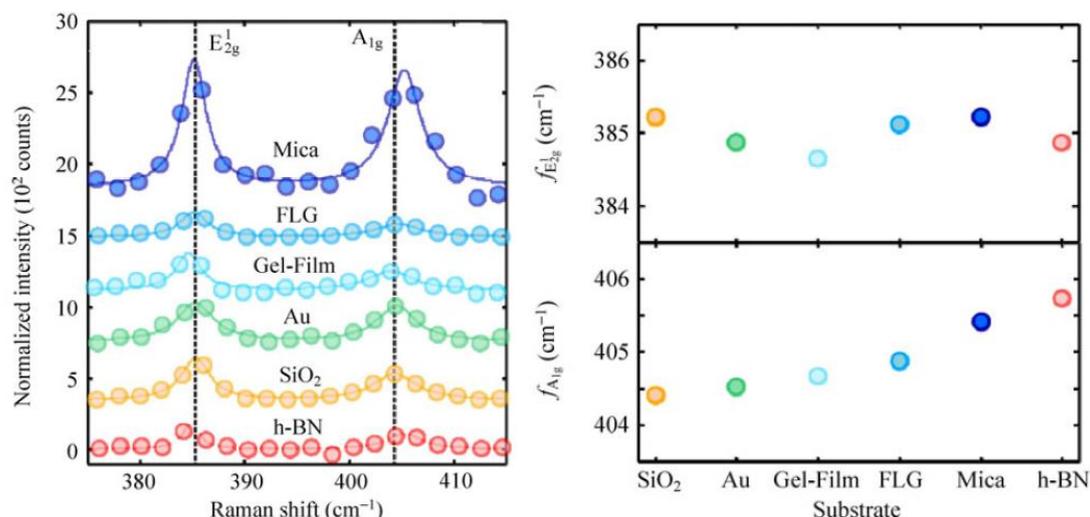


Figura 28 - (a) Espectros Raman de uma camada de MoS<sub>2</sub> sobre diferentes substratos. (b) Frequências dos modos Raman E<sub>2g</sub><sup>1</sup> (cima) e A<sub>1g</sub> (baixo) como função do material do substrato. Adaptadas de (BUSCEMA, 2014).

Efeitos de desordem (MIGNUZZI, 2015), dopagem (CHAKRABORTY, 2012) e tensão mecânica (RICE, 2013) também podem ser observados analisando espectros Raman do MoS<sub>2</sub>.

### 3.2 - Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) foi utilizada neste trabalho para quantificar o enxofre e molibdênio das amostras de MoS<sub>2</sub> crescido sobre SiO<sub>2</sub> e HfO<sub>2</sub>.

A técnica de RBS consiste em incidir um feixe de íons de alta energia (da ordem de centenas de keV até alguns MeV) numa amostra. Os íons são elasticamente espalhados e contados com o auxílio de um detetor (Figura 29). A interação entre o íon e o alvo pode ser descrita utilizando-se um potencial de Coulomb e pode ser tratada como a colisão entre dois corpos rígidos. Assim, a perda de energia de um íon numa colisão pode ser calculada pela conservação de energia e momentum (CHU W.-K., 1978).

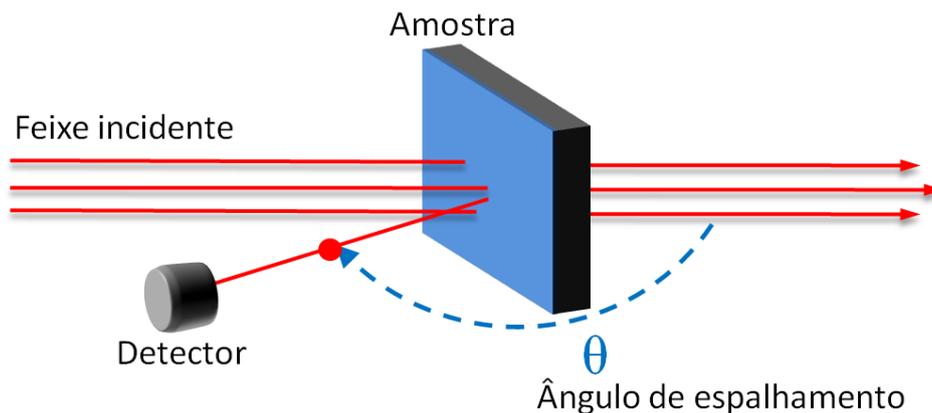


Figura 29 - Representação esquemática da técnica de análise RBS, identificando as posições do feixe incidente, ângulo de espalhamento e posicionamento do detector.

A razão entre a energia do íon detectado após o espalhamento ( $E_f$ ) e do íon incidente ( $E_0$ ) é dependente das massas dos íons e dos átomos da amostra envolvidos e do ângulo de espalhamento. Essa razão é conhecida por fator cinemático e é dado pela Equação 1 abaixo:

$$K = \frac{E_f}{E_0} = \left( \frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \text{sen}^2(\theta)} + m_1 \cdot \text{cos}(\theta)}{m_1 + m_2} \right)^2$$

Equação 1 – Razão entre energia do íon detectado após o espalhamento ( $E_f$ ) e do íon incidente ( $E_0$ ).

A massa do íon incidente é  $m_1$ , a massa do elemento da amostra é  $m_2$  e o ângulo de espalhamento é  $\theta$ . Essa expressão só é válida para  $m_2 > m_1$ , por isso os íons incidentes geralmente são de baixo número atômico, como  $H^+$  ou  $He^+$ . Através dessa relação, uma medida da energia dos íons espalhados num ângulo conhecido permite a determinação da massa  $m_2$  do elemento da amostra, sendo o objetivo principal desta técnica (CHU W.-K., 1978).

A Figura 30 mostra um espectro de RBS de uma amostra com substrato de carbono e uma camada superficial composta de oxigênio, silício e ouro. Quanto maior a massa do elemento na amostra, maior o fator cinemático e maior o valor da energia do íon espalhado (na figura representado pelo número de canal, que é proporcional à energia  $E_f$ ).

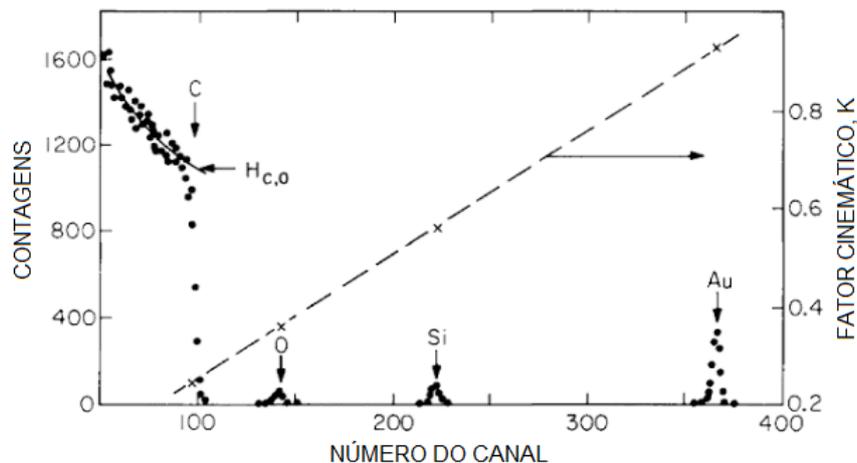


Figura 30 - Espectro de RBS de um substrato de carbono com uma camada superficial de O, Si e Au. Adaptada de (CHU W.-K., 1978).

Além da análise qualitativa dos elementos presentes na amostra, é possível determinar a quantidade do elemento, relacionando a quantidade do elemento com a quantidade de íons detectados. Essa relação é dada pela Equação 2:

$$N = \xi \rho_i \Delta x n_0 \Omega \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$$

Equação 2 – Relação entre a quantidade de um elemento na amostra com a quantidade de íons detectados no experimento RBS.

$N$  é o número de íons detectados,  $\xi$  é a eficiência da detecção,  $\rho_i$  é a concentração volumétrica do elemento  $i$  na amostra,  $\Delta x$  é a espessura da amostra,  $n_0$  é o número de íons incidentes,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector e  $(d\sigma/d\Omega)$  é a seção de choque diferencial de espalhamento.

A seção de choque diferencial de espalhamento tem a dimensão de uma área cujo significado é baseado numa interpretação geométrica da probabilidade de espalhamento do íon, que irá resultar em um sinal no detector. Este parâmetro é calculado através do potencial coulombiano utilizado para descrever a interação entre o íon e o átomo-alvo e é representado pela Equação 3:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \left( \frac{m_1}{m_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta \right\}^2}{\left[ 1 - \left( \left( \frac{m_1}{m_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

Equação 3 – Seção de choque diferencial de espalhamento.

Onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos do íon incidente e do elemento da amostra, respectivamente, e  $e$  é a carga elementar (CHU W.-K., 1978).

Para determinar a quantidade ( $Q_A$ ) de um elemento presente na amostra, utiliza-se uma amostra padrão com quantidade ( $Q_P$ ) do elemento previamente conhecida. Também deve ser considerada a seção de choque entre os dois elementos, que depende do quadrado do número atômico ( $Z$ ) de cada elemento (Equação 3). Mantendo-se a geometria de espalhamento e o número de partículas incidentes constantes entre os experimentos, pode-se relacionar o número de partículas espalhadas pelo elemento da amostra ( $N_A$ ) e o número de partículas espalhadas pelo elemento da amostra padrão ( $N_P$ ):

$$\frac{N_A}{N_P} = \frac{Q_A \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A}{Q_P \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P}$$

Equação 4 – Relação entre o número de partículas espalhadas pelo elemento da amostra ( $N_A$ ) e o número de partículas espalhadas pelo elemento da amostra padrão ( $N_P$ ).

Como as seções de choque de cada elemento têm ordem de magnitude predominantemente dada pelo primeiro fator em parênteses na Equação 3, usa-se o quadrado do número atômico de cada elemento para encontrar a quantidade de um dado elemento ( $Q_A$ ) na amostra.

As análises de RBS foram realizadas no acelerador de íons Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. A Figura 31 mostra dois espectros de RBS para amostras de dissulfeto de molibdênio sobre substratos de  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . É possível observar que as medidas de RBS são possíveis para este tipo de amostra, pois o sinal referente aos dois substratos ficam bem discriminados em relação aos elementos de interesse (S e Mo), mesmo que os sinais do enxofre e molibdênio sejam pequenos para algumas amostras, devido à quantidade de material.

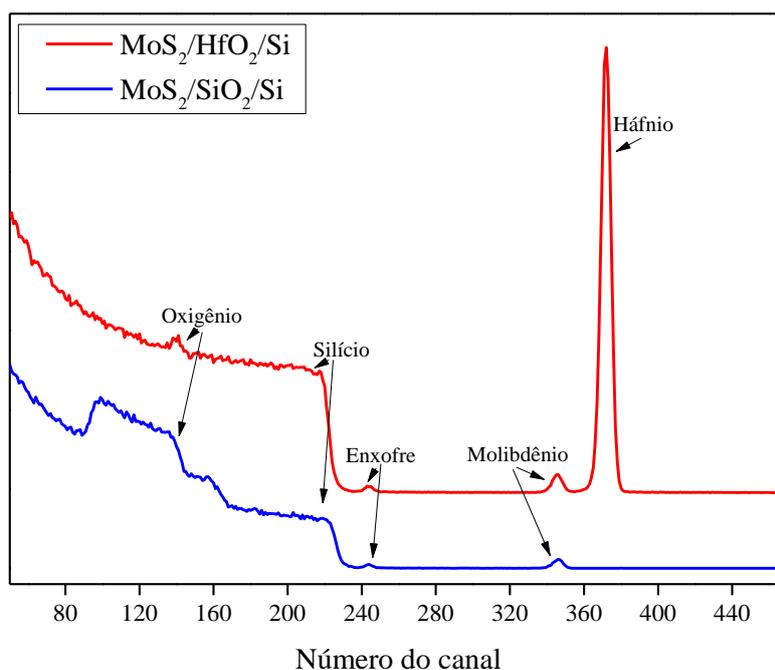


Figura 31 - Espectros de RBS para amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (azul) e MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si (vermelho).

### 3.3 - Análises por Raios X

Dois tipos de espectroscopias com raios x foram realizadas neste trabalho: Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS) e Espectroscopia de Absorção de Raios X Próxima a Borda de Absorção (NEXAFS). Ambas as análises foram realizadas na linha de luz PGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas-SP. Medidas de difração de raios X em ângulo rasante (GID) também foram realizadas na linha ID03 do European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), em Grenoble, na França.

#### 3.3.1 - Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS) foi usada para determinar o ambiente químico das amostras de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si e HfO<sub>2</sub>/Si.

O princípio físico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico, formulado por Einstein em 1905. Basicamente consiste em incidir um feixe de raios X de energia conhecida sobre a amostra e mede-se a energia cinética dos fotoelétrons ejetados (Figura 32). O fotoelétron ejetado possui energia cinética dada pela relação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE$$

Equação 5 – Equação de Einstein para o efeito fotoelétrico.

onde  $BE$  é a energia de ligação do elétron,  $KE$  é a energia cinética medida pelo instrumento e  $h\nu$  é a energia do fóton.

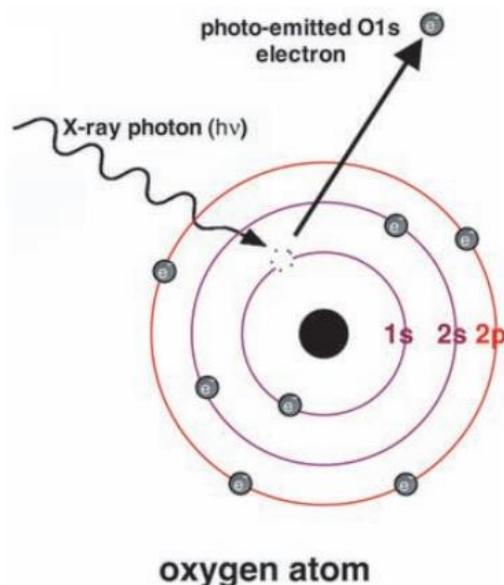


Figura 32 - Ilustração do efeito fotoelétrico para um átomo de oxigênio. O raio X incidente disponibiliza energia suficiente para que um elétron de nível de caroço seja emitido do átomo. Adaptada de (RATNER, 2009, p. 48).

A técnica de XPS é sensível apenas à superfície da amostra, por volta de 5 nm, por isso é tão interessante para estudar materiais bidimensionais (HALIM, 2016). Os elétrons emitidos (fotoelétrons) saem da região superficial da amostra e são analisados por um analisador hemisférico, que os discrimina em energia, e finalmente são contados. Desta forma, a partir do espectro de fotoelétrons emitidos, pode-se identificar os elementos presentes na amostra. Torna-se necessário definir uma referência de energia de ligação nos espectros devido ao possível carregamento elétrico de amostras isolantes. Então uma escolha frequente é usar o sinal correspondente aos fotoelétrons que saem do nível 1s do carbono adventício (contaminante sempre presente em amostras expostas ao ar atmosférico) em 285,0 eV.

Esses espectros de XPS são usualmente mostrados como função da energia de ligação dos fotoelétrons ( $BE$ ). Em algumas amostras são observados deslocamentos na energia dos picos de um determinado elemento, que trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra (RATNER, 2009). Essas energias dos picos de XPS e os deslocamentos de energia geralmente são comparados com valores existentes na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos. A Figura 33 mostra espectros de XPS para amostras de cobre metálico ( $Cu^0$ ) e óxido de cobre ( $Cu^{2+}$ ). No

espectro da amostra de cobre há um deslocamento dos picos para maior energia (esquerda) quando este encontra-se oxidado. A energia de ligação dos elétrons dos níveis internos dos átomos de cobre é menor para o caso do Cu metálico devido à blindagem exercida pelos elétrons de valência deslocalizados característicos de um metal. Quando esses elétrons ligam-se com o oxigênio, esta densidade eletrônica em torno do núcleo diminui e resulta em um aumento de energia de ligação dos elétrons de níveis internos.

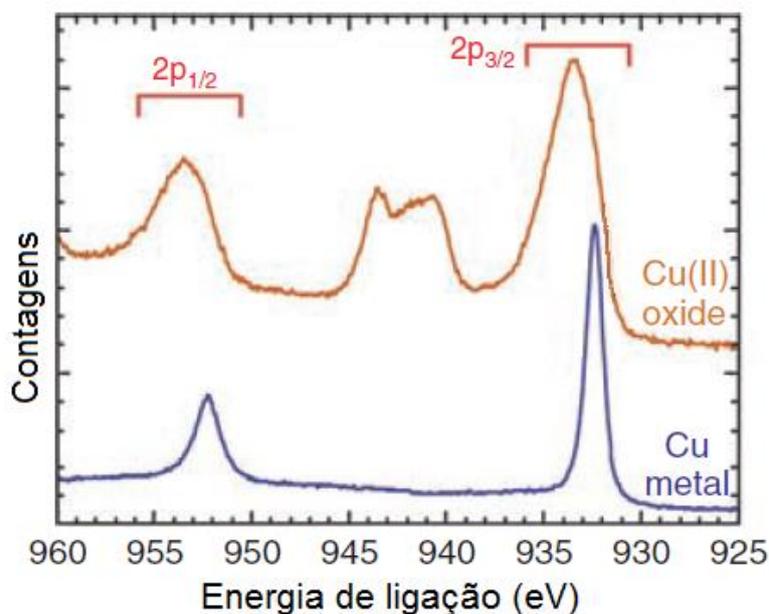


Figura 33 - Espectro de XPS para cobre metálico e CuO, mostrando que diferentes estados de oxidação apresentam diferentes deslocamentos químicos. Adaptada de (RATNER, 2009, p. 57)

Outro conceito importante de ser observado na figura 33 é o efeito do acoplamento spin-órbita que gera dupletos no espectro de XPS. Se houver uma interação magnética entre o *spin* do elétron (para cima ou para baixo) e seu momento angular orbital, isto pode levar a uma divisão do estado degenerado em duas componentes, chamadas de dupletos. Isto ocorre para orbitais com número quântico  $l > 0$ , como  $p$ ,  $d$  ou  $f$ . Na figura 33, é possível identificar o dupletos da região  $2p$  do cobre em  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ .

O espectro completo (*survey*) obtido através da técnica de XPS revela todos os elementos presentes nas amostras e para isso utilizou-se energia de passagem de 50 eV. A luz síncrotron permite modular a energia incidente na amostra, então foi utilizada uma energia incidente de 350 eV, mais sensível à superfície (Site do LNLS). Para os espectros de alta resolução das regiões de cada elemento utilizou-se uma energia de passagem de 10 eV. Os dados foram analisados utilizando o programa CasaXPS®.

### 3.3.2 - Espectroscopia de Absorção de Raios X Próxima a Borda de Absorção (NEXAFS)

Espectroscopia de Absorção de Raios X (NEXAFS) foi usada para complementar os resultados de XPS e investigar o ambiente químico e a orientação das ligações nas amostras de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si e HfO<sub>2</sub>/Si.

A espectroscopia de absorção de raios X estuda a estrutura eletrônica de átomos e moléculas através da excitação de elétrons do caroço atômico para orbitais não ocupados. Essa técnica precisa de uma fonte de fótons variável e com energia suficiente para realizar essa transição eletrônica. Ao absorver a radiação incidente e promover o elétron do caroço para o orbital desocupado, ocorre a emissão de um elétron Auger ou fluorescência (HÄHNER, 2006).

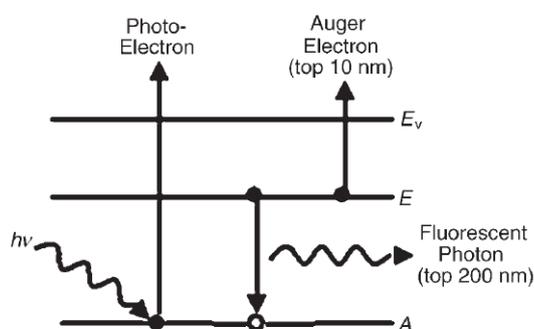


Figura 34 - Diagrama energético do processo de absorção do fóton de raio X e subsequente preenchimento do buraco gerado no núcleo por emissão de um fóton ou de um elétron Auger. Adaptada de (HÄHNER, 2006).

Através da detecção desses elétrons Auger emitidos, a técnica NEXAFS fornece informação a respeito das ligações químicas que um átomo faz e a orientação dessas ligações nas amostras a serem estudadas. Os espectros possuem características distintas e consistentes na região em 50 eV logo acima ou abaixo da borda de absorção, geralmente a borda K ou L (Figura 35). A região após 50 eV da borda de absorção fornece informações sobre distância interatômica e número de coordenação, e corresponde à uma outra técnica chamada Espectroscopia de Absorção de Raios X Estendida (EXAFS), que não será utilizada neste trabalho.

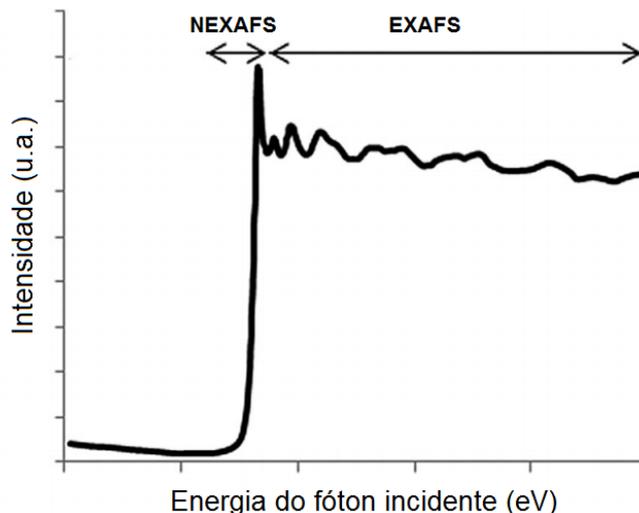


Figura 35 - Espectro de absorção de raios X pode ser dividido na região de NEXAFS, em torno de 50 eV abaixo e acima da borda de absorção, e a região de EXAFS para maiores energias. Adaptada de (OVERSTEEG, 2017).

Por causa do número de orbitais moleculares e devido às suas posições em energia serem características para diferentes classes de espécies químicas, espectros de NEXAFS podem ser usados como "*impressão digital*" ("*fingerprint*") para identificação de espécies moleculares. Além disso, como as medidas de NEXAFS envolvem transições de dipolo de estados iniciais para estados finais bem definidos, a aplicação de regras de seleção de dipolo fornecem informações sobre a simetria local das moléculas (CHEN J. G., 1998).

A probabilidade de excitar um elétron, de um estado inicial  $\varphi_i$  para um estado final  $\varphi_f$ , por fótons de raios X é tipicamente descrita em função da seção de choque de absorção de raios X ( $\sigma_x$ ):

$$\sigma_x = \frac{4\pi^2 h^2 e^2}{m^2 hc} \frac{1}{h\omega} \zeta(E) |\langle \varphi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \varphi_i \rangle|^2 \delta(h\omega + E_i - E_f)$$

Equação 6 – Seção de choque de absorção de raios X.

Onde  $h\omega$  é a energia do fóton incidente,  $e$  e  $m$  são a carga e massa dos elétrons,  $\zeta(E)$  é a densidade de energia do estado final,  $|\langle \varphi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \varphi_i \rangle|$  é a matriz de dipolo e  $\delta(h\omega + E_i - E_f)$  é a função delta de conservação de energia.

A presença do termo da matriz de dipolo na equação 3.6 revela a importância de uma interação efetiva entre a soma do operador de momento linear dos elétrons ( $\mathbf{p}$ ) e o vetor unitário na direção dos fótons de raios X incidentes ( $\mathbf{e}$ ). Esse termo da matriz de dipolo é a base para as medidas de NEXAFS dependentes da polarização (CHEN J. G., 1998), que são usadas para determinar a orientação molecular de espécies e é um dos

diferenciais dessa técnica em relação à outras técnicas espectroscópicas. Então, basicamente, o espectro NEXAFS é sensível à orientação dos orbitais, fornecendo informações sobre a orientação molecular das amostras.

Neste trabalho, realizamos medidas em dois ângulos diferentes em relação ao plano das amostras de MoS<sub>2</sub>. A Figura 36 mostra um esquemático da incidência da radiação na amostra e o vetor campo elétrico perpendicular à direção de incidência. A orientação do vetor campo elétrico vai determinar a intensidade da transição eletrônica correspondente. Com ângulo de incidência de 90° em relação ao plano da amostra, é esperado que a intensidade das componentes correspondentes a transições para orbitais direcionados ao longo da amostra seja maior, dando informações de ligações no plano da amostra. Assim como usando um ângulo de incidência de 26° em relação ao plano da amostra, é esperado informações sobre ligações fora do plano da amostra.

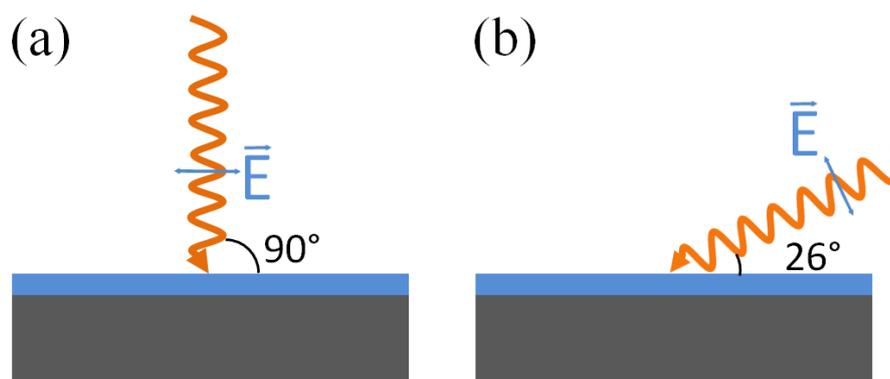


Figura 36 - Representação da incidência da radiação com ângulo em relação ao plano da amostra de (a) 90° e (b) 26°.

### 3.3.3 – Difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GID)

Medidas de difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GID, *Grazing-Incidence Diffraction*) foram realizadas na linha ID03 do European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), em Grenoble. As medidas foram feitas com objetivo de entender as propriedades estruturais dos filmes de MoS<sub>2</sub> crescidos sobre óxido de silício e grafeno epitaxial. Radiação síncrotron foi utilizada por oferecer raios X de alta intensidade e alto brilho.

Similar a técnica convencional de difração de raios X (XRD), o princípio físico da técnica GID é baseada na difração de raios X por planos de rede de uma amostra cristalina de acordo com a Lei de Bragg. No entanto, medidas de XRD convencionais com grandes ângulos de incidência em filmes finos (como camadas 2D) produzem sinais extremamente fracos do filme em si em relação ao sinal do substrato, devido à alta

penetração dos raios X na amostra (HUANG, 1997). Em experimentos de GID, os raios X são incididos com um ângulo muito pequeno em relação à superfície da amostra, quase paralelamente, ficando abaixo do ângulo de refletância total para o substrato. As ondas incidentes são exponencialmente amortecidas no substrato e as ondas são difratadas apenas em ordem bidimensional nas primeiras camadas da superfície (~10 nm) (BASU, 2014).

A Figura 37 apresenta um esquemático da geometria de espalhamento do feixe em um experimento de GID. A direção do feixe de raios X incidente no ângulo rasante  $\alpha_i$  é fixo. A amostra e o detetor giram com uma razão 1:2 para realizar um escaneamento “ $\theta/2\theta$ ”. Além disso, um escaneamento no eixo azimutal  $\omega$  com o detetor estacionário em um ângulo  $2\theta$  fixo, pode informar sobre rotações de cristalitos no plano de um filme fino. As medidas de GID foram realizadas em ambiente inerte e a energia dos raios X utilizados neste trabalho foi de 15 keV e o ângulo incidente de  $\alpha_i = 0,2^\circ$  (HUANG, 1997).

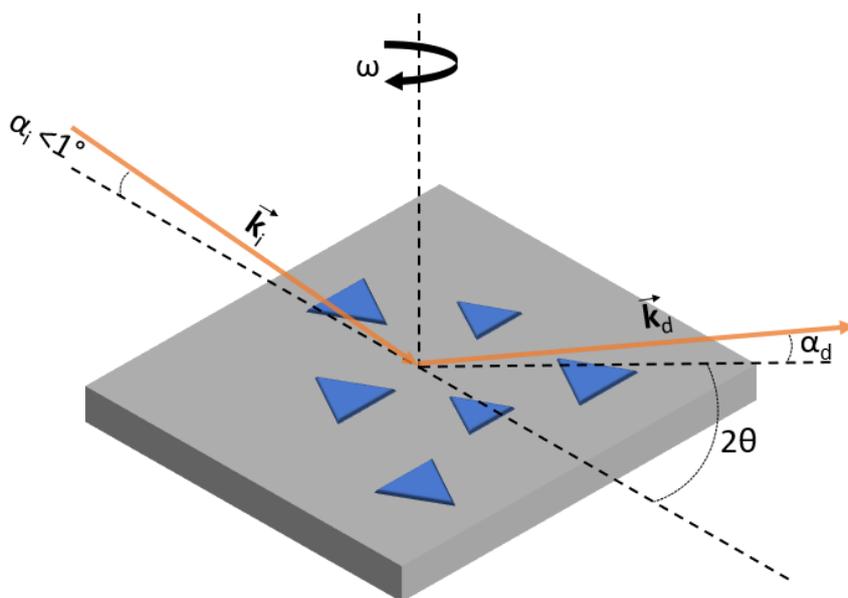


Figura 37 – Esquemático da geometria de espalhamento do feixe numa medida de GID.  $\alpha_i$  e  $\alpha_d$  são os ângulos de incidência e difração, respectivamente. Adaptada de (HUANG, 1997).

### 3.4 – Microscopia por Força Atômica (AFM)

Medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) foram realizadas no Instituto Paul Drude, em Berlim. Esta técnica foi usada para caracterizar a topografia de amostras cristalinas e identificar a forma, tamanho e distribuição de ilhas dos materiais crescidos.

Neste tipo de microscopia, uma ponteira atômica fina é localizada no final livre de uma haste, chamada de cantiléver, responsável por escanear a superfície escolhida

da amostra. Em distâncias muito curtas entre essa ponteira e a superfície, forças atômicas entre as duas começam a ser consideráveis e causam uma aproximação ou afastamento do cantiléver. A quantidade de deflexão do cantiléver é amplificada e medida por um laser que é constantemente refletido na parte superior do cantiléver e guiado para um detetor de fotodiodo (EATON, 2010). Essa técnica permite obter imagens da superfície com resolução muito grande de diferença de altura na topologia (na ordem subnanométrica). A resolução lateral é limitada pelo raio da ponteira utilizada ( $>1$  nm). A Figura 38(a) apresenta um esquemático dos principais componentes de um sistema de AFM.

O AFM tem dois modos principais de operação: no modo de contato, as imagens são formadas medindo a variação espacial entre a ponteira e a amostra por forças repulsivas, produzindo um perfil da superfície de alta resolução. Uma retroalimentação do sistema através de um *setpoint* mantém uma deflexão constante (e uma força constante) entre a ponteira e a amostra movendo a ponteira verticalmente. No entanto, este método pode modificar a topografia de amostras com a superfície mais macia. No modo intermitente, a modificação da superfície pode ser reduzida, pois o cantiléver vibra e permite que a ponteira faça um contato intermitente (descontínuo) com a amostra. A ponteira oscila verticalmente em sua frequência de ressonância, e quando aproximada da amostra, o contato intermitente é estabelecido. A retroalimentação mantém uma amplitude de oscilação constante e funciona através de forças atrativas entre a ponteira e a amostra.

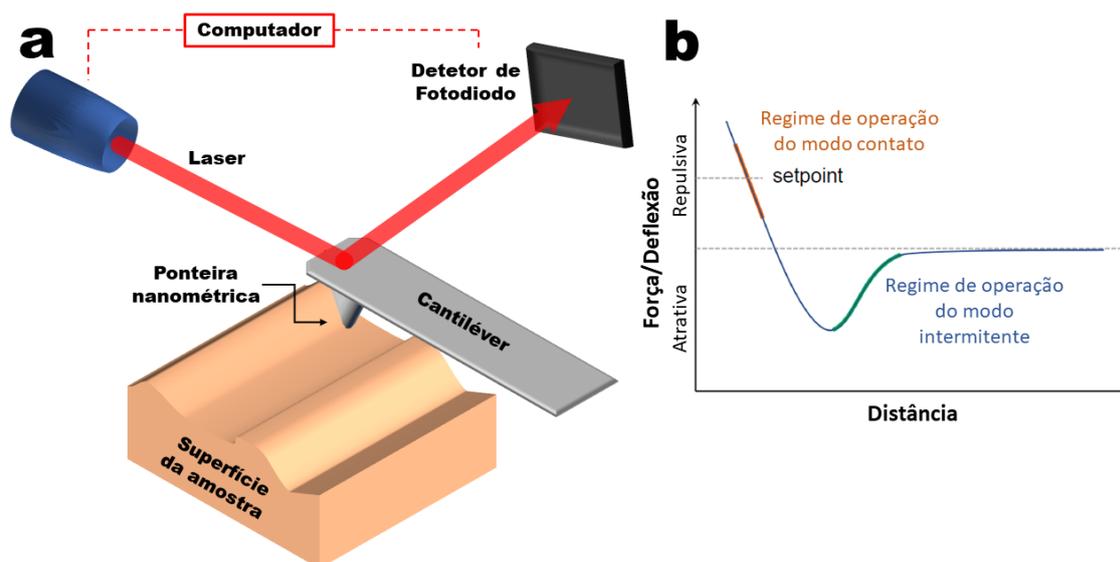


Figura 38 – (a) Esquemático de um sistema de AFM. (b) Curva simplificada de força em função da distância entre os átomos da ponteira e a superfície da amostra. No modo contato, o cantiléver é empurrado da superfície (regime repulsivo) com uma força constante (*setpoint*). No modo intermitente, a ponteira vai oscilando e sente as forças atrativas (tipo van der Waals) da superfície. Adaptada de (EATON, 2010).

Um sistema Multimode 8HR da Bruker® usando ponteiros de silício dopado com antimônio com frequência de ressonância de 300 kHz e raio de  $\sim 8$  nm foi usado neste trabalho. Além das medidas no modo contato e intermitente, este sistema também permite uma série de outras medidas, como modos para investigar as propriedades mecânicas, elétricas e químicas das distintas superfícies de uma amostra, dependendo do modo escolhido e da ponteira utilizada (Site da Bruker®). Durante as medidas em modo intermitente da altura da superfície, foram obtidas também imagens de fase. Neste tipo de imagem, o atraso de fase na oscilação do cantiléver, em relação ao sinal de oscilação livre (Figura 39(a)), é registrado simultaneamente com os dados de altura e plotados de forma semelhante. Este atraso de fase é sensível a variações nas propriedades de diferentes materiais, como composição, adesão entre a superfície e a ponteira, dureza, fricção, viscoelasticidade e outras (BABCOCK, 1995). Além disso, as bordas (mudanças bruscas de altura) ficam destacadas na imagem de fase, enquanto mudanças de altura em grande escala lateral não são pronunciadas. As Figura 39 (b) e (c) mostram imagens de altura e fase, respectivamente, para a mesma região de uma amostra de SiC com o processo de crescimento de grafeno epitaxial em temperatura mais baixa de 1400 °C. Esta temperatura é utilizada para o crescimento epitaxial de nanofitas de grafeno. Na imagem de altura, observamos a diferença de altura entre os degraus naturais do SiC. Na imagem de fase, observamos que as regiões mais escuras são relativas ao grafeno crescendo nas bordas dos degraus e a região mais clara se trata de outro material, neste caso do próprio substrato. A combinação das duas imagens é muito útil para identificar a espessura de camadas de diferentes materiais numa mesma amostra.

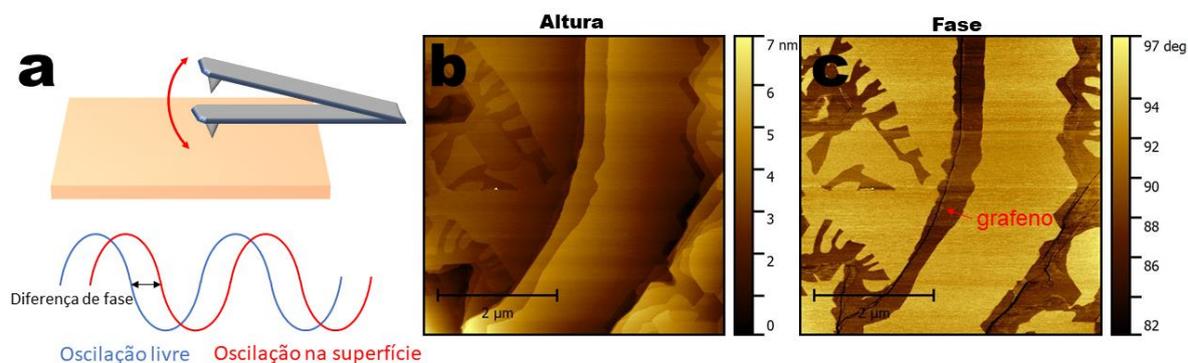


Figura 39 – (a) Representação da ponteira do AFM oscilando e a resposta correspondente abaixo em uma oscilação livre (azul) e sobre a superfície de uma amostra (vermelho), como exemplo de um deslocamento na fase. (b) e (c) são imagens de altura e fase, respectivamente, da mesma região de uma amostra com baixa cobertura de grafeno sobre o SiC para evidenciar a diferença de fase entre os dois materiais.

#### 4 – CRESCIMENTO DE MoS<sub>2</sub> POR CVD SOBRE HfO<sub>2</sub>/Si E SiO<sub>2</sub>/Si

Ao longo deste capítulo serão abordados os resultados obtidos da investigação do crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre dois substratos isolantes distintos, SiO<sub>2</sub>/Si e HfO<sub>2</sub>/Si. O capítulo está dividido em duas seções, apresentando inicialmente o efeito da temperatura no crescimento do MoS<sub>2</sub> e após a cinética de crescimento do MoS<sub>2</sub>.

##### 4.1 - Efeito da temperatura no crescimento de dissulfeto de molibdênio

A Figura 40 apresenta os espectros Raman obtidos para amostras de dissulfeto de molibdênio crescido sobre (a) SiO<sub>2</sub>/Si e (b) HfO<sub>2</sub>/Si em quatro rampas de temperatura diferentes. Conforme visto na seção 2.4, a temperatura descrita aqui é a temperatura final que a amostra atinge após 40 minutos de aumento progressivo da temperatura. Todos os espectros Raman apresentados neste capítulo tiveram a intensidade normalizada pelo sinal do silício, próximo de 520 cm<sup>-1</sup>. Os dois picos em cada espectro correspondem aos modos vibracionais A<sub>1g</sub> e E<sup>1</sup><sub>2g</sub> característicos do sinal do MoS<sub>2</sub>. Vários pontos foram medidos em cada amostra, e a semelhança entre os espectros obtidos demonstrou a homogeneidade no recobrimento do MoS<sub>2</sub>. A partir de 500 °C, tivemos uma temperatura final suficiente para crescer o dissulfeto de molibdênio sobre o SiO<sub>2</sub>, surgindo os picos característicos em ~385 cm<sup>-1</sup> e ~406 cm<sup>-1</sup>. No entanto, podemos observar uma diferença entre o crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre os dois substratos, onde nesta temperatura não foram medidos os picos característicos de dissulfeto de molibdênio sobre o HfO<sub>2</sub>, mostrando que é necessária uma temperatura maior para ocorrer o crescimento sobre este substrato. Este resultado mostra que o crescimento do dissulfeto de molibdênio depende do substrato de interesse, e este tem papel fundamental na reação dos precursores para que ocorra o crescimento. A partir de 550 °C, foram medidos os picos característicos de MoS<sub>2</sub> para ambos os substratos.

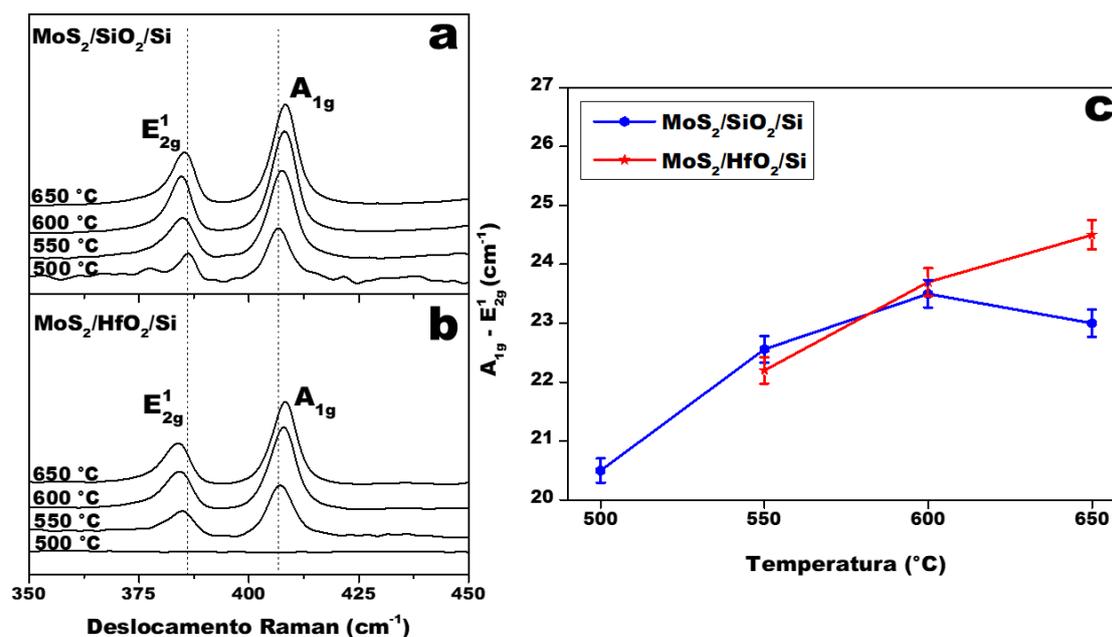


Figura 40 - Espectros Raman de amostras de MoS<sub>2</sub> crescido sobre (a) SiO<sub>2</sub>/Si e (b) HfO<sub>2</sub>/Si em função da temperatura final de crescimento. (c) Diferença entre os picos A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub><sup>1</sup> de amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (símbolos azuis) e MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si (símbolos vermelhos) em função da temperatura final de crescimento.

Usando a distância em número de onda entre os picos A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub><sup>1</sup>, podemos determinar o número aproximado de camadas formadas de dissulfeto de molibdênio (LEE C., 2010). Lembrando que este valor serve apenas como estimativa, pois essa distância depende de outros fatores como desordem do material (MIGNUZZI, 2015), dopagem (CHAKRABORTY, 2012) e influência do substrato (BUSCEMA, 2014). A Figura 40(c) apresenta a distância entre os dois picos (A<sub>1g</sub> - E<sub>2g</sub><sup>1</sup>) em função da temperatura final de crescimento do MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si (hexágonos azuis) e sobre HfO<sub>2</sub>/Si (estrelas vermelhas). Em 500 °C, a distância entre os picos é de ~20,8 cm<sup>-1</sup> para a amostra MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, sendo este valor condizente com o obtido para monocamadas de dissulfeto de molibdênio crescidas por CVD (JEON, 2015). Em 550 °C, observamos um aumento desta distância para ~22,5 cm<sup>-1</sup>, relatada na literatura como distância obtida para bicamada. Nesta temperatura, também observamos os picos característicos do MoS<sub>2</sub> sobre HfO<sub>2</sub> e a distância entre eles é de ~22,2 cm<sup>-1</sup>, sendo o valor muito próximo ao obtido para amostra de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Este resultado revela que, embora o substrato de HfO<sub>2</sub>/Si necessite de uma temperatura maior para iniciar o crescimento de MoS<sub>2</sub>, este tem um crescimento mais acelerado neste substrato em relação ao substrato de SiO<sub>2</sub>. Em 600 °C, obtemos o valor de distância médio de ~23,5 cm<sup>-1</sup> para MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> e 23,7 cm<sup>-1</sup> para MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>, valores relacionados com tricamada de MoS<sub>2</sub>. Finalmente em 650 °C, nós observamos comportamentos distintos das curvas. Para a amostra de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, o valor

da distância diminui um pouco para  $\sim 23,1 \text{ cm}^{-1}$  embora ainda seja muito próximo do valor anterior, considerando o desvio padrão de  $\pm 0,25 \text{ cm}^{-1}$  para cada valor. Então podemos considerar que nesta temperatura a distância entre os picos ainda é relacionada com tricamada, mostrando uma saturação na quantidade de camadas de  $\text{MoS}_2$  crescidas sobre  $\text{SiO}_2$  para maiores temperaturas. No entanto, para a amostra de  $\text{MoS}_2/\text{HfO}_2$  o valor da distância aumenta para  $\sim 24,5 \text{ cm}^{-1}$ , distância relatada como várias camadas (*bulk*) de  $\text{MoS}_2$ . Este comportamento revela que para as temperaturas estudadas, o crescimento do  $\text{MoS}_2$  não é limitado no  $\text{HfO}_2$  como é no  $\text{SiO}_2$ .

Com o objetivo de determinar a quantidade de cada elemento e poder determinar o número de camadas de  $\text{MoS}_2$  crescidas sobre cada substrato de maneira mais direta, foram realizadas medidas de RBS das amostras. A Figura 41(a) mostra a densidade areal (átomos/ $\text{cm}^2$ ) de molibdênio (linhas pontilhadas) e enxofre (linhas inteiras) em função da temperatura final de crescimento para amostras de  $\text{MoS}_2$  crescidas sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (hexágonos azuis) e sobre  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  (estrelas vermelhas). Em  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , as quantidades de enxofre e molibdênio são muito pequenas para a amostra de  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ , tanto que o pico do enxofre no espectro de RBS ficou quase no limite detectável para obter a área abaixo da curva. O sinal obtido do molibdênio foi tão pequeno que ficou no limite da escala do gráfico (próximo de  $10^{14} \text{ at./cm}^2$ ). Este resultado é inconsistente com o resultado obtido pela espectroscopia Raman, visto que em todos os espectros Raman medidos havia sinal de  $\text{MoS}_2$  e, aparentemente, a superfície do substrato estava em grande parte recoberta. Para a amostra de  $\text{MoS}_2/\text{HfO}_2$ , a quantidade de enxofre e molibdênio estão em torno de  $10^{15} \text{ at./cm}^2$ . Este resultado não é esperado, pois nesta temperatura ainda não há formação de  $\text{MoS}_2$  sobre este substrato considerando os resultados da espectroscopia Raman. Pode-se interpretar que esta temperatura é suficiente para sublimar os precursores sólidos e estes depositam-se sobre o substrato, mas a temperatura de crescimento neste substrato não é suficiente para formação do  $\text{MoS}_2$  cristalino. Em  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , tanto o sinal do enxofre quanto molibdênio estão acima de  $10^{15} \text{ at./cm}^2$  para ambas as amostras, sendo a quantidade de enxofre maior que a quantidade de molibdênio. Nesta temperatura, os valores de ambos os elementos são bem próximos para as duas amostras. Em  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , a quantidade de S e Mo aumenta e estabiliza para  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  no caso das amostras de  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ , sendo compatível com o comportamento da distância entre os picos no Raman. Enquanto para as amostras de  $\text{MoS}_2/\text{HfO}_2$ , a partir de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , as quantidades de

S e Mo aumentam consideravelmente e ainda mais para 650 °C, sendo novamente compatível com o comportamento da distância entre os picos no Raman.

A Figura 41(b) apresenta a razão entre as quantidades medidas de enxofre e molibdênio (S/Mo) como função da temperatura final de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si (hexágonos azuis) e sobre HfO<sub>2</sub>/Si (estrelas vermelhas). Esta razão é importante para determinar a estequiometria do filme de MoS<sub>2</sub> formado. A linha pontilhada posicionada em 2 refere-se a MoS<sub>2</sub> estequiométrico, com dois átomos de enxofre para cada átomo de molibdênio. Em 500 °C, a razão é em torno de 1,5 para ambas as amostras, mostrando uma deficiência de enxofre em relação ao molibdênio quando os materiais depositam-se. Em 550 °C, a razão é um pouco menor que 1,8 para MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, mostrando que o crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub> em baixas temperaturas conduz a vacâncias de enxofre no material. Para MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>, nesta temperatura, a razão é um pouco maior que 2, podendo-se dizer que o filme é estequiométrico considerando o erro da medida. Em 600 °C, a razão S/Mo é exatamente 2, mantendo-se para 650 °C, mostrando que as temperaturas maiores permitem um fornecimento de enxofre maior, provavelmente preenchendo as vacâncias durante o crescimento. Também podemos observar que o crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre HfO<sub>2</sub> é sempre estequiométrico, desde monocamada até várias camadas (*bulk*).

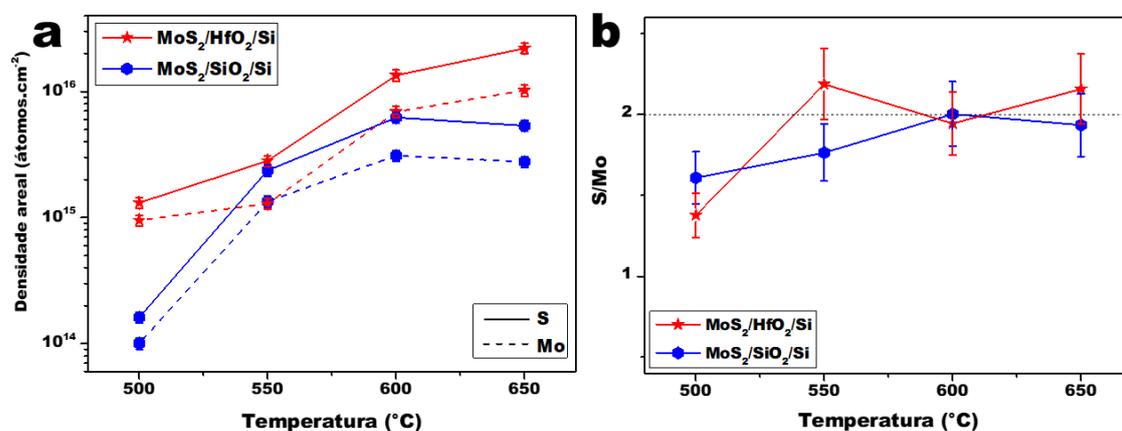


Figura 41 – (a) Densidade areal de molibdênio (linhas pontilhadas) e enxofre (linhas inteiras) em função da temperatura final de crescimento para amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (estrelas vermelhas) e MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si (hexágonos azuis). (b) Razão entre quantidades de enxofre e molibdênio em função da temperatura final de crescimento para amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (estrelas vermelhas) e MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si (hexágonos azuis).

A Tabela 1 mostra os valores absolutos de densidade areal de S e Mo obtidos em função da temperatura final de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si. Considerando que a densidade areal teórica de Mo em uma monocamada sem defeitos de MoS<sub>2</sub> é  $1,15 \times 10^{15}$  Mo/cm<sup>2</sup> (QIAO, 2015), podemos calcular o número de camadas aproximado obtido em

cada amostra dividindo o valor medido pelo teórico. Em 500 °C, a quantidade de Mo medida é de apenas 10% de uma monocamada completa. Podemos interpretar este resultado como o crescimento incompleto de uma camada, sendo novamente incompatível com o resultado obtido com a espectroscopia Raman, pois todos os espectros medidos apresentavam sinal de MoS<sub>2</sub>, indicando um recobrimento de toda área medida. Como a medida Raman é realizada usando uma área da ordem de micrometros e o RBS analisa uma área de milímetros, é provável que nesta temperatura o MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub> tenha apenas núcleos formados, que ainda não coalesceram. Em 550 °C, o valor medido de Mo é um pouco maior que uma monocamada, onde provavelmente nesta temperatura já há a formação da segunda camada. Em 600 °C, a quantidade de Mo é equivalente a um pouco menos que três camadas. Finalmente em 650 °C, este valor é para duas camadas e meia. As quantidades de molibdênio obtidas são um pouco abaixo do esperado, quando comparado com o número de camadas estimado pelas distâncias entre os picos nos espectros Raman. Porém é importante lembrar que este valor teórico da densidade areal é superestimado, pois o MoS<sub>2</sub> crescido por CVD pode ter vacâncias e contornos de grão que reduzem o número de átomos por área (ELIBOL, 2017). Além disso, o RBS mede uma área muito maior que a espectroscopia Raman, portanto a área analisada no espectro Raman pode, de fato, ter mais camadas em relação à outra região, mesmo que as áreas escolhidas sejam aleatórias. Assim, pode-se dizer que a distância entre os picos no Raman pode ser considerada uma boa estimativa para determinar o número de camadas de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si.

Tabela 1 - Densidade areal de enxofre e molibdênio obtida por RBS em função da temperatura final de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Qtde de S (at/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Qtde de Mo (at/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Nº de camadas</i>
500	1,6x10 <sup>14</sup>	8,1x10 <sup>14</sup>	0,10
550	2,3x10 <sup>15</sup>	1,3x10 <sup>15</sup>	1,17
600	6,2x10 <sup>15</sup>	3,1x10 <sup>15</sup>	2,70
650	5,4x10 <sup>15</sup>	2,8x10 <sup>15</sup>	2,41

A Tabela 2 mostra os valores absolutos de densidade areal de S e Mo obtidos em função da temperatura final de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre HfO<sub>2</sub>/Si. Em 500 °C, a quantidade de Mo medida já é equivalente a 83% de uma monocamada completa. Todavia como mencionado anteriormente, nesta temperatura não há sinal de MoS<sub>2</sub>, então o Mo medido nesta amostra é provavelmente proveniente de outra estrutura, por exemplo, MoO<sub>3</sub> depositado sobre o substrato sem reagir com o enxofre. Em 550 °C, o valor medido de Mo é um pouco maior que uma monocamada, onde provavelmente nesta temperatura

já há a formação da segunda camada. Este valor é muito próximo ao medido para a amostra de MoS<sub>2</sub> crescido sobre SiO<sub>2</sub> na mesma temperatura. Em 600 °C, a quantidade de Mo é equivalente a seis camadas de MoS<sub>2</sub>, sendo o dobro de material medido sobre SiO<sub>2</sub> na mesma temperatura. Finalmente em 650 °C, este valor aumenta para quase nove camadas. As quantidades de molibdênio obtidas são muito acima do esperado para as temperaturas acima de 600 °C, considerando o número de camadas estimado pelas distâncias entre os picos nos espectros Raman. Porém esta técnica só acusa o número de camadas até poucas camadas, por volta de cinco, então podemos apenas afirmar que acima de 600 °C, o MoS<sub>2</sub> crescido sobre HfO<sub>2</sub>/Si é *bulk*. Além disso, este resultado demonstra que o substrato tem muita influência no número de camadas crescidas de MoS<sub>2</sub> por CVD, pois o substrato continua influenciando mesmo no crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre MoS<sub>2</sub>.

Tabela 2 - Densidade areal de enxofre e molibdênio obtida por RBS em função da temperatura final de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre HfO<sub>2</sub>/Si.

Temperatura (°C)	Qtde de S (at/cm <sup>2</sup> )	Qtde de Mo (at/cm <sup>2</sup> )	N° de camadas
500	1,3x10 <sup>15</sup>	9,5x10 <sup>14</sup>	0,83
550	2,8x10 <sup>15</sup>	1,3x10 <sup>15</sup>	1,12
600	1,3x10 <sup>16</sup>	6,9x10 <sup>15</sup>	6,01
650	2,2x10 <sup>16</sup>	1,0x10 <sup>16</sup>	8,87

Com o objetivo de entender melhor os mecanismos de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre os dois substratos e elucidar o ambiente químico das amostras, foram realizadas medidas de XPS e NEXAFS. A Figura 42 apresenta as regiões do espectro de XPS referentes às regiões do *Mo 3d* (coluna da esquerda) e *S 2p* (coluna da direita) em função da temperatura final de crescimento para amostras de MoS<sub>2</sub> crescido sobre SiO<sub>2</sub>/Si e sobre HfO<sub>2</sub>/Si.

Na região do Mo, há cinco componentes principais: componentes azuis (dubleto) da ligação Mo-S referente ao MoS<sub>2</sub> estequiométrico em 229,8 eV, componentes azuis claras (dois dubletos) de menores energias da ligação Mo-S referentes ao MoS<sub>x</sub> subestequiométrico, componente roxa em 227 eV referente à região 2s do enxofre, componentes laranjas (dubleto) da ligação Mo-O referentes à óxido de molibdênio subestequiométrico e, finalmente, componentes vermelhas (dubleto) da ligação Mo-O em ~233 eV referentes ao óxido de molibdênio estequiométrico (MoO<sub>3</sub>). Para amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, em 500 °C, é possível identificar que a maior contribuição para a região do Mo é a componente referente ao MoS<sub>2</sub>, estando de acordo com o resultado da espectroscopia Raman. Além disso, a segunda maior contribuição nesta região é da

componente do  $\text{MoS}_x$ , comparável em intensidade com a componente do  $\text{MoS}_2$ . Também observamos uma contribuição considerável da componente de óxido de molibdênio. Conforme aumentamos a temperatura, a componente do  $\text{MoO}_3$  praticamente desaparece, enquanto a componente de  $\text{MoS}_x$  diminui consideravelmente, mostrando a melhora na qualidade do  $\text{MoS}_2$  crescido sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Para as amostras de  $\text{MoS}_2/\text{HfO}_2$ , aparecem as mesmas cinco componentes principais que aparecem nas amostras de  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ . Em 500 °C, a maior contribuição para a região do Mo é a componente referente ao  $\text{MoO}_3$ , onde a componente é mais larga e ocupa uma área maior do espectro. A componente roxa do S  $2s$  mostra-se mais estreita e em maior energia, referente à ligação de enxofre com oxigênio. Embora exista a componente azul em energia de ligação relacionada com o sinal de  $\text{MoS}_2$ , nesta mesma energia também pode aparecer a componente de ligação Mo-O, referente ao óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ). Com energias muito próximas, é difícil afirmar que o sinal seja proveniente de um ou outro material, porém levando em conta a ausência dos picos característicos do  $\text{MoS}_2$  no espectro Raman, pode-se interpretar como mais uma componente de óxido apenas depositado na superfície do substrato. De fato, o processo de sulfurização do  $\text{MoO}_3$  passa por uma etapa anterior de redução do óxido para  $\text{MoO}_2$ , gerando vacâncias de oxigênio que serão preenchidas por espécies de enxofre (JONG, 1993). Provavelmente, nesta temperatura ocorre a redução do óxido de molibdênio, e inicia o processo de sulfurização do molibdênio. A partir de 550 °C, observamos que as componentes de óxido praticamente desaparecem e a componente de  $\text{MoS}_x$  também diminui, sendo muito menor que a mesma para as amostras com substrato de  $\text{SiO}_2$ .

Na região do S, as componentes azuis (dubleto) da ligação Mo-S são referentes ao  $\text{MoS}_2$  estequiométrico e as componentes azuis claras (dois dubletos) da ligação Mo-S são referentes ao  $\text{MoS}_x$  sub-estequiométrico. Estas últimas são relacionadas em posição e intensidade com as componentes equivalentes na região do *Mo 3d* (MATTILA, 2006). Para as amostras de  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ , em 500 °C, as componentes do  $\text{MoS}_x$  contribuem mais para o espectro do que as componentes do  $\text{MoS}_2$ , confirmando as vacâncias de enxofre apresentadas nos resultados de RBS. Com o aumento da temperatura, a contribuição destas componentes diminui, mostrando mais uma vez que quanto maior a abundância de material, as bordas e contornos são preenchidos até ficarem estequiométricos. Para as amostras de  $\text{MoS}_2/\text{HfO}_2$ , surgem componentes novas em relação àquelas presentes nas amostras sobre  $\text{SiO}_2$ . As componentes verdes (dubleto) sugerem a presença de ligantes

do tipo  $S_2^{2-}$  e as componentes vermelhas (dubleto) em maior energia sugerem a presença de espécies  $S^{4+}$  que surgem em sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ). Ambas as espécies podem surgir nas bordas do  $MoS_2$  (LI F., 2015) ou estarem apenas adsorvidas no substrato. Em 500 °C, as componentes de espécies  $S_2^{2-}$  e  $S^{4+}$  têm a maior contribuição para a região do enxofre no espectro, mostrando que grande parte do enxofre medido por RBS era proveniente de enxofre depositado sobre o substrato de  $HfO_2$  que ainda não reagiu com o molibdênio. Há a presença de uma pequena componente referente ao  $MoS_2$ , mostrando que ocorre a sulfurização do molibdênio nesta temperatura para este substrato, mas ainda é muito deficiente, tanto que não há sinal de  $MoS_2$  no espectro Raman. Com o aumento da temperatura, a contribuição destas componentes desaparece, aparecendo apenas a contribuição da componente de  $MoS_2$  e  $MoS_x$ , sendo esta última bem menor.

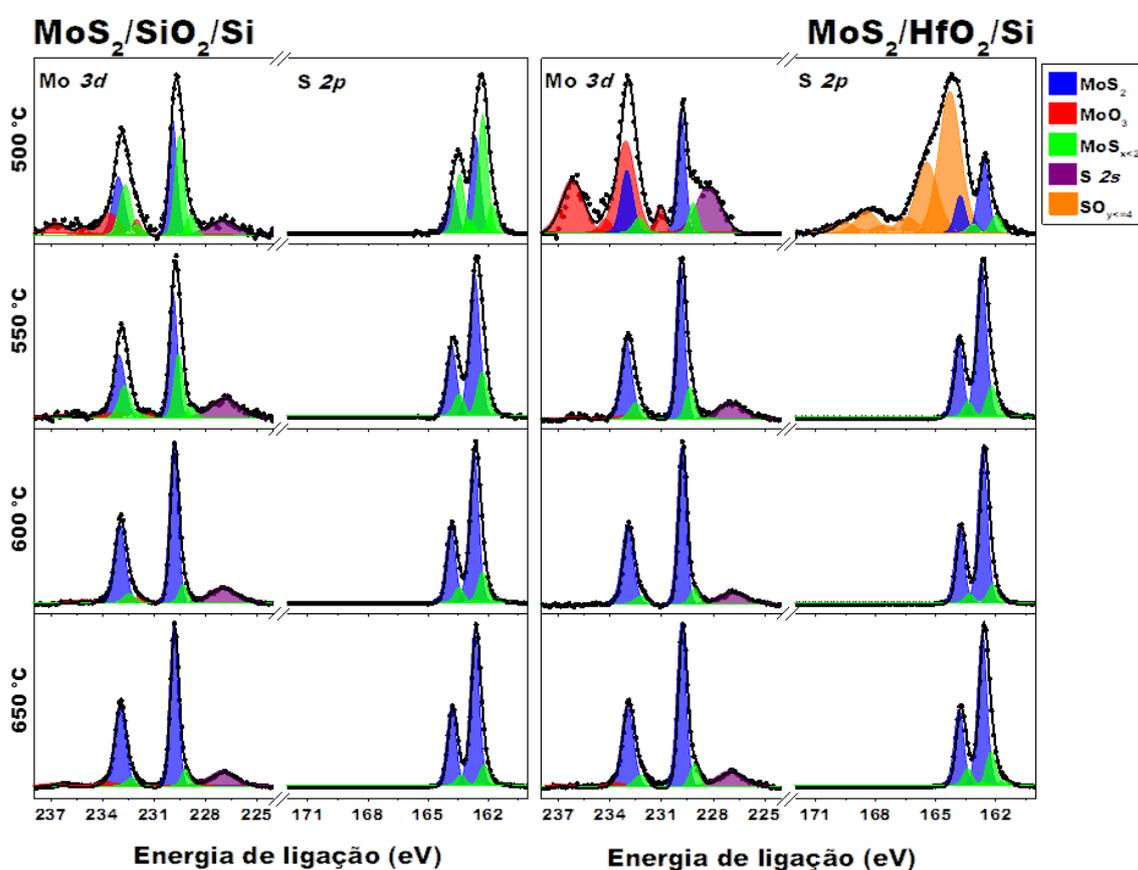


Figura 42 - Espectros de XPS nas regiões do Mo 3d (coluna da esquerda) e S 2p (coluna da direita) em função da temperatura final de crescimento para amostras de  $MoS_2/SiO_2/Si$  e amostras de  $MoS_2/HfO_2/Si$ .

A Figura 43 mostra os espectros normalizados de NEXAFS para a região da borda de absorção  $L$  do enxofre para dois ângulos de incidência ( $26^\circ$  - vermelho e  $90^\circ$  - azul) para uma amostra de  $MoS_2$  *bulk* esfoliado diretamente para uma fita de cobre. Esta medida foi realizada para identificar o espectro padrão de uma amostra de  $MoS_2$ . As assinaturas

*a* e *b* correspondem a dubletos das transições de elétrons do nível  $2p$  do enxofre para estados do tipo  $3s$  misturados com a banda  $4d$  do molibdênio. De acordo com (LI D., 1995), esses picos não devem mostrar diferença em ângulo, pois o orbital tipo  $s$  tem simetria esférica e não deve alterar a intensidade para diferentes ângulos. De fato, no espectro medido do  $\text{MoS}_2$  *bulk* não é observada nenhuma diferença significativa nessas contribuições. Ainda de acordo com o autor, a assinatura *c* corresponde à transição de elétrons do nível  $2p$  do enxofre para estados antiligantes do tipo  $3s$  e as assinaturas *d* e *e* correspondem a transições do nível  $2p$  para estados vazios do tipo  $3d$ . Essas duas últimas têm dependência angular devido as transições ocorrerem para orbitais com simetria não-esférica (LI D., 1995). Na figura, podemos observar que a assinatura *e* tem uma contribuição maior para o ângulo de incidência de  $90^\circ$ .

No entanto, estudos mais recentes mostram que, embora para energias muito acima do nível de Fermi a hibridização de orbitais diminua e os estados sejam predominantemente de caráter S (isto é, predomina a influência dos orbitais do enxofre para formação dos orbitais moleculares), próximo do nível de Fermi a borda da banda de condução tem um caráter híbrido de Mo-S e é dividida por efeitos característicos de cristais com coordenação local trigonal prismática (PARIJA, 2018). Então, neste caso, a técnica de NEXAFS para sulfetos é, principalmente, utilizado para obter informações sobre a coordenação do material. Para o  $\text{MoS}_2$ , assinaturas no espectro de NEXAFS localizadas em 163,0 eV e 164,1 eV correspondem (assinatura *a*), respectivamente, a transições de elétrons nos níveis  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  do enxofre para orbitais  $E'$  ( $d_{xy}; d_{x^2-y^2}$ ). Similarmente, a assinatura em 164,8 eV (assinatura *b*) corresponde a transição do estado  $2p_{1/2}$  para orbitais  $E''$  ( $d_{xy}; d_{yz}$ ), onde a transição do estado  $2p_{3/2}$  para este orbital deveria aparecer em 163,6 eV, mas não é resolvida (CHEN J. G., 1997). Essas transições são características de sulfetos de metais de transição em estrutura lamelar com átomos de enxofre em configuração trigonal prismática, como o 2H- $\text{MoS}_2$  (CHEN J. G., 1998).

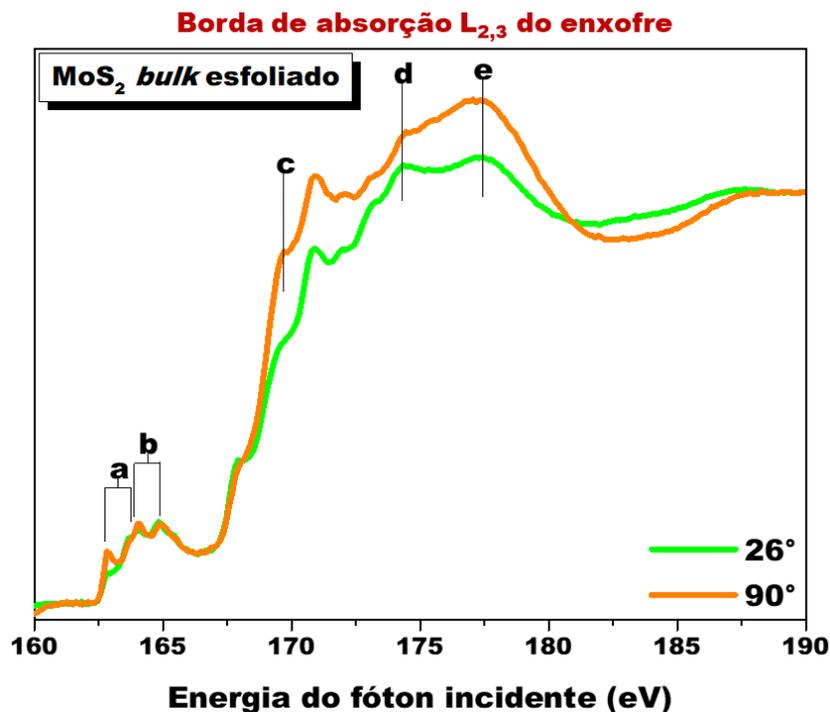


Figura 43 - Espectros de NEXAFS para amostra de MoS<sub>2</sub> *bulk* esfoliado para uma fita de cobre para ângulos de incidência do feixe de luz em 26° (vermelho) e 90° (azul) em relação à superfície da amostra.

A Figura 44 mostra os espectros normalizados de NEXAFS para a região da borda de absorção  $L$  do enxofre para o ângulo de incidência de 90° em função da temperatura final de crescimento para amostras de MoS<sub>2</sub> sobre substrato de (a) SiO<sub>2</sub> e (b) HfO<sub>2</sub>. Para as amostras de MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>, em 500 °C, é possível notar que a borda de absorção do enxofre não tem as características esperadas para um espectro de MoS<sub>2</sub>. Nesta temperatura, não há formação completa de MoS<sub>2</sub> sobre o HfO<sub>2</sub>, então é esperado que o espectro apresente uma forma não-resolvida. A partir de 550 °C, todas as assinaturas referentes ao MoS<sub>2</sub> em coordenação trigonal prismática aparecem. Para as amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, percebemos que, para temperaturas de crescimento menores, a borda de absorção do enxofre é praticamente um degrau, sem quase nenhum sinal bem definido. Podemos atribuir este efeito a dois motivos: amostras com poucas camadas de MoS<sub>2</sub> podem ter as assinaturas menos resolvidas no espectro (CHEN J. G., 1997, p. 113) e a corrugação da camada de MoS<sub>2</sub> aumenta a intensidade das transições de menor energia no espectro, tornando-o menos resolvido (PARIJA, 2018). Estes dois fatores combinados provavelmente contribuem para o espectro das amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, mostrando que além de pouco material disponível para ocorrer a absorção dos raios X, o material encontra-se corrugado sobre este substrato. Conforme aumenta a temperatura, as

assinaturas correspondentes ao MoS<sub>2</sub> em coordenação trigonal prismática vão tornando-se mais resolvidas, demonstrando uma melhora na coordenação local do material.

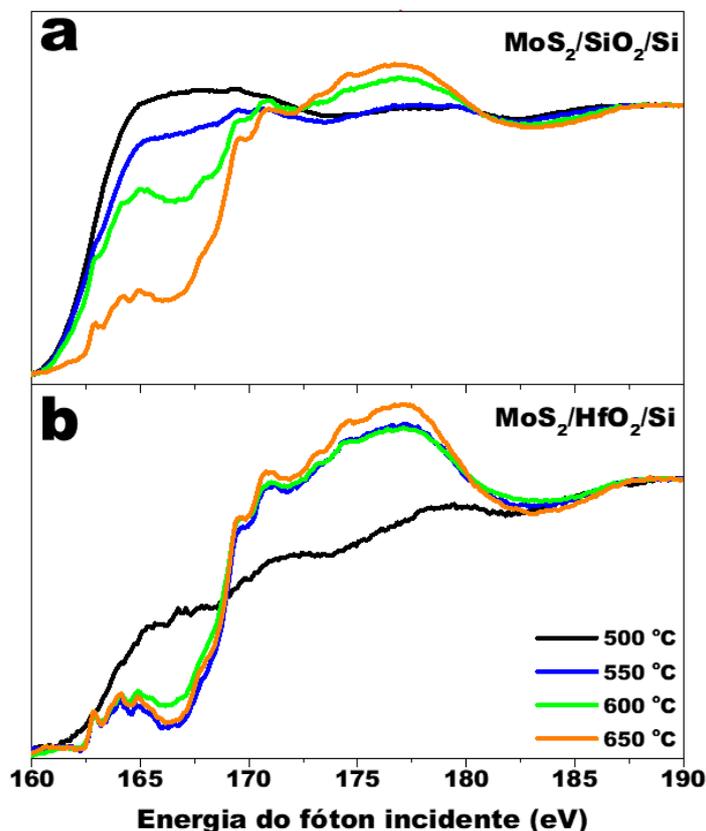


Figura 44 - Espectros de NEXAFS para amostras de (a) MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si e amostras de (b) MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si em função da temperatura final de crescimento para ângulo de incidência do feixe de luz em 90° em relação à superfície da amostra.

#### 4.2 - Estágios iniciais do crescimento de dissulfeto de molibdênio

O objetivo desta etapa do trabalho era investigar os estágios iniciais do crescimento do MoS<sub>2</sub> sobre os dois substratos. Então alguns processos de crescimento foram terminados antes da rampa de temperatura atingir o tempo e temperatura final de 550 °C, entre 30 e 38 min. Além disso, foram investigados tempos maiores (entre 40 e 48 min) dentro do patamar de temperatura de 550 °C para entender os efeitos cinéticos de crescimento do MoS<sub>2</sub>.

As Figura 45 (a) e (b) apresentam os espectros Raman obtidos para amostras de dissulfeto de molibdênio crescido sobre SiO<sub>2</sub>/Si e HfO<sub>2</sub>/Si, respectivamente, em diferentes tempos da rampa de temperatura de 550 °C. Os dois picos mais intensos em cada espectro correspondem aos modos vibracionais A<sub>1g</sub> e E<sup>1</sup><sub>2g</sub> e podemos observar que até 36 minutos, ainda não ocorre o crescimento do MoS<sub>2</sub> em ambos os substratos. A partir de 38 minutos, são observados os picos característicos com considerável intensidade. A

Figura 45(c) apresenta a distância entre os dois picos ( $A_{1g} - E_{2g}^1$ ) em função dos diferentes tempos da rampa de temperatura de 550 °C para o crescimento de  $MoS_2$  sobre  $SiO_2/Si$  (hexágonos azuis) e sobre  $HfO_2/Si$  (estrelas vermelhas). Em 38 minutos, a distância entre os picos é de  $\sim 22,4 \text{ cm}^{-1}$  para a amostra  $MoS_2/SiO_2/Si$ , valor condizente com o obtido para bicamadas de dissulfeto de molibdênio crescidas por CVD (JEON, 2015). Este resultado mostra que o tempo entre nenhuma formação de  $MoS_2$  (36 min) sobre a amostra e o equivalente a duas camadas (38 min) ocorre muito rápido, com menos de dois minutos de diferença. Neste tempo, a distância entre os picos é de  $\sim 21,9 \text{ cm}^{-1}$  para a amostra  $MoS_2/HfO_2/Si$ . Conforme concluído na seção 4.1, a distância entre os picos representa apenas uma estimativa do número de camadas de  $MoS_2$  sobre o  $HfO_2$ , embora seja possível determinar que essa distância entre os picos é referente a poucas camadas de  $MoS_2$ . Em 40 minutos, o valor desta distância mantém-se para  $\sim 22,5 \text{ cm}^{-1}$  no caso do substrato de  $SiO_2$ , resultado apresentado na seção anterior, e a distância entre os picos aumenta levemente para  $\sim 22,2 \text{ cm}^{-1}$  no caso do substrato de  $HfO_2$ . A partir de 43 minutos, o valor da distância diminui levemente para  $\sim 22,0 \text{ cm}^{-1}$  para  $SiO_2$ , mas considerando a incerteza na medida, este valor ainda pode ser relacionado com uma bicamada de  $MoS_2$ . Este resultado mostra uma limitação na quantidade de camadas de  $MoS_2$  crescidas sobre  $SiO_2$  em função do tempo. No caso do  $HfO_2$ , ocorre um leve aumento desta distância em 48 minutos para  $\sim 22,6 \text{ cm}^{-1}$ , mas o aumento é pequeno. Portanto, pode-se dizer que o  $MoS_2$  crescido sobre o  $HfO_2/Si$  tem uma saturação ao longo do tempo, da mesma forma que o  $MoS_2/SiO_2/Si$ .

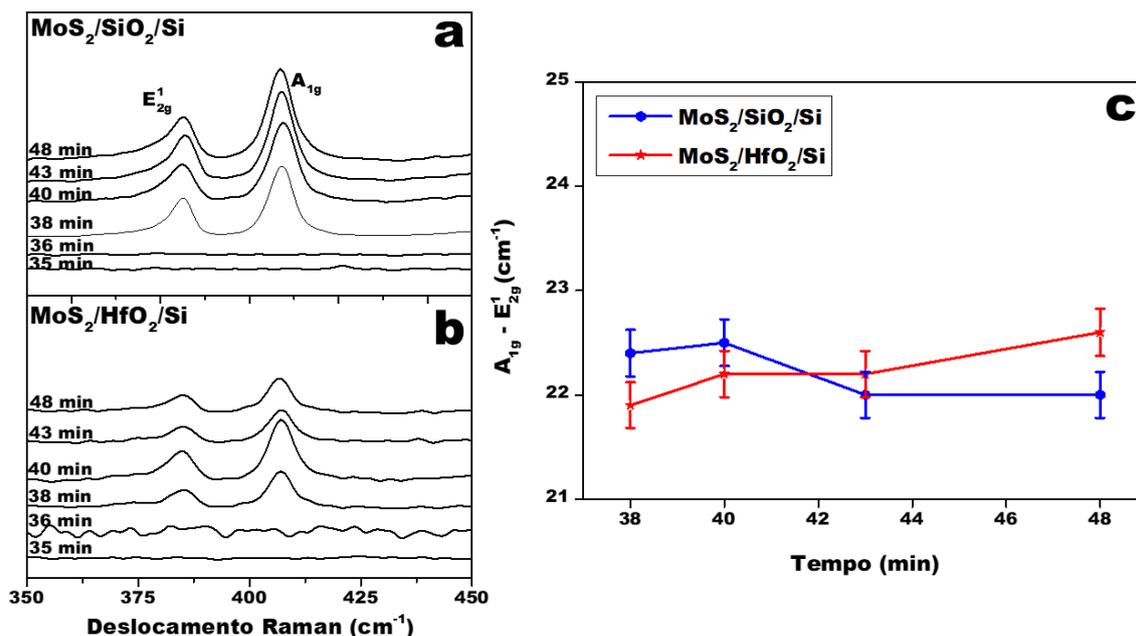


Figura 45 - Espectros Raman de amostras de MoS<sub>2</sub> crescido sobre SiO<sub>2</sub>/Si em função do tempo de crescimento. (c) Diferença entre os picos A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub><sup>1</sup> de amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (símbolos azuis) e MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si (símbolos vermelhos) em função do tempo de crescimento.

A Figura 46(a) mostra a densidade areal (átomos/cm<sup>2</sup>) de molibdênio (linhas pontilhadas) e enxofre (linhas inteiras) em função dos diferentes tempos na rampa de temperatura de 550 °C para o crescimento de amostras de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si (hexágonos azuis) e sobre HfO<sub>2</sub>/Si (estrelas vermelhas). Em 36 minutos, a quantidade de molibdênio é muito pequena para a amostra de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, e não foi possível identificar o pico do enxofre no espectro de RBS para obter a área abaixo da curva. . Neste tempo, a quantidade de enxofre e molibdênio para a amostra de MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si são um pouco menores que 10<sup>15</sup> at./cm<sup>2</sup>. A partir de 38 minutos, as quantidades de enxofre e molibdênio são próximas de 10<sup>15</sup> at./cm<sup>2</sup> para ambos os substratos, sendo a quantidade de enxofre maior que a quantidade de molibdênio. Estas quantidades são praticamente constantes ao longo do tempo, com um leve aumento após 43 minutos para a amostra com substrato de HfO<sub>2</sub>.

A Figura 46(b) apresenta a razão entre as quantidades medidas de enxofre e molibdênio (S/Mo) como função do tempo de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si (hexágonos azuis) e sobre HfO<sub>2</sub>/Si (estrelas vermelhas). A linha pontilhada posicionada em 2 refere-se a MoS<sub>2</sub> estequiométrico, com dois átomos de enxofre para cada átomo de molibdênio. Em 36 minutos, a razão é zero para a amostra MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, pois não foi possível identificar a quantidade de enxofre no espectro de RBS medido. Em 38 minutos, a razão é um pouco menor que 1,6, mostrando que o início do crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre

SiO<sub>2</sub> apresenta vacâncias de enxofre. Ao longo do tempo, a razão S/Mo aumenta até atingir o filme estequiométrico de MoS<sub>2</sub> em 43 minutos. Em 48 minutos, a razão permanece a mesma, considerando a incerteza na medida. Para o caso das amostras de MoS<sub>2</sub> sobre HfO<sub>2</sub>, observamos que para todos os tempos medidos, a razão é praticamente 2, considerando o desvio padrão e uma leve queda em 38 minutos, mostrando que o filme de MoS<sub>2</sub> crescido sobre HfO<sub>2</sub> é estequiométrico desde o momento da nucleação. Possivelmente a oferta de material depositado sobre o substrato já na estequiometria 2:1 contribua para formação do material mais ordenado.

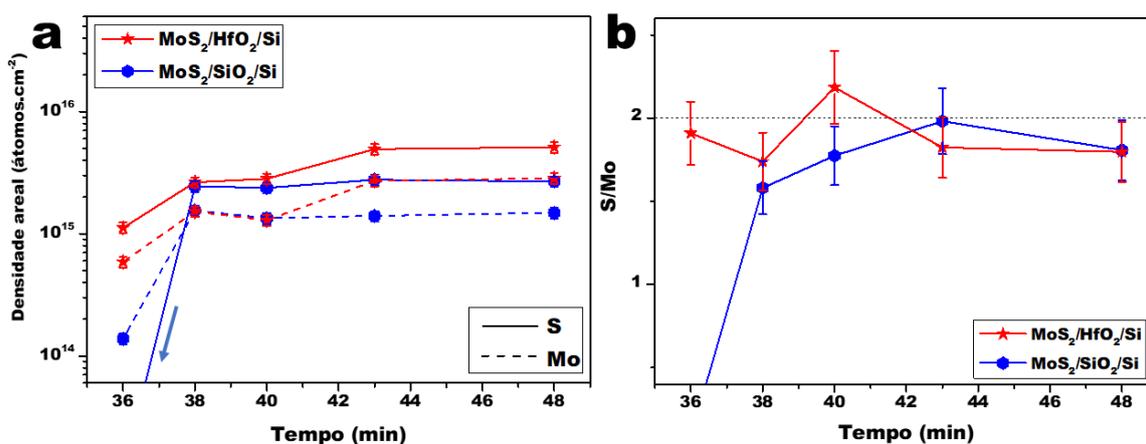


Figura 46 – (a) Densidade areal de molibdênio (linhas pontilhadas) e enxofre (linhas inteiras) em função do tempo de crescimento para amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (estrelas vermelhas) e MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si (hexágonos azuis). (b) Razão entre quantidades de enxofre e molibdênio em função do tempo de crescimento para amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (estrelas vermelhas) e MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si (hexágonos azuis).

A Tabela 3 mostra os valores absolutos de densidade areal de S e Mo obtidos em função do tempo de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si. A tabela também apresenta o cálculo aproximado do número de camadas obtido em cada amostra, dividindo o valor de densidade areal do Mo pela densidade areal teórica, como visto na seção 4.1. Em 36 minutos, a quantidade de Mo medida é equivalente a apenas 12% de uma monocamada completa. Isso mostra que antes do reator atingir o patamar de temperatura, inicia a nucleação do óxido de molibdênio no SiO<sub>2</sub>. Em 38 minutos, temos o equivalente a uma camada completa e mais 1/3 da segunda. Isso mostra que o processo de nucleação e coalescência dos contornos de grão do MoS<sub>2</sub> ocorre em menos de dois minutos, provavelmente quando os precursores atingem a temperatura ideal para sublimar. Conforme aumenta o tempo de crescimento e o substrato atinge o patamar de temperatura, a quantidade de material praticamente não sofre alterações.

Tabela 3 - Densidade areal de enxofre e molibdênio obtida por RBS em função do tempo de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si.

<i>Tempo (min)</i>	<i>Qtde de S (at/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Qtde de Mo (at/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>N° de camadas</i>
36	Fora do limite de detecção	1,38x10 <sup>14</sup>	0,12
38	2,45x10 <sup>15</sup>	1,55x10 <sup>15</sup>	1,35
40	2,37x10 <sup>15</sup>	1,34x10 <sup>15</sup>	1,17
43	2,77x10 <sup>15</sup>	1,40x10 <sup>15</sup>	1,22
48	2,68x10 <sup>15</sup>	1,48x10 <sup>15</sup>	1,29

A Tabela 4 mostra os valores absolutos de densidade areal de S e Mo obtidos em função do tempo de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre HfO<sub>2</sub>/Si. Em 36 minutos, a quantidade de Mo medida já é equivalente a 51% de uma monocamada completa. Neste tempo ainda não há formação de MoS<sub>2</sub>, portanto o Mo e S medidos são provenientes de outras estruturas. Em 38 minutos, temos o equivalente a uma camada completa e mais 1/3 da segunda, praticamente mesma quantidade de MoS<sub>2</sub> medida sobre o SiO<sub>2</sub> neste mesmo tempo. Isso mostra que a quantidade de material disponibilizado é o mesmo para cada substrato, mas cada superfície pode acelerar ou reduzir o crescimento do dissulfeto de molibdênio. Para tempos maiores, o número de camadas quase dobra em relação a tempos menores, ficando em torno de duas camadas e meia. Isso mostra que a oferta dos precursores não acaba para tempos maiores, como discutido na Tabela 3

Tabela 3, apenas é saturado o crescimento do MoS<sub>2</sub> no SiO<sub>2</sub>, enquanto este comportamento não é observado para o MoS<sub>2</sub> sobre HfO<sub>2</sub>.

Tabela 4 - Densidade areal de enxofre e molibdênio obtida por RBS em função do tempo de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre HfO<sub>2</sub>/Si.

<i>Tempo (min)</i>	<i>Qtde de S (at/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Qtde de Mo (at/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>N° de camadas</i>
36	1,12x10 <sup>15</sup>	5,87x10 <sup>14</sup>	0,51
38	2,64x10 <sup>15</sup>	1,52x10 <sup>15</sup>	1,32
40	2,82x10 <sup>15</sup>	1,29x10 <sup>15</sup>	1,12
43	4,94x10 <sup>15</sup>	2,71x10 <sup>15</sup>	2,36
48	5,12x10 <sup>15</sup>	2,85x10 <sup>15</sup>	2,48

A Figura 47 apresenta as regiões do espectro de XPS referentes às regiões do Mo 3d (coluna da esquerda) e S 2p (coluna da direita) em função do tempo de crescimento para amostras de MoS<sub>2</sub> crescido sobre SiO<sub>2</sub>/Si e sobre HfO<sub>2</sub>/Si.

Na região do Mo, foram observadas as mesmas cinco componentes da Figura 42. Para amostras de SiO<sub>2</sub>, em 36 minutos, é possível observar que a maior parte da contribuição para a região do Mo são as componentes referentes ao MoO<sub>3</sub> e MoO<sub>x</sub>, e a

componente referente ao enxofre 2s não é identificada. Este resultado pode ser interpretado como o primeiro passo da formação do  $\text{MoS}_2$ , onde o precursor de óxido de molibdênio é depositado sobre a superfície do substrato. A partir de 38 minutos, a componente do  $\text{MoO}_3$  diminui consideravelmente, enquanto a componente de  $\text{MoS}_2$  aumenta, mostrando a sulfurização do óxido anteriormente depositado sobre o  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Para as amostras de  $\text{HfO}_2$ , foram observadas as mesmas cinco componentes anteriores. Em 36 minutos, há uma mistura de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_x$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_x$ , indicando que nesta etapa ocorre a sulfurização do óxido. A partir de 38 minutos, a componente do  $\text{MoO}_3$  diminui levemente, enquanto a componente de  $\text{MoS}_2$  aumenta. Neste mesmo tempo, a amostra de  $\text{MoS}_2$  sobre  $\text{SiO}_2$  praticamente não apresentava mais contribuição do óxido no espectro, mostrando que a sulfurização do óxido é mais lenta no  $\text{MoS}_2$  sobre  $\text{HfO}_2$ , e que provavelmente o mecanismo de crescimento do  $\text{MoS}_2$  sobre o  $\text{HfO}_2$  é mais complexo. Em 40 minutos, as componentes de óxido desaparecem.

Na região do S da amostra de  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , em 36 minutos, observamos a presença de algumas componentes vistas na Figura 42, referentes a espécies de enxofre que podem ser encontradas nas bordas do  $\text{MoS}_2$ . A intensidade do sinal foi aumentada em 40 vezes para que pudesse ser comparável à mesma região para outros tempos. Isso pode indicar que o  $\text{MoO}_3$  é depositado sobre a superfície do  $\text{SiO}_2$  neste tempo e nesta etapa uma quantidade muito pequena de enxofre sulfuriza o óxido, formando os primeiros núcleos de  $\text{MoS}_2$ . Com o aumento do tempo, rapidamente a contribuição da componente do  $\text{MoS}_2$  aumenta, enquanto as componentes de espécies de enxofre desaparecem completamente. A componente referente ao  $\text{MoS}_x$  não diminui com o tempo. Da mesma forma, para as amostras de  $\text{HfO}_2$ , observamos a presença de algumas componentes de espécies de enxofre para tempos menores, que podem ser encontradas nas bordas do  $\text{MoS}_2$  ou estarem incorporadas no substrato. Com o aumento do tempo, a contribuição da componente do  $\text{MoS}_2$  aumenta, mostrando a formação completa do material.

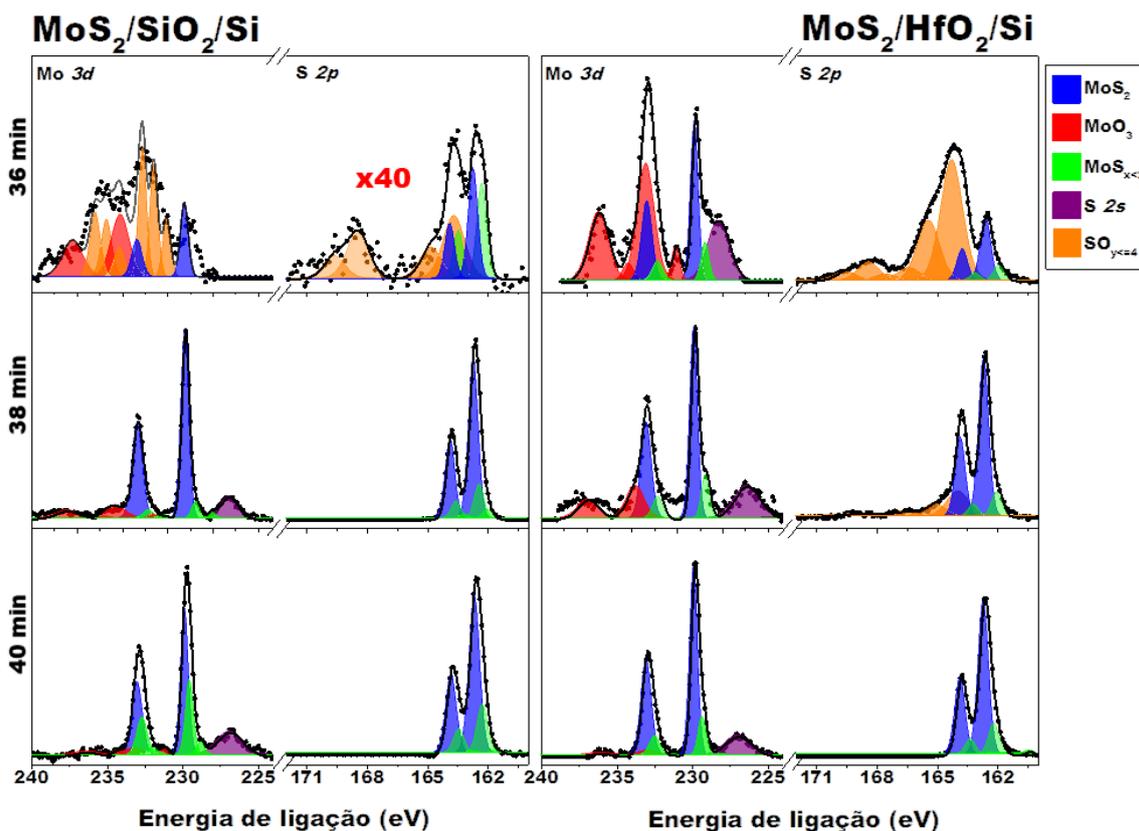


Figura 47 - Espectros de XPS nas regiões do Mo 3d (coluna da esquerda) e S 2p (coluna da direita) em função do tempo de crescimento para amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si e amostras de MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si.

A Figura 48 mostra os espectros normalizados de NEXAFS para a região da borda de absorção  $L$  do enxofre para o ângulo de incidência  $90^\circ$  em função do tempo de crescimento para amostras de MoS<sub>2</sub> sobre substrato de (a) SiO<sub>2</sub> e (b) HfO<sub>2</sub>. Para as amostras de MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>, em 36 minutos, é possível notar que a borda de absorção do enxofre tem as mesmas características da amostra produzida em 500 °C da Figura 44. A interpretação para este espectro sem forma resolvida é de que não há formação completa de MoS<sub>2</sub> sobre o HfO<sub>2</sub>. Com o aumento do tempo, surgem as assinaturas referentes ao MoS<sub>2</sub> em coordenação trigonal prismática. Isto indica que os orbitais envolvidos nas transições que contribuem para estas assinaturas estão orientados preferencialmente no plano da amostra durante a formação do MoS<sub>2</sub>. Em 40 minutos, as assinaturas referentes ao MoS<sub>2</sub> aparecem bem resolvidas devido à formação completa do MoS<sub>2</sub>. Para as amostras de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, percebemos que, independentemente do tempo, a borda de absorção do enxofre é praticamente um degrau, sem quase nenhuma resolução. Como visto na seção 4.1, este efeito pode ser atribuído à contribuição de poucas camadas de MoS<sub>2</sub>, além da corrugação da camada de MoS<sub>2</sub>. Este resultado revela que o MoS<sub>2</sub> de

poucas camadas formado na rampa de 550 °C é mais bem coordenado e ordenado sobre o HfO<sub>2</sub>. Isto pode ser atribuído ao crescimento mais complexo e lento do material nos estágios iniciais neste substrato, que possivelmente permita a reorganização durante este período.

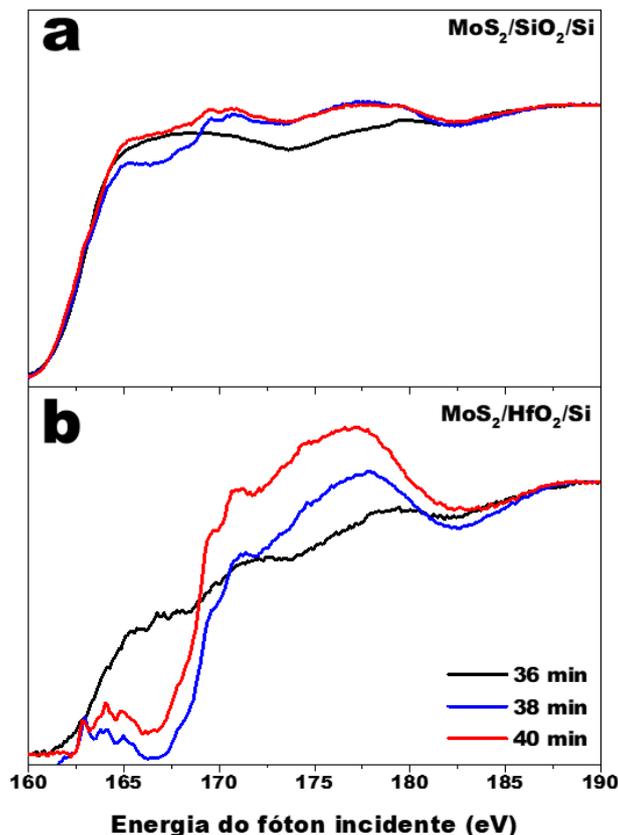


Figura 48 - Espectros de NEXAFS para amostras de (a) MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si e amostras de (b) MoS<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/Si em função do tempo de crescimento para ângulo de incidência do feixe de luz em 90° em relação à superfície da amostra.

#### 4.3 - Formação de MoS<sub>2</sub> sobre diferentes substratos isolantes

Considerando todos os resultados obtidos nas duas seções anteriores deste capítulo, desenvolvemos algumas hipóteses do caminho para formação do MoS<sub>2</sub> sobre os dois substratos dielétricos estudados, HfO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>. Embora tenha sido mostrado na seção 4.2 que o crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre HfO<sub>2</sub> tem um aspecto cinético também, foi observado que este aspecto é menos importante do que a necessidade do controle termodinâmico do crescimento por CVD, tanto para controle da qualidade do filme formado quanto para o controle do número de camadas crescidas.

A Figura 49 mostra um resumo esquemático proposto para o mecanismo de formação do MoS<sub>2</sub> nos dois substratos em função da temperatura, parâmetro que tem forte influência no crescimento deste material. Em 500 °C, observamos que em ambos substratos havia uma porção significativa de MoO<sub>3</sub> depositado na amostra, mostrando

que o crescimento de  $\text{MoS}_2$  inicia pela deposição de óxido de molibdênio que é sulfurizado e transiciona para dissulfeto de molibdênio, contrariando a ideia que a reação ocorra completamente na fase vapor e o material deposita-se da mesma maneira em qualquer substrato. No substrato de  $\text{HfO}_2$ , não observamos sinal de  $\text{MoS}_2$  na espectroscopia Raman nesta temperatura e uma parte considerável do sinal de XPS é proveniente de  $\text{MoO}_3$  e espécies de enxofre ligado a oxigênio. Porém, o espectro de RBS mostra que a quantidade de material já seria suficiente para formação de quase uma camada completa, indicando que há a deposição dos precursores sobre o substrato, mas a temperatura não é suficiente para transição do óxido para  $\text{MoS}_2$ . No substrato de  $\text{SiO}_2$ , há formação de  $\text{MoS}_2$  nesta temperatura, indicada pela espectroscopia Raman e XPS. Porém a quantidade de material obtida por RBS é de apenas parte de uma camada, indicando que esta temperatura é suficiente para transição de  $\text{MoO}_3$  em  $\text{MoS}_2$ , mas não suficiente para recobrimento completo do substrato.

Conforme aumenta a temperatura, a transição de  $\text{MoO}_3$  em  $\text{MoS}_2$  é praticamente completa nos dois substratos, mas a coordenação local do  $\text{MoS}_2$  sobre o  $\text{HfO}_2$  é muito melhor que o  $\text{MoS}_2$  sobre o  $\text{SiO}_2$ . Estes resultados podem indicar que o fato de o material estar disponível e na estequiometria de 2:1 no substrato de  $\text{HfO}_2$  mesmo antes da transição de  $\text{MoO}_3$  para  $\text{MoS}_2$ , pode afetar na estrutura e facilitar a transição, havendo apenas uma troca dos átomos de oxigênios por enxofre. Além disso, observamos a formação de mais camadas sobre  $\text{HfO}_2$  em relação ao substrato de  $\text{SiO}_2$ , indicando que mesmo no crescimento de  $\text{MoS}_2$  sobre  $\text{MoS}_2$  o substrato continua influenciando no número de camadas formadas.

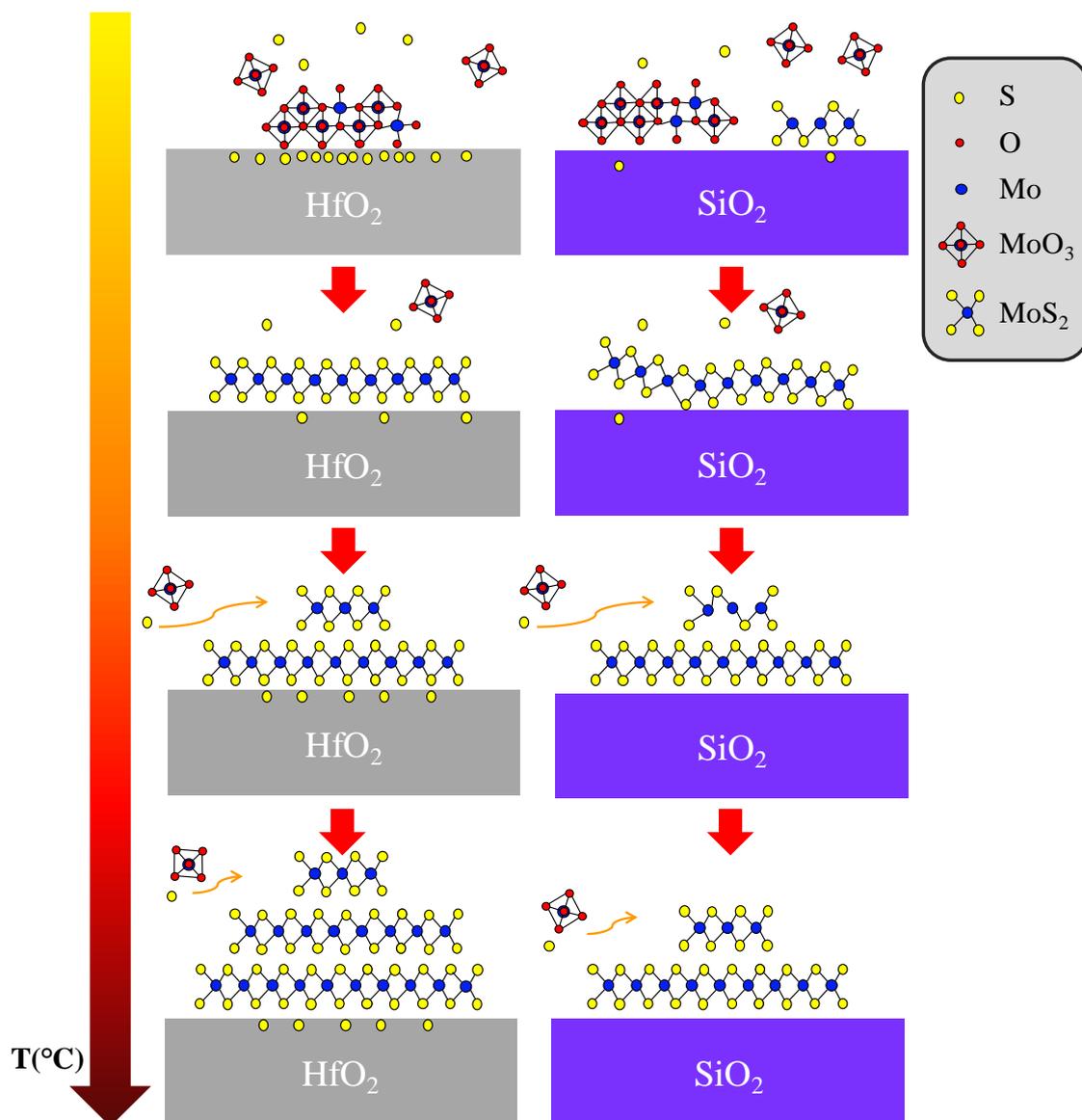


Figura 49 - Representação esquemática dos mecanismos de crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre HfO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> em função da temperatura de crescimento por CVD.

## 5 – CRESCIMENTO DE MoS<sub>2</sub> POR CVD SOBRE GRAFENO EPITAXIAL

Ao longo deste capítulo serão abordados os resultados obtidos da investigação do crescimento de MoS<sub>2</sub> por CVD sobre grafeno epitaxial obtido por sublimação de carbetto de silício. O capítulo está dividido em três seções, apresentando inicialmente o efeito do erro no corte (*misct*) do SiC no crescimento do MoS<sub>2</sub>, o efeito da temperatura de crescimento do MoS<sub>2</sub> e após o efeito da intercalação de H<sub>2</sub> entre o grafeno e o substrato no crescimento do MoS<sub>2</sub>.

### 5.1 – Papel do *misct* do SiC no crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre EG/SiC(0001)

As Figura 50 (a) e (b) mostram imagens de contraste de fase obtidas pela técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) para amostras de MoS<sub>2</sub> crescido em grafeno epitaxial em SiC no eixo (*on-axis*) e fora do eixo (*off-axis*), respectivamente. Conforme visto na seção 3.4, o contraste de fase no AFM identifica diferentes elementos, através da diferença de fase provocada por um atraso na oscilação do cantiléver do equipamento, sendo sensível a diferentes composições de cada material. Nestas imagens, o dissulfeto de molibdênio pode ser identificado pela região azul escura e o grafeno é representado pela região azul clara. As linhas verticais presentes nas imagens são os degraus naturais do carbetto de silício. Este resultado mostra que o MoS<sub>2</sub> cresce em forma de triângulos sobre o grafeno epitaxial, independentemente do *misct* no carbetto de silício. Além disso, os triângulos de MoS<sub>2</sub> crescidos sobre a amostra *off-axis* têm maior extensão em área, mostrando uma melhor cobertura do MoS<sub>2</sub> sobre grafeno para um maior *misct* do SiC. Na imagem da amostra *on-axis* ainda podemos observar algumas regiões mais claras com acúmulo de material, principalmente no centro dos triângulos. Esses aglomerados apresentam uma fase diferente daquelas referentes ao MoS<sub>2</sub> e grafeno, levando a entender que trata-se de uma composição diferente desses dois materiais. Muito provável que estes aglomerados sejam formados por MoO<sub>3</sub> proveniente de centros de nucleação formados pelo precursor usado no processo CVD, e por isso também apresentam uma fase diferente na imagem de AFM. Por fim, podemos observar que todas as ilhas de MoS<sub>2</sub> tem um alinhamento preferencial bem pronunciado, onde a base dos triângulos é alinhada com os degraus formados no carbetto de silício. Liu et al. já haviam documentado o efeito de crescimento rotacionalmente comensurável para o MoS<sub>2</sub> sobre grafeno epitaxial pelo alinhamento energeticamente favorável entre os dois materiais (LIU X., 2016). Embora esse fenômeno fique muito mais evidente na amostra *off-axis*, ele também ocorre para a

amostra *on-axis*, demonstrando que o MoS<sub>2</sub> tem um crescimento preferencialmente rotacionado independente do erro no corte do SiC.

As Figura 50 (c) e (d) mostram imagens tridimensionais de altura obtidas por AFM para MoS<sub>2</sub> crescidas sobre EG sobre SiC no eixo e fora do eixo, respectivamente. O fundo de carbetto de silício composto pelos terraços naturais foi removido para melhorar a identificação de partículas 3D. Este resultado mostra que a amostra *on-axis* permite o crescimento mais intenso de partículas tridimensionais de MoS<sub>2</sub> em relação à amostra *off-axis*. O grafeno crescido sobre o SiC *on-axis* tem menos camadas, e por isso tem mais influência do substrato e da *buffer layer* na sua superfície em relação ao grafeno crescido sobre SiC *off-axis* (SCHUMANN, 2014). Esse fenômeno interfere na energia de superfície do grafeno e torna-o mais reativo, conseqüentemente, mais provável de formar um número maior de centros de nucleação do MoS<sub>2</sub> durante o processo de crescimento.

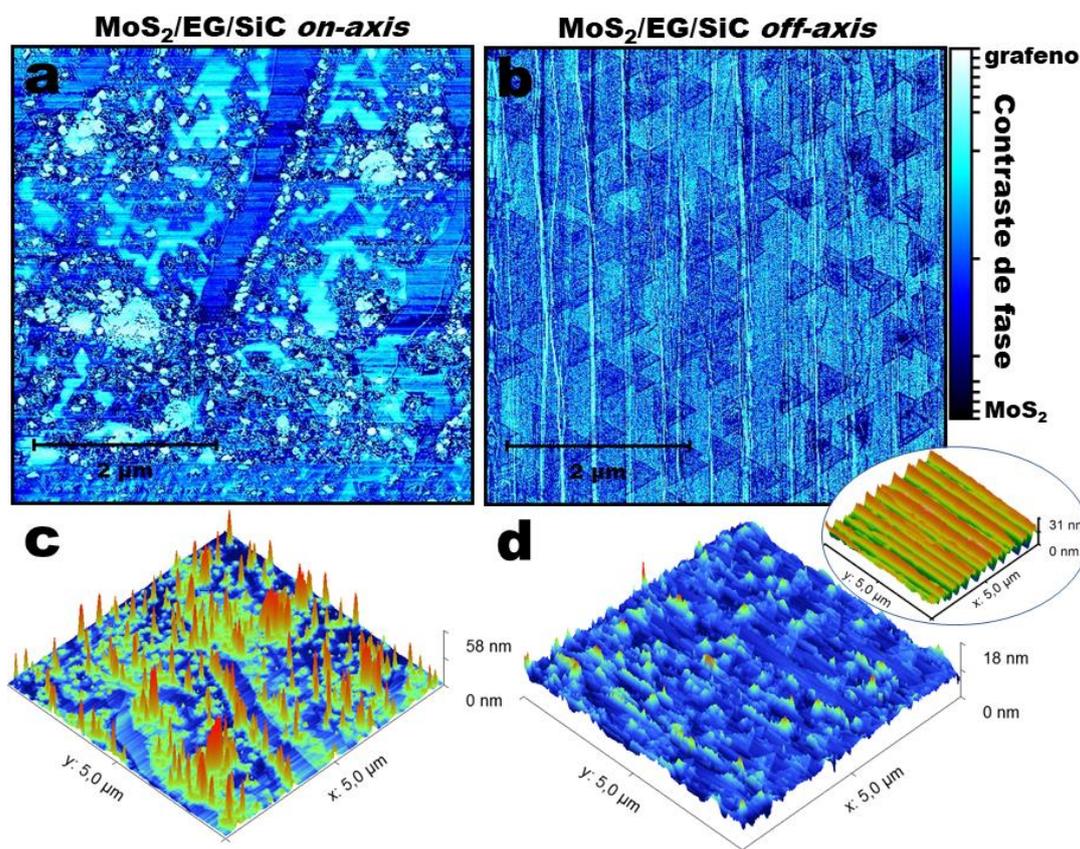


Figura 50 – Imagens de contraste de fase do AFM para MoS<sub>2</sub> crescido em grafeno epitaxial em SiC (a) no eixo e (b) fora do eixo a 600 °C. Imagens de altura do AFM para MoS<sub>2</sub> crescidas em EG em SiC (c) no eixo e (d) fora do eixo. O fundo de carbetto de silício composto pelos terraços naturais (imagem destacada na elipse) foi removido para melhorar a identificação de partículas 3D.

Com o objetivo de identificar o ambiente químico das amostras em função do *miscut* do SiC, foram realizadas medidas de XPS. A Figura 51 apresenta o espectro de

XPS referentes às regiões do Mo 3d (coluna da esquerda) e S 2p (coluna da direita) para amostras de MoS<sub>2</sub> crescido sobre EG sobre SiC (a,b) *on-axis* e (c,d) *off-axis*, respectivamente. Na região do Mo, observamos quatro componentes principais: componentes azuis (dubleto) da ligação Mo-S referente ao MoS<sub>2</sub> estequiométrico em 229,3 eV, componentes verdes (dubleto) de menor energia de ligação Mo-S referentes ao MoS<sub>x</sub> sub-estequiométrico, componentes laranjas (dubleto) de maior energia da ligação Mo-O referentes a óxido de molibdênio sub-estequiométrico e a componente roxa em 227 eV referente à região S 2s do enxofre. Na região do S, observamos duas componentes principais: componentes verdes (dubleto) da ligação Mo-S referente ao MoS<sub>2</sub> estequiométrico e as componentes laranjas (dubleto) em energia maior que pode ser referente à ligação de S-O. A comparação entre as duas regiões da amostra *on-axis* em relação à amostra *off-axis* deixa claro a presença de componentes oxidativas mais pronunciadas tanto de molibdênio quanto enxofre na amostra *on-axis*. Alguns estudos já mostraram que o crescimento de MoS<sub>2</sub> procede de nanopartículas de trióxido de molibdênio parcialmente sulfurizado (MoO<sub>3-x</sub>S<sub>y</sub>) que atuam como locais de nucleação heterogênea (CAIN, 2016). As energias de ligação para as componentes laranjas tanto na região do Mo e do S da amostras *on-axis* indicam que de fato trata-se de uma ligação do tipo Mo-O-S.

As Figura 51 (e) e (f) apresentam um aumento das imagens anteriores (Figura 50) para destacar as ilhas triangulares de MoS<sub>2</sub> individualmente em cada amostra, respectivamente. O nítido contraste de fase do núcleo do triângulo de MoS<sub>2</sub> na amostra *on-axis* confirma que o núcleo é composto por material diferente tanto do triângulo de MoS<sub>2</sub> quanto do substrato de grafeno, sendo provavelmente formado pelo MoO<sub>3-x</sub>S<sub>y</sub>. Esses núcleos devem facilitar o crescimento de MoS<sub>2</sub> de algumas camadas, em vez da formação de monocamada, a partir da presença do núcleo central que induz as reações ocorrerem no centro do triângulo, ao invés de continuar o crescimento do MoS<sub>2</sub> nas bordas, provocando o crescimento de camada sobre camada. Essas partículas também podem ser envoltas num invólucro semelhante ao fulereno (estrutura esférica nanométrica a base de carbono) feito do TMD crescido ou podem ser completamente sulfurizadas antes do fim do crescimento (ZHU, 2017). Este parece ser o caso da amostra *off-axis*, no qual não é observada partícula de material distinto no centro dos triângulos. Nesta amostra podem ter acontecido duas possibilidades: (1) o núcleo de MoO<sub>3-x</sub>S<sub>y</sub> foi totalmente sulfurizado antes do fim do processo de crescimento, indicando que a difusão de enxofre

é maior nesta amostra e foi possível a total sulfurização ou (2) a reação foi inteiramente realizada na fase vapor e a deposição ocorreu direto na forma de  $\text{MoS}_2$ . Se a hipótese (2) fosse verdade, não teria motivos para haver diferenças entre os substratos utilizados e sempre ocorreria a deposição direta de  $\text{MoS}_2$  sobre qualquer substrato. Então podemos identificar que a difusão do enxofre é mais rápida na amostra *off-axis*, permitindo a quase completa sulfurização do núcleo de  $\text{MoO}_{3-x}\text{S}_y$  antes do fim do processo de crescimento.

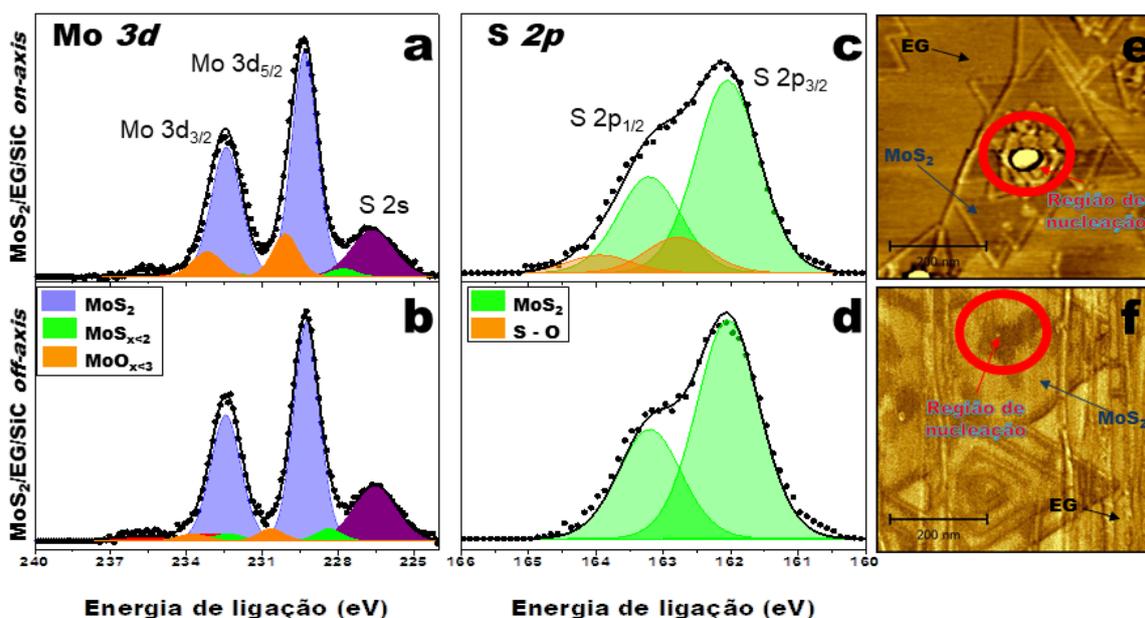


Figura 51 - Espectros de XPS nas regiões do Mo 3d e S 2p para  $\text{MoS}_2$  crescido em grafeno epitaxial em SiC (a,c) no eixo e (b,d) fora do eixo a 600 °C. (e,f) são imagens de contraste de fase das mesmas amostras, respectivamente.

Esses resultados indicam que o mecanismo de crescimento das duas amostras é diferente, mas torna-se difícil afirmar se a diferença é proveniente da morfologia dos degraus relativa ao erro no corte (*miscut*) do SiC ou ao número de camadas de grafeno presentes em cada amostra, onde a amostra *on-axis* tem apenas uma monocamada de grafeno e, portanto, sofre maior influência da camada de *buffer layer* e do substrato de SiC. Por fim, os resultados mostraram que o alto *miscut* no SiC promove o crescimento aprimorado de  $\text{MoS}_2$  sobre grafeno epitaxial em relação a amostras de baixo *miscut*.

## 5.2 – Papel da temperatura no crescimento de $\text{MoS}_2$ sobre EG/SiC(0001)

A Figura 52 mostra imagens de altura obtidas pela técnica de AFM para amostras de  $\text{MoS}_2$  crescida em grafeno epitaxial sobre SiC *on-axis* e *off-axis* em função da temperatura de crescimento do  $\text{MoS}_2$ . Observando as imagens da esquerda (a-d), podemos perceber que o aumento da temperatura de crescimento promove o crescimento

de partículas tridimensionais de dissulfeto de molibdênio nas amostras de SiC *on-axis*, enquanto as imagens da direita (e-g) mostram que isso é evitado para amostras de SiC *off-axis*. Conforme visto no capítulo anterior, o aumento da temperatura promove o crescimento de mais camadas de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub> e HfO<sub>2</sub> devido a maior disponibilidade de precursores para formação do material. Este efeito também é observado aqui, onde para temperaturas maiores de crescimento, há maior formação de ilhas triangulares de MoS<sub>2</sub> multicamadas. Outro ponto importante a destacar é que o empilhamento das camadas é diferente para as amostras com diferentes substratos. As amostras *on-axis* apresentam algumas ilhas com um empilhamento do tipo AB, onde os triângulos apontam para direções opostas alternadamente, enquanto as amostras *off-axis* tem majoritariamente ilhas com empilhamento AA, onde todos os triângulos apontam para a mesma direção, formando uma pirâmide. O empilhamento AB tem empacotamento hexagonal com número de coordenação 12 e eficiência de empacotamento de 74%. O empilhamento AA tem empacotamento cúbico simples com número de coordenação 6 e eficiência de empacotamento de 52%. Número de coordenação e eficiência de empacotamento mais altos tornam o empilhamento AB energeticamente mais estável e probabilisticamente preferível ao empilhamento AA, devido à barreira de energia mais baixa para este tipo de configuração. Isso talvez explique o porquê do maior crescimento vertical nas amostras *on-axis* em relação às amostras *off-axis*, devido ao tipo de empilhamento das camadas favorecer esse crescimento vertical. Além disso, um gradiente de concentração de Mo baixo no local de nucleação causa uma ordem de empilhamento baixa (3-4 camadas), enquanto um gradiente de concentração de Mo muito alto perto do centro resulta em cristais de MoS<sub>2</sub> altamente empilhados (>18 camadas) (SHINDE, 2018).

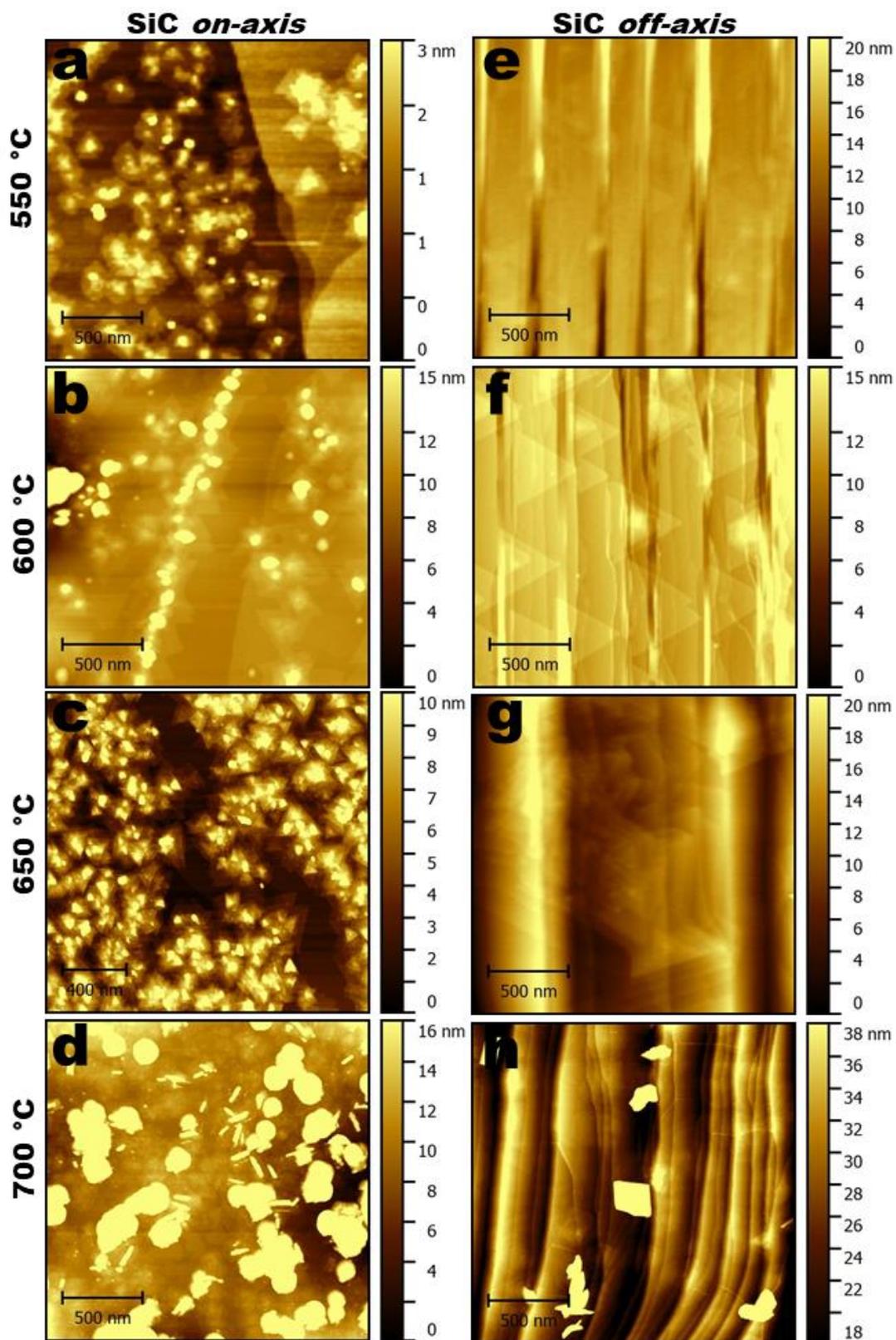


Figura 52 - Imagens de altura AFM do MoS<sub>2</sub> crescido em grafeno epitaxial sobre (a-d) SiC no eixo e (e-h) SiC fora do eixo em função da temperatura de crescimento do MoS<sub>2</sub>.

A Figura 53 mostra imagens de contraste de fase obtidas pela técnica de AFM para amostras de MoS<sub>2</sub> crescida em grafeno epitaxial sobre SiC *on-axis* e *off-axis* em

função da temperatura de crescimento do MoS<sub>2</sub>, referentes às mesmas regiões analisadas na Figura 52. Usando o software Gwyddion, foi usada uma máscara em todas as regiões de fase de áreas expostas de grafeno (isto é, sem triângulos de MoS<sub>2</sub>) com o objetivo de calcular qual a cobertura de uma área de 2x2 (μm)<sup>2</sup> com ilhas de MoS<sub>2</sub> em cada temperatura e substrato. Para isso, reduziu-se o valor referente às regiões rosa demarcadas nas imagens do valor total de área para cada imagem, calculando qual a porcentagem de área que ocorreu crescimento de MoS<sub>2</sub>. Podemos observar que o aumento da temperatura permite o crescimento lateral dos triângulos de MoS<sub>2</sub> nas amostras *off-axis*, permitindo um recobrimento quase completo na amostra crescida em 700 °C (Figura 53(h)) através da coalescência das ilhas de MoS<sub>2</sub>. Como o crescimento de MoS<sub>2</sub> ocorre na ordem de empilhamento AA majoritariamente para as amostras *off-axis*, o crescimento dessas ilhas no plano torna-se mais favorável pela presença das ligações pendentes nas bordas, favorecendo o crescimento de monocamada ou apenas algumas camadas. Esse aumento lateral dos triângulos não é observado para as amostras *on-axis*. No entanto, com o aumento da temperatura, observamos uma diminuição na área de grafeno exposto, indicando que embora o tamanho lateral dos triângulos não aumente, há crescimento suficiente para recobrir as regiões de grafeno exposto. Outro ponto importante observado nas amostras *on-axis* é que, para temperaturas menores, os núcleos têm fase diferente em relação às bordas até 600 °C. Porém, acima de 650 °C, não há mais diferença de fase entre o centro dos triângulos e as bordas, levando a conclusão de que temperaturas de crescimento maiores permitem a sulfurização total dos núcleos de MoO<sub>3-x</sub>S<sub>y</sub>.

A Figura 54 apresenta os espectros Raman obtidos para amostras de MoS<sub>2</sub> crescido sobre grafeno epitaxial sobre SiC *off-axis* (azul) e *on-axis* (vermelho) em função da temperatura final de crescimento do MoS<sub>2</sub>. Os dois picos em cada espectro correspondem aos modos vibracionais A<sub>1g</sub> e E<sup>1</sup><sub>2g</sub> característicos do sinal do MoS<sub>2</sub>. Podemos observar que a distância entre os picos característicos do MoS<sub>2</sub> se afastam com o aumento da temperatura para ambos os substratos. Conforme visto no capítulo anterior, a distância entre os picos informa o número de camadas formadas de MoS<sub>2</sub>. Considerando que o grafeno epitaxial não tem a mesma razão de afastamento dos picos em relação ao MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub> (assim como o HfO<sub>2</sub> não segue esta mesma razão), podemos apenas afirmar que o número de camadas aumenta com a temperatura. Anteriormente, os dados de RBS mostraram que o afastamento dos picos com o aumento da temperatura também significava maior quantidade de material (S e Mo) nas amostras de HfO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>. Podemos

entender que o mesmo acontece para o  $\text{MoS}_2$  crescido sobre EG. Este resultado é coerente com os dados de AFM, onde observamos que a área coberta por  $\text{MoS}_2$  aumenta com o aumento da temperatura de crescimento.

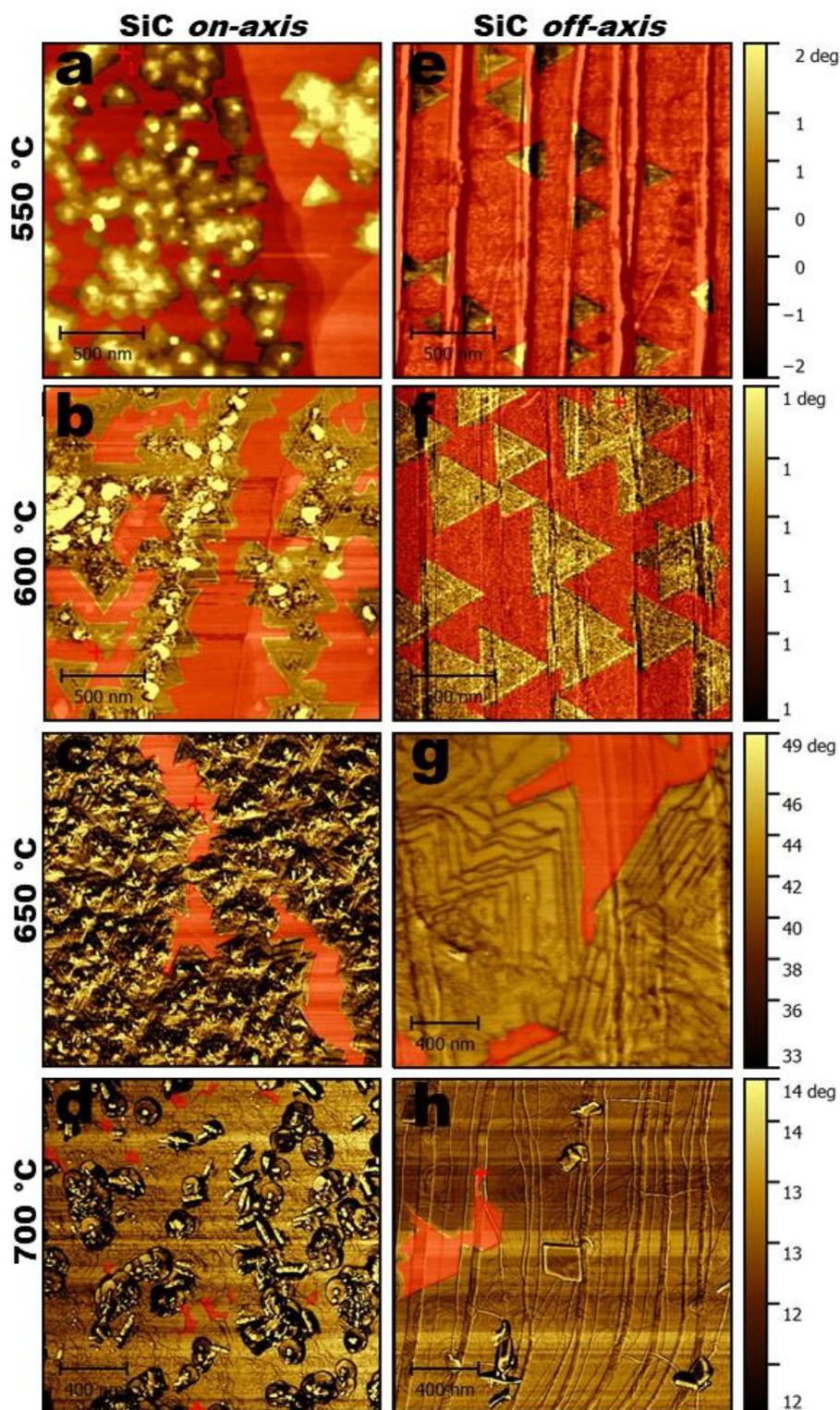


Figura 53 - Imagens de contraste de fase obtidas por AFM do  $\text{MoS}_2$  crescido em grafeno epitaxial sobre (a-d) SiC no eixo e (e-h) SiC fora do eixo em função da temperatura de crescimento do  $\text{MoS}_2$ . As regiões rosas foram cobertas com uma máscara do software de análise sobre áreas de grafeno epitaxial onde não há triângulos de  $\text{MoS}_2$ .

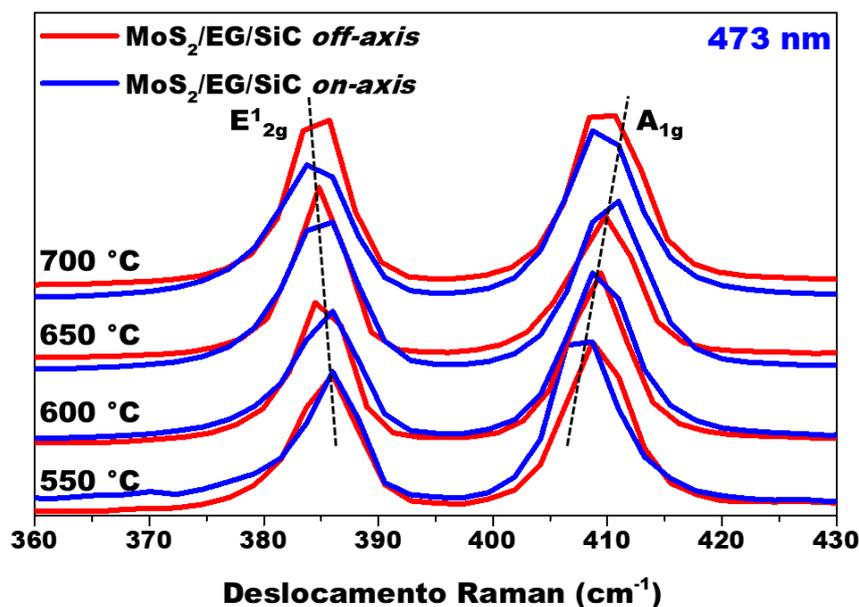


Figura 54 – Espectros Raman de amostras de MoS<sub>2</sub> crescido em grafeno epitaxial sobre SiC no eixo (azul) e SiC fora do eixo (vermelho) em função da temperatura de crescimento do MoS<sub>2</sub>.

A Tabela 5 mostra informações das imagens de altura e contraste de fase de AFM obtidas através de medidas dos triângulos de MoS<sub>2</sub> crescidos em grafeno epitaxial sobre SiC *on-axis* (LM, *low miscut*) e SiC *off-axis* (HM, *high miscut*) em função da temperatura de crescimento do MoS<sub>2</sub>. A primeira informação de média do número de camadas foi obtido através do perfil de altura com o software Gwyddion em várias regiões de cada amostra e após calculando a média, considerando que a altura média de uma camada de MoS<sub>2</sub> é de 0,7 nm. Através das imagens de contraste de fase, foi calculada a porcentagem de cobertura de área com MoS<sub>2</sub>, conforme visto na Figura 53. Também foi medida a lateral média dos triângulos de MoS<sub>2</sub> de cada amostra. Usando o valor da lateral dos triângulos equiláteros, foi medida a área média dos triângulos para cada substrato e temperatura. Por fim, foi calculada a razão entre a área coberta de MoS<sub>2</sub> pela área média de um triângulo individual em cada amostra para definir o número de triângulos na área medida de cada amostra.

O número médio de camadas de MoS<sub>2</sub> aumenta com o aumento da temperatura de crescimento para ambos os substratos, mas diminui para temperaturas ainda maiores nos dois casos. A cobertura média aumenta com o aumento da temperatura de crescimento, chegando a quase cobertura completa em 700 °C. A combinação desses resultados indica que em maiores temperaturas os precursores conseguem vencer a barreira de energia para ocorrer o crescimento lateral do MoS<sub>2</sub>, aumentando a cobertura da amostra, e assim diminuindo o crescimento de camada sobre camada. Embora o efeito ocorra nos dois

substratos, ainda é possível perceber que o crescimento vertical é muito mais acentuado nas amostras *on-axis* em relação às amostras *off-axis*, atingindo uma média de 15 camadas de MoS<sub>2</sub> a 600 °C, enquanto na *off-axis* vemos atingir uma altura média máxima de 8 camadas (metade do valor anterior) em 650 °C.

A média lateral dos triângulos nas amostras *on-axis* não tem um aumento significativo com o aumento da temperatura, mantendo-se entre 100 a 250 nm, o que reflete-se, obviamente, na média lateral dos triângulos. No entanto, como observado no parágrafo anterior, a cobertura de área continua a aumentar com o aumento da temperatura. Então, através da combinação desses resultados, pode-se perceber que o número de triângulos por área medida aumenta com o aumento da temperatura. Esse número pode ser entendido como o número de centros de nucleação de MoS<sub>2</sub> nas amostras, considerando que cada triângulo foi originado em um centro de nucleação. Portanto, entendemos que o aumento da temperatura permite o aumento de centros de nucleação nas amostras *on-axis*, até atingir a cobertura completa da superfície de grafeno epitaxial. Na contramão a esse resultado, a média lateral dos triângulos nas amostras *off-axis* aumenta com o aumento da temperatura, chegando ao ponto de coalescência das ilhas em 700 °C, onde não foi possível medir a lateral dos triângulos. Como neste caso também há aumento da cobertura de área, então o número de triângulos por área mantém-se (inclusive com uma leve diminuição no número). Esse resultado mostra que a temperatura de crescimento não afeta no número de centros de nucleação das amostras *off-axis*.

Tabela 5 – Tabela de valores mostrando estatística dos triângulos de MoS<sub>2</sub> crescidos sobre grafeno epitaxial sobre SiC no eixo (LM, *low miscut*) e fora do eixo (HM, *high miscut*) em função da temperatura de crescimento de MoS<sub>2</sub>.

Amostra	Média n° de camadas	% cobertura de área	Média lateral dos triângulos (nm)	Área média dos triângulos (nm <sup>2</sup> )	Triângulos/Área (nucleação)
LM 550	~2L	54,8	152,9	13500,1	164,3
LM 600	~15L	62,1	254,3	37338,5	66,6
LM 650	~8L	90,6	158,6	14531,8	249,9
LM 700	~2-3L	98,4	99,2	5684,9	692,2
HM 550	~1-2L	11,7	135,9	10661,1	44,8
HM 600	~2-3L	49,8	458,8	121556,3	16,4
HM 650	~8L	84,2	644,7	239946,8	14,0
HM 700	~5L	95,8	-	-	-

Esses valores da tabela são estimados, considerando que há muitos triângulos sobrepostos, há coalescência em muitas regiões das amostras, e a média é um valor que não reflete casos individuais. Porém, eles servem para ter uma visão geral de como ocorre a nucleação em cada amostra. O fato de os centros de nucleação aumentarem com a

temperatura de crescimento de MoS<sub>2</sub> para amostras *on-axis*, enquanto mantém-se para amostras *off-axis*, indica novamente que o *miscut* do carbetto de silício tem papel importante no crescimento de MoS<sub>2</sub>, podendo ser devido à proximidade do grafeno com a *buffer layer* ou a morfologia dos degraus em cada tipo de substrato. Por fim, os resultados mostraram que a temperatura de 600 °C permite o crescimento de triângulos com excelente morfologia na amostra *off-axis*, sem promover consideravelmente o crescimento de várias camadas de MoS<sub>2</sub>.

### 5.3 – Papel da intercalação de H<sub>2</sub> no grafeno para o crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre EG/SiC(0001)

A Figura 55 mostra as imagens de contraste de fase obtidas pela técnica de AFM para amostras de MoS<sub>2</sub> crescido sobre grafeno epitaxial em SiC *on-axis* e *off-axis*, ambas sem e com intercalação de H<sub>2</sub> entre o grafeno epitaxial e o substrato. A intercalação de H<sub>2</sub> foi realizada por tratamento térmico em atmosfera de *Forming Gas* (5% de H<sub>2</sub> e 95% de N<sub>2</sub>), transformando a *buffer layer* em uma camada adicional de grafeno. Nas imagens de fase, o contraste é obtido por diferentes materiais, e neste caso o dissulfeto de molibdênio pode ser identificado pela região azul escura e o grafeno é representado pela região azul clara. As imagens obtidas mostram que o MoS<sub>2</sub> cresce em apenas algumas regiões nas duas amostras sem intercalação de hidrogênio (Figura 55(a) e 55(c)), enquanto é possível observar uma cobertura completa para ambas as amostras com intercalação de hidrogênio (Figura 55(b) e 55(d)).

As regiões demarcadas pelos círculos nas imagens foram aumentadas e comparadas nas Figura 55 (e), (f), (g) e (h). Através da comparação de cores, é possível observar que a região de triângulos tem contraste diferente das regiões sem triângulos para as amostras sem intercalação, o que indica que são materiais diferentes, provavelmente MoS<sub>2</sub> e grafeno, respectivamente. Para as amostras com intercalação de H<sub>2</sub> não é possível observar este contraste de cores, o que indica que ambas as regiões são compostas pelo mesmo material, no caso o MoS<sub>2</sub>. Este resultado mostra que a ausência da *buffer layer* através da intercalação de H<sub>2</sub> permite o completo recobrimento do grafeno por dissulfeto de molibdênio, sendo essencial para futuras aplicações desta heteroestrutura.

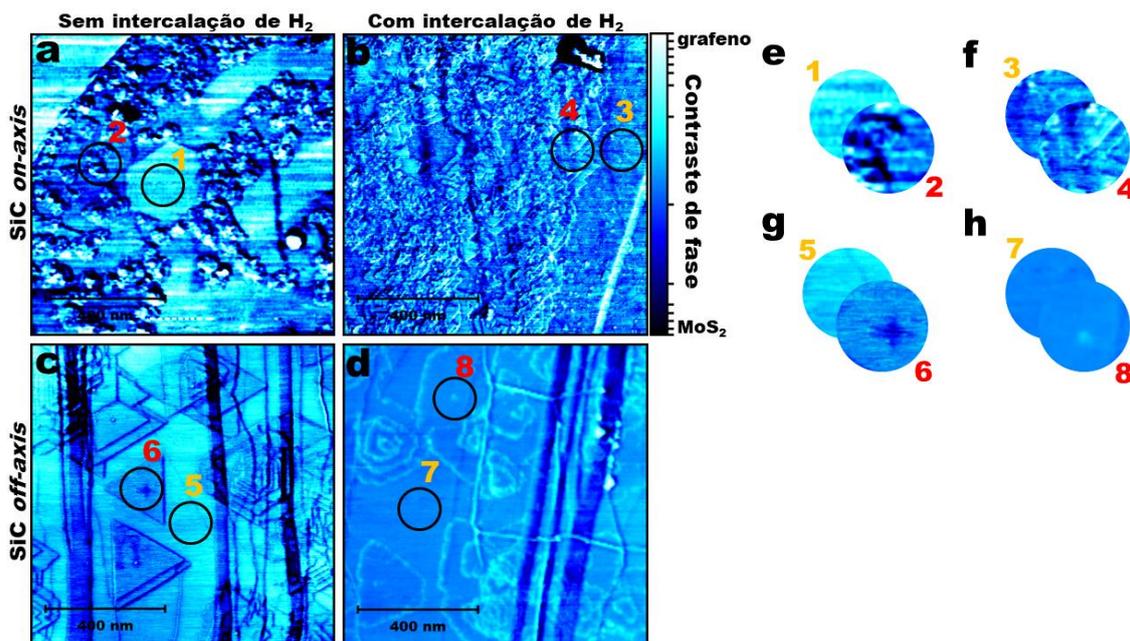


Figura 55 - Imagem de contraste de fase do AFM para MoS<sub>2</sub> crescido sobre grafeno epitaxial em SiC (a, b) no eixo e (c, d) fora do eixo. (b) e (d) são imagens de MoS<sub>2</sub> crescido em EG com intercalação de H<sub>2</sub>. (e, f, g, h) são as regiões delimitadas nas figuras (a, b, c, d), respectivamente, mostrando a diferença de contraste em (e) e (g) e a sua falta em (f) e (h).

A Figura 56 mostra um *zoom* de imagem de altura do AFM focado em um triângulo individual para amostras de MoS<sub>2</sub> crescido sobre grafeno epitaxial em SiC *off-axis* (a) sem e (b) com intercalação de H<sub>2</sub> entre o grafeno epitaxial e o substrato. Comparando as duas imagens, podemos observar que o formato da ilha de MoS<sub>2</sub> sem a intercalação de H<sub>2</sub> é um triângulo bem definido, com as bordas retas. No entanto, a amostra com intercalação de H<sub>2</sub> apresenta ilhas de MoS<sub>2</sub> com formato de triângulo truncado, ou seja, os vértices são achatados. Em alguns lugares da amostra com intercalação de H<sub>2</sub>, foram encontrados triângulos com formato quase hexagonal, como mostra a Figura 56(c). Wang et al. mostrou que a proporção entre Mo e S influencia na estrutura de borda dos cristais de MoS<sub>2</sub>. A Figura 56(d) mostra a estrutura de MoS<sub>2</sub> formada de acordo com a proporção entre os dois elementos durante o crescimento. Quando a proporção muda e a quantidade de molibdênio aumenta, os grãos têm formato triangular com as bordas com terminações do tipo Mo-zz. Quando a proporção muda no sentido contrário e a quantidade de enxofre aumenta, os grãos também são triangulares, mas com bordas com terminações do tipo S-zz. No entanto, quando a proporção entre os dois precursores é exata para a formação de MoS<sub>2</sub> (isto é, Mo:S = 1:2), os grãos têm formato hexagonal, com bordas alternadas entre terminações do tipo Mo-zz e S-zz (WANG S., 2014). O caso dos triângulos truncado e ilhas hexagonais na amostra com

intercalação de  $H_2$  mostra que a proporção entre os precursores ficou mais próxima da razão de estequiometria. A forma hexagonal pode ser identificada como uma mudança na energia de superfície da amostra, e assim o Mo e S seguem as mesmas taxas de fluxo (SHINDE, 2018), formando bordas equidistantes do centro de nucleação. Como visto na Figura 55(d), o contraste de fase não muda entre a região dos triângulos e o restante da área medida, indicando que a amostra *off-axis* com intercalação de  $H_2$  tem uma camada de  $MoS_2$  completa na superfície e as ilhas formadas no seu topo. Ao observar a amostra crescida em  $700\text{ }^\circ\text{C}$  na Figura 53(h), podemos identificar o mesmo tipo de formato de ilhas hexagonais no topo da primeira camada de  $MoS_2$  formada. Então podemos concluir através desses resultados que a mudança na forma das ilhas de  $MoS_2$  deve-se ao crescimento no topo de uma camada já completa. Esse fato informa que as taxas de fluxo do Mo e S mudam sobre o grafeno epitaxial em relação a uma camada de  $MoS_2$ , tornando a proporção entre precursores mais adequada nesta última.

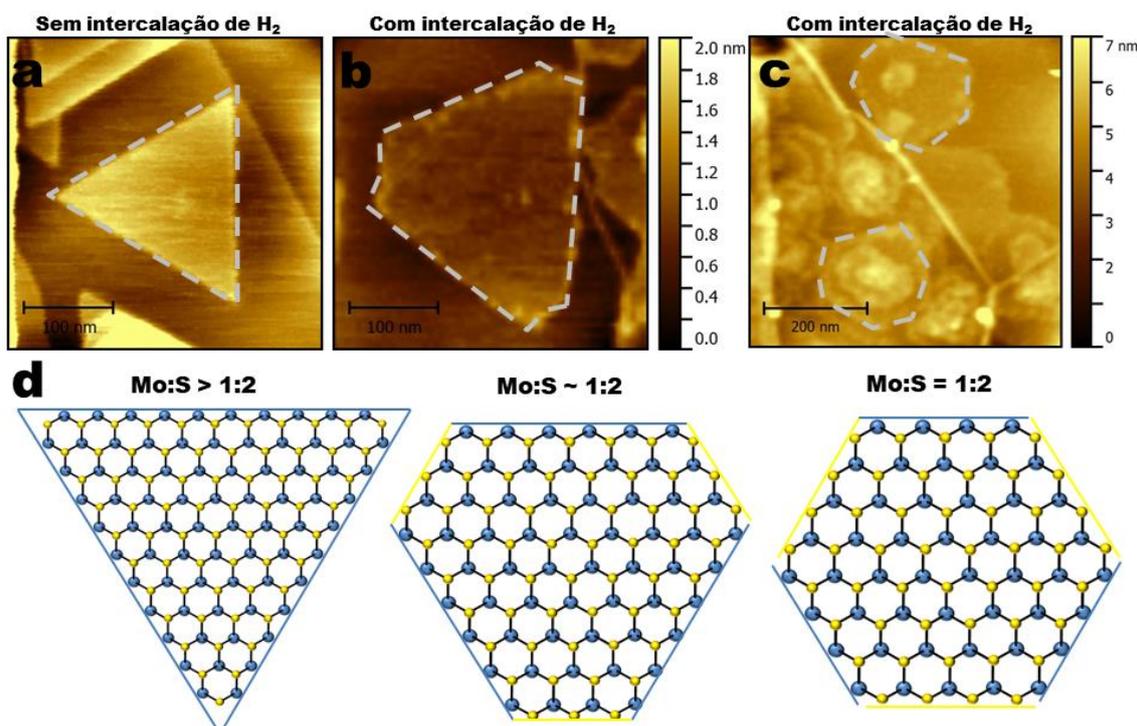


Figura 56 – Imagens de altura obtidas por AFM para amostras de  $MoS_2$  crescido sobre EG/SiC(0001) (a) sem e (b,c) com intercalação de  $H_2$ . (d) Representação entre o formato e a estrutura das bordas das ilhas de  $MoS_2$  de acordo com a proporção entre Mo e S.

Com o objetivo de identificar a natureza e a orientação das ligações do carbono presentes no grafeno epitaxial antes e após o crescimento do  $MoS_2$ , foram realizadas medidas de NEXAFS na borda de absorção K do carbono. As medidas foram realizadas em três ângulos de incidência diferentes:  $26^\circ$ ,  $50^\circ$  e  $90^\circ$  em relação à superfície da

amostra. A Figura 57 mostra espectros de NEXAFS para uma amostra de grafeno epitaxial sobre SiC *off-axis* em função do ângulo de incidência dos raios X. Logo no início da borda de absorção é possível localizar a contribuição da excitação de elétrons da primeira camada do carbono (1s) para o nível desocupado  $\pi^*$ . Devido à geometria dos orbitais que compõem a hibridização  $sp^2$  característica do grafeno, a técnica de NEXAFS permite obter informações da orientação das principais ligações e, através disso, identificar o quão plano está o grafeno. O feixe incidente com ângulo de  $90^\circ$  em relação à superfície da amostra é sensível às ligações no plano da amostra. Neste caso, ligações  $\sigma^*(C-C)$  para o grafeno totalmente plano. O ângulo de  $50^\circ$  é usado como ângulo intermediário. O feixe incidente com ângulo de  $26^\circ$  é sensível às ligações fora do plano da amostra. Neste caso, ligações  $\pi^*(C-C)$  para o grafeno totalmente plano. Por isso, podemos identificar uma contribuição significativa da transição  $1s \rightarrow \pi^*$ , em aproximadamente 285 eV, no espectro obtido com um ângulo de incidência de  $26^\circ$  e essa contribuição diminui com o aumento do ângulo de incidência. A partir da intensidade dessa componente em 285 eV para cada ângulo medido, podemos fazer um ajuste linear desses valores em função do  $\cos^2\theta$  e extrapolar o valor para obter a intensidade estimada que seria obtida num ângulo de incidência de  $0^\circ$ . Esse valor é útil para calcular a taxa de dicróismo para cada amostra e informar o quanto o grafeno está corrugado (LEE V., 2009).

A Figura 58 apresenta os espectros obtidos pela técnica de absorção de raios X (NEXAFS) na borda K de carbono para amostras de EG sem e com intercalação de  $H_2$  e antes e após o crescimento de  $MoS_2$  em função do *misct* do SiC em dois ângulos de incidência diferentes:  $26^\circ$  e  $90^\circ$ . Os espectros não apresentam modificações significativas entre si, o que indica que o grafeno não sofreu modificações estruturais expressivas após o crescimento do molibdênio de dissulfeto. Esse resultado é muito importante para mostrar que o processo de crescimento de  $MoS_2$  não modifica as desejadas propriedades do grafeno, permitindo manter as suas propriedades estruturais, que por sua vez também interferem nas propriedades mecânicas e elétricas. Entre as duas contribuições das transições do nível 1s para os níveis desocupados  $\pi^*$  em 285 eV e  $\sigma^*$  em 291,5 eV, há algumas ressonâncias sobrepostas que normalmente são atribuídas a ligações do carbono com hidrogênio (287 eV) e oxigênio (288 eV e 290 eV), provenientes de grupos funcionais ligados às bordas e defeitos do grafeno (ROLIM, 2018). Não foram observadas mudanças claras entre essas ressonâncias nos espectros medidos. No entanto, é possível observar que há uma contribuição em 290 eV para as amostras *on-axis* antes do

crescimento de MoS<sub>2</sub> que diminuem após o crescimento. Essa ressonância em destaque não é observada para as amostras *off-axis*. A redução dessa contribuição após o crescimento de MoS<sub>2</sub> deve-se provavelmente ao processamento em temperatura de 600 °C usada para o crescimento, que pode ter reduzido a superfície do grafeno que foi oxidada devido ao tempo de exposição ao ambiente.

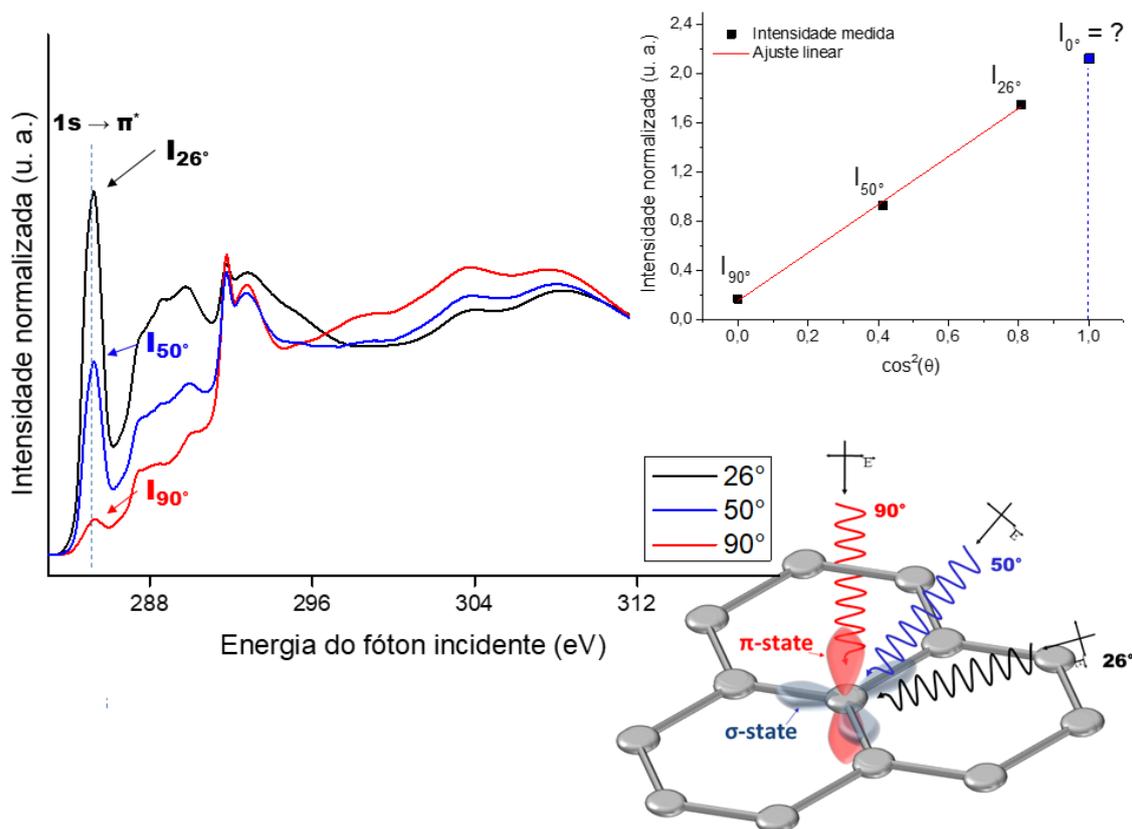


Figura 57 – Espectros NEXAFS para amostra de EG/SiC *off-axis* em função do ângulo do feixe de raios X incidente na amostra. O gráfico menor na direita superior apresenta a intensidade da componente π\*(C-C) em função do cos<sup>2</sup> do ângulo de incidência. O esquemático na direita inferior representa os orbitais π e σ do grafeno e sua relação geométrica com a incidência do feixe de raios X em diferentes ângulos.

Através dos valores obtidos pela extrapolação com ajuste linear (conforme mostrado na Figura 57), foi possível obter a taxa de dicroísmo para cada amostra. A relação entre os valores da intensidade da componente referente à transição 1s → π\* em 0° e 90° permite obter a taxa de dicroísmo (TD) através da seguinte equação:

$$TD = \frac{(I_{90^\circ} - I_{0^\circ})}{(I_{90^\circ} + I_{0^\circ})}$$

Equação 7 – Taxa de dicroísmo (TD) para medidas na borda K do carbono usando a técnica NEXAFS.

onde I<sub>90°</sub> é a intensidade da componente referente à transição 1s → π\* com ângulo de incidência do feixe de raios X perpendicular à amostra e I<sub>0°</sub> é a intensidade da mesma

componente com ângulo de incidência do feixe paralelo à superfície da amostra (LEE V., 2009).

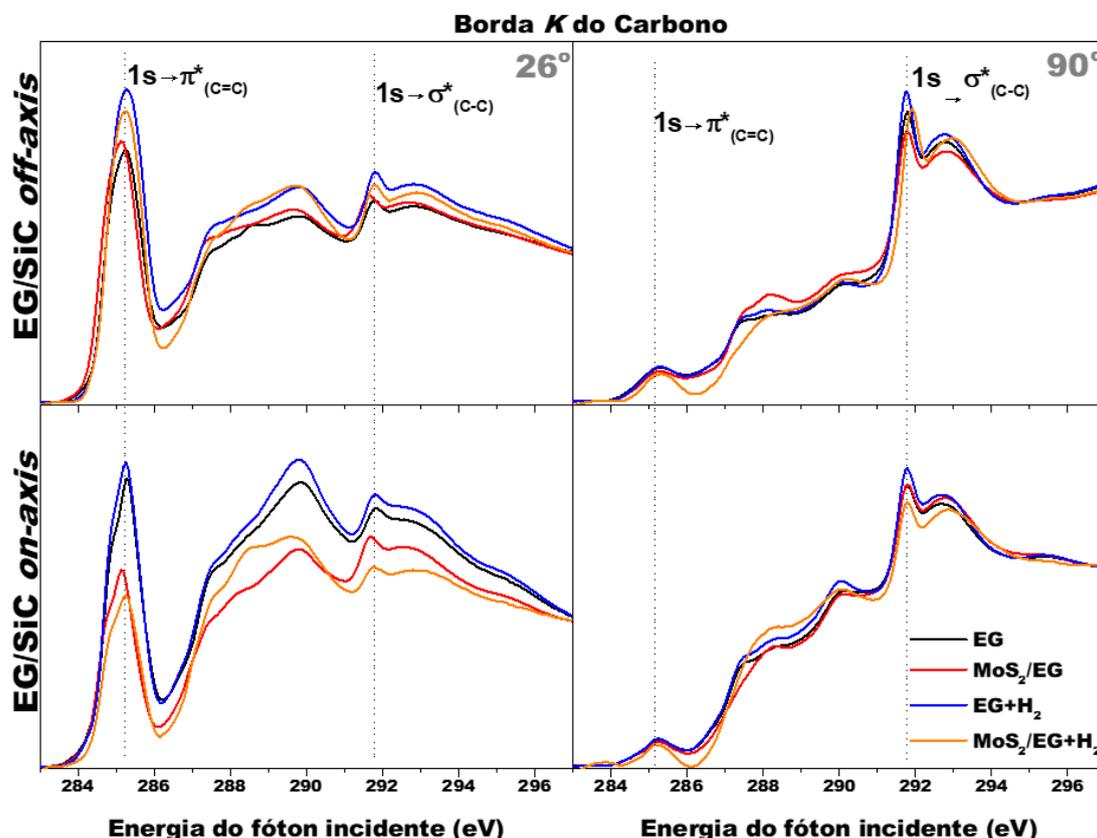


Figura 58 - Espectros NEXAFS na borda K do carbono para amostras de EG sem e com intercalação de  $H_2$  e sem e com  $MoS_2$  em função do *miscut* do SiC em dois ângulos de incidência diferentes:  $26^\circ$  e  $90^\circ$ .

As Figura 59 (a) e (b) mostram um esquemático da influência do erro no corte (*miscut*) do SiC ser baixo ou alto, respectivamente, em medidas de ângulo como o NEXAFS. Embora o ângulo de  $4^\circ$  (alto *miscut*) seja pequeno em relação ao tamanho total do *wafers* de SiC de 6 polegadas, ao analisar o perfil de altura das amostras *on-axis* e *off-axis* é possível perceber que a pequena diferença no ângulo muda drasticamente a superfície das amostras microscopicamente. A amostra com alto *miscut* possui degraus inclinados que podem afetar a orientação das ligações e as medidas de NEXAFS. Por exemplo, o grafeno poderia ser completamente plano na amostra de alto *miscut*, mas devido a morfologia do substrato, a intensidade da componente seria reduzida usando baixo ângulo de incidência de raios X. Portanto, as comparações entre TD serão apenas realizadas entre amostras de mesmo substrato, pois não há garantia que o valor absoluto de TD é devido a corrugação do grafeno ou à morfologia do substrato.

A Figura 59(c) apresenta as taxas de dicroísmo para amostras de EG sem e com intercalação de  $H_2$  e antes e após o crescimento de  $MoS_2$  em função do *miscut* do SiC. O

valor marcado em  $TD = -1$  seria equivalente a um grafeno completamente plano e o valor de  $TD = 0$  seria equivalente a um grafeno completamente corrugado (LEE V., 2009). Todos os valores de TD obtidos para as amostras ficaram entre -1,0 e -0,8, atestando a alta qualidade do grafeno mesmo após o crescimento de  $MoS_2$ . Como comparação, um HOPG (grafite pirolítico altamente orientado) recentemente limpo apresenta  $TD = -0,9$ . Amjadipour et al. mostraram que o grafeno torna-se mais plano após a intercalação com  $H_2$ , pois a *buffer layer* torna-se uma camada de grafeno quase livre e diminui a interferência do substrato na morfologia do grafeno. Além disso, eles também constataram que quanto mais camadas de grafeno, menor a influência da *buffer layer* na corrugação das camadas mais da superfície (AMJADIPOUR, 2018). Esse comportamento explica a TD aumentar para as amostras com intercalação de  $H_2$ , e isto ocorre nas amostras *on-axis* e *off-axis* com  $MoS_2$ , independente do *miscut*.

A Figura 60 mostra os espectros normalizados de NEXAFS para a região da borda de absorção L do enxofre para dois ângulos de incidência ( $26^\circ$  - esquerda e  $90^\circ$  - direita) em função do *miscut* do SiC, para amostras com e sem intercalação de hidrogênio. Assim como foi visto no capítulo anterior, a borda de absorção L do enxofre pode servir como uma “impressão digital” da coordenação trigonal prismática para o  $MoS_2$ , e efeitos de corrugação do dissulfeto podem afetar a resolução do espectro (PARIJA, 2018). Os espectros não apresentam diferença na borda do S entre os substratos *on-axis* e *off-axis*, ambos apresentando as assinaturas correspondentes ao  $MoS_2$ , mas com pouca definição. As amostras com intercalação de  $H_2$  mostram espectros bem resolvidos com as assinaturas bem destacadas do  $MoS_2$ . Portanto, observamos uma melhora da coordenação local do dissulfeto de molibdênio para amostras com intercalação de hidrogênio no grafeno, mostrando a identidade de um espectro de coordenação trigonal prismática do dissulfeto de molibdênio ( $2H-MoS_2$ ). Esse resultado combinado com o resultado da taxa de dicroísmo do grafeno, indica que o aumento na planicidade da superfície do grafeno após a intercalação de  $H_2$ , induzida pelo desacoplamento da *buffer layer*, melhora a coordenação local do  $MoS_2$  crescido no topo do grafeno. Inclusive a mudança de forma dos triângulos para triângulos truncados no caso das amostras com intercalação de  $H_2$  podem indicar que a melhora na difusão do enxofre na superfície permite o crescimento de  $MoS_2$  com melhor coordenação local

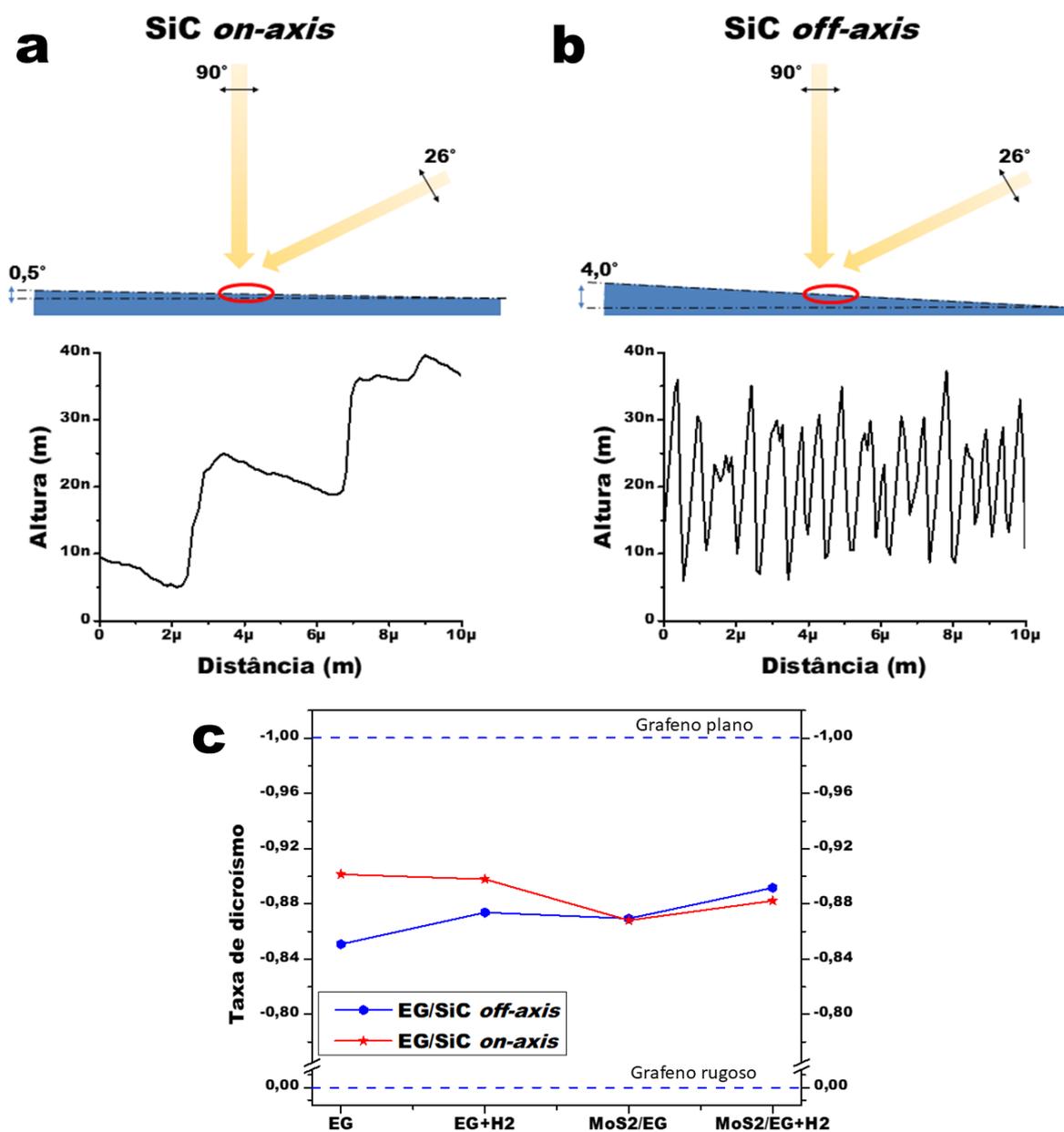


Figura 59 – Esquemático da incidência dos raios X durante as medidas de NEXAFS para amostra com SiC de (a) baixo e (b) alto ângulo no erro de corte. (c) Taxa de dicroísmo para amostras de EG sem e com intercalação de H<sub>2</sub> e sem e com MoS<sub>2</sub> em função do *miscut* do SiC.

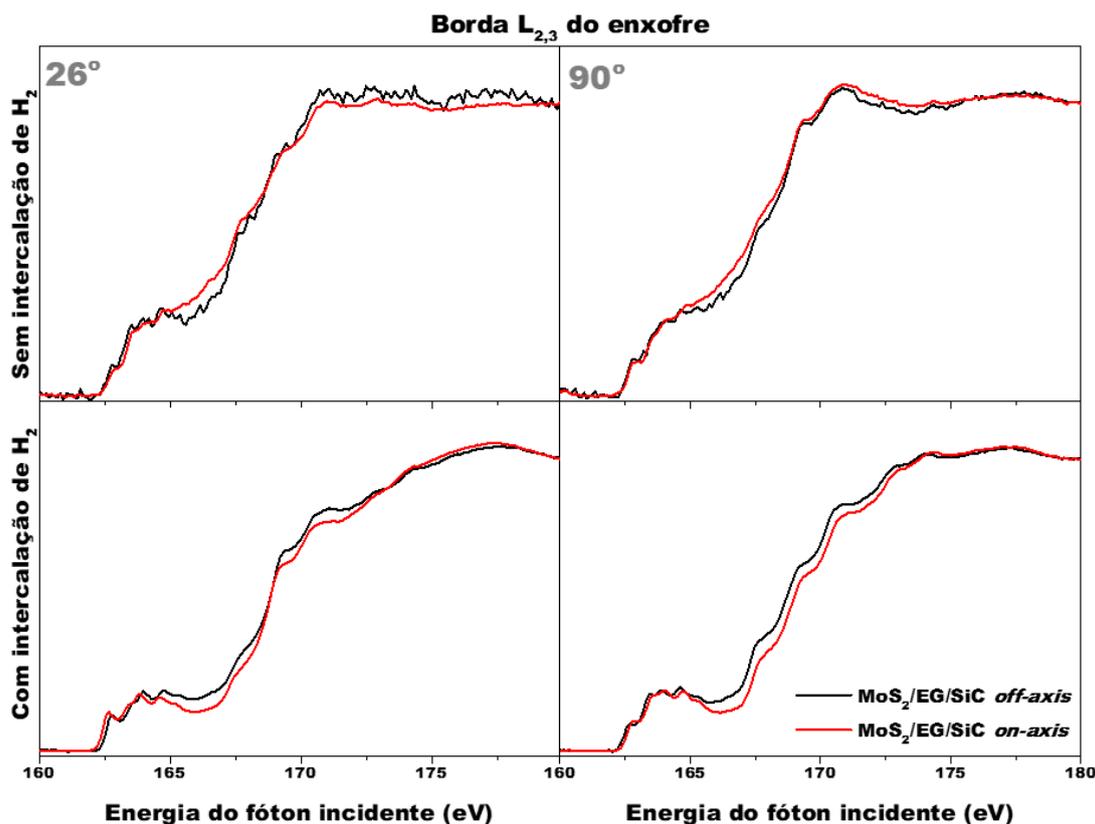


Figura 60 – Espectros NEXAFS na borda de absorção  $L_{2,3}$  do enxofre para amostras de  $\text{MoS}_2$  sobre EG sem e com intercalação de  $\text{H}_2$  em função do miscut de SiC em dois ângulos diferentes de incidência:  $26^\circ$  e  $90^\circ$ .

A Figura 61 mostra um esquemático para resumir os resultados observados de como ocorre o crescimento de  $\text{MoS}_2$  sobre grafeno epitaxial ao longo deste capítulo. Ao comparar a influência do erro no corte do SiC (que conseqüentemente causa diferenças na formação do grafeno no seu topo) no crescimento do  $\text{MoS}_2$ , observamos que há uma melhora na morfologia do  $\text{MoS}_2$  crescido sobre EG/SiC *off-axis* em relação à amostra *on-axis*. A presença de um núcleo central de  $\text{MoO}_{3-x}\text{S}_y$  promove o crescimento de muitas camadas nas amostras *on-axis*. O aumento da temperatura de crescimento permite a maior cobertura de área das amostras por  $\text{MoS}_2$ . No entanto, observamos que enquanto a amostra *off-axis* tem a coalescência dos grãos em  $700^\circ\text{C}$  conforme as ilhas de  $\text{MoS}_2$  crescem lateralmente, as amostras *on-axis* têm um aumento no número de centros de nucleação com a temperatura. Essa diferença pode ser explicada pela maior proximidade da camada mais externa de grafeno da amostra *on-axis* com a *buffer layer*, que pode ser considerada uma camada de grafeno corrugada. Ao realizar o desacoplamento da *buffer layer* do substrato de SiC através da intercalação de  $\text{H}_2$  foi possível observar uma melhora na planicidade do grafeno em ambos os substratos. Esse efeito permitiu a conseqüente

melhora da coordenação local do MoS<sub>2</sub> crescido no topo e a formação de uma camada completa através da equivalência das taxas de fluxo dos precursores Mo e S na superfície mais coordenada.

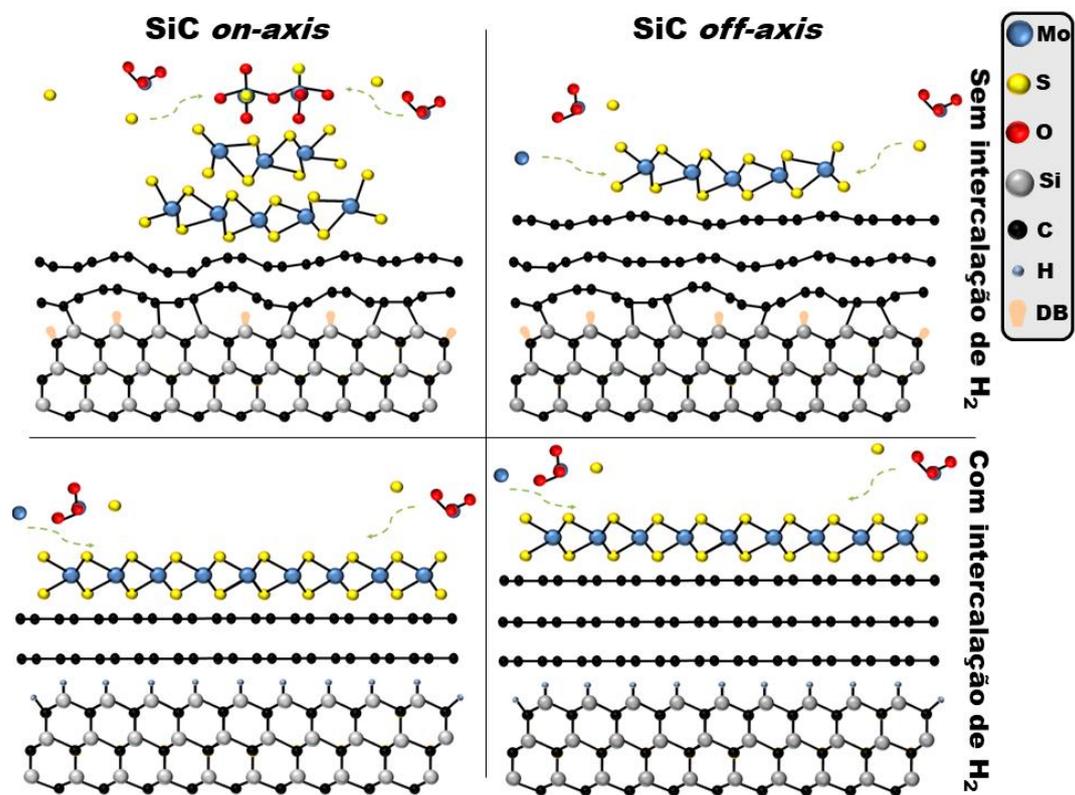


Figura 61 – Esquemático do crescimento de MoS<sub>2</sub> sobre amostras de EG/SiC *on-axis* e *off-axis* sem e com intercalação de H<sub>2</sub> entre o grafeno e o substrato de SiC.

## 6 – CRESCIMENTO DE h-BN POR MBE SOBRE $\text{MoS}_2/\text{EG}/\text{SiC}$ *OFF-AXIS* E $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Por fim, foram estudados os efeitos do substrato de origem e sustentação do  $\text{MoS}_2$  para o crescimento de nitreto de boro hexagonal por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE) no topo. O capítulo está dividido em duas seções, apresentando inicialmente os resultados obtidos da comparação direta entre o  $\text{MoS}_2$  crescido sobre os dois substratos e posteriormente os resultados obtidos da submissão de ambas as amostras ao crescimento de h-BN por MBE.

### 6.1 – Comparação entre $\text{MoS}_2$ crescido sobre $\text{EG}/\text{SiC}$ *off-axis* e $\text{SiO}_2/\text{Si}$

$\text{MoS}_2$  foi preparado sobre EG sobre SiC com alto *misct* (*off-axis*), bem como sobre um filme de  $\text{SiO}_2$  amorfo, a fim de permitir uma comparação direta das amostras. As Figura 62 (a) e (b) mostram a superfície dos substratos de EG e  $\text{SiO}_2$ , respectivamente, antes do crescimento do  $\text{MoS}_2$ . Por meio de medições de AFM, uma rugosidade quadrática média (RMS) de 155 pm foi obtida para a superfície de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  em uma área medida de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Este valor é semelhante ao que pode ser encontrado na literatura (BLASCO, 2001). A amostra EG/SiC não foi medida, porque é difícil evitar a área de transição do degrau da amostra (a Figura 62 (c) deixa o degrau do SiC em evidência numa visão tridimensional). As áreas do terraço da amostra EG/SiC têm aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  de largura. No entanto, sabemos pela literatura que a rugosidade do filme de grafeno epitaxial é extremamente pequena, com terraços atômicamente planos (MILLER, 2010).

A Figura 63(a) corresponde a superfície de  $\text{MoS}_2$  crescido sobre grafeno epitaxial sobre SiC com grande erro no corte ( $\sim 4^\circ$ ). Os triângulos mostrados na imagem são estruturas de  $\text{MoS}_2$ , estando de acordo com a forma estrutural deste material geralmente apresentado na literatura quando o crescimento é realizado pela técnica de CVD (ZHU, 2017), e também conforme visto no capítulo anterior.

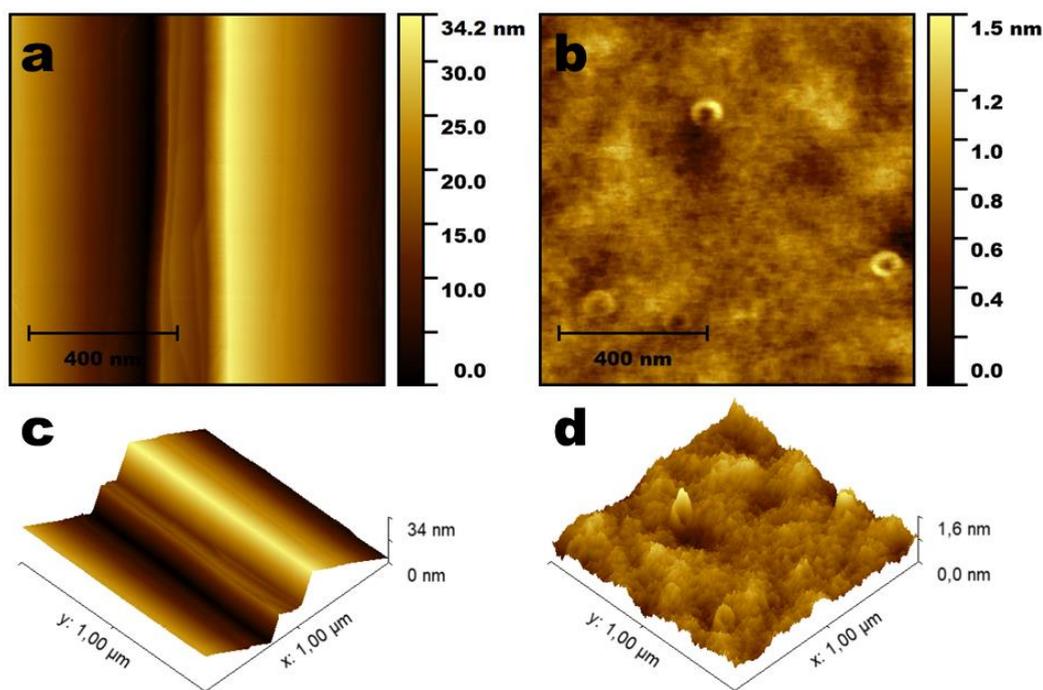


Figura 62 – Imagens de altura de AFM da superfície de amostras de (a) EG/SiC(0001) e (b) SiO<sub>2</sub> antes do crescimento de MoS<sub>2</sub>. (c) e (d) são imagens tridimensionais da superfície de cada substrato, respectivamente.

O exame individual das ilhas de MoS<sub>2</sub> sobre o EG revela que não há uniformidade no número de camadas entre elas, onde algumas ilhas são monocamadas e outras com algumas camadas. Essa observação é relacionada com a nucleação preferencial das ilhas de MoS<sub>2</sub> em características da superfície como as rugas no grafeno e na borda dos degraus (provavelmente devido a maior densidade de defeitos), levando a formação de multicamadas em algumas regiões, enquanto monocamadas são formadas em áreas mais suaves da superfície, como o grafeno sobre os terraços de SiC. Neste aspecto, aprimorar a morfologia da superfície do grafeno (redução das rugas e aumento das áreas sobre os terraços) pode permitir a formação de MoS<sub>2</sub> mais homogêneo. Como visto no capítulo anterior, uma temperatura maior de crescimento (como 700 °C) do MoS<sub>2</sub> sobre o EG/SiC resulta no crescimento de multicamadas e maior tamanho de domínios, levando a uma cobertura maior da superfície do grafeno. Liu X. et al. mostrou que uma maior pressão de trabalho (como 50 e 100 Torr) durante o crescimento de MoS<sub>2</sub> também aumenta o tamanho dos domínios e consequentemente a cobertura de área sobre o grafeno (LIU X., 2016). Ambos os parâmetros aumentam a concentração local dos precursores, facilitando o crescimento no plano basal do MoS<sub>2</sub>, que é a chave para conseguir a síntese de camadas completas de MoS<sub>2</sub> sobre o EG. Também foi visto no capítulo anterior que a maioria dos triângulos são alinhados com os degraus do SiC, indicando que o crescimento do MoS<sub>2</sub>

sobre o EG exibe uma orientação cristalográfica preferencial. Um cenário diferente é apresentado na Figura 63(b). A imagem AFM de MoS<sub>2</sub> crescido sobre óxido de silício mostra um crescimento sem orientação preferencial do MoS<sub>2</sub>, além do crescimento de multicamadas em formato espiral.

Os perfis de altura obtidos por AFM mostram que a formação de multicamadas de MoS<sub>2</sub> é substancialmente suprimida quando o grafeno epitaxial é usado como substrato em comparação com o SiO<sub>2</sub>. Enquanto o perfil de altura da amostra MoS<sub>2</sub>/EG/SiC (Figura 63(c)) demonstra que as ilhas triângulares tem altura de 0,65 nm, que corresponde a altura de uma monocamada de MoS<sub>2</sub> (ADDOU, 2015), as ilhas de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si (Figura 63(d)) exibem uma altura média de 4.1 nm, correspondendo a aproximadamente seis camadas de MoS<sub>2</sub>. Desta forma, no mesmo procedimento, o crescimento de MoS<sub>2</sub> é aprimorado sobre o EG em contraste naquele que foi observado sobre o SiO<sub>2</sub> amorfo.

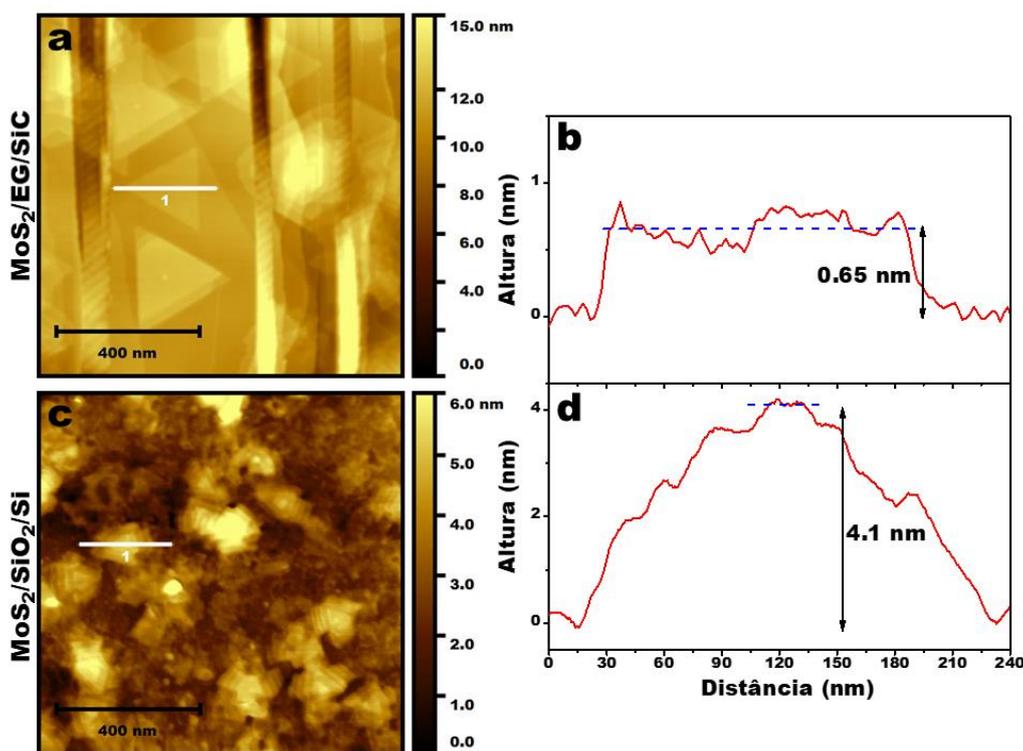


Figura 63 – Imagens de AFM para amostras de MoS<sub>2</sub> crescido sobre (a) EG/SiC(0001) e (c) SiO<sub>2</sub>/Si(100). Os triângulos observados em ambas as imagens são estruturas de MoS<sub>2</sub>. (b) e (d) Perfis de altura ao longo das linhas brancas nas figuras (a) e (c), respectivamente.

Para estudar melhor o formato das ilhas de MoS<sub>2</sub> crescido sobre ambos os substratos, as Figura 64 (a) e (b) apresentam imagens de AFM ampliadas para selecionar apenas uma estrutura sobre cada substrato. Conforme visto no capítulo anterior, o MoS<sub>2</sub> crescido sobre o EG sobre SiC *off-axis* tem um empilhamento do tipo AA, formando camadas alinhadas uma sobre as outras. No entanto, o MoS<sub>2</sub> crescido sobre o SiO<sub>2</sub> amorfo

mostra um crescimento de ilha em formato espiral. Essa morfologia de TMDs é comum em substratos como SiO<sub>2</sub>, mica e sílica fundida (DONG, 2016), principalmente utilizando temperaturas de crescimento abaixo de 650 °C (FAN, 2018), como é o caso da temperatura de 600 °C usada aqui. Esse tipo de estrutura pode ter diversas origens, mas geralmente ocorre durante o crescimento do grão numa superfície muito rugosa ao encontrar um defeito (ou mesmo um outro grão próximo, em casos de alto índice de nucleação). Para continuar crescendo, o grão sobrepõe-se sobre ele mesmo e constitui uma estrutura torcida para cima. A falta de simetria de inversão dessas espirais pode levar a propriedades muito interessantes, como polarização de vale, não-linearidade óptica de segunda ordem, e a possibilidade de modificar as propriedades ópticas e elétricas dos TMDs que apresentam essa estrutura (DONG, 2016). No entanto, embora essas espirais de MoS<sub>2</sub> possam levar a atrativas estruturas para o estudo de incorporação de hidrogênio (SARMA, 2019), a sua falta de planicidade quando sobre o SiO<sub>2</sub> oferece uma forma inconveniente para o crescimento de outros materiais no seu topo para formação de heteroestruturas de van der Waals.

A Figura 64(c) mostra os espectros Raman do MoS<sub>2</sub> crescido sobre EG/SiC (linha vermelha) e SiO<sub>2</sub>/Si (linha azul). Os espectros Raman mostram que os picos característicos do MoS<sub>2</sub> são mais estreitos quando crescido sobre grafeno epitaxial, evidenciando sua qualidade estrutural superior (ZHANG X., 2015). A largura à meia altura (FWHM) dos modos vibracionais A<sub>1g</sub> e E<sup>1</sup><sub>2g</sub> podem fornecer informações sobre a cristalinidade do MoS<sub>2</sub> (ZHANG X., 2015). As FWHMs dos modos A<sub>1g</sub> e E<sup>1</sup><sub>2g</sub> para a amostra MoS<sub>2</sub>/EG/SiC (4,2 cm<sup>-1</sup> e 5,7 cm<sup>-1</sup>, respectivamente) revelam que as linhas de Raman para o MoS<sub>2</sub> são mais estreitas comparadas as linhas do mesmo material crescido sobre o SiO<sub>2</sub>, com distribuições mais alargadas (7,1 cm<sup>-1</sup> e 7,7 cm<sup>-1</sup>, respectivamente). Esse resultado, em conjunto com os resultados de AFM, apontam que o EG permite o crescimento de um MoS<sub>2</sub> aprimorado no que concerne a suas propriedades estruturais a uma temperatura de crescimento relativamente baixa (600 °C).

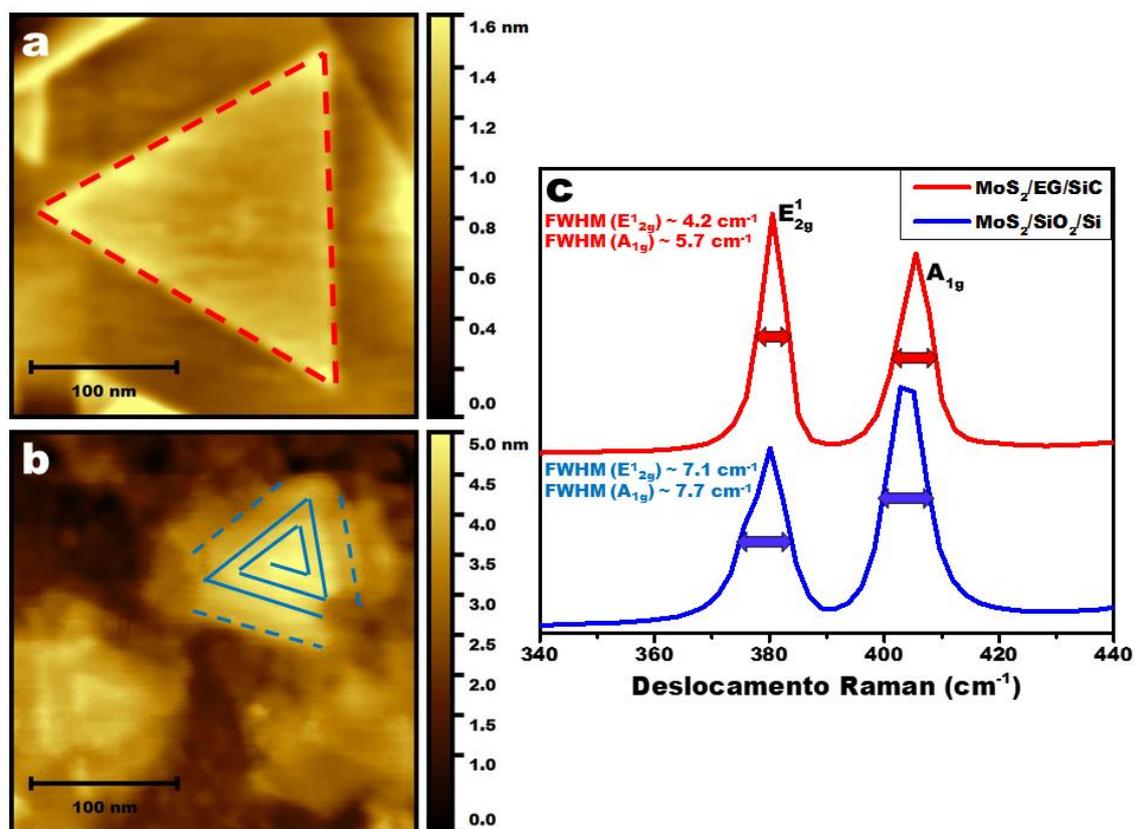


Figura 64 – Imagens de AFM com zoom para destacar o formato dos triângulos de MoS<sub>2</sub> crescido sobre (a) EG/SiC(0001) e (b) SiO<sub>2</sub>/Si(100). (c) Espectros Raman de MoS<sub>2</sub> crescido sobre EG (linha vermelha) e SiO<sub>2</sub> (linha azul).

Com o objetivo de confirmar se o crescimento dos triângulos de MoS<sub>2</sub> ser alinhado em apenas uma direção sobre o EG conforme observado anteriormente por AFM acontece sobre toda a amostra, e para identificar se há alguma relação epitaxial entre ambos os materiais, medidas de difração de raios X em ângulo rasante (GID) foram realizadas com luz síncrotron. A Figura 65(a) mostra a intensidade do  $q_{\text{rad}}$  (vetor da rede recíproca) dispersa ao longo do plano para amostras de MoS<sub>2</sub> crescido sobre EG/SiC(0001) no eixo (linha azul) e fora do eixo (linha vermelha). Embora a comparação de substratos neste capítulo seja apenas entre EG sobre SiC *off-axis* e SiO<sub>2</sub>, também foi medida uma amostra *on-axis*, pois o alto ângulo nos degraus do SiC da amostra *off-axis* poderia causar interferência na medida de ângulo rasante, do mesmo modo que afetou as medidas de NEXAFS do capítulo anterior. Ambos os perfis contêm uma contribuição intensa do plano SiC(11.0) do substrato e, para vetores da rede recíproca menores (isso quer dizer parâmetros de rede no plano maiores), evidências das contribuições do MoS<sub>2</sub> e o EG. Contudo, os últimos dois referem-se a reflexões do tipo {10.0} indicando que as redes do MoS<sub>2</sub> e EG são rotadas por 30° em relação ao substrato de SiC. Os parâmetros de rede

calculados para o MoS<sub>2</sub>, EG e SiC são 3,149, 2,456 e 3,080 Å, respectivamente. Esses valores para os parâmetros de rede no plano de MoS<sub>2</sub>/EG indicam que não há tensão entre as duas redes (LIU X., 2016), (SCHUMANN, 2014). A Figura 65(b) apresenta uma varredura azimutal interseccionando a reflexão SiC{10.0}, que aparece 30° rotacionada azimutalmente da sua contraparte SiC(11.0) na Figura 65(a). Nesta imagem podemos perceber que de fato o alto ângulo da amostra com SiC *off-axis* interferiu na medida a ângulo rasante. Mesmo assim, é possível identificar que as distribuições azimutais obtidas em ambos os SiC seguem a mesma tendência. Os parâmetros de rede do SiC{10.0} e MoS<sub>2</sub>{10.0} diferem-se por menos de 2%, por isso ambas as contribuições podem ser detectadas em apenas uma varredura azimutal simples com a resolução obtida no ESRF. Ambas são sistematicamente deslocadas com relação uma à outra mostrando a direta evidência que a rede do MoS<sub>2</sub> aparece 30° rotada azimutalmente em relação ao substrato de SiC (Figura 65(c)). Um tamanho de *spot* do raio X incidente de cerca de meio milímetro a um ângulo de incidência de 0,2° garante - devido ao efeito de sombra - informações estatisticamente relevantes em média sobre a amostra inteira. Assim, pudemos confirmar os resultados observados localmente pelo AFM.

Esse resultado revela que, embora o MoS<sub>2</sub> cresça alinhado ao grafeno, a falta de deformação entre suas redes está provavelmente relacionada a um relaxamento de deformação que é facilitado pela existência de um *gap* de van der Waals (LIU X., 2016). Enquanto a epitaxia convencional pode ser limitada pela necessidade de correspondência entre as redes do substrato e a camada crescida durante a epitaxia (camada epitaxial), a epitaxia de van der Waals (que ocorre entre materiais 2D por meio de interações fracas de van der Waals) permite, por exemplo, o crescimento epitaxial de MoS<sub>2</sub> no grafeno, mesmo com uma incompatibilidade de ~ 28% entre suas redes (WAN, 2016). Porém, o fraco potencial de van der Waals do grafeno não consegue filtrar totalmente o potencial do substrato e a interação ocorre mesmo com a sua presença entre os dois materiais. Desta forma, esta interação remota por meio do grafeno entre o substrato e a camada epitaxial ajuda a guiar o registro atômico, enquanto a tensão na rede da camada epitaxial é rapidamente aliviada na superfície escorregadia do grafeno antes de introduzir deslocamentos inadequados na rede (BAE, 2020). Assim, a rotação de 30° entre as redes do MoS<sub>2</sub> e do SiC é impulsionada pelo alinhamento energeticamente favorável e resulta em MoS<sub>2</sub> quase livre de deformações (LIU X., 2016). Em contraste, MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si não

mostrou qualquer orientação preferencial no plano, como esperado para o crescimento de um material em um substrato amorfo.

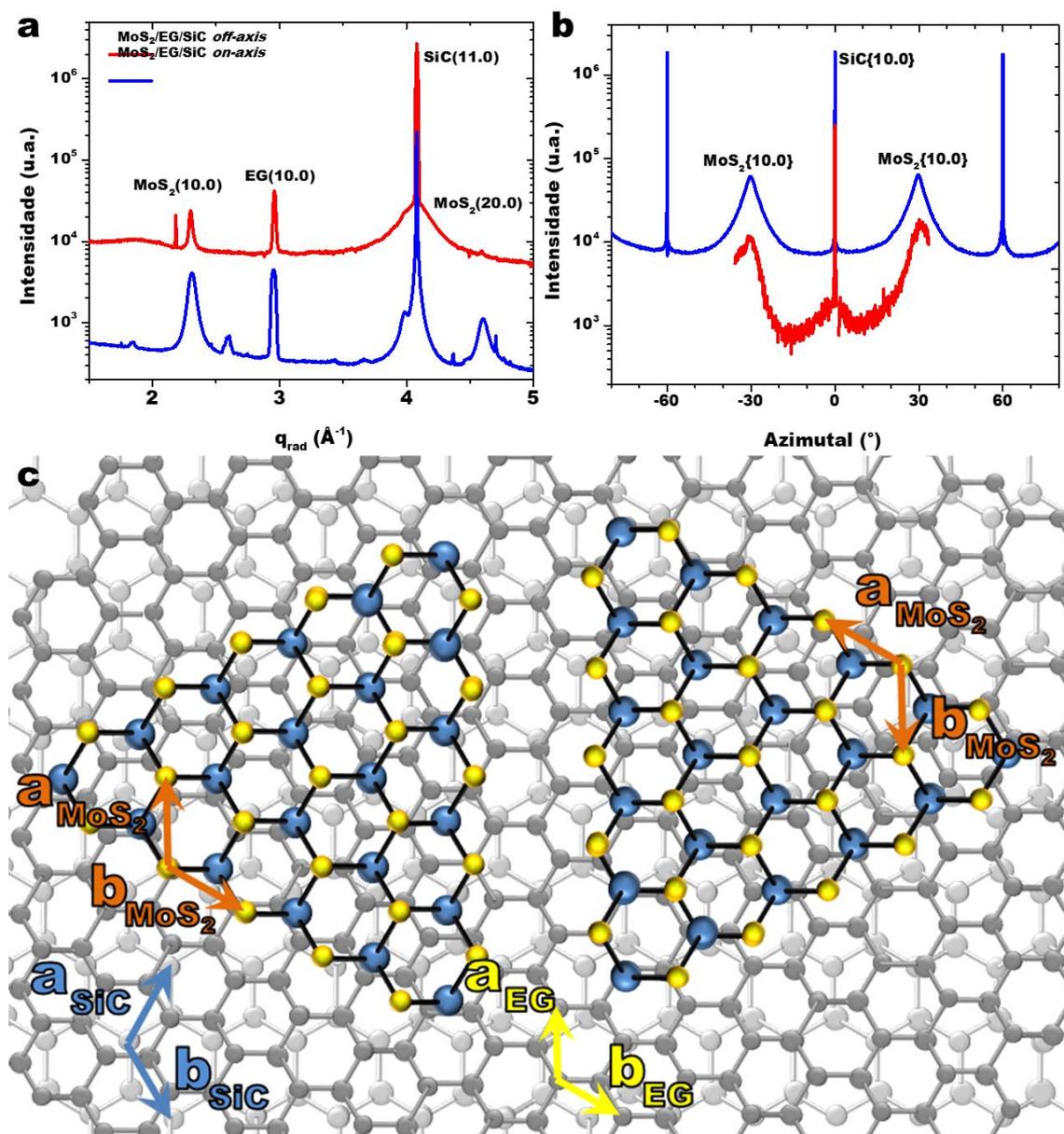


Figura 65 - (a) Intensidade espalhada no plano ao longo do  $q_{\text{rad}}$  atravessando a reflexão SiC(11.0) numa geometria de incidência rasante para MoS<sub>2</sub> crescido sobre EG/SiC(0001) no eixo (linha azul) e fora do eixo (linha vermelha). (b) Distribuições de intensidade azimutal interseccionando a reflexão SiC{10.0} de amostras de MoS<sub>2</sub> crescido em EG/SiC(0001) no eixo (linha azul) e fora do eixo (linha vermelha). Os picos projetados de primeira ordem de MoS<sub>2</sub>{10.0} são deslocados em 30° da rede do SiC{10.0}, mostrando que a sua rede está rotacionada por esse ângulo. (c) Modelo do espaço real da heteroestrutura MoS<sub>2</sub>/EG com o MoS<sub>2</sub> alinhado com a rede do EG, e ambos rotacionados de 30° em relação à rede do SiC.

## 6.2 – Crescimento de h-BN sobre MoS<sub>2</sub> por MBE

A fim de investigar o papel do substrato de suporte na estabilidade do MoS<sub>2</sub>, as amostras de MoS<sub>2</sub>/EG/SiC e MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si foram submetidas a um procedimento convencional de crescimento de h-BN por MBE. Esta etapa foi realizada para verificar se MoS<sub>2</sub> cultivado por CVD em um substrato cristalino, como EG, poderia alcançar maior estabilidade térmica em comparação com aquele cultivado em SiO<sub>2</sub> amorfo em face de um processo de crescimento típico de outro material 2D para formar heteroestruturas vdW.

Recentemente, o h-BN esfoliado mecanicamente sobre TMDs tem sido usado para proteger sua superfície contra a degradação após a exposição ao ar (CADIZ, 2017). Embora a técnica de esfoliação mecânica seja adequada para pesquisas científicas, esse método é, em princípio, incompatível com a fabricação de dispositivos em grande escala. Aqui nós investigamos h-BN crescido por MBE, um material que recentemente foi empregado como substrato promissor para TMDs (COURTADE, 2018). O XPS foi usado para identificar modificações químicas do MoS<sub>2</sub> após o crescimento de h-BN por MBE. A Figura 66(a) mostra os sinais característicos Mo 3d, S 2s e S 2p para MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si após o crescimento de h-BN por MBE a 600 °C. A conversão total de MoS<sub>2</sub> em MoO<sub>3</sub> ocorre após o processamento em alta temperatura, e o sinal de enxofre é completamente suprimido, mostrando a oxidação completa de MoS<sub>2</sub> sobre o substrato amorfo após o crescimento de MBE. É importante destacar que a pressão básica do MBE está na região do UHV e o gás utilizado para o crescimento do h-BN foi o nitrogênio ultrapuro. Portanto, é improvável que a degradação térmica observada esteja relacionada a contaminantes na atmosfera da câmara. Um estudo anterior sobre a interação de MoS<sub>2</sub> com o plasma do ar atmosférico mostrou que a conversão de MoS<sub>2</sub> em nanorolos de MoO<sub>3</sub> ocorre devido à formação de agentes oxidantes ativados pelo plasma (CHU X. S., 2017). Além disso, já foi observado que o recozimento em UHV pode resultar na degradação de MoS<sub>2</sub> em substratos de SrTiO<sub>3</sub>. A perda de enxofre através de trincheiras com orientações preferenciais permite que o molibdênio seja oxidado pelo oxigênio proveniente do substrato (CHEN P., 2011). Assim, o uso de plasma de N<sub>2</sub> em MBE combinado com o oxigênio do substrato SiO<sub>2</sub> também pode fornecer agentes oxidantes que contribuem para a conversão do MoS<sub>2</sub> em MoO<sub>3</sub> observado em nossa amostra de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si após o crescimento de h-BN.

As Figura 66 (b) e (c) mostram os sinais característicos Mo 3d, S 2s e S 2p para MoS<sub>2</sub>/EG/SiC após o crescimento de h-BN por MBE a 600 e 850 °C, respectivamente. Embora haja uma pequena contribuição do dubleto relacionado ao MoO<sub>3</sub> (estado de oxidação Mo<sup>6+</sup> representado na figura pelos componentes vermelhos), a maior contribuição na região Mo 3d é do dubleto relacionado ao MoS<sub>2</sub> estequiométrico (estado de oxidação Mo<sup>4+</sup>). Além disso, nenhuma mudança na região de enxofre é observada após o crescimento de h-BN por MBE, mostrando que o MoS<sub>2</sub> cultivado no EG não sofre perda significativa de enxofre após o processamento. Apesar do aumento significativo na temperatura de crescimento, apenas um pequeno aumento da contribuição do dubleto relacionado ao MoO<sub>3</sub> no espectro de XPS foi identificada na região de Mo 3d, mostrando que MoS<sub>2</sub> sobre EG é termicamente estável para crescimento de h-BN por MBE até pelo menos 850 °C. Este resultado mostra que a estrutura melhorada do MoS<sub>2</sub> no EG promove maior estabilidade térmica, evitando a degradação térmica esperada para recozimento acima de 500 °C. Além disso, a ausência de oxigênio no substrato EG/SiC(0001) também explica por que a degradação total do MoS<sub>2</sub> sobre o substrato de SiO<sub>2</sub> foi prejudicada na temperatura investigada.

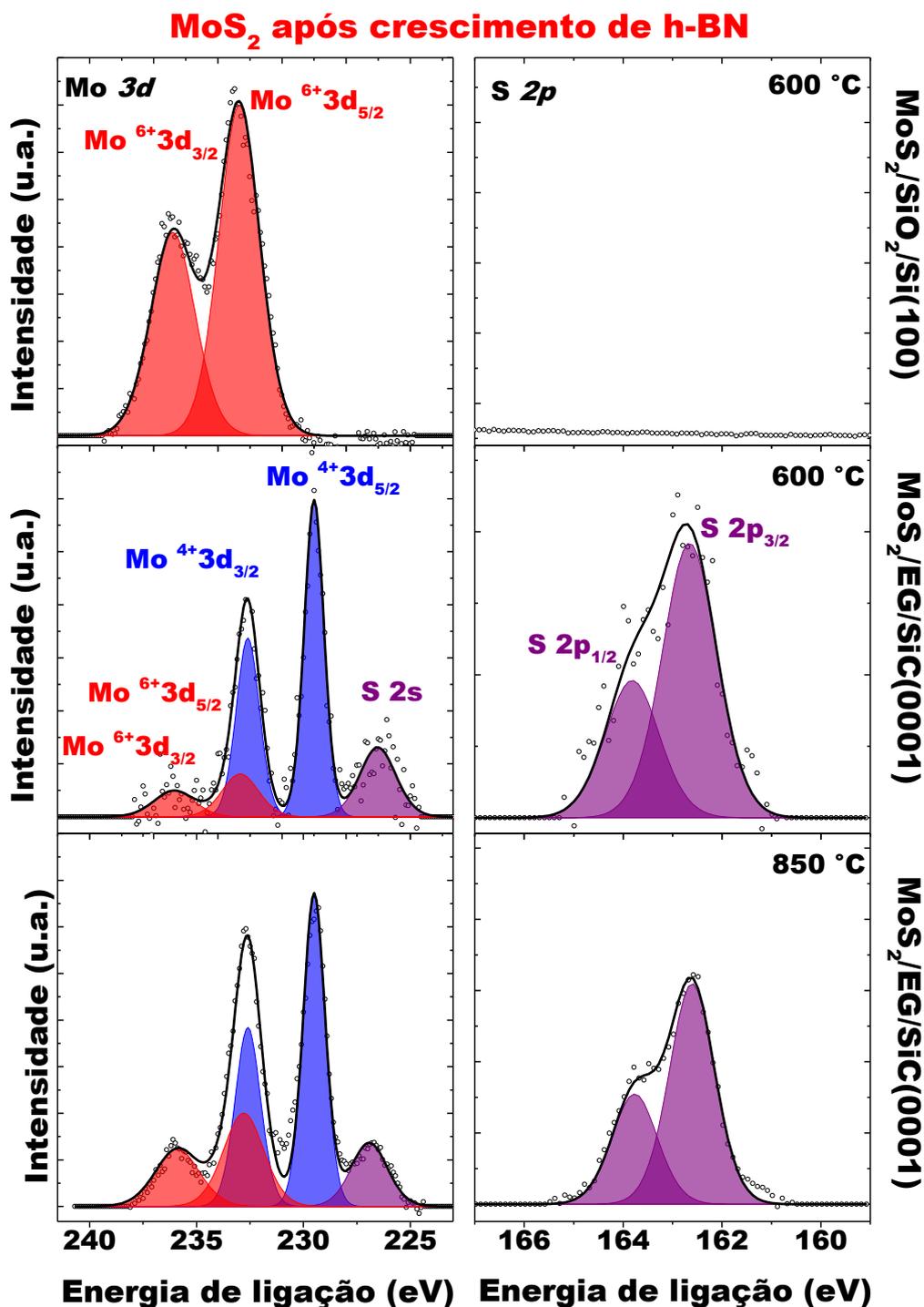


Figura 66 – Espectros de XPS nas regiões de Mo 3d (coluna da esquerda) e S 2p (coluna da direita) para amostras de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si e sobre EG/SiC(0001) após o procedimento no sistema de MBE. A temperatura no canto superior direito corresponde à temperatura de crescimento de h-BN por MBE sobre cada amostra.

Além de identificar se o MoS<sub>2</sub> é estável termicamente após o crescimento de h-BN, é importante também identificar se o grafeno epitaxial sofre alguma modificação durante os procedimentos realizados. Portanto, foram realizadas medidas de

espectroscopia Raman antes e depois de cada etapa do trabalho. A Figura 67 mostra os espectros Raman identificando os picos característicos do grafeno (D, G e 2D) (FERRARI, 2013) antes do crescimento do MoS<sub>2</sub> (linha preta), após o MoS<sub>2</sub> (linha azul) e após a heteroestrutura MoS<sub>2</sub>/EG ser submetida ao crescimento de h-BN por MBE no seu topo (linha vermelha). Apesar de todos os procedimentos realizados, não foi observada nenhuma mudança significativa nos espectros Raman do grafeno epitaxial, mostrando que a qualidade estrutural do grafeno crescido epitaxialmente sobre SiC é bastante estável. A única mudança observada entre os espectros é um leve aumento do pico D após o crescimento de h-BN por MBE. Esse modo vibracional do grafeno é ativado por um defeito (ECKMANN, 2012) e pode indicar um leve aumento nos defeitos na estrutura do grafeno após ser submetido ao MBE. No entanto, o sinal proveniente do nitreto de boro hexagonal (~1360 cm<sup>-1</sup>) é coincidente com a região do pico D do grafeno (~1350) (GARCIA, 2021). Em geral, o sinal Raman de h-BN é extremamente fraco quando é utilizado laser com energia na região da luz visível, pois é necessária uma energia maior para excitação dos fônons (por exemplo, luz ultravioleta) (KARIM, 2020). Portanto, é difícil afirmar se o leve aumento no sinal refere-se a um aumento nos defeitos do grafeno ou a presença de h-BN sobre a amostra.

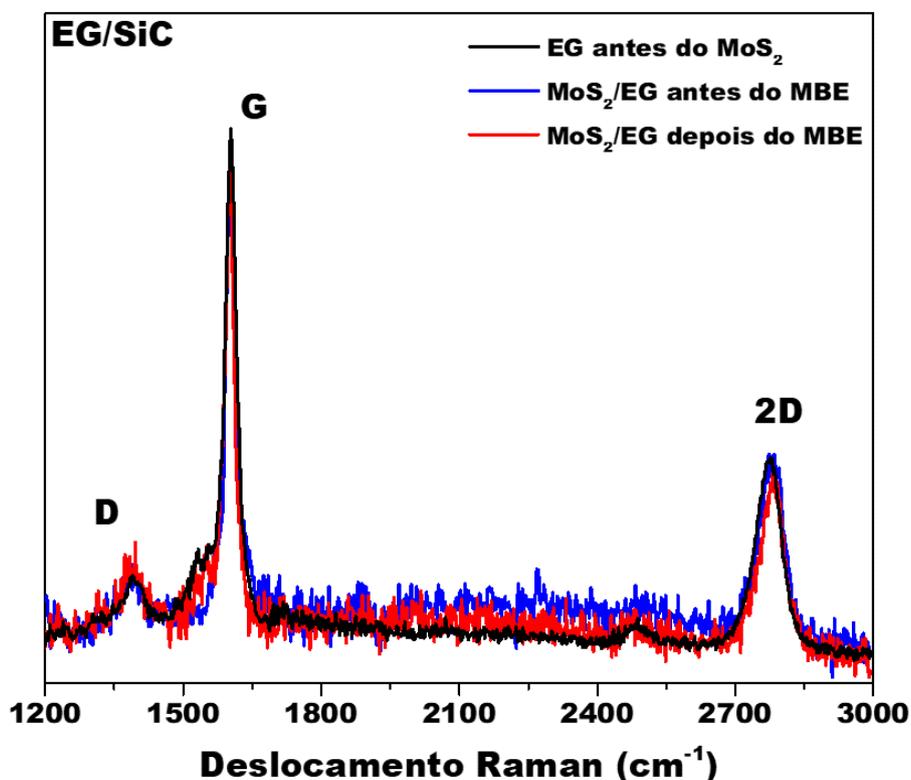


Figura 67 – Espectros Raman do grafeno epitaxial antes do crescimento de MoS<sub>2</sub> por CVD no seu topo (linha preta), após o crescimento de MoS<sub>2</sub> por CVD (linha azul) e após o crescimento de nitreto de boro sobre a heteroestrutura MoS<sub>2</sub>/EG por MBE (linha vermelha).

Medidas de AFM foram realizadas para investigar a morfologia das amostras de MoS<sub>2</sub>/EG/SiC após o crescimento de h-BN por MBE. A Figura 68(a) mostra a imagem de altura de AFM para uma amostra de h-BN/MoS<sub>2</sub>/EG/SiC crescido por MBE a 600 °C. Triângulos de MoS<sub>2</sub> foram identificados em todas as regiões medidas da amostra, mostrando que a morfologia do MoS<sub>2</sub> não mudou após o crescimento de h-BN. Além disso, partículas foram formadas em algumas áreas de grafeno exposto. O diâmetro médio das partículas agrupadas é de aproximadamente 22 nm e o perfil de altura média é de 3,5 nm. Morfologia semelhante foi observada em estudo anterior onde a nucleação de nanopartículas de h-BN ocorre em defeitos morfológicos do grafeno epitaxial, como bordas dos degraus e rugas do grafeno (HEILMANN, 2018). As redes de h-BN e de grafeno têm uma baixa incompatibilidade (~ 1,8%) (SACHS, 2011), o que pode levar a h-BN crescendo preferencialmente na região exposta do grafeno em relação às áreas das ilhas MoS<sub>2</sub> (as redes do h-BN e do MoS<sub>2</sub> têm uma alta incompatibilidade, ~ 28%) (ZHANG F., 2019). Com o aumento da temperatura de crescimento do h-BN para 850 °C, também foi possível observar o crescimento de nanopartículas na superfície dos triângulos MoS<sub>2</sub> (Figura 68(b)). Isso demonstra que o aumento da temperatura entrega ao sistema energia suficiente para transpor a dificuldade de crescimento do h-BN sobre MoS<sub>2</sub> pela alta incompatibilidade das redes. O diâmetro médio dessas nanopartículas é de aproximadamente 12 nm, que é menor do que o observado após crescimento a 600 °C. O perfil de altura média é de 3,3 nm, semelhante ao observado em temperaturas mais baixas. As imagens de fase de AFM obtidas a partir das amostras de MoS<sub>2</sub>/EG/SiC após o crescimento de h-BN por MBE a 600 °C e 850 °C são mostradas nas Figura 68 (c) e (d), respectivamente. O contraste de fase diferente das nanopartículas (círculos mais escuros) em comparação com o grafeno circundante e as ilhas de MoS<sub>2</sub> (áreas mais brilhantes) sugere uma composição diferente dos materiais iniciais, que assumimos ser nanopartículas de nitreto de boro (BN). A Figura 68(e) mostra os perfis de altura das nanopartículas obtidas em ambas as temperaturas.

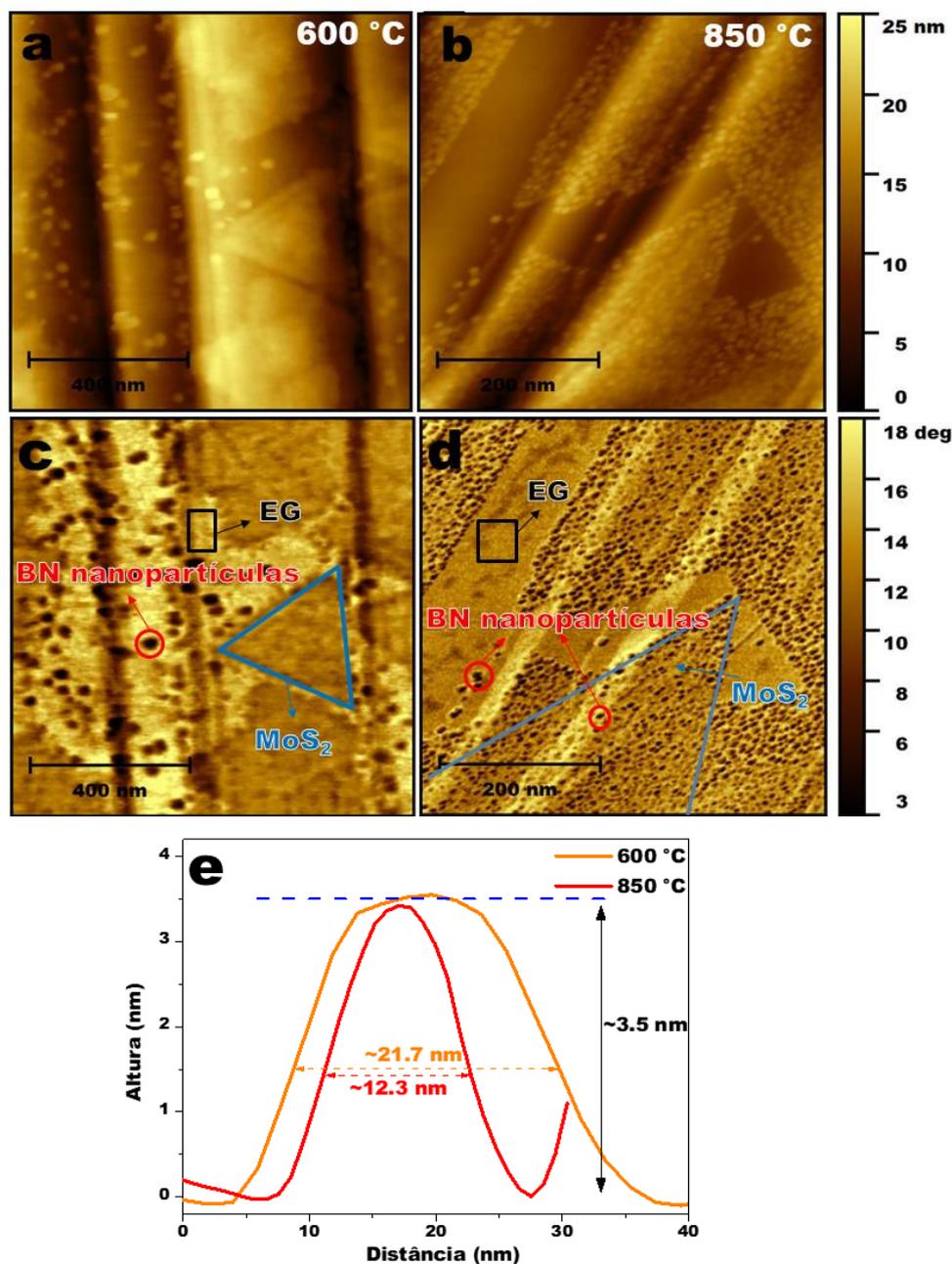


Figura 68 – Imagens de altura e contraste de fase de AFM de regiões representativas de amostras de h-BN crescido por MBE por 180 min em (a,c) 600 °C e (b,d) 850 °C sobre MoS<sub>2</sub>/EG/SiC(0001), respectivamente. (e) Perfis de altura de nanopartículas de h-BN em ambas as temperaturas de crescimento.

A fim de identificar se essas nanopartículas eram formadas de nitreto de boro, foram realizadas medidas de XPS. A Figura 69 mostra os sinais característicos B 1s e N 1s para MoS<sub>2</sub>/EG/SiC após a síntese por MBE nas duas temperaturas estudadas. Componentes pronunciados foram identificados em 191,5 eV e 398,9 eV, os quais são atribuídos a N ligado a B. Esses valores de energia de ligação concordam com os valores encontrados na literatura para h-BN (BARTON, 2015), (ZUO, 2015), (LIU Z., 2011). O

espectro de XPS em B 1s e N 1s também confirmou o N ligado a B em temperatura mais alta, mostrando que foi possível crescer nanopartículas de h-BN sobre a heteroestrutura MoS<sub>2</sub>/EG por MBE. Assim como o ajuste da temperatura de crescimento do MoS<sub>2</sub> pode levar ao recobrimento da superfície do grafeno, um ajuste nos parâmetros de crescimento do h-BN sobre MoS<sub>2</sub> também poderia levar ao crescimento de uma camada completa. Como o MBE é um modo de crescimento bem lento, aumentar o tempo de crescimento poderia levar ao recobrimento da superfície. De fato, Heilmann et al. observou que aumentar o tempo de crescimento conduz ao completo recobrimento da superfície de grafeno epitaxial por h-BN (HEILMANN, 2018).

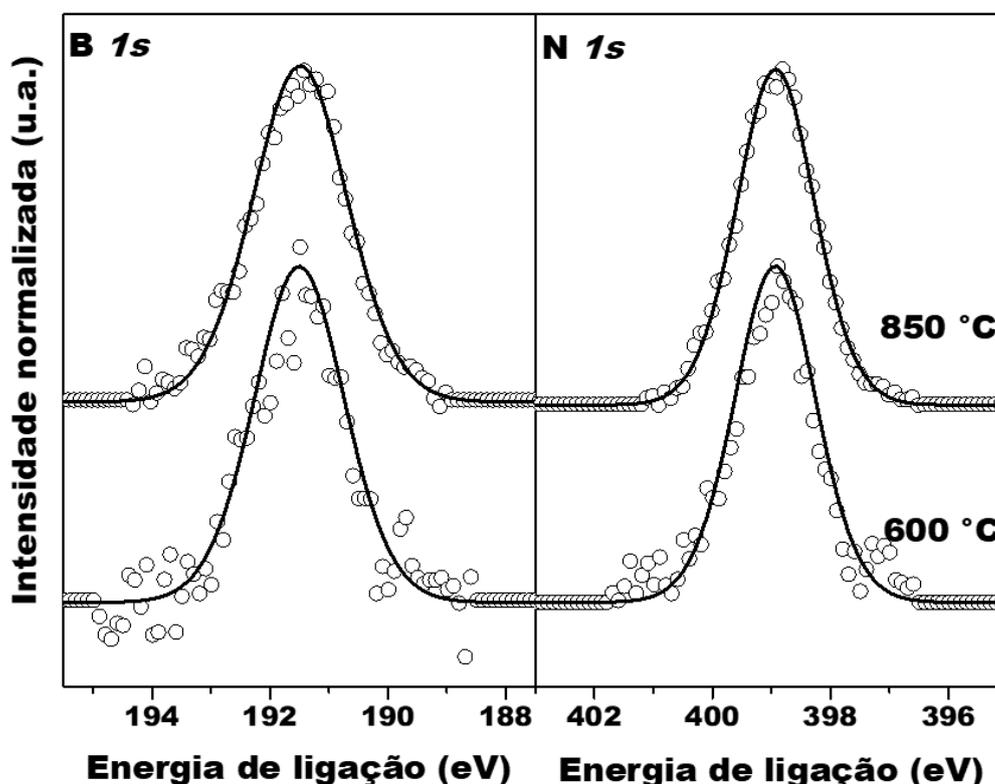


Figura 69 – Espectros de XPS nas regiões B 1s (esquerda) e N 1s (direita) para amostras de h-BN crescido por MBE por 180 min a 600 e 850 °C sobre MoS<sub>2</sub>/EG/SiC(0001).

A Figura 70(a) mostra um esquemático do crescimento de MoS<sub>2</sub> que foi crescido por CVD sobre EG/SiC(0001) e SiO<sub>2</sub>/Si(100). A morfologia melhorada das ilhas de MoS<sub>2</sub> em EG foi observada em comparação com aquelas formadas em SiO<sub>2</sub> amorfo a uma temperatura de síntese relativamente baixa de 600 °C. A formação de MoS<sub>2</sub> multicamadas também foi substancialmente suprimida quando EG foi empregado como substrato. Além disso, as medidas de difração de raios X confirmaram o crescimento epitaxial de MoS<sub>2</sub> no grafeno, mostrando um alinhamento preferencial do MoS<sub>2</sub> quando sobre este substrato. Embora haja uma grande incompatibilidade das redes do grafeno e do MoS<sub>2</sub>, foi possível

o crescimento epitaxial do MoS<sub>2</sub> pela chamada epitaxia remota. O grafeno age como um amortecedor das tensões na rede causadas pela incompatibilidade devido à sua natureza “escorregadia”, onde as fracas ligações de van der Waals não são suficientes para causar tensão, mas ainda assim permite que o MoS<sub>2</sub> tenha interações suficientes com o substrato para copiar a estrutura da rede durante o crescimento.

A Figura 70(b) mostra um esquemático do crescimento de h-BN no sistema de MBE sobre MoS<sub>2</sub>/EG/SiC(0001) e MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100). Após a exposição das amostras a condições recorrentes de crescimento de h-BN por MBE, o MoS<sub>2</sub> crescido em EG provou ser mais estável termicamente do que o sintetizado em SiO<sub>2</sub>, provavelmente devido à sua maior cristalinidade. A forma espiral do MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub> favorece a perda de enxofre durante o crescimento de h-BN em alta temperatura, inclusive a alta reatividade desta forma espiral é o que atrai atenção para estudos de incorporação de hidrogênio no MoS<sub>2</sub>. Por fim, nanopartículas de nitreto de boro foram identificadas nas áreas expostas do EG. A compatibilidade entre as redes do EG e h-BN favorece o crescimento em menores temperaturas. Ao aumentar a temperatura de crescimento, também foi possível observar o crescimento das nanopartículas sobre as ilhas de MoS<sub>2</sub>.

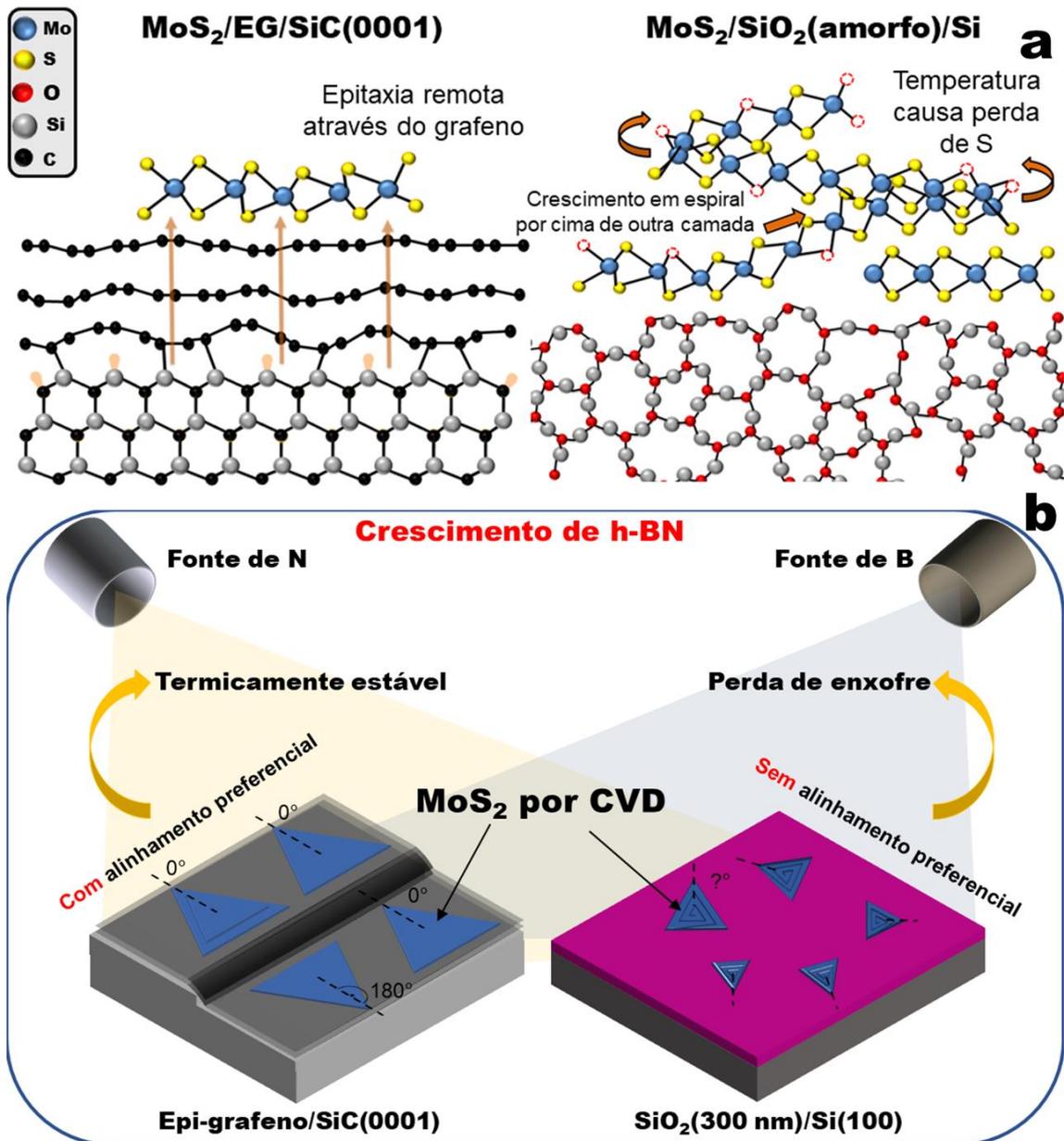


Figura 70 – (a) Esquemático do crescimento de dissulfeto de molibdênio por CVD sobre grafeno epitaxial e SiO<sub>2</sub>. (b) Esquemático do crescimento de nitreto de boro por MBE sobre MoS<sub>2</sub>/EG e MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

## 7 - CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi estudada a influência de tempo e temperatura no crescimento de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) pela técnica de Deposição Química a partir da Fase Vapor (CVD) sobre substratos dielétricos de  $\text{HfO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . Também foi estudada a estabilidade térmica de  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  em vácuo. Por fim, foi investigado o crescimento de h-BN sobre  $\text{SiO}_2$  e grafeno epitaxial (EG) por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE). As amostras foram analisadas por técnicas de espectroscopia e espectrometria para investigar modificações físico-químicas durante o crescimento do material sobre os diferentes substratos e possível degradação durante os tratamentos térmicos.

Em relação ao crescimento de  $\text{MoS}_2$  sobre  $\text{HfO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , foi visto que o mecanismo de crescimento de  $\text{MoS}_2$  sobre  $\text{HfO}_2$  é mais complexo em relação ao crescimento sobre  $\text{SiO}_2$ . Enquanto o crescimento sobre  $\text{SiO}_2$  tem aspecto praticamente apenas termodinâmico, o crescimento sobre  $\text{HfO}_2$  tem caráter complementar cinético e termodinâmico, embora este último tenha uma parcela muito mais significativa no mecanismo. Também foi visto que a formação de  $\text{MoS}_2$  sobre  $\text{HfO}_2$  precisa de temperaturas mais altas em relação ao crescimento sobre substrato de  $\text{SiO}_2$ , onde  $500\text{ }^\circ\text{C}$  já pode-se obter núcleos de  $\text{MoS}_2$ . Por fim, foi visto que o substrato influencia no crescimento de  $\text{MoS}_2$ , sendo possível obter um número de camadas maior no substrato de  $\text{HfO}_2$ .

Em relação ao crescimento de  $\text{MoS}_2$  sobre grafeno epitaxial, foi visto que o  $\text{MoS}_2$  tem morfologia aprimorada sobre amostras com SiC *off-axis*, suprimindo a formação de multicamadas. Também foi visto que o aumento da temperatura de crescimento permite a coalescência dos grãos de  $\text{MoS}_2$  na amostra *off-axis* crescida a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , formando uma camada completa de  $\text{MoS}_2$  sobre o grafeno epitaxial. Além disso, foi visto que a ausência da *buffer layer* através do desacoplamento por intercalação de  $\text{H}_2$  permite o crescimento de  $\text{MoS}_2$  com melhor coordenação local, independente do *misct* do substrato de SiC. Concluímos que a qualidade estrutural do  $\text{MoS}_2$  depende da topologia do substrato de EG, mas principalmente sofre interferência da *buffer layer* durante o crescimento.

Em relação ao crescimento de h-BN sobre  $\text{MoS}_2$  crescido sobre grafeno epitaxial e óxido de silício, foi visto que a estabilidade térmica do  $\text{MoS}_2$  depende do substrato em que foi crescido originalmente. O substrato cristalino de grafeno apresenta ilhas de  $\text{MoS}_2$  triangulares com morfologia aprimorada em relação às ilhas crescidas sobre  $\text{SiO}_2$ . Além disso, o crescimento de  $\text{MoS}_2$  sobre grafeno tem relação epitaxial, onde todas as ilhas de

MoS<sub>2</sub> estão alinhadas com o substrato de EG/SiC. Após o crescimento de h-BN, foi visto que o MoS<sub>2</sub> mantém-se estável durante o crescimento até temperaturas de 850 °C, enquanto ocorre a completa degradação do MoS<sub>2</sub> crescido sobre SiO<sub>2</sub> à 600 °C. Por fim, foi observado o crescimento de nanopartículas de h-BN sobre a heteroestrutura de MoS<sub>2</sub>/EG. Os resultados apresentados demonstraram que não só é possível melhorar a estrutura do MoS<sub>2</sub> através da escolha do substrato, mas esta escolha também afeta a estabilidade térmica do material, melhorando-o para o crescimento de novos materiais em seu topo.

Como conclusão geral, pode-se afirmar que otimizar os parâmetros de deposição, como tempo, temperatura e substrato, é uma etapa muito importante para o crescimento de alta qualidade pela técnica de CVD. Além disso, foi visto que tratamentos térmicos em altas temperaturas exercem grande influência nas propriedades físico-químicas do dissulfeto de molibdênio, assim como a escolha do substrato de origem, e estes resultados devem ser considerados no processo de fabricação de dispositivos baseados neste material, para evitar degradação do produto final. Então estes estudos tornam-se fundamentais para compreensão do material e sua possível aplicação em heteroestruturas de van der Waals.

## 8 - REFERÊNCIAS

- ADDOU, R. (2015). Surface defects on natural MoS<sub>2</sub>. *ACS Applied Materials and Interfaces* 7, p. 11921.
- ALEXEEV, E. M. (2017). Imaging of interlayer coupling in van der Waals heterostructures using a bright-field optical microscope. *Nano Letters* 17, pp. 5342 - 5349.
- AMJADIPOUR, M. (2018). Quasi free-standing epitaxial graphene fabrication on 3C-SiC/Si(111). *Nanotechnology* 29, p. 145601.
- ARNS, R. G. (1998). The other transistor: early history of the metal-oxide-semiconductor field-effect transistor. *Engineering Science and Educational Journal* 7, pp. 233-240.
- BABCOCK, K. (s.d.). Phase imaging, beyond topography. *Veeco Instruments Inc.*
- BAE, S.-H. (2020). Graphene-assisted spontaneous relaxation towards dislocation-free heteroepitaxy. *Nature Nanotechnology* 15, p. 272.
- BARDEEN, J., & BRATTAIN, W. H. (1948). The transistor, a semiconductor triode. *Physical Review* 74, pp. 230-231.
- BARTON, A. T. (2015). Transition metal dichalcogenide and hexagonal boron nitride heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Microelectronic Engineering* 147, p. 306.
- BASU, J. K. (2014). Grazing Incidence X-ray scattering and diffraction. *Resonance*, p. 1158.
- BIRÓ, L. P. (2012). Graphene: nanoscale processing and recent applications. *Nanoscale* 4, pp. 1824 - 1839.
- BLASCO, X. (2001). Topographic characterization of AFM-grown SiO<sub>2</sub> on Si. *Nanotechnology* 12, p. 110.
- BUSCEMA, M. (2014). The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS<sub>2</sub>. *Nano Research* 7, pp. 561 - 571.
- BUTLER, S. Z. (2013). Progress, challenges and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano* 7, pp. 2898 - 2926.

- CADIZ, F. (2017). Excitonic linewidth approaching the homogeneous limit in MoS<sub>2</sub>-based van der Waals heterostructures. *Physics Review X* 7, p. 021026.
- CAIN, J. D. (2016). Growth mechanism of transition metal dichalcogenide monolayers: The role of self-seeding fullerene nuclei. *ACS Nano*, pp. 5440-5445.
- CHAKRABORTY, B. (2012). Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer MoS<sub>2</sub> transistor. *Physical Review B* 85, p. 161403.
- CHEN, G. (2014). Low temperature atomic layer deposited HfO<sub>2</sub> film for high performance charge trapping flash memory application. *Semiconductor Science and Technology* 29, p. 045019.
- CHEN, J. G. (1997). NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds. *Surface Science Reports* 30, pp. 1 - 152.
- CHEN, J. G. (1998). NEXAFS determination of electronic and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides: from single crystal surfaces to powder catalysts. *Catalysis Today* 43, pp. 147 - 158.
- CHEN, P. (2011). Thermal degradation of monolayer MoS<sub>2</sub> on SrTiO<sub>3</sub> supports. *Physics Review B* 84, p. 195414.
- CHEN, X. (2015). Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals* 210, pp. 95 - 108.
- CHHOWALLA, M. (2013). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry* 5, pp. 263 - 275.
- CHHOWALLA, M. (2016). Two-dimensional semiconductors for transistors. *Nature Reviews Materials* 1.
- CHU, W.-K. (1978). Backscattering spectrometry. *New York: Academic Press*.
- CHU, X. S. (2017). Formation of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> nanoscrolls from MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> with atmospheric air plasma. *Journal of Materials Chemistry C* 5, p. 11301.
- COLEMAN, J. N. (2011). Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science* 331, pp. 568 - 571.

- COURTADE, E. (2018). Spectrally narrow exciton luminescence from monolayer MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> exfoliated onto epitaxially grown hexagonal BN. *Applied Physics Letters* 113, p. 032106.
- COURTLAND, R. (2016). Acesso em 02 de 02 de 2021, disponível em IEEE Spectrum: <https://spectrum.ieee.org/semiconductors/devices/transistors-could-stop-shrinking-in-2021>
- DEAN, C. R. (2010). Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology* 5, pp. 722 - 726.
- DIAZ, H. C. (2015). Molecular beam epitaxy of the van der Waals heterostructure MoTe<sub>2</sub> on MoS<sub>2</sub>: phase, thermal and chemical stability. *2D Materials* 2, p. 044010.
- DIMOULAS, A. (2015). Silicene and germanene: Silicon and germanium in the "flatland". *Microelectronic Engineering* 131, pp. 68 - 78.
- DONG, X. (2016). Spiral growth of few-layer MoS<sub>2</sub> by chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* 109, p. 051604.
- DUMCENCO, D. (2015). Large-area epitaxial monolayer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano* 9, pp. 4611-4620.
- EATON, P. (2010). Atomic Force Microscopy. *Oxford University Press*.
- ECKMANN, A. (2012). Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Letters* 12, p. 3925.
- ELIAS, D. C. (2009). Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science* 323, pp. 610 - 613.
- ELIBOL, K. (2017). Grain boundary-mediated nanopores in molybdenum disulfide grown by chemical vapor deposition. *Nanoscale* 9, pp. 1591 - 1598.
- FAN, X. (2018). Controllable growth and formation mechanisms of dislocated WS<sub>2</sub> spirals. *Nano Letters* 18, p. 3885.
- FERRARI, A. C. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology* 8, p. 235.
- FRANK, D. J. (2001). Device scaling limits of Si MOSFETs and their application dependencies. *Proceedings of the IEEE* 89, pp. 259 - 288.

- FRISENDA, R. (2018). Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials. *Chemical Society Reviews* 47, pp. 53 - 68.
- FU, D. (2017). Molecular beam epitaxy of highly crystalline monolayer molybdenum disulfide on hexagonal boron nitride. *Journal of the American Chemical Society* 139, pp. 9392 - 9400.
- GABLECH, I. (2018). Monoelemental 2D materials-based field effect transistors for sensing and biosensing: Phosphorene, antimonene, arsenene, silicene and germanene go beyond graphene. *Trends in Analytical Chemistry* 105, pp. 251 - 262.
- GANAPATHI, K. L. (2016). High-performance HfO<sub>2</sub> back gated multilayer MoS<sub>2</sub> transistors. *IEEE Electron Devices Letters* 37, pp. 797-800.
- GARCIA, J. M. (2021). Graphene growth on h-BN by molecular beam epitaxy. *Solid State Communications* 152, p. 975.
- GEIM, A. K. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials* 6, pp. 183-191.
- GEIM, A. K. (2013). Van der Waals heterostructures. *Nature* 499, pp. 419 - 425.
- GERSTNER, E. (2010). Nobel prize 2010: Andre Geim & Konstantin Novoselov. *Nature Physics* 6, p. 836.
- GNANASEKAR, P. (2019). Vertically aligned MoS<sub>2</sub> nanosheets on graphene for highly stable electrocatalytic hydrogen evolution reactions. *Nanoscale* 11, pp. 2439-2446.
- GUPTA, A. (2015). Recent development in 2D materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, pp. 44 - 126.
- HÄHNER, G. (2006). Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic film and liquids. *Chemical Society Review* 35, pp. 1244 - 1255.
- HALIM, J. (2016). X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes). *Applied Surface Science* 362, pp. 406 - 417.
- HAN, T. (2019). Probing the optical properties of MoS<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>/Si and sapphire substrates. *Nanomaterials* 9.

- HE, Z. (2016). Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Applied Materials Today 3*, pp. 23 - 56.
- HEILMANN, M. (2018). Defect mediated van der Waals epitaxy of boron nitride on graphene. *2D Materials 5*, p. 025004.
- HUANG, T. (1997). Grazing-incidence X-ray technique for surface, interface, and thin-film analysis. *JCPDS-International Center for Diffraction Data*.
- ITRS. (2013). International Technology Roadmap for Semiconductors.
- JANG, S. K. (2016). Synthesis and characterization of hexagonal boron nitride as a gate dielectric. *Scientific Reports 6*, p. 30449.
- JENA, D. (2013). Tunneling transistors based on graphene and 2-D crystals. *Proceedings of the IEEE 101*, pp. 1585 - 1602.
- JEON, J. (2015). Layer-controlled CVD growth of large-area two-dimensional MoS<sub>2</sub> films. *Nanoscale 7*, pp. 1688 - 1695.
- JONG, A. M. (1993). Sulfidation mechanism of molybdenum catalysts supported on a SiO<sub>2</sub>/Si(100) model support studied by surface spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry 97*, pp. 6477 - 6483.
- KANG, J. (2014). Graphene and beyond-graphene 2D crystals for next-generation green electronics. *Proceedings of SPIE 9083*, p. 908305.
- KARIM, M. (2020). The impact of ultraviolet laser excitation during Raman spectroscopy of hexagonal boron nitride thin films. *Journal of Raman Spectroscopy 51*, p. 2468.
- KERN, W. (1970). Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*, p. 187.
- KUC, A. (2014). Low-dimensional transition-metal dichalcogenides. *Chemical Modelling 11*, pp. 1 - 29.
- KUKLI, K. (2002). Atomic layer deposition of hafnium dioxide films from Hafnium Tetrakis(ethylmethanamide) and water. *Chemical Vapor Deposition 8*, pp. 199 - 204.
- LEE, C. (2010). Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano 4*, pp. 2695 - 2700.

- LEE, G.-H. (2013). Flexible and transparent MoS<sub>2</sub> field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures. *ACS Nano* 7, pp. 7931 - 7936.
- LEE, V. (2009). Large-area chemically modified graphene films: electrophoretic deposition and characterization by soft X-ray absorption spectroscopy. *Chemistry of Materials* 21, p. 3905.
- LEE, Y.-H. (2012). Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced Materials* 24, pp. 2320 - 2325.
- LI, D. (1995). Polarized X-ray absorption spectra and electronic structure of molybdenite (2H-MoS<sub>2</sub>). *Physics and Chemistry of Minerals* 22, pp. 123 - 128.
- LI, F. (2015). Synthesis of Cu-MoS<sub>2</sub>/rGO hybrid as non-noble metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources* 292, pp. 15 - 22.
- LI, X. (2015). Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: properties, preparation and applications. *Journal of Materiomics I*, pp. 33 - 44.
- LIN, Y.-C. (2015). Atomically thin resonant tunnel diodes built from synthetic van der Waals heterostructures. *Nature Communications* 6, p. 7311.
- LIU, G. (2015). Selective gas sensing with h-BN capped MoS<sub>2</sub> heterostructure thin-film transistors. *IEEE Electron Device Letters* 36, p. 1202.
- LIU, X. (2016). Rotationally Commensurate Growth of MoS<sub>2</sub> on Epitaxial Graphene. *ACS Nano*, pp. 1067–1075.
- LIU, Y. (2016). Van der Waals heterostructures and devices. *Nature Reviews Materials* 1, p. 16042.
- LIU, Z. (2011). Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers. *Nano Letters* 11, p. 2032.
- LIU, Z. (2013). Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride. *Nature Communications* 4, p. 2541.
- MAK, K. F. (2010). Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters* 105, p. 136805.
- MAN, M. K. (2016). Protecting the properties of monolayer MoS<sub>2</sub> on silicon based substrates with an atomically thin buffer. *Scientific Reports* 6, p. 20890.

- MANZELI, S. (2017). 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials* 2, p. 17033.
- MAS-BALLESTÉ, R. (2011). 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale* 3, pp. 20 - 30.
- MATTILA, S. (2006). Core level spectroscopy of MoS<sub>2</sub>. *Surface Science* 600, pp. 5168 - 5175.
- MIGNUZZI, S. (2015). Effect of disorder on Raman scattering of single-layer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B* 91, p. 195411.
- MILLER, D. V. (2010). Real-space mapping of magnetically quantized graphene states. *Nature Physics* 6, p. 811.
- MIRÓ, P. (2014). An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews* 43, pp. 6537 - 6554.
- MOORE, G. E. (1965). Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* 38, pp. 114 - 117.
- NAIR, R. R. (2010). Fluorographene: a two-dimensional counterpart of Teflon. *Small* 6, pp. 2877 - 2884.
- NAKHAIE, S. (2015). Synthesis of atomically thin hexagonal boron nitride films on nickel foils by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters* 106, p. 213108.
- NICOLOSI, V. (2013). Liquid exfoliation of layered materials. *Science* 340, p. 1226419.
- NOVOSELOV, K. S. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, pp. 666 - 669.
- NOVOSELOV, K. S. (2012). Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Physica Scripta T146*, p. 014006.
- NOVOSELOV, K. S. (2016). 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science* 353, p. aac9439.
- OLIVEIRA JR, M. H. (2013). Mono- and few-layer nanocrystalline graphene grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) by molecular beam epitaxy. *Carbon* 56, pp. 339 - 350.
- OSADA, M. (2012). Two-dimensional dielectric nanosheets: Novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks. *Advanced Materials* 24, pp. 210 - 228.

- OVERSTEEG, C. H. (2017). In situ X-ray absorption spectroscopy of transition metal based water oxidation catalysts. *Chemical Society Review* 46, pp. 102 - 125.
- PAKDEL, A. (2012). Low-dimensional boron nitride nanomaterials. *Materials Today* 6, pp. 256 - 265.
- PARIJA, A. (2018). Mapping catalytically relevant edge electronic states of MoS<sub>2</sub>. *ACS Central Science* 4, pp. 493 - 503.
- PELLETIER, M. (1999). Analytical applications of Raman spectroscopy. *Wiley-Blackwell*.
- PITTHAN, E. (2019). Annealing response of monolayer MoS<sub>2</sub> grown by Chemical Vapor Deposition. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 8, p. P267.
- PUMERA, M. (2017). 2D monoelemental arsenene, antimonene and bismuthene: beyond black phosphorus. *Advanced Materials* 29, p. 1605299.
- QI, H. (2018). Production methods of van der Waals heterostructures based on transition metal dichalcogenides. *Crystals* 8, p. 35.
- QIAO, W. (2015). Monolayer MoS<sub>2</sub> quantum dots as catalysts for efficient hydrogen evolution. *RSC Advances* 5, pp. 97696 - 97701.
- RADISAVLJEVIC, B. (2011). Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature Nanotechnology* 6, pp. 147 - 150.
- RATNER, B. D. (2009). Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Em J. C. Vickerman, *Surface Analysis - The Principal Techniques* (pp. 47 - 112). John Wiley & Sons.
- REICH, S. (2002). Tight-binding description of graphene. *Physical Review B* 66, p. 035412.
- RICE, C. (2013). Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain-induced phonon shifts in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B* 87, p. 081307.
- ROBERTSON, J. (2015). High-K materials and metal gates for CMOS applications. *Materials Science and Engineering: Reports* 88.

- ROLIM, G. K. (2018). Chemical and morphological modifications of single layer graphene submitted to annealing in water vapor. *Applied Surface Science* 427, p. 825.
- ROY, T. (2014). Field-effect transistors built from all two-dimensional material components. *ACS Nano* 8, pp. 6259 - 6264.
- SACHS, B. (2011). Adhesion and electronic structure of graphene on hexagonal boron nitride substrates. *Physics Review B* 84, p. 195414.
- SARMA, P. V. (2019). Electrocatalysis on edge-rich spiral WS<sub>2</sub> for hydrogen evolution. *ACS Nano* 13, p. 10488.
- SAVAGE, N. (2012). Materials science: super carbon. *Nature* 483, pp. S30 - S31.
- SCHUMANN, T. (2014). Effect of buffer layer coupling on the lattice parameter of epitaxial graphene on SiC(0001). *Physical Review B*, 90, p. 041403.
- SEDRA, A. S., & SMITH, K. C. (2007). *Microeletrônica*.
- SHINDE, S. M. (2018). Stacking-controllable interlayer coupling and symmetric configuration of multilayered MoS<sub>2</sub>. *NPG Asia Materials*, p. e468.
- Site da Bruker. (Acesso em 2021). Fonte: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/afm-modes.html>
- Site da CEM-UFABC. (Acesso em 2020). Fonte: [http://cemufabc.wikia.com/wiki/Expectrometro\\_RAMAN](http://cemufabc.wikia.com/wiki/Expectrometro_RAMAN)
- Site do LNLS. (Acesso em 2020). Fonte: <https://www.lnls.cnpm.br/linhas-de-luz/pgm/overview/>
- SONG, X. (2015). Chemical vapor deposition growth of large-scale hexagonal boron nitride with controllable orientation. *Nano Research* 8, pp. 3164 - 3176.
- STEPHENSON, T. (2014). Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) nanocomposites. *Energy and Environmental Science* 7, pp. 209-231.
- TANABE, S. (2011). Carrier transport mechanism in graphene on SiC(0001). *Physical Review B* 84, p. 115458.
- THE ROYAL SOCIETY. (2004). *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. London.

- TOPSAKAL, M. (2009). First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride. *Physics Review B* 79, p. 115442.
- VERBLE, J. L. (1970). Lattice mode degeneracy in MoS<sub>2</sub> and other compounds. *Physical Review Letters* 25, pp. 362 - 365.
- VERBLE, J. L. (1972). Rigid-layer lattice vibrations and van der Waals bondings in hexagonal MoS<sub>2</sub>. *Solid State Communications* 11, pp. 941 - 944.
- WALDROP, M. M. (2016). More than Moore. *Nature* 530, 144 - 147.
- WAN, W. (2016). Interlayer coupling of a direct van der Waals epitaxial MoS<sub>2</sub>/graphene heterostructure. *RSC Advances* 6, p. 323.
- WANG, G. (2016). Physics and chemistry of oxidation of two-dimensional nanomaterials by molecular oxygen. *WIREs Computational Molecular Science* 7.
- WANG, J. (2016). High mobility MoS<sub>2</sub> transistor with low Schottky barrier contact by using atomic thick h-BN as a tunneling layer. *Advanced Materials* 28, p. 8302.
- WANG, J. (2017a). Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures. *Materials Today Physics* 2, pp. 6 - 34.
- WANG, J. (2017b). Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC Advances* 7, pp. 16801 - 16822.
- WANG, S. (2014). Shape evolution of monolayer MoS<sub>2</sub> crystals grown by Chemical Vapor Deposition. *Chemistry of Materials* 26, p. 6371.
- WANG, X. (2018). Substrate modified thermal stability of mono- and few-layer MoS<sub>2</sub>. *Nanoscale* 10, pp. 3540-3546.
- WOFFORD, J. M. (2017). A hybrid MBE-based growth method for large-area synthesis of stacked hexagonal boron nitride/graphene heterostructures. *Scientific Reports* 7, p. 43644.
- XING, S. (2020). Band alignment of two-dimensional h-BN/MoS<sub>2</sub> van der Waals heterojunction measured by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds* 834, p. 155108.
- YI, Y. (2017). Two-dimensional black phosphorus: Synthesis, modification, properties and applications. *Materials Science and Engineering R* 120, pp. 1 - 33.

- ZHANG, F. (2019). Full orientation control of epitaxial MoS<sub>2</sub> on hBN assisted by substrate defects. *Physics Review B* 99, p. 155430.
- ZHANG, X. (2015). Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chemical Society Review* 44, p. 2757.
- ZHEN, Z. (2018). *Graphene - Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*. Academic Press.
- ZHU, D. (2017). Capture the growth kinetics of CVD growth of two-dimensional MoS<sub>2</sub>. *npj 2D Materials and Applications*.
- ZUO, Z. (2015). In-situ epitaxial growth of graphene/h-BN van der Waals heterostructures by molecular beam epitaxy. *Science Reports* 5, p. 14760.