SUWAT THILA : THE OXIDATION REACTIVITY AT SURFACE OF HAFNIUM DISELENIDE IN VACUUM AND ATMOSPHERIC PRESSURE ENVIRONMENT. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. WORAWAT MEEVASANA, Ph.D. 54 PP.

Keyword: HFNIUM DISELENIDE ($HfSe_2$)/PHOTOEMISSION ELECTRON MICROSCOPY (PEEM)/ X - RAY PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY (XPS)

Hfnium Diselenide ($HfSe_2$) is an ideal semiconductor for electronic applications because of its high carrier mobility and proper bandgap but there is a limitation that the surface is sensitive under the ambient condition and can be oxidized easily. However, the oxidation of $HfSe_2$ can cause Hafnium dioxide (HfO_2) which is a high dielectric material.

In this thesis, the chemical composition as a function of depth profile of 1-day air exposure $HfSe_2$ sample is observed by using x-ray photoemission spectroscopy. By non-destructive measurement of the sample by changing the angle, the results show that HfO_2 is highest in the upper layer of $HfSe_2$ and decreases relatively with depth. The forming Se-Se has the highest amount in the upper layer of the $HfSe_2$ surface as well. Hf-O and Se-Se are eliminated from the surface by destructive measurement using Argon sputtering, but Hf Suboxide (Hf^{x+}) appears after sputtering.

the oxidation effects on exfoliated flakes of $HfSe_2$ are studied under different conditions which are O_2 and H_2O exposure in vacuum, ambient and 95±5% relative humidity (RH) exposure at atmospheric pressure. The results of the study using photoemission electron microscopy (PEEM) with in-situ measurements show that H_2O and O_2 can cause surface oxidation, from $HfSe_2$ to HfO_2, with O_2 exposure resulting in stronger oxidation than H_2O exposure. The effects of H_2O and O_2 exposure with relative humidity of 95±5% at atmospheric pressure for 4 hours fully oxidize the surface and Se-Se bonding is formed after the oxidation. The work function mapping of $HfSe_2$ that is exposed to different conditions shows that the contrast remains after being exposed. Although it becomes less apparent as exposure time increases, the persistence of work function contrast is different for each condition. As a result, we suggest that

the difference in oxidation behavior and the difference in work function contrast are both related behaviors that appear to be connected.

The understanding of the oxidation reactivity at the surface of $HfSe_2$ will leads to the method for controlling and growth homogenous oxide $HfSe_2/HfO_2$ interfaces for creating a good quality Transition-metal dichalcogenide (TMD)/high - κ dielectric gate insulators in Field-Effect Transistors (FETs).

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Physics
Academic Year 2021

Student's Signature _____
Advisor's Signature _____

สุวัฒน์ ธิหล้า : ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่พื้นผิวของแฮฟเนียมไดเซเลไนด์ในสภาวะสุญญากาศและความดันบรรยากาศ (THE OXIDATION REACTIVITY AT SURFACE OF HAFNIUM DISELENIDE IN VACUUM AND ATMOSPHERIC PRESSURE ENVIRONMENT).
อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.วรวัฒน์ มีวาสนา, 54 หน้า.

คำสำคัญ: ฮาฟเนียมไดเซเลไนด์ ($HfSe_2$)/กล้องจุลทรรศน์ของโฟโตอิมิชชันของอิเล็กตรอน/เทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์

ฮาฟเนียมไดเซเลไนด์ (Hafnium Diselenide : $HfSe_2$) เป็นสารกึ่งตัวนำตัวเลือกหนึ่งที่เหมาะสำหรับการใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องด้วยประจุพาหะมีความสามารถในการเคลื่อนที่สูงและมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่เหมาะสม อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดในการนำไปใช้งานเนื่องจากพื้นผิวมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแวดล้อมโดยรอบและสามารถออกซิไดซ์ได้ง่าย แต่การออกซิไดซ์ของ $HfSe_2$ จะทำให้เกิด แฮฟเนียมไดออกไซด์ (Hafnium dioxide : HfO_2) ซึ่งเป็นสารที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูง

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีตามระดับความลึกจากเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ของแฮฟเนียมไดเซเลไนด์ที่ลอกเป็นแผ่นบางที่สัมผัสกับอากาศเป็นเวลา 1 วัน โดยวิธีการวัดแบบไม่ทำลายตัวอย่างด้วยการเปลี่ยนแปลงมุมพบว่า HfO_2 จะมีปริมาณสูงสุดบริเวณชั้นบนของผิว $HfSe_2$ และลดลงตามระดับความลึก ส่วน Se-Se ที่เกิดขึ้นจะมีปริมาณสูงสุดบริเวณชั้นบนของผิว $HfSe_2$ เช่นเดียวกัน ส่วนวิธีการวัดแบบทำลายตัวอย่างด้วยการใช้อาร์กอนไอออนสปัตเตอร์ริงนั้นจะทำให้ Hf-O และ Se-Se ถูกกำจัดออกไปแต่จะเกิดฮาฟเนียมซับออกไซค์ (Hf^{x+}) เกิดขึ้นหลังจากสปัตเตอร์ริง

การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันที่พื้นผิวของ $HfSe_2$ ที่ลอกเป็นแผ่นบางในเงื่อนไขที่แตกต่างกัน กล่าวคือ สัมผัสกับ O_2 ในสุญญากาศ, สัมผัสกับ H_2O ในสุญญากาศ, สัมผัสกับอากาศที่ความดันบรรยากาศ และ สัมผัสกับอากาศที่มีความชื้นสัมพันธ์ 95±5% ที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งผลการศึกษาโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์ของโฟโตอิมิชชันของอิเล็กตรอนด้วยการวัดแบบอินซิทู พบว่า H_2O และ O_2 ทั้งสองเป็นสาเหตุของการเกิดออกซิเดชันบนพื้นผิว $HfSe_2$ เป็น HfO_2 โดยการสัมผัสกับ O_2 จะส่งผลให้เกิดการออกซิไดซ์ที่รุนแรงกว่าการสัมผัสกับ H_2O ซึ่งผลการทำงานร่วมกันระหว่าง H_2O และ O_2 ภายใต้เงื่อนไขในการสัมผัสกับอากาศที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 95±5% ในความดันบรรยากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมงจะเกิดการออกซิไดซ์อย่างเต็มที่บนพื้นผิว โดยเมื่อเกิดการออกซิไดซ์บนพื้นผิวของ $HfSe_2$ ไปเป็น HfO_2 จะส่งผลให้เกิดพันธะ Se-Se เกิดขึ้นหลังจากการออกซิไดซ์

การทำแผนที่พลังงานยึดเหนี่ยว (work function mapping) บนพื้นผิวของ $HfSe_2$ ที่สัมผัสกับสภาวะต่าง ๆ แสดงให้เห็นว่าคอนทราสต์ยังคงอยู่หลังจากสัมผัส แม้ว่าจะมองเห็นได้น้อยลงเมื่อเวลานานขึ้น แต่ความคงอยู่ของคอนทราสต์ในแผนที่พลังงานยึดเหนี่ยวจะแตกต่างกันไปในแต่ละสภาวะที่สัมผัส ด้วยเหตุนี้ เราจึงสังเกตได้ว่าความแตกต่างของพฤติกรรมการออกซิเดชันและความแตกต่างของคอนทราสต์ในแผนที่พลังงานยึดเหนี่ยวเป็นพฤติกรรมที่เกี่ยวข้องกันซึ่งดูเหมือนจะเชื่อมโยงกัน

การเข้าใจปฏิกิริยาออกซิเดชันที่พื้นผิวของ $HfSe_2$ จะนำไปสู่วิธีการควบคุมและสร้างชั้นต่อประสานระหว่าง $HfSe_2$ กับ HfO_2 สำหรับการสร้างชั้นต่อประสานระหว่างโลหะทรานซิชันไดคัลโคเจไนด์ (Transition-metal dichalcogenide: TMD) กับ ฉนวนเกตที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูง (high- dielectric gate insulators) ที่คุณภาพดีในทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้า

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาฟิสิกส์ ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ปีการศึกษา 2564 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____