

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fabricación, transferencia y caracterización de cristales bidimensionales de MoS₂

Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas

Camila del Carmen Borrazás

Director: Gustavo Grinblat

Codirectora: Andrea Bragas

Abril 2024

Agradecimientos

En la saga de mi vida esta tesis culmina el capítulo final del libro sobre mi licenciatura. En este camino me acompañaron muchos personajes, algunos antiguos y otros que fui conociendo en el transcurso de la carrera, a los cuales hoy les quiero agradecer profundamente por haberme ayudado a llegar hasta la meta. Sin ellos todo esto no sería posible.

A mamá y papá, los creadores iniciales, por haberse preocupado y ocupado por darme “eso que nunca me van a poder sacar” que es la educación. Por haberme apoyado completamente en todo lo que quise hacer, por brindarme infinito amor y calma en tiempos de tormenta y por siempre ayudar a que la vida sea más fácil. A toda mi familia por el cariño que siempre me dieron.

A Gustavo, quien marcó los vectores primitivos de esta tesis para que yo los pudiera seguir, por guiarme, ~~soportarme~~ tenerme paciencia y ¡sacarme el miedo a la óptica! (ahora solo falta que me gusten las juntas). A Andrea por su dedicación y contención que tanto me ayudó en estos tiempos de incertidumbre. A Tincho por su buena onda, charlas fructíferas y contribución a este trabajo. A los tres les agradezco lo tantísimo que me enseñaron este último año. A toda la gente del LEC por los almuerzos, cafés, tortas y risas compartidos de todos los días. Del LPMC, a Nico Torasso y Silvia Goyanes, con quienes di mis primeros pasos en la ciencia, por todo lo que aprendí y crecí con ellos.

A mis queridos Toddys, junto a quienes me aventuré en esta carrera desde Física 1 hasta Estructura 4, por su amistad, cariño y compañía. Todo el tiempo compartido con ellos no lo cambiaría por nada, desde un finde largo de a veinte personas en Pinamar hasta una fiesta de disfraces, un viaje a la RAFA o una juntada de estudio previa a un parcial. En especial a mis hermanos Male, Dina y Santi a quienes adoro con todo mi corazón y en quienes encuentro un refugio seguro siempre que lo necesite. A Fede, mi compañero de labo de cabecera, por la ayuda tanto académica como personal, por todos los Zooms en épocas de pandemia y risas en montones. A Manu por su gran compañía y contención. A Chris, mi amigo, docente y colega, por tantas horas compartidas en Labo 1, por sus consejos y su calidez. A mis viejos amigos Neu, Pau, Romi, Ioshu y Lei, por mantener intacta la amistad a lo largo de los años. A mis Friends of Fulbright (more like Lessbright) y gente que conocí en la University of New Mexico por haberme llenado de recuerdos increíbles.

A Sebas, quien es la persona que más sonrisas y lágrimas ha visto sobre mi cara en estos últimos seis años, por una lista tan larga de motivos que no me alcanza esta página para hacerle justicia. Aún así, voy a intentarlo. Le agradezco por haber sido un apoyo incondicional sin importar el contexto de nuestro vínculo, por aconsejarme, por enseñarme, por inspirarme. Por saberme calmar como nadie más, por motivarme, por escucharme y por ayudarme a crecer y a creer en mí misma. Sin su papel protagónico esta historia hubiese sido completamente distinta.

Finalmente, a Exactas por la maravillosa comunidad en la que me encuentro, a mis docentes, mis alumnos, técnicos y pañoleros. Hoy más que nunca le agradezco a la Universidad de Buenos Aires por brindarme desde hace más de diez años una educación pública, gratuita y de calidad, la cual será defendida hasta las últimas circunstancias.

Resumen

Los materiales bidimensionales han atraído un renovado interés de la comunidad científica en los últimos veinte años. Si bien el estudio de monocapas y materiales 2D se remonta a los trabajos pioneros de Langmuir en los años 30, durante muchos años su investigación se había limitado al ámbito de la ciencia de superficies. Sin embargo, el aislamiento de monocapas de grafeno en el 2004 provocó un resurgimiento del interés por los materiales 2D, incluidos los óxidos de metales de transición, los calcogenuros y los MXenos (monocapas de carburos o nitruros metálicos). En particular, los dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs, por sus siglas en inglés) se destacan por su potencial uso para aplicaciones en electrónica y optoelectrónica, permitiendo reducir las dimensiones de dispositivos modernos con el objetivo de conseguir alta velocidad de funcionamiento, ligereza, flexibilidad y bajo consumo de energía. Además, su capacidad de generar heteroestructuras da lugar a la creación de nuevos materiales híbridos para ampliar el espectro de aplicaciones. El disulfuro de molibdeno (MoS_2) es uno de los TMDCs más investigados debido a sus propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas prometedoras en el contexto de la electrónica y optoelectrónica de monocapa. Para estudiar estos materiales es necesario contar con métodos para su fabricación, transferencia y caracterización.

En este trabajo se exploró la fabricación de bajo costo de cristales de MoS_2 mediante la técnica de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) a partir de precursores de azufre y trióxido de molibdeno. Se consiguieron parámetros de fabricación que permiten sintetizar material de hasta una única capa de espesor con gran tamaño lateral ($\sim 100 \mu\text{m}$). Además, se estudiaron distintos métodos de transferencia para trasladar los cristales de un sustrato a otro. Por un lado, mediante sellos viscoelásticos y por otro a través de transferencia húmeda utilizando agua. Se consiguió llevar a cabo un procedimiento que permite transferir el material desde el sustrato de síntesis hacia otro arbitrario. Por último, se caracterizaron las muestras a través de espectroscopías Raman y ultrarápida, lo cual permitió determinar la cantidad de capas y estudiar su interacción con el sustrato sobre el que se encuentran a través de los modos de vibración.

Índice general

1	Introducción	1
1.1.	Motivación	1
1.2.	Materiales 2D	2
1.3.	Síntesis de MoS ₂	3
1.4.	Modos vibracionales	5
1.4.1.	Vibraciones intracapa	6
1.4.2.	Vibraciones intercapa	8
1.5.	Transferencia	10
1.5.1.	Transferencias secas	10
1.5.2.	Transferencias húmedas	12
2	Fabricación	15
2.1.	Método experimental	15
2.2.	Resultados	18
3	Transferencia	23
3.1.	Sustratos	23
3.1.1.	Sustrato microestructurado	23
3.2.	Métodos de transferencia	29
3.2.1.	Método seco	30
3.2.2.	Método húmedo	35
4	Caracterización	39
4.1.	Espectroscopía Raman	39
4.1.1.	Método experimental	39
4.1.2.	Resultados	42
4.2.	Espectroscopía ultrarrápida	47
4.2.1.	Método experimental	48
4.2.2.	Resultados	50
5	Discusión	55
6	Conclusiones y perspectivas	59
	Bibliografía	63

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

En las últimas décadas, la continua reducción de tamaño de microchips de silicio, combinada con la introducción del grafeno como material bidimensional con excelentes propiedades electrónicas y mecánicas, dirigió la atención hacia los semiconductores bidimensionales. La presencia de una banda prohibida (*band gap*) entre sus bandas de valencia y de conducción y el posible control en el dopaje de impurezas han convertido a los semiconductores bidimensionales en materiales de gran interés para aplicaciones en electrónica [1]. En la actualidad este tipo de materiales tienen una gran variedad de aplicaciones, incluyendo transistores, circuitos integrados, fotodetectores, celdas solares, sensores y otros dispositivos electrónicos.

Entre los semiconductores bidimensionales más investigados se encuentra el disulfuro de molibdeno (MoS_2), que exhibe una diversidad de propiedades notables, como alta conductividad eléctrica y térmica, alta resistencia mecánica, flexibilidad y propiedades ópticas únicas. Además, la capacidad para apilar capas bidimensionales y construir estructuras híbridas de múltiples capas ofrece la oportunidad de desarrollar materiales con propiedades personalizadas para diversas aplicaciones [2, 3, 4]. Para estudiar este material es necesario contar con métodos para su fabricación, manipulación y análisis. Por este motivo, en este trabajo se desarrollaron procedimientos de síntesis, transferencia y caracterización de cristales de MoS_2 , lo cual permite producir una variedad de muestras para investigar sus propiedades.

1.2. Materiales 2D

Los materiales bidimensionales (2D) son aquellos cuya estructura cristalina está compuesta por capas de uno o pocos átomos de grosor. El grafeno, el material 2D más conocido y estudiado, destaca por sus propiedades como su dureza, flexibilidad, alta conductividad térmica y alta resistencia tensil. Sin embargo, no presenta un *band gap* en su estructura de bandas electrónicas, limitando su utilización en dispositivos electrónicos. Esto estimuló la investigación de otros materiales, donde los dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs, por sus siglas en inglés) se destacan como uno de los más estudiados y empleados. Los TMDCs son semiconductores del tipo MX_2 , donde M es un metal de transición (como el molibdeno o tungsteno) y X es un calcógeno (como el azufre, selenio o telurio). Las propiedades electrónicas y ópticas de la familia de los TMDCs varían según su estructura y composición. Pueden comportarse como metales, semimetales, semiconductores y superconductores [1].

La estructura de cada capa de los TMDCs consiste en una capa atómica de un metal de transición intercalada entre dos capas atómicas de un calcógeno, como se ilustra en la Figura 1.1. La interacción entre átomos de una misma capa del TMDC es del tipo covalente (M–X), mientras que la interacción intercapa es del tipo van der Waals (X–X). El

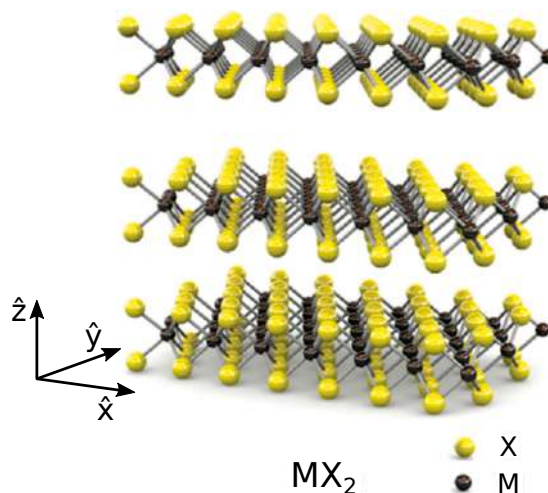


FIGURA 1.1. Esquema de la estructura tridimensional de los TMDCs. Figura adaptada de [5].

hecho de que sea más débil la atracción entre capas da lugar a la posibilidad de separarlas entre sí, consiguiendo aislar monocapas. Esto significa que partiendo de una muestra de muchas capas (*bulk*) es posible conseguir monocapas del material mediante algún proceso

físico o químico. La obtención de estas monocapas es de particular interés, ya que debido al efecto de confinamiento cuántico y a las características particulares de estas superficies, se evidencian propiedades únicas que no se encuentran en el material *bulk* [6]. Una de las más significativas es la modificación de la estructura de bandas electrónicas en función del número de capas del material. En la Figura 1.2 se muestra un gráfico de la variación en la estructura de bandas en función del grosor para el caso particular del MoS₂. Se observa que para dos o más capas el material tiene un *band gap* indirecto (de aproximadamente 1,2 eV para el *bulk*) mientras que para la monocapa presenta un *band gap* directo de 1,9 eV. Como consecuencia, la monocapa exhibe una intensa emisión fotoluminiscente, donde se aprecian dos picos en el espectro de emisión [7]. Esto convierte al MoS₂ en un material de gran

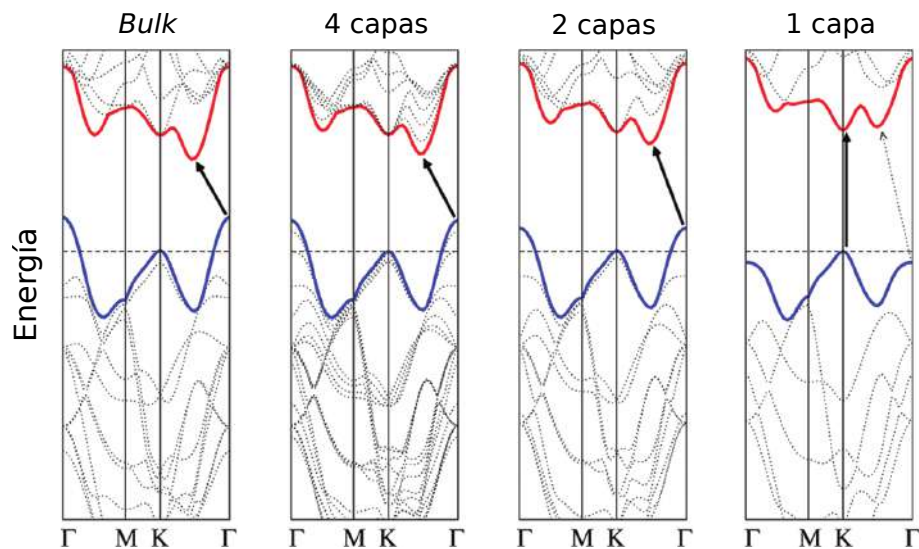


FIGURA 1.2. Estructura de bandas electrónicas del MoS₂ para distintos grosores. Las flechas negras indican las transiciones de energía más bajas. Para monocapa se tiene *band gap* directo. Figura adaptada de [7].

relevancia en el campo de la optoelectrónica. Además, este tipo de materiales presenta relativamente alta movilidad de portadores, posibilitando la fabricación de LEDs y otros dispositivos optoelectrónicos ultra-delgados [8].

1.3. Síntesis de MoS₂

Una de las posibles técnicas para obtener MoS₂ bidimensional es la exfoliación mecánica a partir del material *bulk*. Este procedimiento se utilizó inicialmente para obtener monocapas de grafeno [9] a partir de grafito. El método consiste en desprender material de grafito sucesivas veces utilizando cinta adhesiva (tipo Scotch) para conseguir aislar pocas

capas. Este proceso fue optimizado para producir monocapas de alta calidad cristalina y de tamaño mayor a $100 \mu\text{m}^2$ [10]. Esta técnica de bajo costo se extendió a otros materiales, como por ejemplo el MoS_2 [11]. Aunque este método es sencillo de implementar y posibilita la formación de cristales de hasta una única capa, no facilita la generación de monocapas de gran tamaño, tiene baja probabilidad de éxito y deja residuos de pegamento sobre el material.

Un método que permite sintetizar de forma directa cristales bidimensionales de TMDCs de gran superficie es la deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés). Esta técnica permite fabricar de forma controlada y escalable monocapas de alta calidad cristalina. Variando los parámetros de fabricación se puede modificar la cantidad de capas, el tamaño lateral, la orientación cristalina y morfología de los cristales [12]. Es posible sintetizar monocapas con extensiones laterales de cientos de micrones o hasta milímetros [13].

El procedimiento consiste en calentar precursores en forma de polvo hasta su temperatura de fusión dentro de un tubo de cuarzo que se coloca en el interior de un horno tubular (ver Figura 1.3). En particular, para obtener MoS_2 se utilizan polvos de azufre (S) y trióxido de molibdeno (MoO_3). Los gases de S y MoO_3 son transportados por un gas inerte, como por ejemplo argón, para reaccionar y depositarse en forma de MoS_2 en centros de nucleación sobre un sustrato [14]. El sustrato elegido tiene influencia en el crecimiento del MoS_2 ; aquellos con superficies planas a nivel atómico y de buena estabilidad (como la mica o el zafiro) muestran más compatibilidad con el crecimiento de cristales de gran superficie [15]. Por otro lado, un sustrato de bajo costo que es compatible con el crecimiento de estos cristales es el vidrio [16]. Durante el calentamiento del horno, el vidrio supera su temperatura de transición vítrea, lo que resulta en la formación de una superficie plana con baja densidad de centros de nucleación. Este fenómeno promueve eficientemente la síntesis de cristales de grandes dimensiones [15].

En la Figura 1.3 se muestra un esquema del sistema que se utiliza para la fabricación por CVD junto con una imagen de cristales sintetizados mediante este método tomada con un microscopio óptico, según la referencia [13]. Puede observarse en la imagen que es posible sintetizar cristales homogéneos de hasta 1 mm de lado. Los principales parámetros involucrados en el crecimiento son la temperatura, el gas de transporte y su flujo, el tiempo de deposición, la masa de los precursores y la distancia entre ellos.

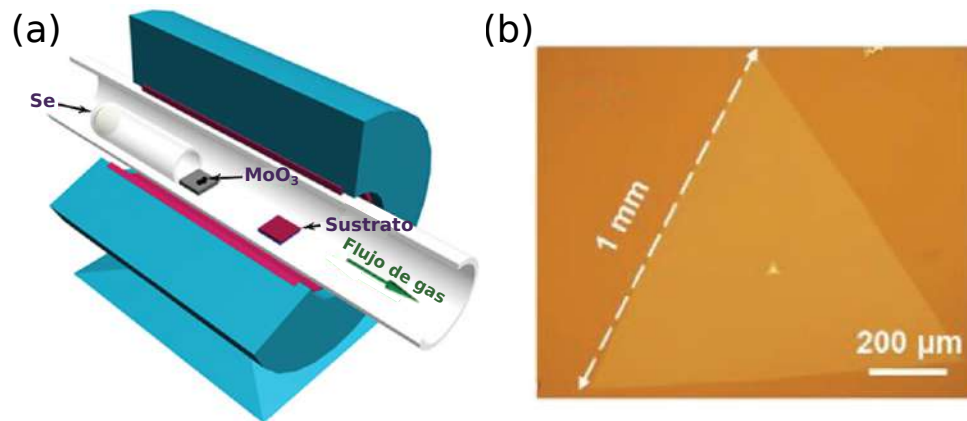


FIGURA 1.3. (a) Esquema del sistema de fabricación por deposición química de vapor (CVD). (b) Imagen óptica de una monocapa de MoSe_2 sintetizada por CVD. Figuras adaptadas de [17] y [13] respectivamente.

1.4. Modos vibracionales

El MoS_2 en su forma *bulk* está formado por capas cuya estructura consiste en un átomo de Mo rodeado de seis átomos de S. Las capas interaccionan entre sí por fuerzas de van der Waals que permiten que se deslicen unas sobre otras [18]. Estos cristales se pueden ordenar con distintas fases estructurales, siendo la más estable la prismática trigonal (2H). La Figura 1.4 muestra un esquema de la estructura de la celda unidad de estos cristales.

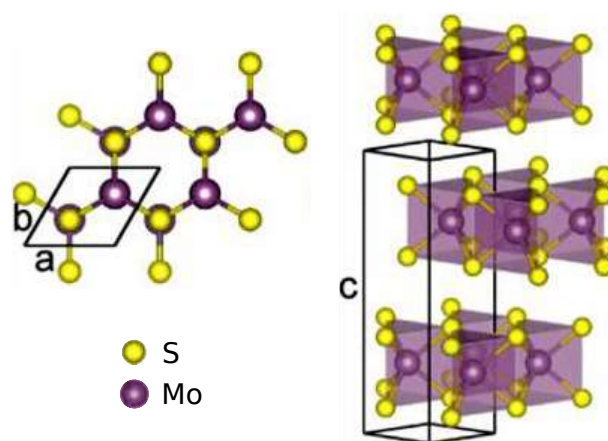


FIGURA 1.4. Esquema de la estructura del 2H- MoS_2 . a, b y c denotan las constantes de red de la celda unidad. Figura adaptada de [19].

Una caracterización importante de estos materiales implica la medición de sus modos vibracionales, que puede realizarse mediante métodos de dispersión óptica, los cuales se detallan en los siguientes apartados.

1.4.1. Vibraciones intracapa

Los modos vibracionales asociados a los enlaces entre capas y a las vibraciones en el plano pueden ser estudiados a través de la espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica empleada para estudiar modos de baja frecuencia, tales como los vibratorios o rotatorios. Se fundamenta en la dispersión inelástica (dispersión Raman) de la luz monocromática, donde se produce una diferencia de energía entre la luz incidente y la dispersada. Este fenómeno surge de la interacción de la luz con los fonones del sistema irradiado, lo que provoca que los fotones dispersados adquieran o pierdan energía. A partir de esta variación de energía, se obtiene información sobre los modos vibracionales del material estudiado. Si la luz pierde energía, llevando a átomos del material a un estado excitado, se la llama dispersión Raman Stokes. Por el contrario, si aumenta su energía, ocasionando que los átomos excitados bajen a un nivel menor de energía, se la denomina dispersión Raman anti-Stokes. Además, también se encuentra presente la dispersión de Rayleigh que conserva la energía, es decir, no cambia el color de la luz incidente, y es de mucha mayor intensidad. En la Figura 1.5 se esquematiza este fenómeno.

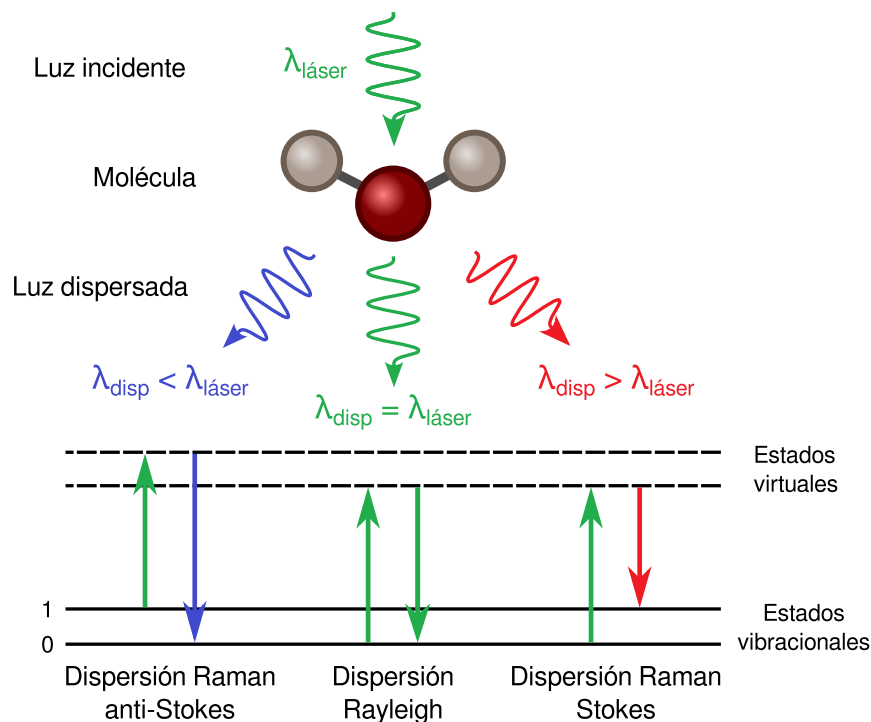


FIGURA 1.5. Esquema de la dispersión Raman y de Rayleigh de una molécula.

No todos los modos vibracionales de un cristal son Raman-activos debido a reglas de selección impuestas por simetría. En el caso del MoS₂, dos de los que sí se detectan son el E_{2g}¹ ($\sim 380 \text{ cm}^{-1}$) y el A_{1g} ($\sim 405 \text{ cm}^{-1}$). En la Figura 1.6 se muestra un esquema de la vibración de estos modos. El modo E_{2g}¹ está asociado a la oscilación en contrafase entre los átomos de Mo y los de S, en el plano formado por cada capa (plano XY). Por otro lado, el A_{1g} corresponde a la vibración en contrafase de los átomos de S en la dirección perpendicular al plano de las capas (dirección \hat{z}).

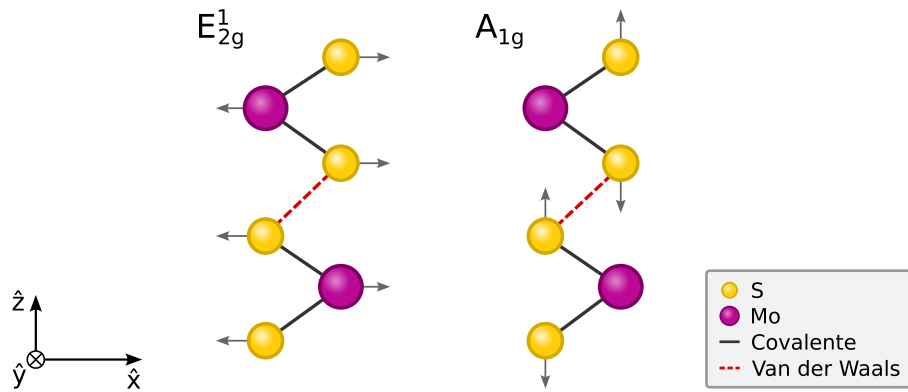


FIGURA 1.6. Diagrama de los modos vibracionales E_{2g}¹ y A_{1g} del MoS₂. Figura adaptada de [20].

Experimentalmente se observa que las vibraciones correspondientes a ambos modos sufren una variación en su frecuencia que se relaciona a la cantidad de capas que tiene una muestra [21]. A medida que el grosor del cristal aumenta, la vibración del modo E_{2g}¹ experimenta un desplazamiento hacia el rojo (disminución en frecuencia). Este fenómeno se atribuye a la interacción coulombiana de larga distancia entre los átomos de Mo y al apantallamiento dieléctrico que se da con el incremento del número de capas [18]. En cuanto al modo A_{1g}, se evidencia un corrimiento hacia el azul (incremento en su frecuencia) al crecer el número de capas del material. Este comportamiento se debe al aumento de las interacciones de van der Waals entre las capas, las cuales intensifican las fuerzas restitutivas sobre los átomos, afectando a los modos vibracionales con desplazamiento en la dirección fuera del plano [18].

Para muestras de seis o más capas, las frecuencias de ambos modos convergen a los valores del material *bulk*. Esta dependencia se muestra en la Figura 1.7 (a). Como consecuencia, este fenómeno permite utilizar la diferencia entre los desplazamientos Raman de ambos picos como indicador de la cantidad de capas que tiene una muestra de MoS₂

(Figura 1.7 (b)). Además, el espectro Raman no solo es sensible al número de capas sino también al sustrato en el que se encuentra sostenido el material [22] y a la temperatura de este [23].

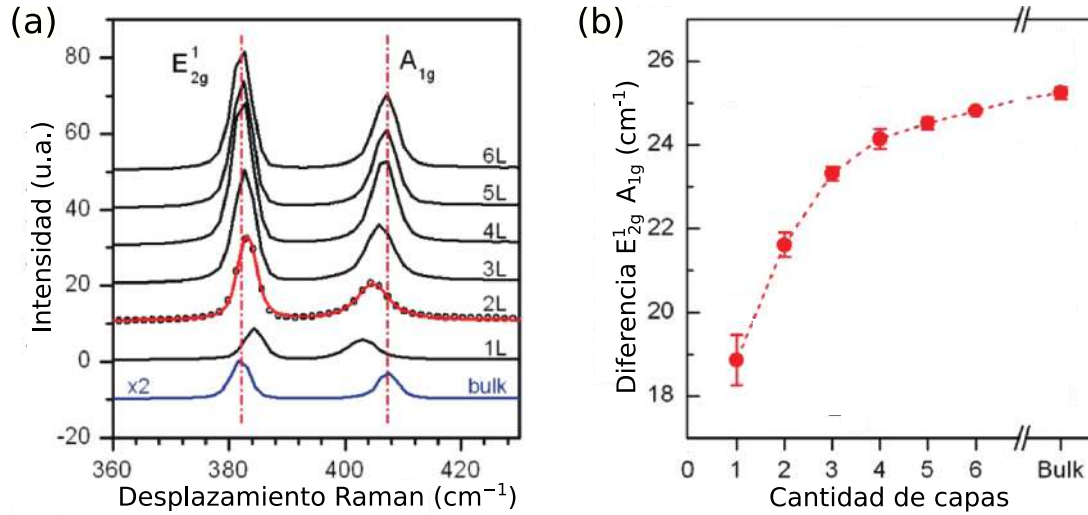


FIGURA 1.7. (a) Espectro Raman de películas delgadas de MoS₂ para distinta cantidad de capas. (b) Diferencia en frecuencia entre los modos E_{2g}¹ y A_{1g} en función de la cantidad de capas. Figura adaptada de [21].

1.4.2. Vibraciones intercapa

Otro de los posibles modos vibracionales que se estudian son los denominados modos acústicos de respiración (*breathing modes*). Estos modos, en general, no son analizados mediante espectroscopía Raman debido a su muy baja frecuencia e intensidad débil. Se corresponden a las vibraciones intercapa, en las cuales cada capa permanece estática en el plano, variando únicamente su posición relativa respecto a las otras capas moleculares. En particular, el modo B₁ se representa en la Figura 1.8 (a). El estudio de la dinámica temporal de este modo acústico se realizó por Soubelet et al. [24] para muestras de 2H-MoSe₂. La interacción entre capas se puede representar bajo un modelo de cadena lineal (Figura 1.8 (b)), donde las fuerzas de van der Waals se reemplazan por una interacción elástica de constante K por unidad de área y las moléculas por una masa efectiva equivalente μ por unidad de área. Esta aproximación consiste en reemplazar el cristal original en capas por una cadena de masas efectivas. Para resolver la ecuación de movimiento elástica del modelo de cadena lineal se proponen condiciones de contorno libres (sin estrés). Se obtiene la ecuación de dispersión para la frecuencia (f_B) de los modos (n) en función de la

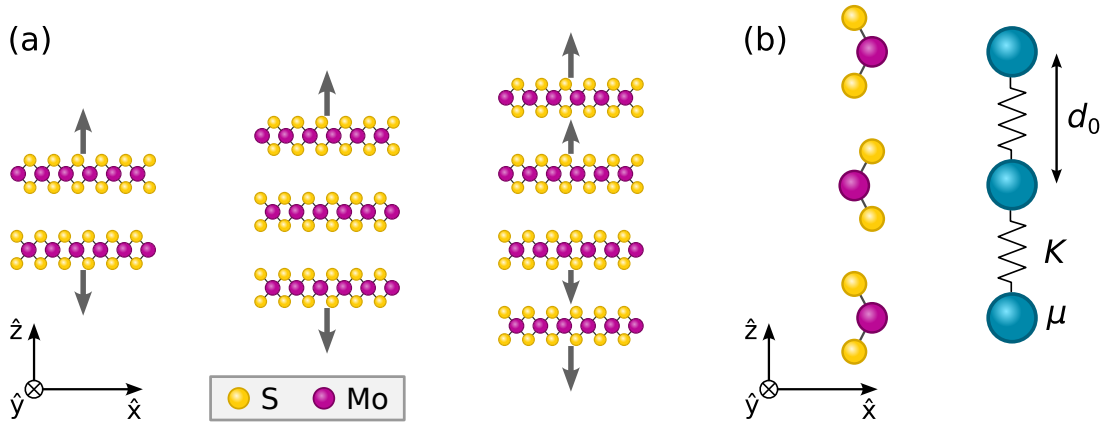


FIGURA 1.8. (a) Esquema del modo acústico de respiración B₁, donde las flechas indican la dirección de desplazamiento de cada capa rígida. (b) Diagrama del modelo de cadena lineal, cada capa se reemplaza por una masa efectiva equivalente μ por unidad de área y la interacción atractiva de van der Waals por un resorte de constante de fuerza K por unidad de área. Figura adaptada de [25].

cantidad de capas (N)

$$f_{B_{N,n}} = f_0 \sin\left(\frac{k_{N,n}d_0}{2}\right), \quad (1.1)$$

donde d_0 es la distancia entre capas, f_0 está relacionado con la constante elástica entre capas y la masa efectiva como

$$f_0 = \sqrt{\frac{K}{\pi^2\mu}}$$

y $k_{N,n} = \frac{2\pi}{\lambda}$ es el vector de onda acústico para la longitud de onda asociada $\lambda = \frac{2Nd_0}{n}$, con $n = 1, 2, \dots, (N - 1)$ el índice del modo. Se considera solo el modo fundamental $n = 1$.

Para estudiar estas vibraciones de baja frecuencia en materiales de distinto número de capas, se utilizó la técnica de bombeo-prueba o *pump-probe*. Este método utiliza un pulso de luz de bombeo (*pump*) para excitar una distribución heterogénea de portadores altamente energéticos en un dado material, produciendo una modulación transitoria en las propiedades ópticas del medio. Empleando un pulso de luz secundario de prueba (*probe*), el método evalúa cambios en la reflectividad o transmisividad de la muestra en función del tiempo transcurrido desde la excitación. El desfase temporal entre pulsos de *pump* y *probe* se controla introduciendo diferencias entre las distancias de recorrido de los distintos haces. La técnica de *pump-probe* permite entonces estudiar la evolución temporal de un sistema luego de ser excitado ópticamente. La dinámica de relajación electrónica que deviene incluye procesos de dispersión electrón-electrón, electrón-fonón y fonón-fonón. Según el proceso y el material, el tiempo característico asociado se extiende desde los femtosegundos a los nanosegundos. Con este método pueden evaluarse la velocidad de

difusión de portadores, la propagación de ondas vibracionales, fenómenos de transferencia de carga en interfaces, cambios foto-inducidos en la estructura de banda de un sólido, monitorear reacciones químicas o la fusión de un material, entre otros.

Soubelet et al. analizaron la dinámica de fonones coherentes generados luego de la excitación con un pulso corto de luz en función del número de capas del material (desde dos capas hasta *bulk*). Observaron que la frecuencia de oscilación temporal del modo de respiración sigue la relación (1.1). De esta manera, estudiar esta dinámica funciona como otro indicador de la cantidad de capas de una muestra. En el presente trabajo se utiliza el mismo modelo para estudiar las frecuencias mecánicas de muestras de MoS₂ de distintos grosores, analizando también el comportamiento del tiempo de decaimiento de la oscilación en cristales suspendidos y en contacto con un sustrato.

1.5. Transferencia

Dentro del estudio de los materiales 2D es importante contar con métodos efectivos que permitan transferir los cristales desde un sustrato a otro. En particular, los materiales de pocas capas presentan una considerable interacción con el sustrato en el que se encuentran depositados. Además, es de interés el análisis de las heteroestructuras, las cuales consisten en el apilamiento de distintos materiales bidimensionales. Con las distintas configuraciones de este apilamiento se consiguen diferentes propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas y electrónicas, permitiendo diseñar materiales híbridos para utilizarlos en distintas aplicaciones. Para poder fabricar este tipo de muestras es necesario poder manipular los cristales de forma más o menos determinista, según la necesidad. Existen distintos métodos de transferencia, pudiéndose dividir en dos grandes grupos, las transferencias secas y las húmedas.

1.5.1. Transferencias secas

Las transferencias secas se caracterizan por utilizar materiales viscoelásticos, siendo uno de los más utilizados el polidimetilsiloxano (PDMS). La viscoelasticidad es una propiedad presente en los polímeros, la cual surge de la estructura interna formada por monómeros entrelazados. Estos materiales exhiben un comportamiento dual, manifestando propiedades tanto elásticas como viscosas. Se comportan de una u otra forma dependiendo de la temperatura a la que se encuentran y de la velocidad a la que se le aplique una deformación.

Se denomina “sellos” a los elementos mediadores para realizar las transferencias secas de un sustrato a otro, formados por este tipo de materiales. Además de los elaborados con PDMS, existen también sellos fabricados con diferentes polímeros como cloruro de polivinilo (PVC), polimetilmetacrilato (PMMA) [26] y polipropileno carbonato (PPC) [27], cuyas propiedades adhesivas varían significativamente según la temperatura y velocidad a la que se los deforma. Estos sellos, comúnmente diseñados en forma de punta, posibilitan el levantamiento de cristales individuales a una temperatura específica y, posteriormente, el depósito de estos cristales en un sustrato a una temperatura más elevada. Este proceso se debe analizar para cada sustrato en particular, ya que el levantamiento y deposición de los materiales bidimensionales dependen tanto del sello como de la superficie sobre la que se pone en contacto.

En particular, el PVC tiene una temperatura de transición vítrea de $\approx 90\text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de fusión de $\approx 180\text{ }^\circ\text{C}$. Se observa que este polímero se adhiere fuertemente a materiales 2D a una temperatura de $\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que esa adhesión se vuelve muy baja para temperaturas de $\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$ [28]. Este comportamiento se aprovecha para usar al PVC como herramienta para transferir cristales bidimensionales. En la Figura 1.9 se presenta un esquema que muestra el proceso de transferencia con este tipo de sellos. En

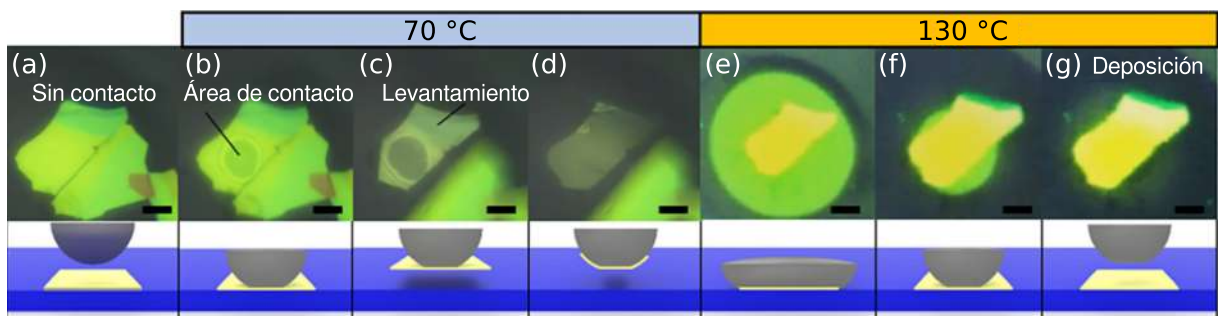


FIGURA 1.9. Imágenes ópticas (paneles superiores) e ilustraciones esquemáticas (paneles inferiores) del procedimiento de levantamiento y deposición de materiales bidimensionales mediante transferencia seca con un sello de PVC. Figura adaptada de [28].

los paneles (a)–(f) se muestra el proceso de levantamiento del cristal a una temperatura que beneficia la adhesión del material bidimensional al PVC. Luego, en los paneles (e)–(g) se representa la secuencia de deposición sobre un nuevo sustrato a una temperatura que permite despegar el cristal del sello. Estas transferencias admiten la micromanipulación de cristales individuales, dando lugar a la elaboración de heteroestructuras en las cuales se controla no solo la posición de las distintas capas, sino también su orientación relativa

entre ellas.

Una gran ventaja de las transferencias secas es que permiten manipular los cristales de forma determinista y, en general, con menos presencia de residuos frente a las transferencias húmedas. Sin embargo, suelen resultar en la aparición de burbujas de aire debajo de los cristales transferidos. Además, otra desventaja es la necesidad de calibrar cuidadosamente la velocidad y temperatura de transferencia ya que es muy sensible a cambios en estos parámetros. Esto trae como consecuencia que tenga una baja probabilidad de éxito.

1.5.2. Transferencias húmedas

En las transferencias húmedas se utiliza un líquido, comúnmente agua o solventes como acetona, para separar el material de un sustrato y posteriormente depositarlo en otro. Este proceso en algunos casos se realiza con la ayuda de películas de polímeros, las cuales son posteriormente eliminadas mediante el uso de solventes.

Existen múltiples variaciones de esta técnica, siendo una de ellas la que utiliza agua y un film de poliestireno (PS) como intermediarios en la transferencia [29]. Este proceso se logra gracias a la hidrofobicidad del MoS_2 y la hidrofiliidad del sustrato que se utiliza para la síntesis de los cristales mediante fabricación CVD (zafiro en el caso descrito en [29]). Debido a las diferentes energías superficiales, las moléculas de agua pueden penetrar entre el zafiro y los cristales, facilitando la transferencia. El procedimiento se esquematiza en la Figura 1.10. Inicialmente se deposita una capa de PS por *spin coating* cubriendo a los cristales de MoS_2 sintetizados por CVD sobre un sustrato de zafiro, seguido de un tratamiento térmico a 80-90 °C durante 15 min (paneles a y b). Luego se deja caer una gota de agua sobre la capa de PS (panel c). Se genera una pequeña grieta con una pinza en el borde del cristal (panel d) para facilitar la penetración del agua entre el MoS_2 y el zafiro. Una vez que el agua ingresa en esta zona (panel e), el sistema polímero/ MoS_2 puede levantarse con pinzas (panel f) y transferirse a otro sustrato arbitrario (panel g). Finalmente se calienta la muestra a 80 °C para evaporar los restos de agua y se disuelve el PS con tolueno (panel h).

Esta técnica tiene como desventaja el hecho de no poder transferir cristales de manera determinista a posiciones particulares sobre un nuevo sustrato. Esto imposibilita elaborar heteroestructuras mediante este método. A su vez, las muestras pueden quedar con residuos debido al agua y/o al solvente que se utiliza. Sin embargo, una gran ventaja

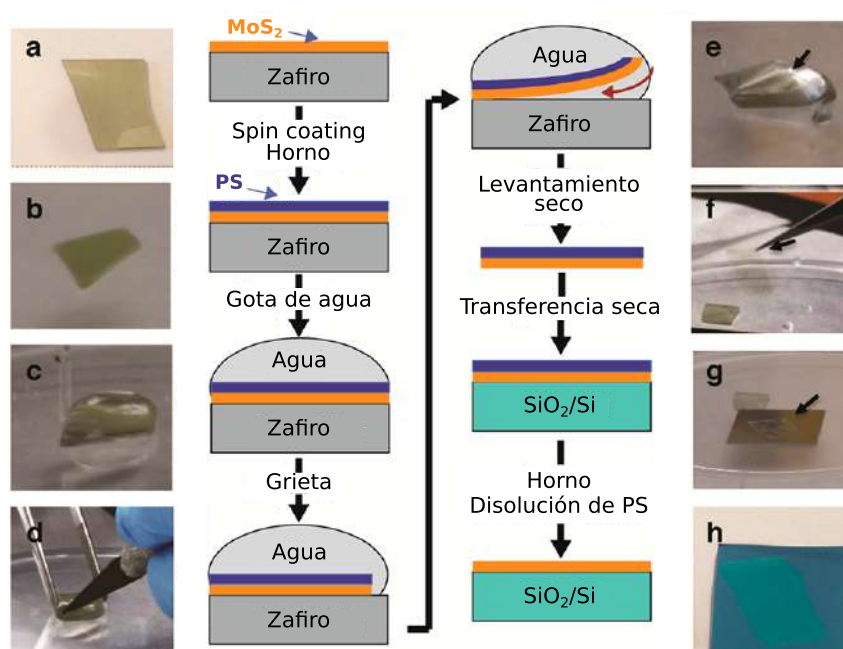


FIGURA 1.10. Esquema del procedimiento de transferencia húmeda de materiales bidimensionales utilizando agua. Las flechas en e-g apuntan hacia la película de MoS₂ para mayor claridad visual. Figura adaptada de [29].

es que el sustrato al que se pueden transferir los cristales es arbitrario y no es necesario hacer ninguna calibración previa como en el caso de las transferencias secas.

En el capítulo 2 se describe el método de fabricación de cristales de MoS₂ mediante la deposición química de vapor junto a las muestras obtenidas. En el capítulo 3 se presentan las técnicas de transferencia utilizadas para trasladar los cristales desde los sustratos de CVD hacia otros nuevos. En el capítulo 4 se presentan los métodos de caracterización mediante espectroscopía Raman y *pump-probe* empleados para determinar la cantidad de capas de las muestras. En el capítulo 5 se discuten los resultados obtenidos y finalmente, en el capítulo 6 se exponen las conclusiones del trabajo y las perspectivas a futuro a partir de los resultados obtenidos.

Capítulo 2

Fabricación

En este capítulo se presenta el método de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) empleado para la síntesis de cristales ultra-delgados de MoS₂. La fabricación de estas muestras se llevó a cabo en colaboración con Martín Aversa, becario doctoral del Laboratorio de Electrónica Cuántica.

2.1. Método experimental

En este trabajo la fabricación de cristales de MoS₂ se realizó mediante la técnica de CVD, utilizando el armado experimental esquematizado en la Figura 2.1, presente en la Sala de Muestras del Departamento de Física. El sistema consiste en un horno tubular horizontal de 80 cm de largo (*Indef, T-300*), atravesado por un tubo de cuarzo de 34 mm de diámetro (2 mm de espesor de pared) y 1,5 m de longitud, dentro del cual se disponen los precursores en forma de polvo (S y MoO₃) y el sustrato. El horno es

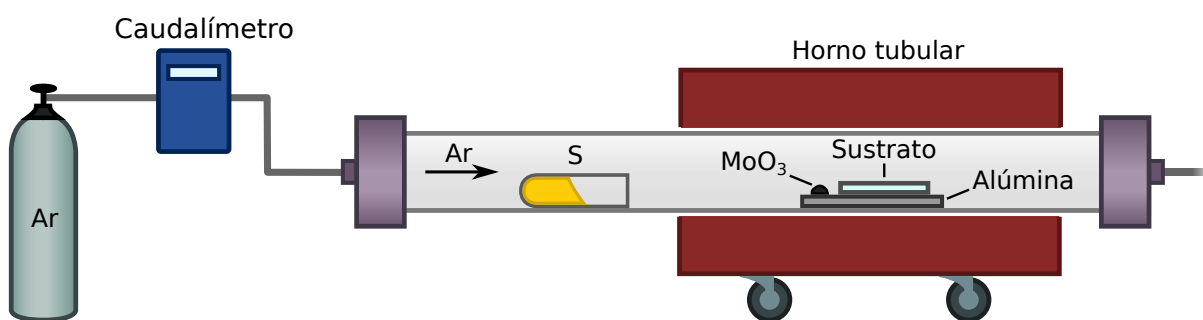


FIGURA 2.1. Esquema experimental de la fabricación por CVD.

programable en temperatura y tasa de calentamiento, cuenta con una precisión de 1 °C y alcanza una temperatura máxima en el centro del equipo de 1000 °C. El mismo cuenta además con ruedas que le confieren movilidad lateral a través de un riel fijo a la mesa

de trabajo. El aumento de temperatura genera vapores de S, MoO₃, y subproductos, que son transportados hacia el sustrato por un flujo de gas Ar, controlable a través de un caudalímetro (*New-Flow TLFC-04-A-1-B-1-A-1-2*). Este puede regularse en un rango de 0 a 200 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto, por sus siglas en inglés), con una resolución de 1 sccm. El Ar utilizado es ultra puro grado 5,0, y los polvos precursores de S y MoO₃ son de la marca *Carlo Erba*.

Para aislar el interior del tubo del ambiente se colocan bridas de acero inoxidable con O-Rings de Viton en los extremos. El flujo de Ar ingresa por el lateral izquierdo y egresa por el lado derecho a través de una manguera plástica junto a vapores remanentes de la reacción. La manguera desemboca en un recipiente con agua dentro de una campana de extracción. La función del agua es evitar la entrada de aire al tubo durante el proceso de enfriado luego de la deposición.

La preparación previa a la deposición consiste en limpiar los sustratos y elementos en donde se ubican los precursores, así como pesar los polvos de S y MoO₃. El S se coloca en un tubo de vidrio y el MoO₃ junto al sustrato se posicionan sobre una placa de alúmina. Se utilizan como sustratos portaobjetos de vidrio cortados en fragmentos de 1 cm × 2,5 cm. La limpieza se realiza en un baño de ultrasonido efectuado en tres etapas de 5 min cada una: primero sumergiendo en acetona, luego en alcohol isopropílico y por último en agua destilada. Entre cada paso se realiza un triple enjuague con agua destilada, y finalmente se procede con un secado con flujo de N₂. Los sustratos pasan por un paso extra que consiste en una limpieza bajo plasma de O₂ durante 30 s a una potencia de 16 W (*Harrick Plasma PDC-32G*). Las masas de S utilizadas se encuentran en el rango de 1,4 g a 1,5 g y las de MoO₃ entre 0,1 mg y 2 mg, siguiendo reportes de la bibliografía [30, 31]. Para pesar estos polvos se emplean balanzas analíticas digitales con precisiones de 0,1 mg (disponible en la Sala de Muestras) para el S y 0,01 mg (facilitada por el Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos del Departamento de Física) para el MoO₃.

El procedimiento de deposición comienza colocando los precursores y sustrato dentro del tubo, cerrando el sistema, y abriendo libremente la llave de Ar por 30 s para purgar el aire dentro del tubo. Luego, se configura el flujo elegido y se inicia el ciclo de calentamiento correspondiente. Para decidir las posiciones de los polvos precursores y sustrato durante las etapas de calentamiento y deposición se caracteriza previamente el perfil de

temperatura en función de la distancia a la boca del horno para cada temperatura central que se fuera a utilizar (Figura 2.2 (a)). Sabiendo esto, se eligen posiciones iniciales que permitan a los precursores encontrarse considerablemente por debajo de su temperatura de fusión (113 °C para el S y 795 °C para el MoO₃), como se esquematiza en la Figura 2.2 (b). Una vez que el horno llega a la temperatura central elegida se lo desplaza lateralmente de forma tal que los precursores y sustrato queden en sus posiciones de deposición (Figura 2.2 (c)). En estas posiciones se consigue que el S llegue a una temperatura de 200 °C y el MoO₃ a la temperatura central del horno (850 °C en el ejemplo de la figura). Se espera el tiempo indicado en el ciclo para que se realice la deposición, y una vez terminado, se cierra el flujo de Ar, se apaga el horno, y se lo devuelve a su posición inicial para su enfriamiento (Figura 2.2 (b)). La muestra puede ser extraída del tubo una vez que el sistema se encuentre en una temperatura menor a ~ 150 °C para evitar un golpe térmico que pueda dañar al sustrato.

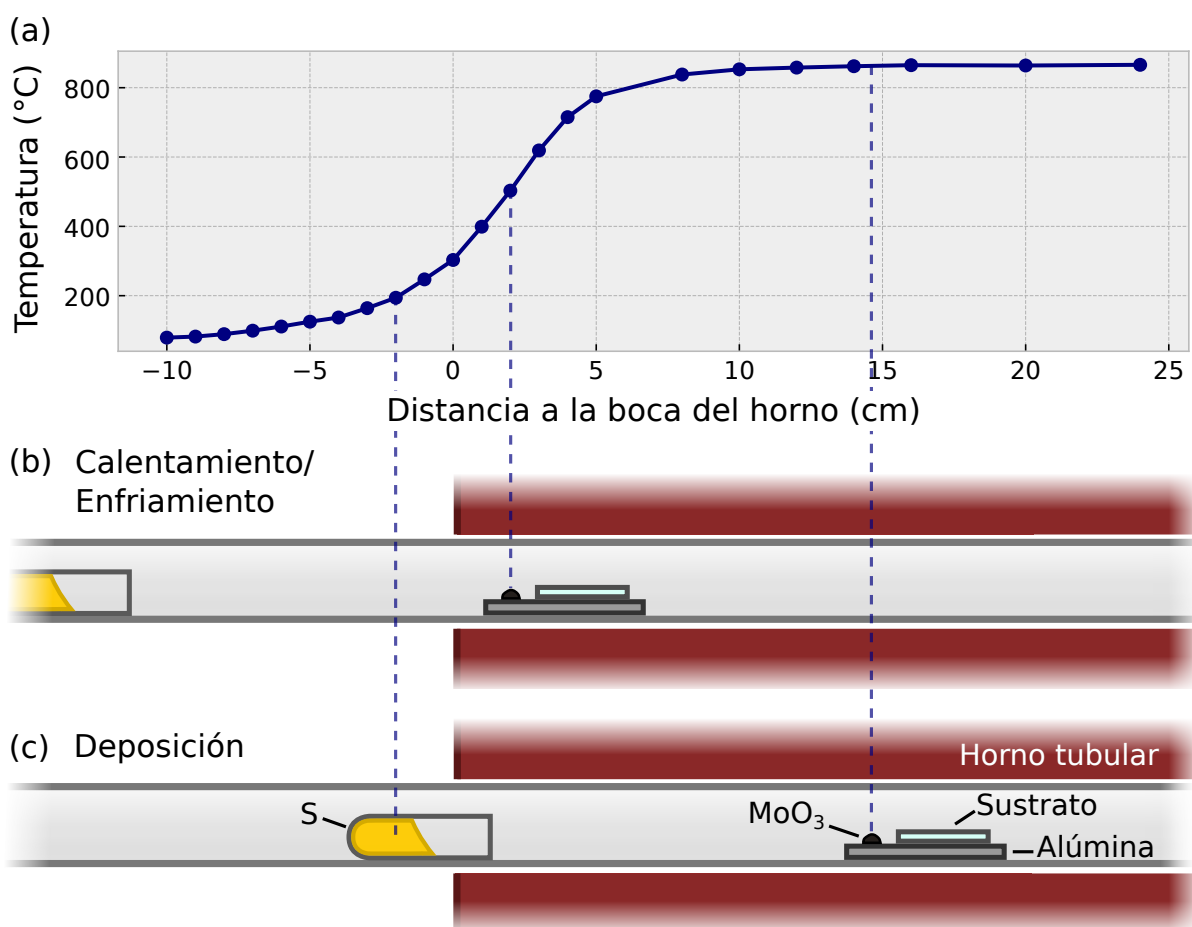


FIGURA 2.2. (a) Perfil de temperatura del horno para una temperatura central de 850 °C. (b) Posición de calentamiento y enfriamiento de los precursores. (c) Posición de deposición de los precursores.

2.2. Resultados

Se fabricaron múltiples muestras con la técnica de CVD estudiando sus parámetros en búsqueda de aquellos que resulten en cristales de MoS_2 de pocas capas y buen tamaño lateral (al menos algunas decenas de μm de lado). Idealmente se buscan cristales con morfología triangular, ya que eso da indicios sobre la buena cristalinidad de la muestra. Los parámetros variados fueron la temperatura central del horno, la distancia entre los precursores, sus masas, el tiempo de deposición y el flujo del gas de transporte. Para explorar cada uno de ellos se tomaron como referencia diversos trabajos donde se obtuvieron monocapas de MoS_2 [16, 32, 33].

Durante el proceso de deposición el sustrato de vidrio se deforma debido a los cambios de temperatura, y luego de la etapa de enfriado su superficie resulta en forma de domo. En la Figura 2.3 se muestra un sustrato antes y después de la deposición. Este fenómeno en principio no trae ninguna consecuencia negativa más que

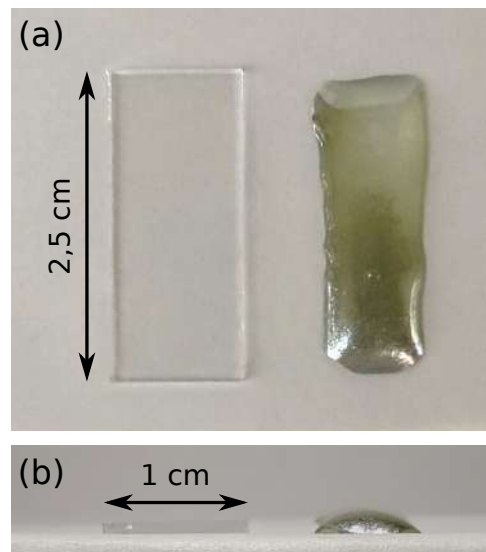


FIGURA 2.3. Sustrato de vidrio antes (izquierda) y después (derecha) de la deposición. (a) vista superior, (b) vista lateral.

limitar la superficie en la que se puede hacer foco cuando se coloca la muestra en un microscopio. Además, se observa un degradé de opacidad a lo largo del sustrato, observándose más material en el sector más cercano al precursor (zona inferior en la Figura 2.3 (a)).

Los parámetros de deposición se variaron en distintos rangos hasta obtener aque-

llos en los que se sinteticen cristales de pocas capas y hasta monocapa. Se exploraron temperaturas centrales entre 800 °C y 1000 °C, distancias entre precursores entre 25 cm y 40 cm, masas de MoO₃ entre 0,1 mg y 2 mg y de S entre 1,4 g y 1,5 g, tiempos de deposición entre 3 min y 10 min y flujos de Ar entre 20 sccm y 120 sccm.

Luego de realizar las deposiciones, las muestras se examinan en microscopios ópticos de transmisión (*Zeiss Axiolab 5*) y reflexión (*Olympus BX60M*) a modo de primera caracterización. Con esto se logra determinar la morfología obtenida y, con el microscopio de transmisión, además una estimación visual del grosor del material. Partiendo de resultados previos del laboratorio [34] se sabe que los cristales de pocas capas muestran menos opacidad que los de muchas capas (*bulk*). Entonces, una forma sencilla de caracterizar una muestra de manera preliminar es observándola a través del microscopio de transmisión.

En las múltiples muestras realizadas a una temperatura central de 800 °C, 850 °C y 900 °C se consiguieron sintetizar cristales con la morfología propia del MoS₂ (triangular) en formato *bulk*. Además, en mayor o menor medida, también se sintetizó material amorfo. Al variar parámetros como el flujo (20–120 sccm) y la distancia entre precursores (30–40 cm) se observaron variaciones respecto a la densidad y amorficidad de material pero no respecto a su grosor. Esto quiere decir que se consiguieron muestras con cristales triangulares que muestran alta opacidad en el microscopio de transmisión. Un ejemplo de una muestra representativa dentro de estos rangos es la fabricada con los parámetros de la Tabla 2.1, presentada en la Figura 2.4 por microscopía óptica de transmisión (a) y reflexión (b). Comparando las imágenes se observa que la microscopía por reflexión no brinda información sobre qué tan gruesa es la muestra (al menos para el rango de grosores presente en estas muestras) ya que el contraste óptico de todo el material se ve de igual forma (gris plateado). Por otro lado, en transmisión se observan cristales triangulares opacos (color marrón oscuro) y material amorfo más claro (color beige), pudiendo diferenciarlas como zonas con mayor y menor cantidad de capas. Los triángulos observados tienen entre 8 μm y 30 μm de lado.

Se obtuvieron mejores resultados al explorar muestras con una temperatura central del horno de 1000 °C, con demás parámetros según se detallan en la Tabla 2.2. En particular, se encontraron como óptimos los parámetros de la muestra A. Imágenes de esta muestra se presentan en la Figura 2.5. Se observa que hay material más opaco (y por ende *bulk*) en la zona (a), el cual se va aclarando a medida que se avanza en la muestra. En la

TABLA 2.1. Parámetros de fabricación de una muestra representativa de cristales *bulk*. m_S y m_{MoO_3} indican las masas de S y MoO_3 respectivamente, d_{S-MoO_3} la distancia entre precursores, T_c la temperatura central del horno, Q_{Ar} el flujo de Ar y t el tiempo de deposición.

m_S (g)	m_{MoO_3} (mg)	d_{S-MoO_3} (cm)	T_c (°C)	Q_{Ar} (sccm)	t (min)
$1,48 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,01$	$40,0 \pm 0,2$	800 ± 2	80 ± 1	5

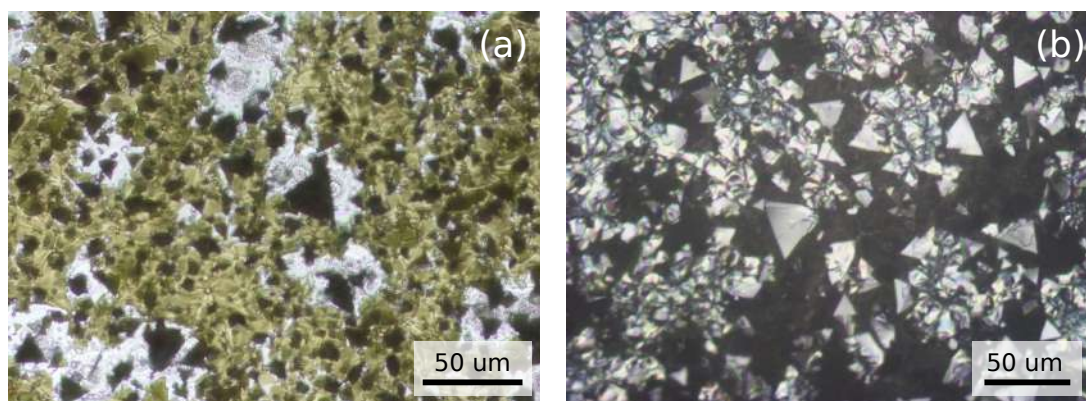


FIGURA 2.4. Imágenes en microscopios ópticos de transmisión (a) y reflexión (b) de una muestra representativa fabricada a 800–900 °C. Se distinguen cristales con morfología triangular junto con material amorfo.

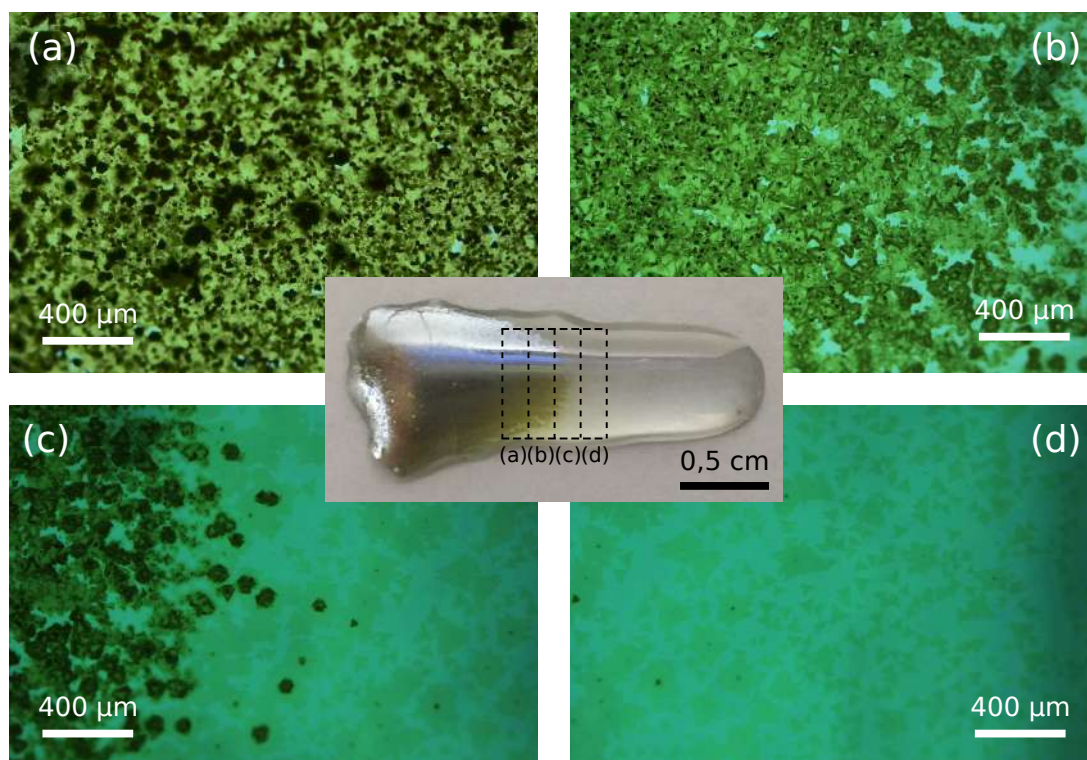


FIGURA 2.5. Imágenes por microscopía óptica de transmisión de distintas zonas de la muestra A, según se identifican en la fotografía central. Se observa cómo el material es menos opaco al ir de izquierda a derecha en el sustrato.

zona (d) se distinguen cristales triangulares, de coloración clara y homogénea. Es notorio que el tamaño lateral de los triángulos se reduce al recorrer el sustrato de izquierda a derecha. En el primer panel de la Figura 2.6 se exhibe una imagen más detallada de la zona representada en la Figura 2.5 (d), donde se evidencia con mayor claridad la homogeneidad de los cristales más delgados. Este material es el que menor contraste óptico presenta entre los que se fabricaron. Esto lo posiciona como candidato a ser monocapa, lo cual se valida más adelante por caracterización por espectroscopía Raman de esta y otras muestras en el capítulo 4.

Partiendo de la muestra A se realizaron distintas variaciones de los parámetros de fabricación. En la Tabla 2.2 se presentan las condiciones de síntesis de muestras que fueron luego transferidas a otros sustratos, lo cual se describe en el capítulo 3, y cuya caracterización se presenta en el capítulo 4. Imágenes de microscopía óptica de transmisión de las mismas se exponen en la Figura 2.6. En estas imágenes se observa que sobre los cristales se encuentran presentes pequeños puntos de tonalidad oscura. Se sospecha que son impurezas provenientes del precursor de MoO_3 .

Un parámetro extra analizado fue la inclusión de hidrógeno como gas de transporte junto al argón, ya que la literatura muestra que su presencia promueve la reacción entre precursores [35] y permite influenciar la forma y calidad de los cristales [36]. Para esto se modificó el esquema experimental de la Figura 2.1, agregando un tubo de H_2 ultra puro grado 5,0 junto con un caudalímetro *New-Flow TLFC-03-A-1-B-1-A-1-2* de rango de trabajo desde 0 hasta 100 sccm. Se estudiaron flujos relativos de H_2 :Ar del 2%, 5%, 10% y 12%, y en ninguno de los casos se logró sintetizar cristales de MoS_2 . Hasta el momento se desconocen las causas.

TABLA 2.2. Parámetros de fabricación de las muestras A–F. m_S y m_{MoO_3} indican las masas de S y MoO_3 respectivamente, d_{S-MoO_3} la distancia entre precursores, T_c la temperatura central del horno, Q_{Ar} el flujo de Ar y t el tiempo de deposición.

Muestra	m_S (g)	m_{MoO_3} (mg)	d_{S-MoO_3} (cm)	T_c (°C)	Q_{Ar} (sccm)	t (min)
A	$1,40 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$25,0 \pm 0,2$	1000 ± 2	40 ± 1	10
B	$1,40 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	$25,0 \pm 0,2$	1000 ± 2	40 ± 1	10
C	$1,40 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$25,0 \pm 0,2$	1000 ± 2	40 ± 1	10
D	$1,40 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$25,0 \pm 0,2$	998 ± 2	40 ± 1	10
E	$1,40 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$25,0 \pm 0,2$	998 ± 2	45 ± 1	10
F	$1,41 \pm 0,01$	$1,96 \pm 0,01$	$25,0 \pm 0,2$	1000 ± 2	20 ± 1	10

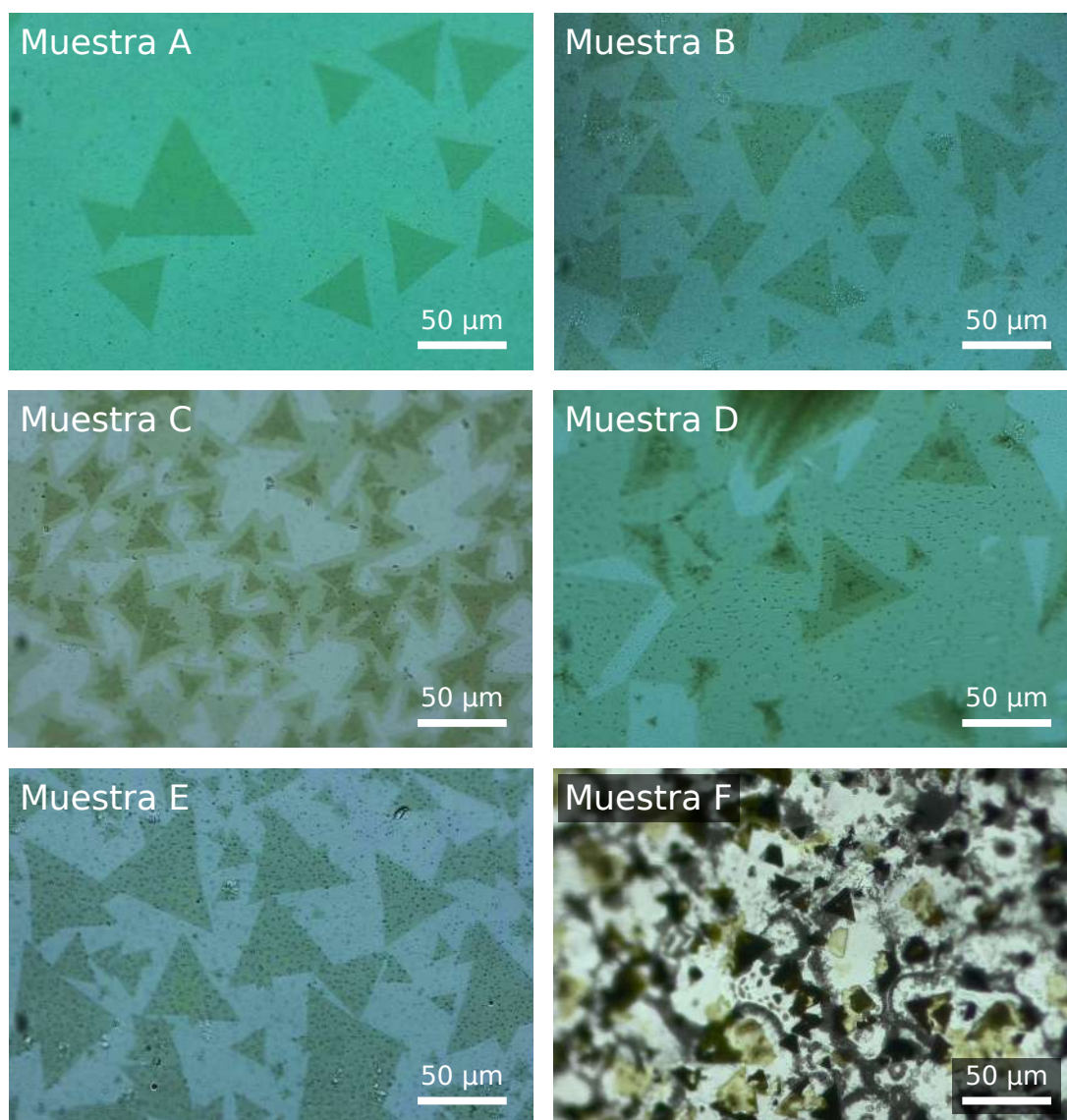


FIGURA 2.6. Imágenes por microscopía óptica de transmisión de las muestras A–F, sintetizadas con los parámetros detallados en la Tabla 2.2. El sustrato de las muestras A–E es de vidrio *Sail Brand* y el de la F de vidrio soda-lima *Marienfeld Superior*.

Capítulo 3

Transferencia

Una vez sintetizados los materiales, es deseable poder colocarlos en sustratos distintos a los empleados durante la fabricación, posicionarlos en ubicaciones específicas e incluso apilarlos con orientaciones definidas, especialmente para ciertas aplicaciones en dispositivos [8]. Para lograr esto, es necesario desarrollar métodos de transferencia eficaces. En este capítulo se describen los métodos utilizados para transferir los cristales de MoS_2 sintetizados por CVD hacia distintos sustratos planos. Además, se detalla la fabricación de un sustrato microestructurado por fotolitografía con el fin de estudiar propiedades ópticas del MoS_2 en suspensión. Se realizaron tanto transferencias secas como húmedas según la conveniencia de lo que se quisiera transferir.

3.1. Sustratos

Para estudiar la interacción entre el MoS_2 y la superficie sobre la que se encuentra, se realizaron transferencias sobre diferentes sustratos, incluyendo SiO_2/Si , distintos tipos de vidrio (borosilicato y soda-lima), y un sustrato microestructurado de resina. Este último se diseñó para estudiar propiedades ópticas del material tanto en suspensión como en contacto con una superficie; su fabricación se detalla en el apartado 3.1.1.

3.1.1. Sustrato microestructurado

La fabricación de sustratos microestructurados se llevó a cabo en la Sala Limpia del Departamento de Micro y Nanotecnología del Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. El método elegido para producir las microestructuras es la fotolitografía, que permite definir patrones geométricos con resolución de hasta $1\ \mu\text{m}$ a través de un ataque fisicoquímico que remueve selectivamente partes específicas de un film. El proceso completo conlleva tres etapas generales: diseño y fabricación de una máscara

por escritura directa, utilización de una alineadora para fotolitografía, y caracterización del sustrato obtenido, las cuales se detallan a continuación.

Máscara

De forma resumida, el proceso de fotolitografía utiliza irradiación con luz ultravioleta (UV) y un revelado químico para grabar sobre una película de fotoresina el diseño de una máscara. La máscara consta de una superficie de 10 cm de diámetro formada por regiones opacas (cromo) y transparentes (vidrio). Así, colocada por sobre la resina, permite el paso de la luz UV a las zonas donde se quiere eliminar o conservar la fotoresina, según si ésta es de tipo *positiva* o *negativa*, respectivamente.

El diseño de la máscara se llevó a cabo tomando en cuenta tanto las dimensiones de los cristales sintetizados por CVD como el tamaño de los haces láser enfocados involucrados en las caracterizaciones posteriores. Se desea que el material de estudio cubra las estructuras de agujeros del sustrato a fabricar para poder caracterizarlo tanto en contacto con la superficie como en suspensión. Se optó por diseñar dos tipos de estructuras: surcos circulares y rectangulares, como se muestra en la Figura 3.1 (a) y (b) respectivamente, donde también se esquematizan cristales de distintos tamaños a modo ilustrativo. Estos patrones geométricos se repiten periódicamente para tener la mayor cantidad posible de ellos dentro del espacio disponible. Además, se incluyó una grilla a lo largo y ancho del sustrato a modo de guía para ubicar el material que se transfiera sobre él. De esta forma, se organizan conjuntos de agujeros divididos en arreglos con coordenadas numéricas en sus filas (del 1 al 42) y alfabéticas en sus columnas (de la A a la X en cada caso), como se representa en la Figura 3.2. Esta señalización se repite de manera periódica cada 6 filas/columnas para facilitar la identificación de los arreglos al ser observados mediante microscopios ópticos. Por otro lado, la dimensión total del sustrato fue elegida con el fin de permitir su adaptación a los soportes de los equipos de caracterización del cristal 2D (espectroscopías Raman y *pump-probe*), quedando de 1 cm \times 1 cm. Se dejó un borde libre de 0,25 cm en cada lado para facilitar la manipulación del objeto. En los cuatro extremos del patrón de surcos se marcó el número de muestra. El diseño completo del sustrato se muestra en la Figura 3.3, donde se detallan las regiones de surcos circulares y rectangulares. Este patrón se repite dentro de la máscara en un arreglo de 6 \times 6, obteniéndose así 36 sustratos a la vez.

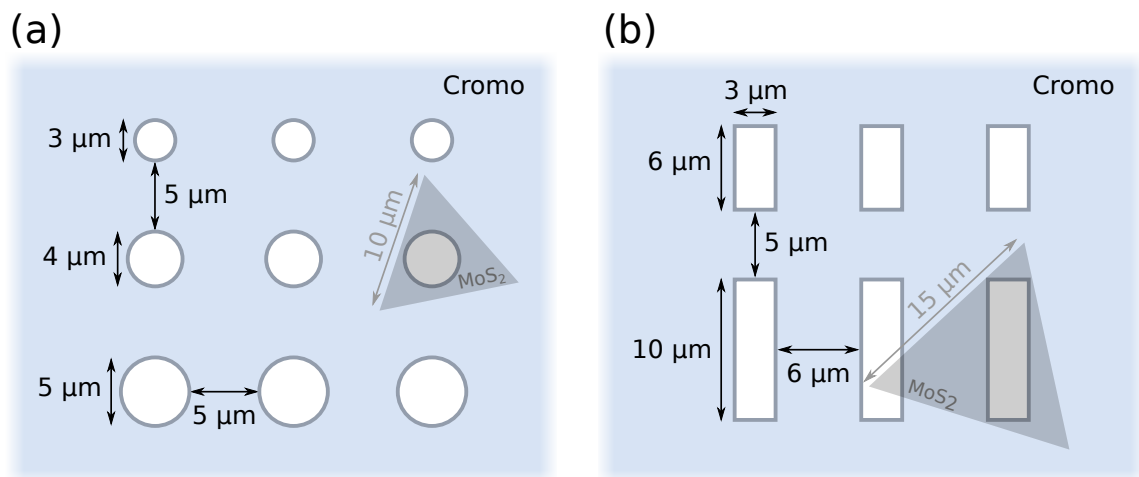


FIGURA 3.1. Diseño de surcos junto a cristales de MoS_2 de referencia. (a) Surcos circulares y (b) surcos rectangulares.

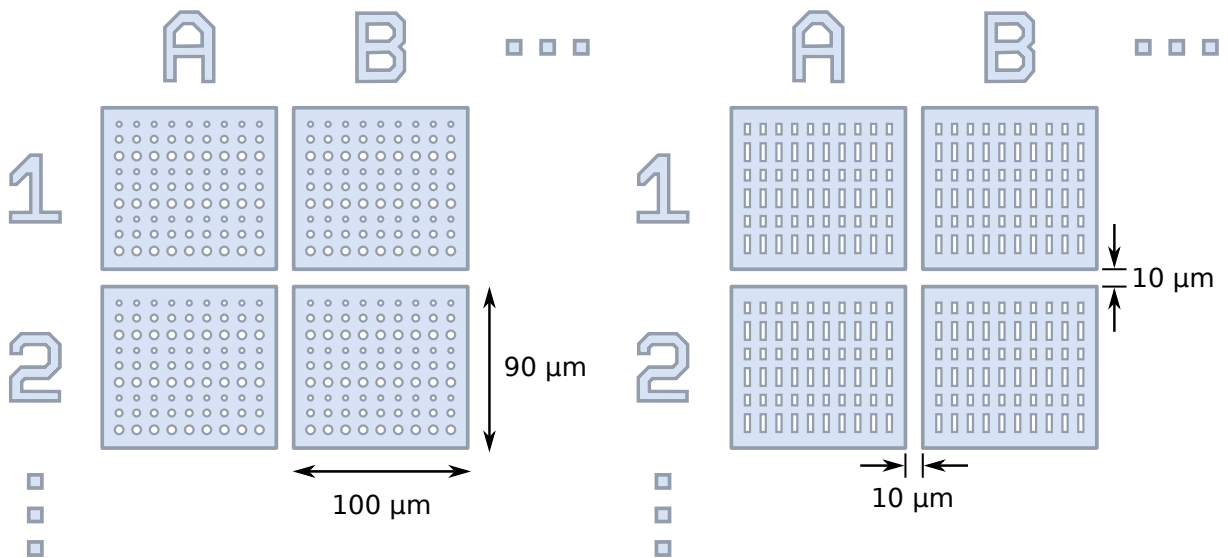


FIGURA 3.2. Arreglos de surcos circulares (izquierda) y rectangulares (derecha) junto a las coordenadas de grilla para su identificación.

El diseño completo se realizó con el software libre KLayout, compatible con el litógrafo Heidelberg DWL 66+ empleado. Este equipo es un generador de patrones de alta resolución utilizado para la fabricación de máscaras por escritura directa. Este método proyecta el diseño elegido directamente en la muestra empleando un modulador espacial de luz. Una vez fabricada la máscara por el operador a cargo del equipo, se procedió a realizar la fotolitografía sobre la resina.

Alineadora y fotolitografía

Inicialmente se deposita una película de fotoresina sobre una oblea de Borofloat 33 de 10 cm de diámetro. Se vierte sobre la oblea la fotoresina positiva AZ1518 y se la

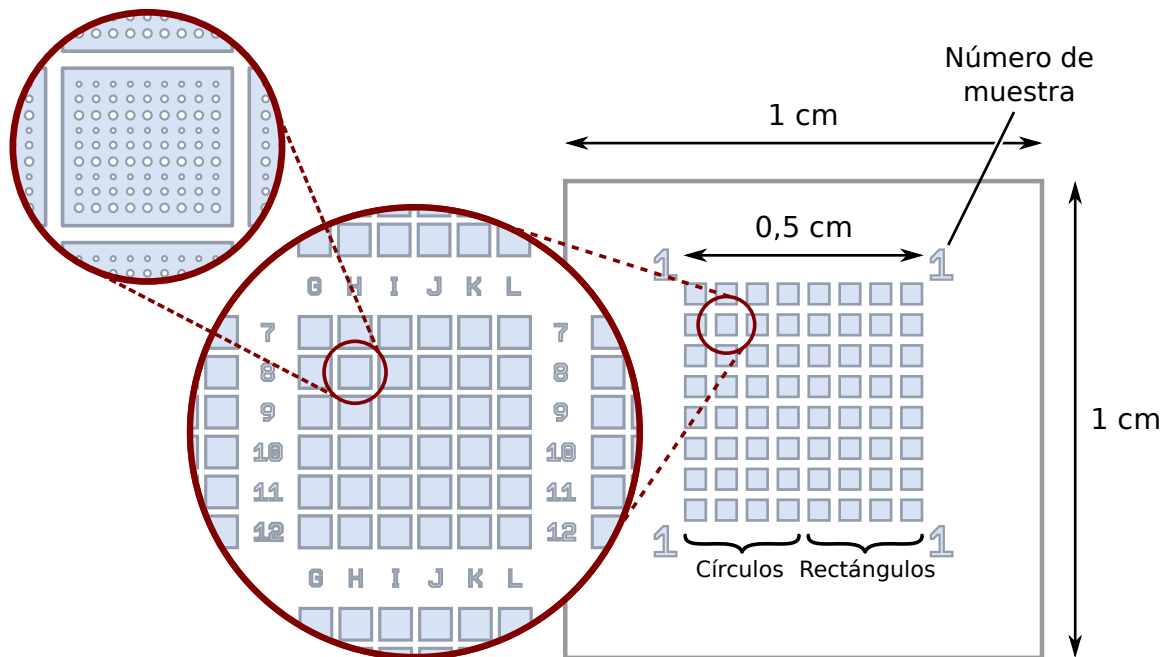


FIGURA 3.3. Diagrama del diseño de un sustrato microestructurado. Se detalla la periodicidad de la grilla y la distribución de arreglos con surcos rectangulares y circulares. Se incluye una ilustración de una región de surcos circulares magnificada.

distribuye uniformemente utilizando la técnica de *spin coating*, que consiste en hacer girar la muestra a una velocidad angular fija (Figura 3.4 (a)). En este caso se la hizo rotar a 2000 rpm durante 60 s para conseguir una película de $\approx 2,5 \mu\text{m}$ de espesor. Luego, se coloca la muestra sobre un plato a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 s para evaporar el solvente de la resina (Figura 3.4 (b)). Se la levanta del plato, se esperan 30 s para que se enfríe y así poder ubicarla en otro sector para que se rehumidifique durante 5 min. Posteriormente, se colocan la máscara y la oblea con fotoresina en la alineadora *EGV 610* para realizar la exposición a luz UV (Figura 3.4 (c)). Se utiliza una dosis de 150 mJ/cm^2 durante 10 s. La luz UV cambia las propiedades químicas de la fotoresina haciendo que sea soluble en un revelador. A continuación se sumerge la oblea en una solución del revelador AZ826 y agua destilada con una proporción 5:2 (Figura 3.4 (d)). De este modo, las zonas a las que la resina se expuso a la luz UV se disuelven mientras que las que se encontraban tapadas por el cromo de la máscara permanecen adheridas a la oblea. Se agita la solución durante 45 s y para frenar el efecto revelador se sumerge la oblea en agua destilada por unos segundos. Se seca la muestra con aire comprimido, finalizando el proceso (Figura 3.4 (e)).

En esta instancia se tiene la oblea con el diseño completo de la máscara plasmado en la resina. Se la lleva a la sierra automatizada de precisión *Disco DAD 3240* para cortarla en las 36 piezas de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ (Figura 3.4 (f)), y de esta forma finaliza la

fabricación del sustrato microestructurado. Se toma uno de estos sustratos para proceder a su caracterización.

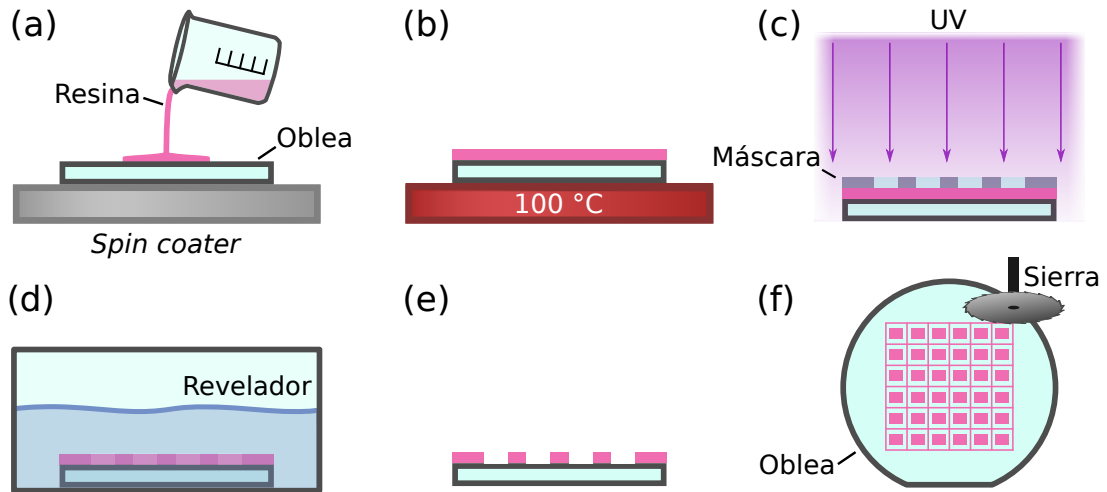


FIGURA 3.4. Secuencia de pasos a seguir para el proceso de litografía.

Caracterización

En la Figura 3.5 se muestran imágenes del sustrato fabricado. Se observa que sobre la fotoresina se replicó satisfactoriamente el patrón diseñado en la máscara. Los surcos rectangulares presentan sus bordes redondeados, siendo una característica que no afecta a la utilidad que se le dará al sustrato.

Para caracterizar la profundidad de los surcos se utiliza un perfilómetro óptico *Veeco Wyco NT1100* con un objetivo $50\times$. Este instrumento permite analizar la topografía de una superficie a través de la interferencia que genera la luz que se refleja en ella. Para poder utilizarlo, previamente se metaliza el sustrato con una metalizadora *Quorum Q300T* a través de pulverización catódica (*sputtering*) de cromo durante 60 s con 120 mA de corriente a una presión de 5×10^{-4} mbar. Esto genera una película metálica sobre el sustrato que permite tener el contraste necesario para emplear el perfilómetro.

Se coloca la muestra metalizada y se hace foco sobre los surcos circulares (Figura 3.6 (a)) y rectangulares (Figura 3.6 (b)). En las figuras 3.6 (c) y (d) se encuentran los respectivos perfiles de altura realizados para analizar la profundidad de los surcos. Puede verse que el perfil 1 no sigue la misma tendencia que el resto de los perfiles. Esto posiblemente sea consecuencia del reducido tamaño lateral que tienen estos círculos, dificultando

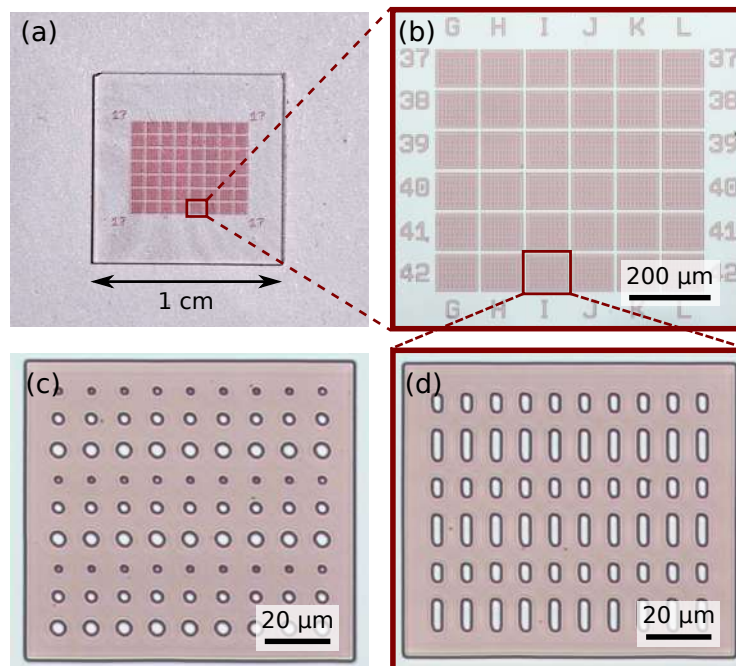


FIGURA 3.5. Imágenes del sustrato microestructurado de fotoresina. (a) Fotografía del sustrato. (b) Imagen por microscopía óptica de transmisión de un conjunto de 6×6 arreglos de surcos rectangulares. (c) Detalle de un arreglo con surcos circulares. (d) Detalle de un arreglo con surcos rectangulares.

el acceso del revelador a ellos. De todos modos, su profundidad de $(2,13 \pm 0,06) \mu\text{m}$ es suficiente para el uso que se le quiere dar. La profundidad promedio del resto de los surcos es de $(2,79 \pm 0,01) \mu\text{m}$. De estos mismos perfiles se extraen también las dimensiones laterales de los agujeros. Los surcos circulares resultaron en diámetros de $(2,3 \pm 0,1) \mu\text{m}$ (perfil 1), $(3,9 \pm 0,1) \mu\text{m}$ (perfil 2) y $(5,0 \pm 0,1) \mu\text{m}$ (perfil 3). Por otro lado, los surcos rectangulares tienen de lado $(3,5 \pm 0,1) \mu\text{m}$ (perfiles 4 y 5), y de largo $(6,2 \pm 0,1) \mu\text{m}$ los más pequeños y $(10,1 \pm 0,1) \mu\text{m}$ los más grandes (perfil 6).

Inicialmente se quiso utilizar la resina como paso intermedio para generar los surcos en el propio vidrio con ácido fluorhídrico. Este ácido corroe el vidrio mientras que no afecta a la fotoresina. Se realizaron pruebas preliminares que revelaron que el ácido no solo influía en las profundidades deseadas de los surcos, sino que también afectaba considerablemente su diámetro. Además, los surcos hechos en el vidrio no mostraban un contraste suficiente para ser identificados en el microscopio de reflexión que sería utilizado para realizar las transferencias de cristales. Por estas razones se optó por utilizar la resina como sustrato.

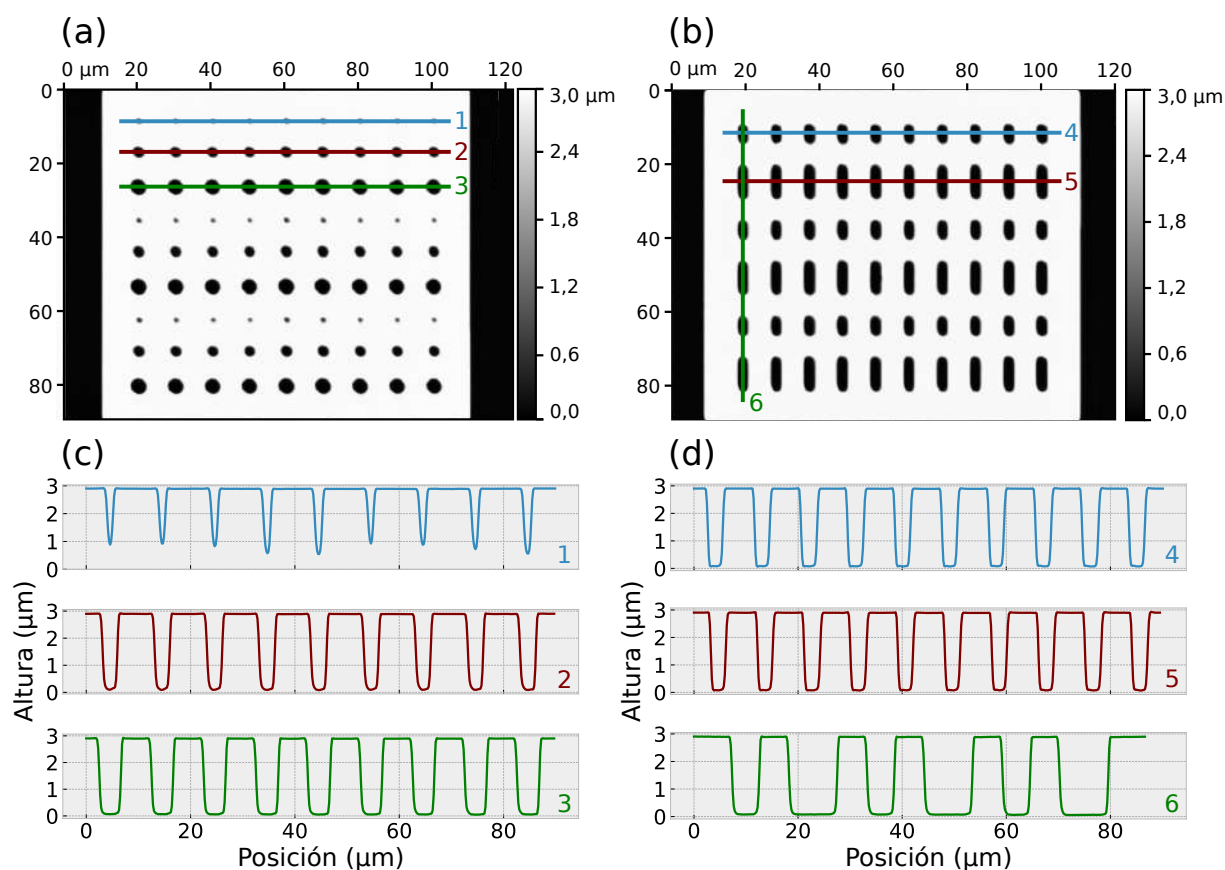


FIGURA 3.6. (a), (b) Imágenes de perfilometría óptica de arreglos de círculos y rectángulos respectivamente. (c), (d) Alturas de los perfiles marcados en (a) y (b) respectivamente.

3.2. Métodos de transferencia

Para llevar a cabo las transferencias se utilizó un sistema compuesto por un microscopio de reflexión *Olympus BX60M* y un brazo móvil dispuestos sobre una misma base, como se muestra en la Figura 3.7. El brazo cuenta con un posicionador XYZ y otro angular que le permiten movilidad lateral, vertical, e inclinación. La base sobre la que se encuentran montados el microscopio y el brazo es de aluminio y tiene agujeros rosca-dos que permiten atornillar el brazo a la misma, reduciendo notablemente las vibraciones observadas a la hora de realizar las transferencias.

El brazo se utiliza sujetando un portaobjetos a un extremo, en el cual se encuentra adherida una superficie 1 que se quiere poner en contacto con alguna superficie 2, ubicada sobre la plataforma del microscopio. Una de estas superficies tiene cristales de MoS_2 que se quieren transferir a la otra. Mirando a través del microscopio se centran las zonas de interés tanto de la superficie 1 como de la 2 utilizando los tornillos micrométricos que controlan las direcciones horizontales. Luego, usando el tornillo que mueve el brazo en la

dirección vertical, se consigue poner en contacto las zonas deseadas de la superficie 1 con la 2.

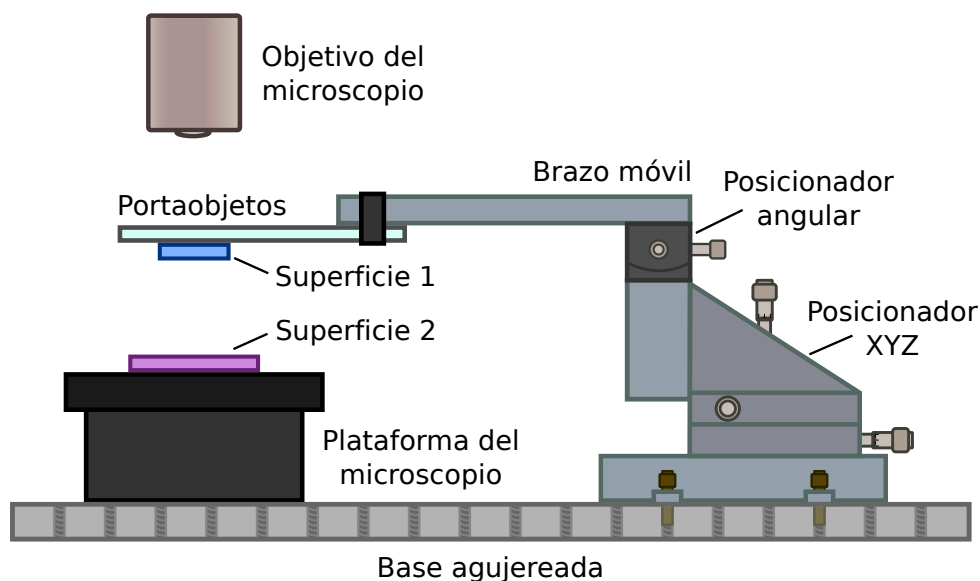


FIGURA 3.7. Esquema del sistema de transferencia compuesto por un brazo móvil y un microscopio de reflexión. El brazo cuenta con un posicionador XYZ y otro angular que permiten la movilidad controlada de la muestra sujeta a él.

Los sustratos a los que se transfieren cristales pasan por los mismos pasos de limpieza que los elementos empleados para la fabricación por CVD. Estos son tres etapas de lavado en un baño de ultrasonido de 5 min cada una: en primer lugar acetona, luego alcohol isopropílico y finalmente agua destilada. Entre cada paso se realiza un triple enjuague de agua destilada y se finaliza la limpieza secando el sustrato con un flujo de N_2 . El único sustrato que no es posible limpiar de esta forma es el que contiene resina, ya que la acetona la disuelve. Por este motivo es que antes de utilizarlo se sopla con gas N_2 para eliminar el posible polvo que se encuentre en su superficie y luego se desliza suavemente un papel con alcohol isopropílico.

A continuación se describen los métodos de transferencia seco y húmedo, donde las superficies 1 y 2 toman un rol particular, según corresponda.

3.2.1. Método seco

El método seco emplea como elemento para mediar la transferencia un “sello” de material viscoelástico, en este caso de polidimetilsiloxano (PDMS), recubierto por un film de otro polímero, siendo aquí el policloruro de vinilo (PVC). Este último material es

de fácil y económico acceso, ya que es simplemente el conocido film de cocina. Existen otros posibles films, como el polimetilmetacrilato (PMMA) o el policarbonato de propileno (PPC), sin embargo se decidió estudiar únicamente el PVC debido a resultados previos favorables del laboratorio [34]. Este film tiene la particularidad de cambiar sus propiedades adhesivas según la temperatura a la que se encuentra [28]. De este modo es posible utilizarlo para que se adhieran cristales de MoS₂ a una cierta temperatura para luego soltarlos a alguna otra sobre un nuevo sustrato.

Preparación del sello

Para preparar los sellos primero se sintetiza la estructura base de PDMS y luego se la recubre con el film de PVC. La base de PDMS se elabora utilizando un kit de elastómero *Sylgard 184 Dow Corning* que incluye un componente de prepolímero y un agente curante. Estos dos se mezclan en una proporción 10:1 y se colocan en una placa Petri. Se introduce la mezcla en una cámara de vacío durante aproximadamente 20 min para eliminar las burbujas que se forman en el proceso de mezclado y así conseguir un sello homogéneo. Luego se lleva la mezcla a un horno a 60 °C por 2 h para curar al polímero. Se corta el PDMS en trozos de sección cuadrada de aproximadamente 1 cm × 1 cm (y 0,5 cm de alto) y se coloca uno de ellos en un extremo de un portaobjetos, como se muestra en la Figura 3.8 (a). Para elegir con mayor precisión qué zona del sustrato se quiere transferir,

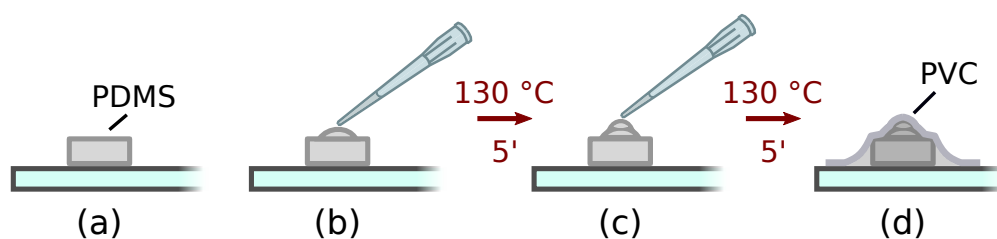


FIGURA 3.8. Secuencia de pasos para la fabricación de un sello de PVC.

se optó por fabricar un sello tipo lente, agregando dos gotas extra de la mezcla de PDMS con curante sobre el cuadrado de 1 cm × 1 cm, minimizando así la superficie de contacto. Inicialmente se coloca una gota (Figura 3.8 (b)), se la cura en un horno a 130 °C por 5 min, luego se coloca otra gota más pequeña encima (Figura 3.8 (c)) y se la cura a la misma temperatura y tiempo que la anterior. Ya con la base de PDMS conseguida, se recubre con un film de PVC comercial (marca Make) sujetándolo con cinta doble faz al portaobjetos (Figura 3.8 (d)). Es recomendable limpiar la superficie del PVC con alcohol isopropílico para mejorar su adherencia a los cristales, ya que con este paso se consigue

eliminar el plastificante que usualmente contiene [37].

Transferencia de un sustrato a otro

Una vez preparado el portaobjetos con el sello de PDMS recubierto de PVC (que cumple el rol de “superficie 1” en la Figura 3.7), se lo monta en el brazo móvil. Este método de transferencia cuenta de dos pasos: primero se utiliza el PVC a una cierta temperatura T_1 para recoger MoS_2 de un sustrato de CVD y luego se cambia a otra T_2 para soltar los cristales y que queden depositados sobre un nuevo sustrato.

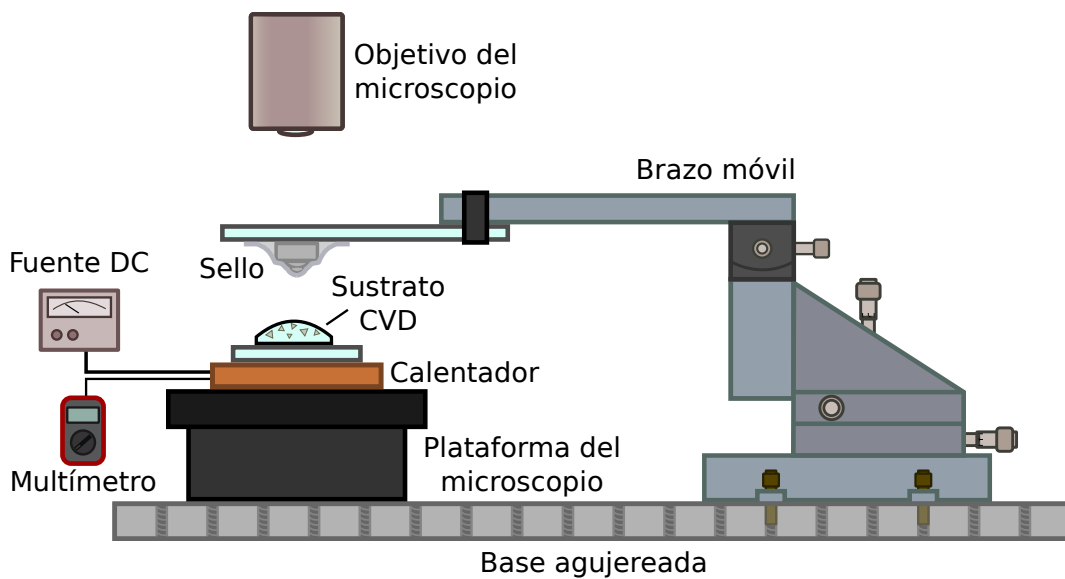


FIGURA 3.9. Esquema del sistema de transferencia con el método seco compuesto por un brazo móvil, un microscopio de reflexión y un calentador. A través de una fuente de corriente continua se controla la temperatura del sistema, que se mide indirectamente con un multímetro.

Para el primer paso se monta el sistema representado en la Figura 3.9, donde se coloca una base calefactora para aumentar la temperatura del sustrato de CVD, de forma de volver adherente al sello al poner las superficies en contacto. Al sustrato se lo pega con cinta doble faz a un portaobjetos para poder sujetarlo al calentador. La base calefactora consiste en una placa de cobre a la que se le introduce una resistencia de $3,6 \Omega$ y se controla su potencia disipada con una fuente de corriente continua *ICEL FA3003A*. Se mide la temperatura de la placa a través de una termocupla tipo K que se conecta a un multímetro *UNI-T UT33C*.

Para recoger los cristales con el sello se utiliza el microscopio de reflexión para

centrar el sustrato de CVD en la zona que se desea transferir. Además, se centra el sello usando los tornillos del brazo móvil. Luego, haciendo foco sobre la superficie del sustrato de CVD (lo cual se puede hacer gracias a que el sello es transparente), se mueve hacia abajo el brazo hasta que se observa que hicieron contacto ambas partes. Se esperan unos 15 s para que el PVC se caliente, y luego se eleva el brazo de forma lenta. Para optimizar la cantidad de material que se adhiere a la superficie del PVC se varía la temperatura de este proceso, encontrando que se optimiza en el rango de 85–90 °C. Este procedimiento está representado en la primera fila de la Figura 3.10. En la Figura 3.11 (a) se muestran cristales de MoS_2 sobre un sustrato de CVD y en la 3.11 (b) se observa este mismo material adherido a un sello de PVC. Los cristales presentan algunas arrugas en su superficie.

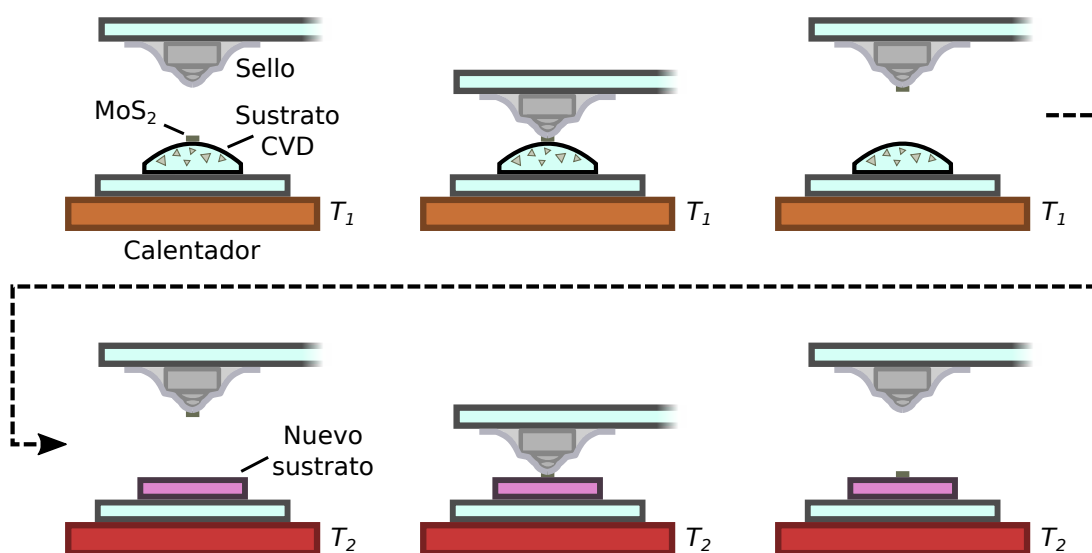


FIGURA 3.10. Secuencia de pasos para la transferencia seca de cristales utilizando un sello de PVC.

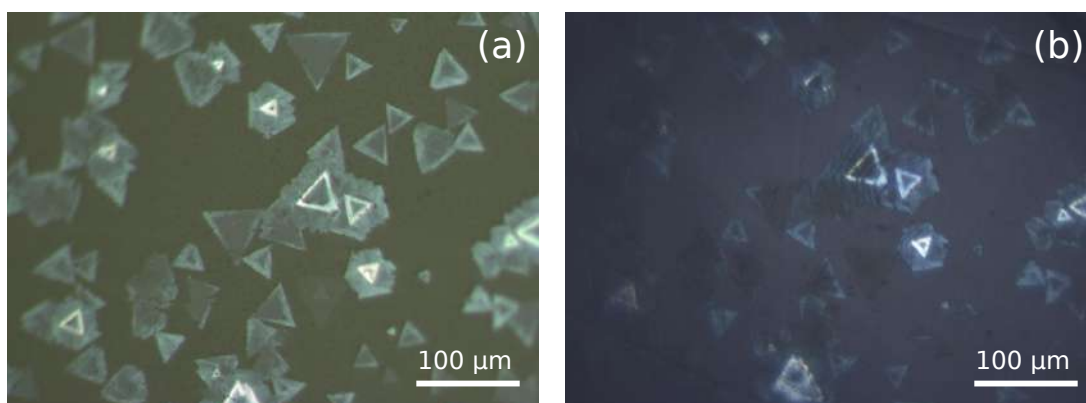


FIGURA 3.11. Imágenes por microscopía óptica de reflexión de cristales de MoS_2 . (a) Sobre un sustrato de CVD. (b) Sobre un sello de PVC.

El segundo paso se muestra esquematizado en la segunda fila de la Figura 3.10. Se cambia el sustrato de CVD por el nuevo sustrato limpio al que se quieren transferir los cristales, nuevamente pegado a un portaobjetos. De forma análoga al paso anterior, se utiliza el brazo para bajar hasta tocar el nuevo sustrato y luego se lo sube lentamente para que el MoS_2 quede transferido. La temperatura a la cual se realiza este proceso depende no solo del PVC, sino también del nuevo sustrato que se esté utilizando, por lo que para cada caso se debe estudiar la temperatura óptima. Se estudiaron como sustratos con este método vidrio de portaobjetos (soda-lima) y el sustrato microestructurado de resina.

Para el sustrato de vidrio se exploraron temperaturas T_2 entre 100 °C y 190 °C. Para aquellas hasta 130 °C no se logró que los cristales se despegaran del sello. A partir de los 140 °C se observa que se transfieren algunos cristales, aunque con poca eficiencia (es decir, la mayoría permanecen adheridos al sello). Para temperaturas entre 180 °C y 190 °C se consiguen depositar una mayor cantidad de cristales sobre el vidrio, pero en muchos casos teniendo como consecuencia el deterioro del PVC, estropeando la transferencia. Si bien se obtuvieron algunas transferencias de forma satisfactoria, no se recomienda utilizar este método para vidrio al resultar poco efectivo.

Para el sustrato de resina se estudiaron temperaturas más bajas por sus características de mayor adherencia en comparación al vidrio, y así evitar llevar el PVC a altas temperaturas. Se hicieron pruebas en el rango entre 40 °C y 90 °C. Los resultados de temperaturas hasta 80 °C no fueron exitosos, ya que el MoS_2 no se despegaba del PVC. Para temperaturas entre 85 °C y 90 °C, si bien se lograron transferencias, la resina sufrió deformaciones, perdiendo la microestructura conseguida por litografía, como se ve en la Figura 3.12 (a). Se observó que esto podía resolverse disminuyendo la presión ejercida por el sello sobre el sustrato, consiguiendo la transferencia de material grueso, pero no así de pocas capas, como se muestra en la Figura 3.12 (b). Esta transferencia proviene de la muestra F presentada en el capítulo anterior, razón por la cual se la nombra como muestra F_R , donde la R hace referencia al sustrato de resina. Se observan zonas con distintos contrastes dentro del material, lo cual da indicios de heterogeneidad de cantidad de capas. El hecho de que se consiga transferir solo material *bulk* marca una diferencia entre la transferencia de cristales de pocas capas contra los de muchas capas, siendo más sencillo manipular esos últimos. Se hicieron intentos de transferencia de cristales de pocas capas variando la temperatura, la presión entre el sello y la resina y el tiempo de contacto entre ambas superficies, sin conseguir buenos resultados. Esto dio pie a buscar un nuevo

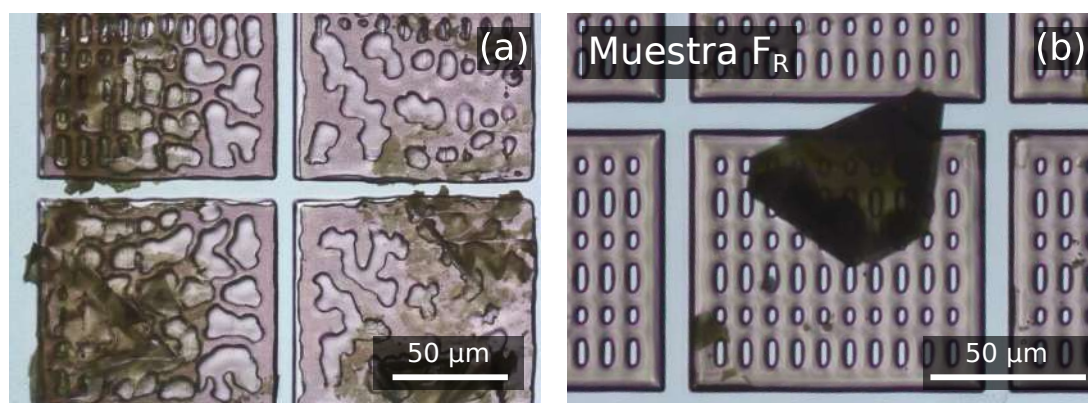


FIGURA 3.12. Cristales transferidos a un sustrato microestructurado de resina a partir de un sello de PVC a 85–90 °C. (a) Microestructura deformada debido a la temperatura y presión de contacto ejercida por el sello. (b) Cristal transferido exitosamente con menor presión del sello.

método para transferir este tipo de cristales, como se describe en el siguiente apartado. A futuro se modificará el brazo de transferencia para que el controlador de la posición vertical sea motorizado, permitiendo manejar la velocidad de forma controlable. Se espera que esto posibilite una calibración más precisa de las velocidades de levantado y deposición, lo que a su vez garantizará una mayor repetibilidad en los experimentos. Además, podría ayudar a encontrar parámetros óptimos para la transferencia seca de cristales de pocas capas.

3.2.2. Método húmedo

Este método de transferencia se basa en despegar los cristales del sustrato de CVD utilizando agua, para así poder depositarlos sobre una nueva superficie. Esto se logra gracias a la hidrofobicidad del MoS_2 y la hidrofiliidad del sustrato que se utiliza para la fabricación CVD (vidrio), como se explica en la introducción. Contemplando que la literatura muestra que es posible utilizar una gota de agua para despegar el material desde un sustrato de CVD y transportarlo hacia otro sustrato arbitrario [29], se ideó una estrategia similar utilizando el brazo móvil ya presentado. En resumen, esta consiste en montar el sustrato de CVD en el brazo, colocar el nuevo sustrato sobre la base del microscopio y, utilizando una gota de agua como mediadora, realizar la transferencia. Para este procedimiento es necesario primero marcar la zona que se desea transferir. Dado que el sustrato de CVD se deforma durante la fabricación, no es posible ver su superficie con MoS_2 mientras se encuentra en el brazo. Se recurre entonces a un microscopio de transmisión para localizar la zona de interés (Figura 3.13 (a)) y se marca esta posición

con un fibrón en el portaobjetos del que se sostiene el sustrato (Figura 3.13 (b)). Esto sirve a modo de guía para el microscopio de reflexión utilizado para la transferencia. Luego, se hace nuevamente foco sobre la superficie del sustrato CVD para verificar que esté bien marcada la zona (Figura 3.13 (c)). Una vez hecho esto, se ubica sobre la plataforma

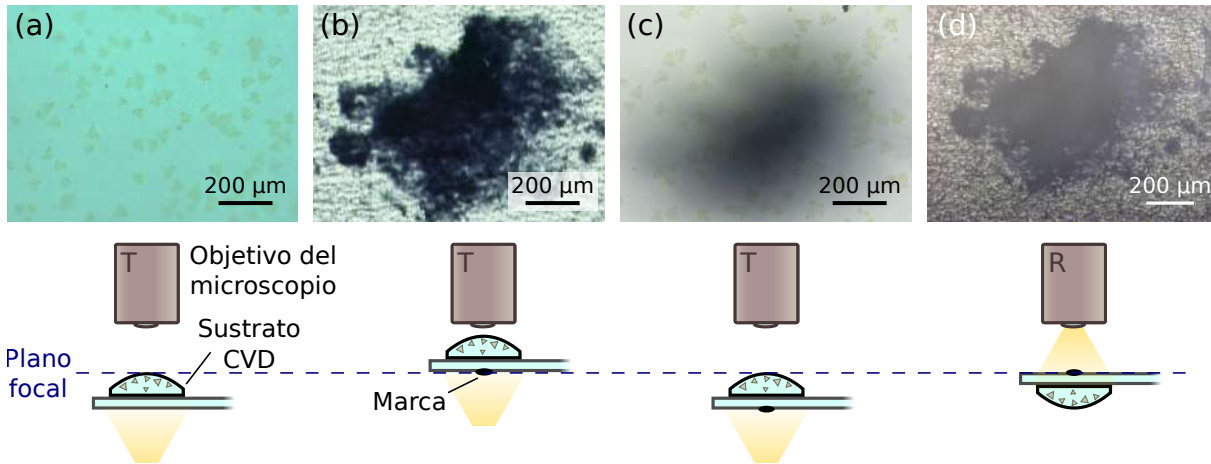


FIGURA 3.13. Proceso de marcado de una zona a transferir. (a) Reconocimiento de zona de interés. (b) Marca con fibrón sobre la superficie externa del portaobjetos que sostiene la muestra. (c) Verificación de la zona marcada. (d) Centrado de la marca una vez montada la muestra en el brazo de transferencia.

del microscopio de reflexión el nuevo sustrato pegado a un portaobjetos y se hace foco sobre él. Con una micropipeta de rango 20 – 200 μL se coloca una pequeña gota de agua milli Q (de volumen $< 20 \mu\text{L}$) sobre el mismo y se la centra con el microscopio como se muestra en la Figura 3.15 (a). Luego, se baja la plataforma para tener espacio de trabajo y se monta al brazo el portaobjetos con el sustrato de CVD. Se centra la marca hecha en la cara opuesta a donde están los cristales (Figura 3.13 (d)) para tener alineado el material que se desea transferir con la gota de agua (esquema en Figura 3.14 (a)). Se baja el brazo hasta que el sustrato de CVD haga contacto con la gota (Figura 3.14 (b)), se esperan aproximadamente 15 s y se levanta el brazo lentamente (Figura 3.14 (c)). Finalmente, se esperan entre 5 min y 10 min hasta que el agua se haya evaporado (Figura 3.14 (d)) para tener completo el proceso de transferencia. Se hace notar que no es posible realizar la transferencia con las superficies invertidas, esto es, con el sustrato de CVD sobre la plataforma del microscopio, ya que la gota de agua se desliza por los costados debido a la forma convexa del sustrato. En la Figura 3.15 (b) se muestra una imagen de una transferencia realizada sobre un sustrato microestructurado a partir de la muestra B, denotada como B_R . Se distinguen distintas tonalidades en los cristales depositados,

indicando distintos espesores. El bajo contraste óptico entre los cristales y el sustrato dan el indicio de que se trata de una muestra de pocas o hasta una única capa. Se observa que parte del material se rompió.

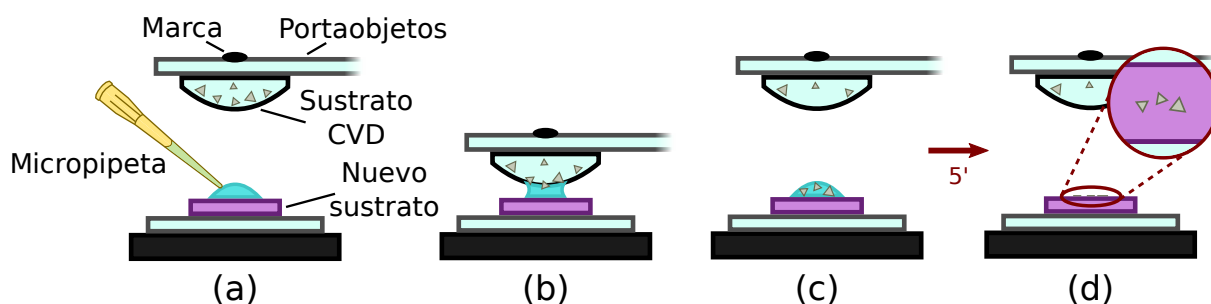


FIGURA 3.14. Secuencia de pasos a seguir para transferir cristales desde un sustrato de CVD hacia un sustrato arbitrario con el método húmedo.

La gran ventaja que tiene esta metodología es que el sustrato al que se transfiere el material puede ser arbitrario, siempre y cuando no le afecte negativamente la interacción con el agua. Además, en este proceso de transferencia los cristales no se exponen a fuerzas mecánicas que podrían cambiar sus propiedades. Aprovechando estas características, se realizaron transferencias húmedas sobre otras superficies, incluyendo sustratos de SiO_2/Si y vidrios de soda-lima y borosilicato. En la Figura 3.16 se presentan estas muestras transferidas, donde la letra señala la muestra de CVD de la que proviene (ver Figura 2.6) y el subíndice la superficie sobre la que se encuentra. “Si” indica que el material se encuentra sobre un sustrato de SiO_2/Si , “B” refiere a borosilicato y “SL” a soda-lima.

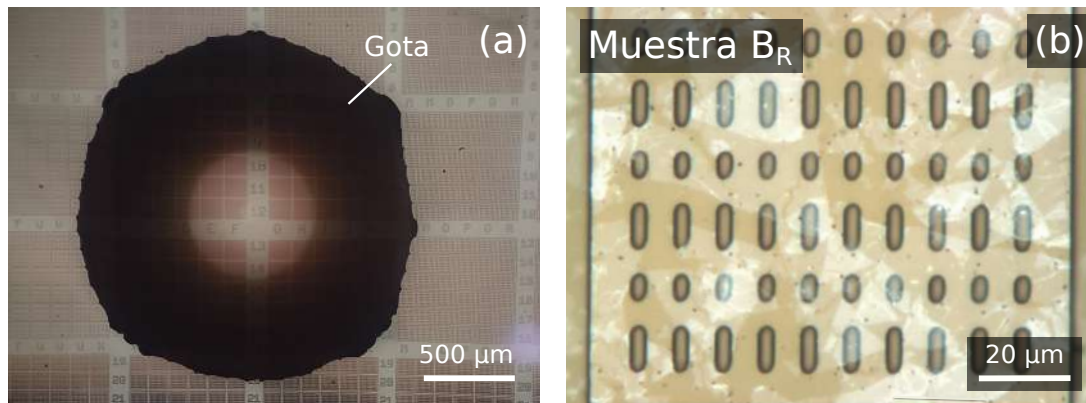


FIGURA 3.15. Imágenes por microscopía óptica de reflexión del proceso de transferencia húmeda. (a) Gota de agua colocada sobre el sustrato de resina. (b) Cristales transferidos sobre las microestructuras.

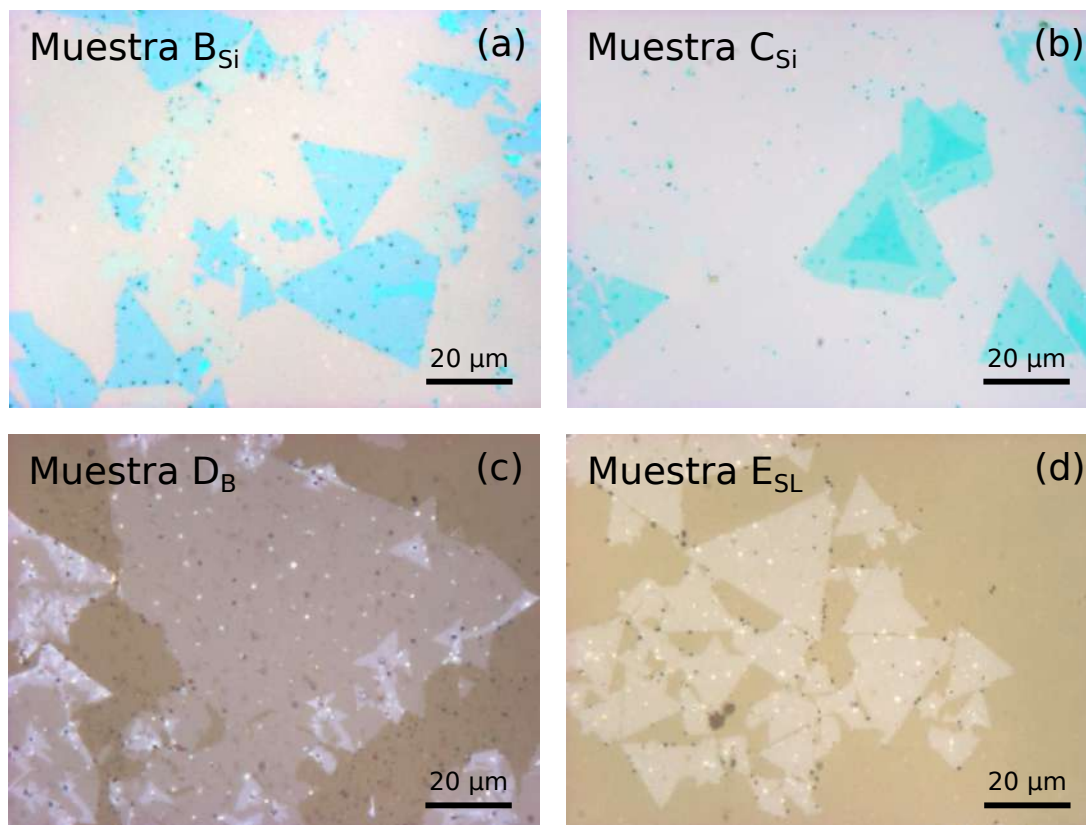


FIGURA 3.16. Imágenes por microscopía óptica de reflexión de muestras sintetizadas por CVD (ver Figura 2.6) transferidas a distintos sustratos con el método húmedo. Los subíndices denotan el sustrato en el que se encuentran, siendo “Si” SiO_2/Si , “B” borosilicato y “SL” soda-lima. La muestra D_B contiene cristales transferidos de una región de la muestra D en la que el material es mayormente homogéneo y de bajo contraste óptico.

Capítulo 4

Caracterización

En este capítulo se presentan caracterizaciones ópticas de las muestras A–F, cuya fabricación se describe en el capítulo 2 (ver página 22), y respectivas muestras transferidas a distintos sustratos (ver página 38, capítulo 3). Se analizan por espectroscopía Raman y *pump-probe* con el fin de estudiar sus modos vibracionales en función de la cantidad de capas que tienen los cristales en cada muestra.

4.1. Espectroscopía Raman

4.1.1. Método experimental

Las mediciones de espectros Raman de las muestras se llevaron a cabo en un armado experimental que permite simultáneamente visualizar los cristales a través de un microscopio y medir el espectro. Para realizar las mediciones se utilizó un espectrómetro Raman *Jobin-Yvon U1000* acoplado a una cámara CCD *Horiba Symphony* enfriada a ≈ -130 °C con N₂ líquido. A través del software propio del espectrómetro se adquieren espectros en intervalos de 160 cm^{-1} con una resolución de $0,2\text{ cm}^{-1}$.

El espectrómetro está equipado con un doble monocromador que incluye cinco espejos cóncavos y dos redes de difracción holográficas de 1800 líneas/mm, dispuestas sobre una barra móvil para lograr la dispersión de la luz. En la Figura 4.1 se detalla el diagrama del interior de este equipo. La luz ingresa a través de la rendija ajustable F₁ y se dirige hacia un espejo cóncavo MC₁. La apertura numérica de entrada se mantiene en 0,1 para permitir que el primer espejo colime adecuadamente la luz entrante y la distribuya sobre toda la primera red de difracción R₁. La dispersión de la luz se lleva a cabo mediante el espejo cóncavo MC₂, que direcciona la luz dispersada hacia la siguiente abertura ajustable F₂, consiguiendo la limitación de parte del espectro. Este proceso se

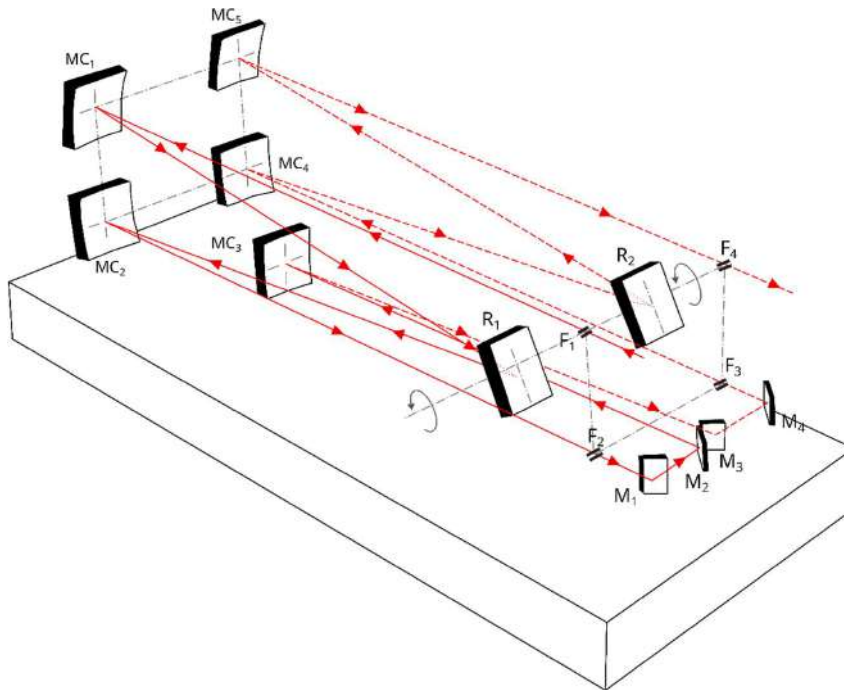


FIGURA 4.1. Diagrama del interior del espectrómetro Raman. El sistema cuenta con cuatro rendijas ajustables (F_1 a F_4), cinco espejos cóncavos (MC_1 a MC_5), dos redes de difracción rotantes (R_1 y R_2) y cuatro espejos planos (M_1 a M_4). Figura extraída de [38].

repite con los espejos MC_3 y MC_4 , junto con la rendija F_3 y la segunda red de difracción R_2 . Finalmente, la luz dispersada se dirige a la rendija ajustable F_4 mediante el espejo MC_5 . A la salida de esta última rendija se adquiere el espectro a través de la cámara CCD. Además, el espectrómetro cuenta con una cámara en la rendija de entrada que se utiliza para alinear el haz incidente.

En la Figura 4.2 se presenta un diagrama del sistema completo utilizado para medir los espectros de las muestras. Por simplicidad se omitieron del esquema los espejos de alineación. Se muestran dos fuentes de luz: un láser con el cual se excita la muestra y una lámpara que ilumina la muestra para ubicar la zona a medir en una cámara. La excitación se efectúa con un láser de argón enfriado por aire *Spectra-Physics 177-G02*, el cual emite en distintas longitudes de onda. Se utiliza la línea más intensa, de 514,5 nm, seleccionada con un filtro de línea de esta longitud de onda con un ancho de banda de 1 nm (FWHM) para eliminar las demás emisiones. El haz es dirigido por espejos de alineación hacia un telescopio formado por una lente ($L1$) de distancia focal de 25 mm y otra ($L2$) de 100 mm posicionadas de forma tal que sus focos coincidan. De este modo, se consigue que el diámetro del haz se magnifique en 4x, logrando un diámetro de 12 mm a la salida. A continuación, el haz se refleja en otro par de espejos de alineación y un divisor de haz

para llegar hasta la pupila de un objetivo de microscopio 40x *Olympus LUCPlan FL N* que enfoca sobre la muestra en un diámetro menor a $1 \mu\text{m}$. La muestra se sujeta a un posicionador XYZ, el cual permite su movilidad para ubicar la zona sobre la que se quiere medir. La luz reflejada es capturada por el objetivo y desviada por un divisor de haz con el fin de ingresar al espectrómetro. En el camino atraviesa un filtro *razor edge* que transmite luz de longitud de onda mayor a $514,5 \text{ nm}$. De este modo se elimina la componente de dispersión Rayleigh y queda únicamente la de Stokes, que tiene una longitud de onda mayor. A continuación del filtro el haz se refleja en un último par de espejos de alineación para incidir sobre una lente acromática (L3) de distancia focal de 75 mm , con la que se logra la apertura numérica necesaria de $0,1$ en la entrada al espectrómetro. Para alinear la entrada del haz al equipo se utiliza una cámara de alineación que enfoca sobre la primera rendija (F_1), de modo de incidir de forma centrada y normal sobre la misma.

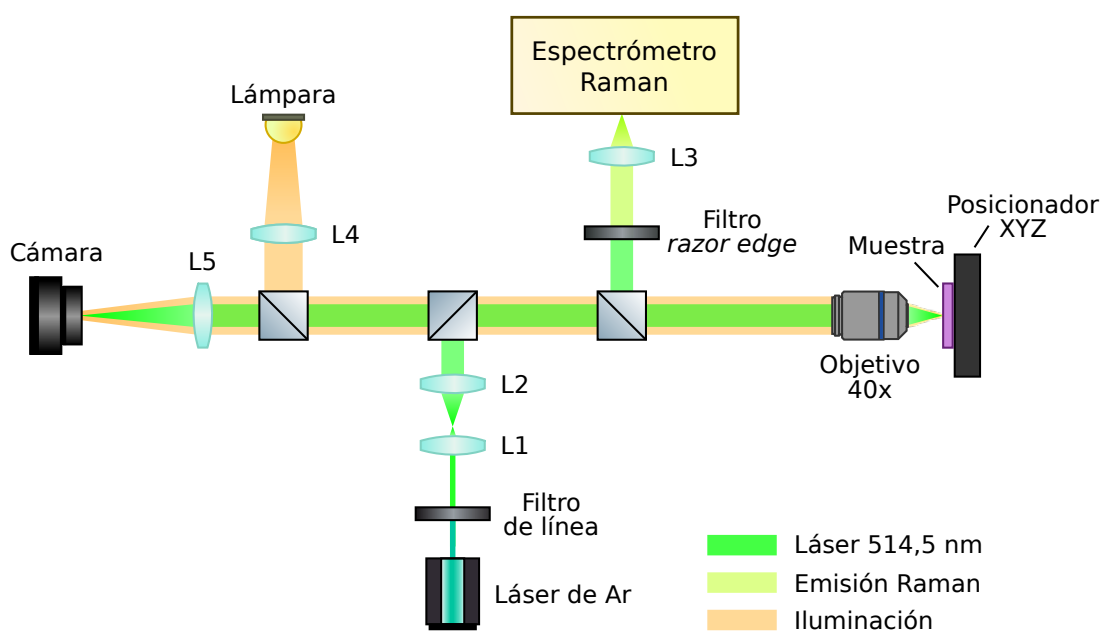


FIGURA 4.2. Esquema del sistema experimental para la medición de espectroscopía Raman. Por simplicidad se omiten los espejos de alineación.

Por otro lado, se coloca una lámpara *Fiber-Lite Model 190* frente a una lente de distancia focal 50 mm (L4) para colimarla. Se refleja en un divisor de haz para llegar hacia el objetivo de microscopio. La luz que se refleja es capturada por el objetivo y enfocada en una cámara web que se encuentra detrás de una lente de distancia focal de 200 mm (L5). El camino óptico desde la muestra hacia la cámara también lo realiza el haz láser, por lo que a través de la cámara es posible ver en simultáneo el láser enfocado y la zona

de la muestra. De este modo, se enciende la lámpara únicamente para ubicar los cristales a medir en la muestra; una vez hecho esto se apaga antes de comenzar una medición.

Las mediciones se realizan a través del software LabSpec 5, el cual permite variar, entre otros parámetros, el tiempo de integración de las adquisiciones.

4.1.2. Resultados

El MoS₂ presenta líneas de emisión Raman alrededor de 380 cm⁻¹ y 410 cm⁻¹ [39]. Por este motivo se adquirió con el espectrómetro en el rango de frecuencias entre 320 cm⁻¹ y 470 cm⁻¹. El tiempo de integración se eligió según la intensidad de señal medida en cada caso, variando entre 100 s y 150 s. La potencia utilizada para excitar estas muestras fue de 26 mW a la salida del láser.

Inicialmente se midió la señal de una muestra de CVD que tuviera alto contraste de color en las imágenes de microscopía de transmisión, para estudiar la respuesta de material *bulk*. Se enfocó el haz del láser sobre un cristal de una muestra como la de la Figura 2.4 y se midió su espectro, el cual se exhibe en la Figura 4.3 (a). Se observa que están presente ambos picos esperados correspondientes a los modos E_{2g}¹ y A_{1g}, confirmando que el material es MoS₂.

Para hacer un estudio de la cantidad de capas que tiene el cristal se debe medir la distancia entre ambos picos [21]. Para esto, se ajusta una curva lorentziana a cada uno para obtener los valores centrales. Estos ajustes se muestran en la Figura 4.3 (a), junto con el valor obtenido para cada máximo. La resta entre picos resulta de (25,42 ± 0,04) cm⁻¹, la cual es compatible con la distancia entre picos MoS₂ en formato *bulk* ((25,3 ± 0,1) cm⁻¹, ver Figura 1.7 (b)). Si bien la muestra que se analiza está depositada en un sustrato diferente al utilizado en la bibliografía, la comparación es válida debido a que, al ser material *bulk*, su interacción con el sustrato es despreciable en comparación con cristales de pocas capas.

Este análisis de diferencia entre picos se hizo para las muestras A–F de forma de obtener la cantidad de capas que tienen los cristales de cada una. Las imágenes de microscopía óptica de estas muestras se encuentran en las páginas 22, 35 y 38.

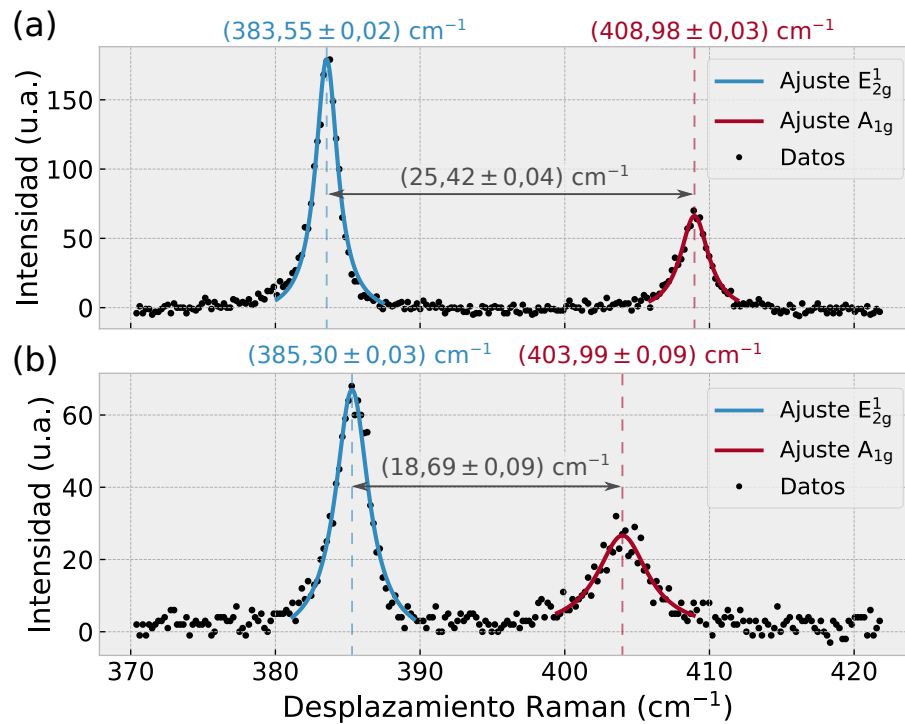


FIGURA 4.3. Espectros Raman junto a ajustes lorentzianos para los máximos correspondientes a los modos E_{2g}¹ y A_{1g}. (a) Para cristal *bulk*. (b) Para cristal de la muestra B_{Si}.

Muestras B_{Si} y C_{Si}

Los cristales de las muestras B_{Si} y C_{Si} se encuentran en contacto con un sustrato de SiO₂/Si, al igual que en [21]. La muestra B_{Si} (ver Figura 3.16 (a)) presenta material con un contraste de color homogéneo mientras que en la C_{Si} (ver Figura 3.16 (b)) se distinguen dos tonalidades distintas bien marcadas. En esta última se espera obtener señales que distingan la cantidad de capas entre una zona y otra. Un ejemplo de espectro Raman adquirido para la muestra B_{Si} se presenta en la Figura 4.3 (b), donde en comparación a la (a) se observa un corrimiento de los picos. Esto resulta en una diferencia entre ellos de $(18,69 \pm 0,09) \text{ cm}^{-1}$, siendo compatible con el rango $(18,9 \pm 0,6) \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a material monocapa.

Los resultados de diferencia entre picos de ambas muestras, B_{Si} y C_{Si}, se presentan en la Figura 4.4, donde se incluyen imágenes de microscopía óptica que especifican de forma representativa cuáles zonas fueron las estudiadas. Junto a los datos medidos se muestra en distintas tonalidades de azul traslúcido el intervalo de diferencia entre picos correspondiente a monocapa y bicapa según [21]. Se observa que la muestra B_{Si} es compatible con MoS₂ monocapa, mientras que las zonas 1 y 2 de la muestra C_{Si} se corresponden a monocapa y bicapa respectivamente. Los promedios ponderados por los errores de am-

bas muestras se presentan en la Tabla 4.1 junto a los valores de la literatura. Esto muestra que se consiguió sintetizar por CVD material homogéneo de una única capa y también cristales con centro bicapa y periferia monocapa.

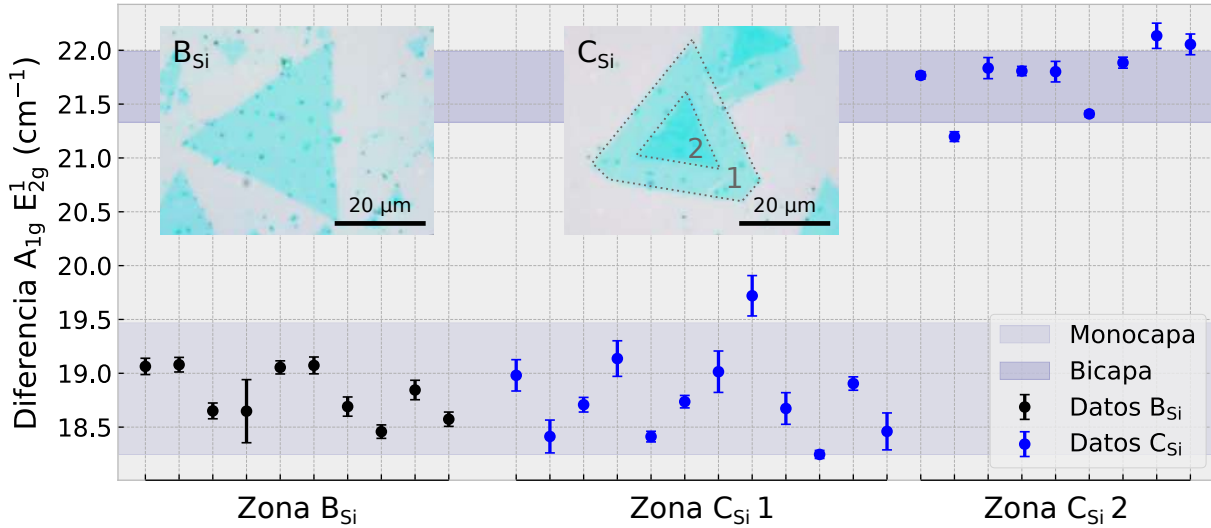


FIGURA 4.4. Diferencia de frecuencia entre modos vibracionales para las muestras B_{Si} y C_{Si} junto con los rangos compatibles con monocapa y bicapa de acuerdo a [21].

TABLA 4.1. Valores medidos de la diferencia de frecuencia entre los modos A_{1g} y E_{2g}^1 para las distintas muestras estudiadas.

Muestra	Diferencia A_{1g} E_{2g}^1 (cm^{-1})				
	1 capa	2 capas	3 capas	4 capas	<i>Bulk</i>
Ref. [21]	$18,9 \pm 0,6$	$21,7 \pm 0,3$	$23,4 \pm 0,2$	$24,2 \pm 0,3$	$25,3 \pm 0,1$
A	$18,73 \pm 0,08$				
B_{Si}	$18,83 \pm 0,02$				
C_{Si}	$18,55 \pm 0,02$	$21,60 \pm 0,02$			
D	$18,7 \pm 0,2$	$21,84 \pm 0,08$	$23,36 \pm 0,05$	$24,44 \pm 0,04$	
D_B	$18,77 \pm 0,06$				
E_{SL}	$19,7 \pm 0,1$				
F_R					$25,73 \pm 0,07$

Muestra A

Esta muestra se encuentra sobre el sustrato de CVD, el cual es vidrio borosilicato. Se midió el espectro Raman en la zona con material de menor contraste con el fondo. Dados los resultados previos de comparar microscopía óptica con espectroscopía Raman, se espera que este material sea también monocapa. Efectivamente, en la Tabla 4.1 se

muestra el promedio de las diferencias entre picos para distintos puntos del material, observándose que es consistente con la monocapa de la literatura. Si bien este no es el mismo sustrato que el utilizado en la bibliografía, el borosilicato contiene entre sus componentes aproximadamente un 70 % de SiO_2 , por lo que el comportamiento del MoS_2 en contacto con este vidrio resulta comparable con el del SiO_2 puro. Esto implica que las mediciones de espectroscopía Raman sobre este vidrio pueden compararse con las realizadas sobre SiO_2/Si , haciendo posible la caracterización de la cantidad de capas de una muestra fabricada por CVD sin necesidad de transferirla hacia este otro sustrato.

Muestra D

De forma similar a la muestra C, la D también presenta una variedad de contrastes en las imágenes ópticas de los cristales. En particular, hay zonas con cuatro tonalidades fácilmente distinguibles. En la Figura 4.5 se muestran los resultados Raman del estudio de estas cuatro zonas, junto a una imagen de referencia. Se observa que cada región es compatible con material de una, dos, tres y cuatro capas de forma escalonada. Los promedios de distancia entre picos se presentan en la Tabla 4.1.

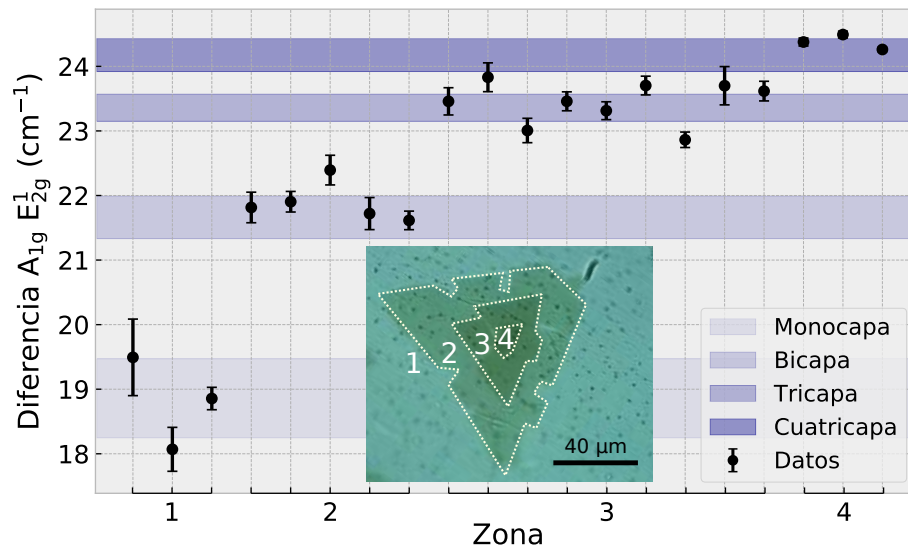


FIGURA 4.5. Diferencia de frecuencia entre modos vibracionales para la muestra D junto con los rangos compatibles con monocapa, bicapa, tricapa y cuatricapa de acuerdo a [21].

Muestras D_B y E_{SL}

Ambas muestras, D_B y E_{SL} , generadas por transferencia húmeda, son candidatas a contener cristales monocapa debido a su similitud con otras muestras en el contraste

óptico. Por un lado se desea estudiar si el proceso de transferencia húmeda cambia de alguna forma la respuesta del material, comparando los resultados de la zona 1 de la muestra D (ver Figura 4.5) con la muestra D_B . Es decir, comparar los cristales de una misma muestra al encontrarse sobre el sustrato sobre el cual se la sintetizó y sobre un nuevo sustrato del mismo material. Por otro lado, se quiere analizar si la interacción del MoS_2 con vidrio borosilicato y con vidrio soda-lima son o no distinguibles a la hora de analizarla con espectroscopía Raman.

Los resultados de estas mediciones se muestran en la Figura 4.6. Se observa que el material transferido a borosilicato, al igual que la zona 1 de la muestra D, es compatible con monocapa. Esto implica que el procedimiento de transferencia no afectó a la respuesta de espectroscopía Raman de la muestra. Por otro lado, la dispersión de mediciones sobre soda-lima muestran un corrimiento hacia valores más grandes de diferencia entre picos. Como referencia se muestra el rango correspondiente a bicapa según [21], que se encuentra suficientemente alejado. Esto se interpreta como que el material es monocapa pero su interacción con el sustrato genera un corrimiento en los modos vibracionales de forma tal de aumentar la diferencia en frecuencia entre ellos. Los promedios de ambos conjuntos de mediciones se presentan en la Tabla 4.1.

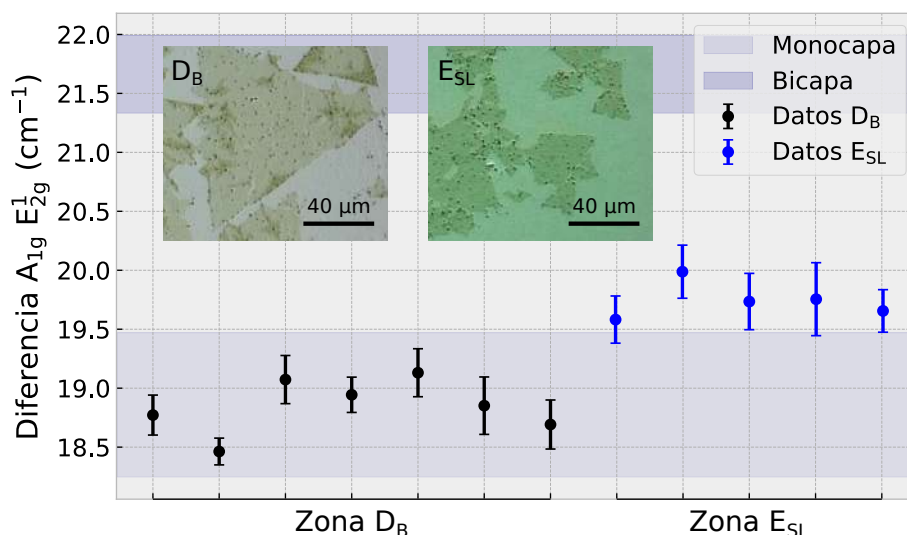


FIGURA 4.6. Diferencia de frecuencia entre modos vibracionales para las muestras D_B y E_{SL} junto con los rangos compatibles con monocapa y bicapa de acuerdo a [21].

Muestra F_R

Los cristales de la muestra F_R se encuentran depositados sobre el sustrato microestructurado de resina. Las mediciones sobre esta muestra se presentan en la Figura 4.7. En el panel (a) se marcan los puntos sobre los que se midió y en el (b) se muestran los resultados obtenidos. En la imagen de microscopio es notorio que la zona donde están los puntos 1 y 2 tiene un espesor menor a la que incluye a los puntos 3 y 4 debido al contraste óptico que manifiestan. Se observa que todos los resultados tienen una dispersión cercana al valor reportado como *bulk*. Esto indica que, incluso las zonas que presentan menor contraste, tienen al menos más de 6 capas, de forma tal que con este método no es posible distinguir entre el grosor de una zona y otra. Además, no se distingue una respuesta distinta del material que se encuentra suspendido respecto al que está en contacto con la resina. El promedio de estas mediciones se muestra en la Tabla 4.1.

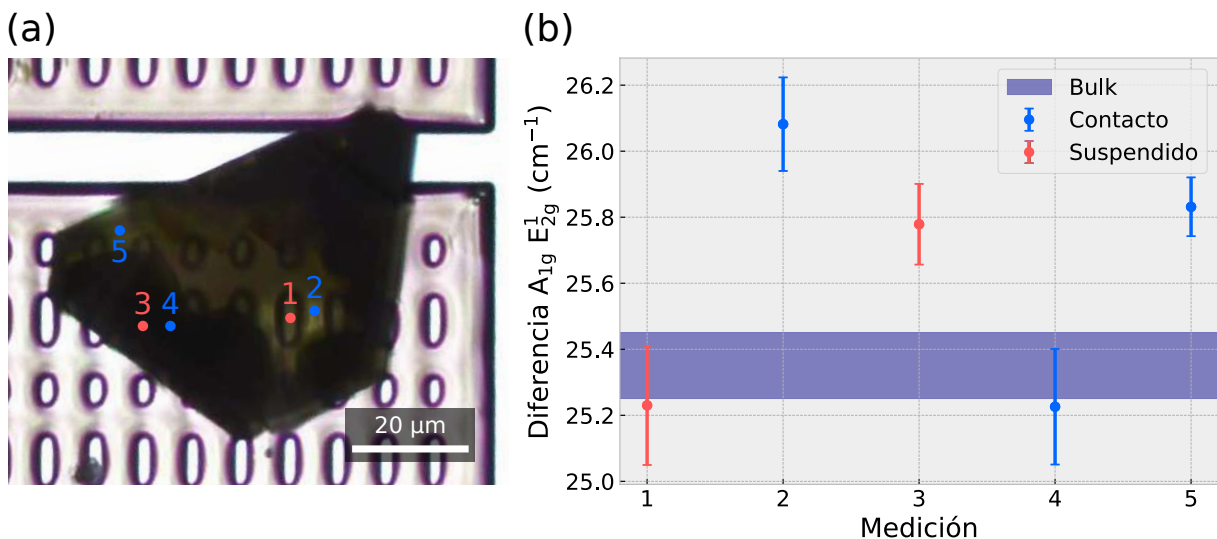


FIGURA 4.7. (a) Imagen por microscopía óptica de transmisión de la muestra F_R . (b) Diferencia de frecuencia entre modos vibracionales para los puntos marcados en (a) junto con el rango compatible con *bulk* de acuerdo a [21].

4.2. Espectroscopía ultrarrápida

Para estudiar los modos acústicos de respiración de los cristales de MoS_2 se utilizó la técnica de espectroscopía ultrarrápida de bombeo-prueba o *pump-probe*. Estas mediciones se realizaron en colaboración con Hilario Boggiano, becario doctoral del Laboratorio de Electrónica Cuántica.

Esta técnica excita una muestra con un pulso ultracorto de un haz de bombeo (*pump*), el cual produce una perturbación electrónica y fonónica en el sistema, modificando su respuesta óptica. Pasado un cierto tiempo de retardo, se incide con un pulso de un haz de prueba (*probe*), que se utiliza para medir cambios en la transmisión de la muestra. En particular, las fluctuaciones mecánicas generadas por la relajación del sistema excitado producen variaciones periódicas en su constante dieléctrica, que se manifiestan como alteraciones en la transmisión del *probe*. Midiendo esta señal transmitida en función del tiempo de retardo se obtiene información sobre la evolución del sistema como consecuencia de la excitación del *pump*. Al realizar repetidas veces el proceso de *pump* y *probe* con distintos tiempos de retardo es necesario tomar como hipótesis que la muestra no cambia su respuesta en cada ciclo. La resolución y estabilidad del sistema de retardo y la duración y frecuencia de repetición de los pulsos son las principales limitaciones de esta técnica.

En la Figura 4.8 se presentan las curvas de absorción para cristales de MoS₂ de distintos espesores junto a las longitudes de onda a las que se sintonizan los haces de bombeo y de prueba. En el recuadro, las curvas punteadas representan la absorción del material luego de recibir la excitación del *pump*. Un cambio en la absorción se traduce en un cambio en la transmisión, que es la cantidad evaluada. Se observa que para la longitud de onda del *probe* la pendiente de la curva de absorción es mayor en el caso de una película delgada ($\Delta\text{abs}_{\text{pd}}$), indicando que la técnica será menos sensible a cambios de transmisión en muestras de pocas capas ($\Delta\text{abs}_{\text{pc}}$).

4.2.1. Método experimental

El esquema experimental empleado se muestra en la Figura 4.9. Se utiliza un láser pulsado de Titanio:Zafiro (Ti:Za) marca *KMLabs* que es bombeado por un láser continuo de 532 nm *Spectra-Physics 5W Millennia eV*, que emite pulsos de un ancho medio (FWHM) de aproximadamente 50 fs con una frecuencia de repetición de 95 MHz. A la salida del Ti:Za la potencia media es de 140 mW.

Este sistema *pump-probe* es no degenerado, y utiliza un cristal óptico no lineal de borato de bario (BBO) para generar segunda armónica a partir del Ti:Za ($\lambda \sim 800$ nm). Así, el haz infrarrojo produce un haz con la mitad de longitud de onda respecto al primario ($\lambda \sim 400$ nm) que cumple el rol de *pump*, y otro residual con la longitud de onda del haz primario que hace las veces de *probe*.

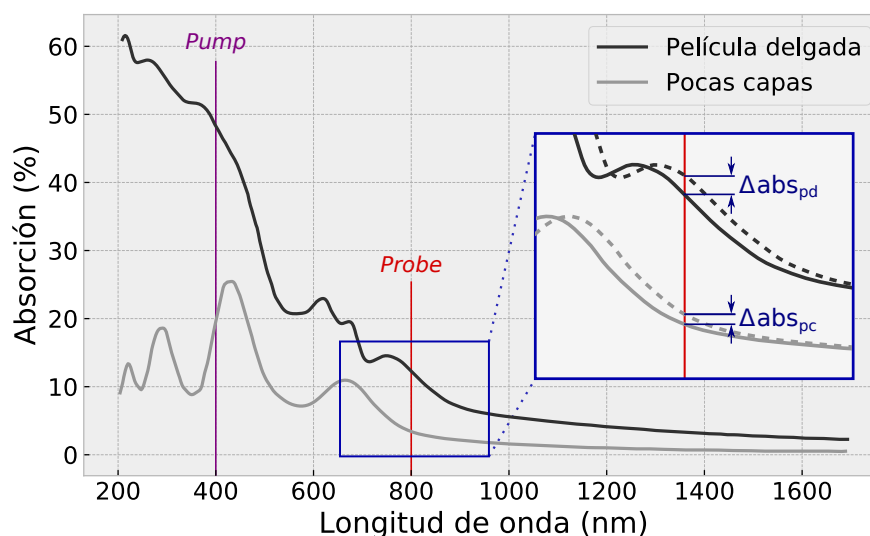


FIGURA 4.8. Espectros de absorción de muestras de MoS_2 de película delgada (≈ 50 capas) y de pocas capas (3 capas) según [40], junto a las longitudes de onda de *pump* y *probe* empleadas en el presente trabajo. Se incluye en un recuadro un esquema representativo del cambio en la respuesta de absorción inducido por el *pump* y detectado por el *probe*. Δabs representa la diferencia de absorción del material para la longitud de onda del *probe*. Los subíndices pd y pc hacen referencia a película delgada y pocas capas, respectivamente.

El retraso temporal entre ambos pulsos se genera con un conjunto de espejos retroreflectores ubicados sobre una plataforma de desplazamiento lineal motorizada. El haz del *probe* pasa por este sistema, provocando una diferencia de camino óptico respecto al *pump*, generando así un desfase temporal. La plataforma permite introducir un desfase de hasta 1300 ps. A continuación del sistema de retardo se utilizan un par de filtros para eliminar la componente del *pump* en el recorrido del *probe* y viceversa. Siguiendo la rama del *pump*, se modula la señal del haz de bombeo con un modulador acusto-óptico (AOM, por sus siglas en inglés), para luego hacer una detección lock-in de la pequeña modulación inducida sobre el haz de prueba luego de atravesar la muestra. Se conecta un generador de funciones al AOM para excitar al transductor piezoeléctrico con una señal sinusoidal con frecuencia de 40,1 GHz modulada por una señal cuadrada de 98 kHz. A través de la amplitud de esta señal se controla la potencia media del *pump*. Por otro lado, en la rama del *probe* el haz atraviesa un par de polarizadores lineales y una lámina de media onda colocada entre ambos para así regular la potencia y la dirección de polarización, omitidos en la figura por simplicidad.

Ambos haces atraviesan un par de lentes, que funcionan como telescopios, para aumentar los diámetros y luego ser enfocados sobre la muestra con un objetivo 40x de

retardo es igual a cero, seguido de un decaimiento multiexponencial. Este comportamiento se debe a la contribución de la dinámica electrónica y térmica luego de la excitación del *pump* a la modulación temporal de las propiedades ópticas [24]. Sobre este decaimiento se

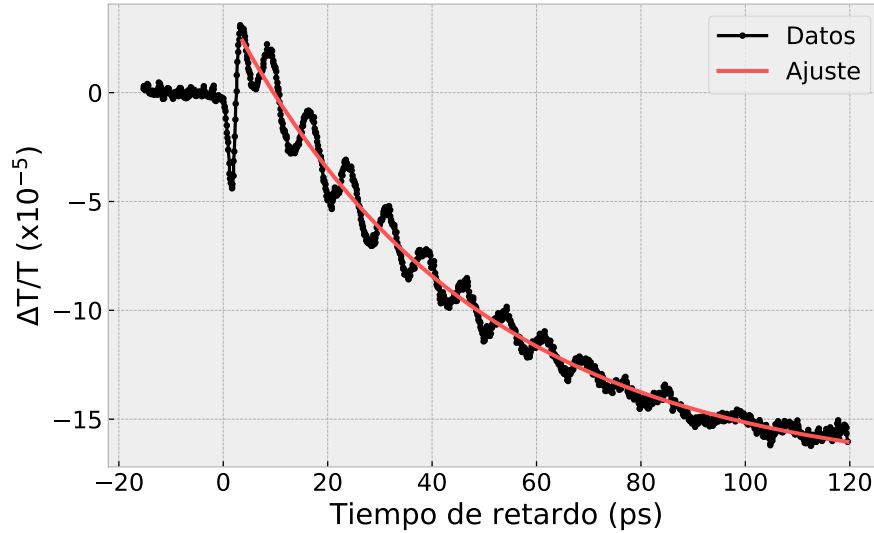


FIGURA 4.10. Medición por espectroscopía *pump-probe* sobre el punto 1 de la muestra F_R (ver Figura 4.7 (a)).

observa una oscilación cuya amplitud decrece a medida que aumenta el tiempo de retardo, que es característica de fonones acústicos coherentes del modo de respiración B_1 . Siguiendo la bibliografía [42] se propone ajustar una función multiexponencial (suma de dos o tres exponenciales, según resulte conveniente) para aislar la componente oscilante de la respuesta. En la Figura 4.10 se ve este ajuste, al cual se le restan los datos, obteniéndose la señal de la Figura 4.11 (a). Sobre estos datos se ajusta una función oscilatoria amortiguada, obteniéndose una frecuencia $f_1 = (133,5 \pm 0,2)$ GHz y un tiempo de decaimiento $\tau_1 = (48 \pm 2)$ ps. Este mismo análisis se repite para los puntos 2, 3 y 4, como se muestra en la Figura 4.11 (b), (c) y (d) respectivamente y en la Tabla 4.2.

A partir de la frecuencia obtenida en cada punto se puede inferir la cantidad de capas en la región utilizando la ecuación (1.1). Las diferencias de f_1 con f_2 y f_3 con f_4 no son suficientemente significativas como para hacer una distinción entre el material en contacto y en suspensión. Por este motivo se utiliza un promedio de ambas para cada caso. Para emplear la ecuación (1.1) y obtener N es necesario contar con f_0 . Este parámetro se puede obtener de la literatura usando frecuencias del modo fundamental de respiración para números de capas conocidos [43]. Utilizando los valores para dos y tres capas se obtiene $f_0 = (1,9 \pm 0,2)$ THz. Aplicando este resultado se llega a que la zona de los puntos

1 y 2 tiene $N_{1-2} = (22 \pm 1)$ capas y la de los puntos 3 y 4, $N_{3-4} = (83 \pm 3)$ capas.

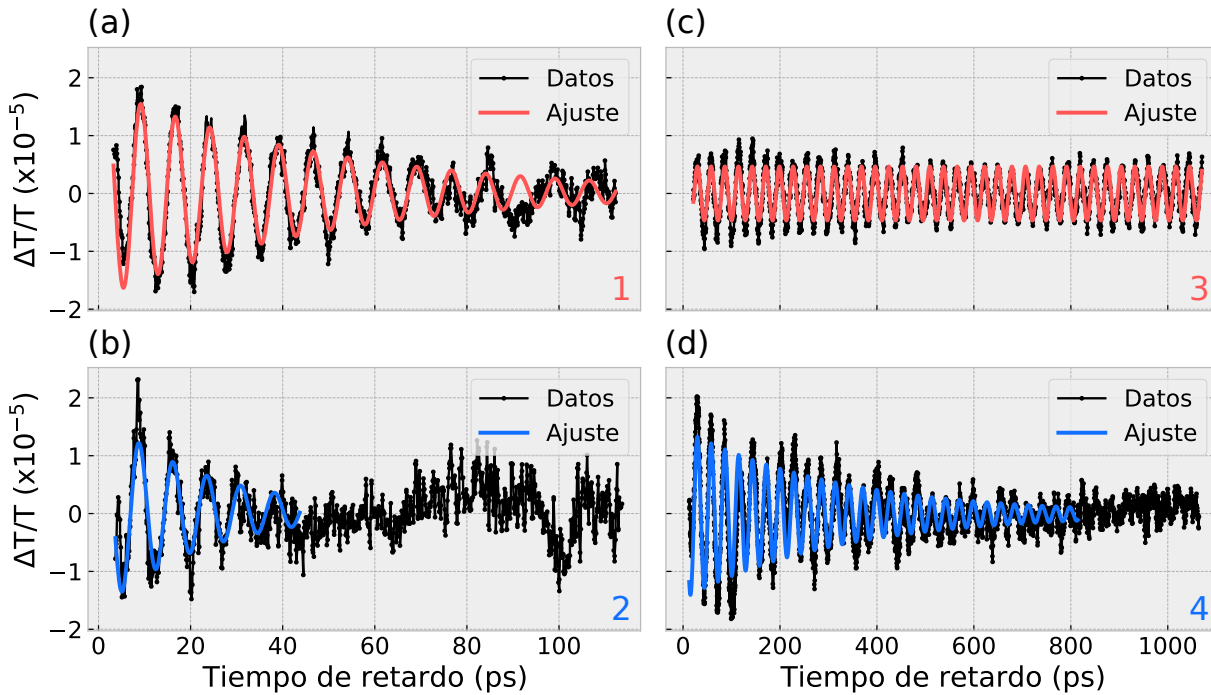


FIGURA 4.11. Señales medidas en los puntos 1–4 de la muestra F_R (Figura 4.7 (a)) luego de extraer la función multiexponencial, junto a sus respectivos ajustes de oscilación amortiguada. En la Tabla 4.2 se incluyen los valores de frecuencia y tiempo de decaimiento ajustados. La zona 1–2 corresponde a (22 ± 1) capas, y la 3–4 a (83 ± 3) capas.

TABLA 4.2. Resultados de frecuencias (f) y tiempos de decaimiento (τ) según los ajustes presentados en la Figura 4.11 junto a los factores de calidad (Q) y cantidad de capas (N) calculados.

Punto	Condición	f (GHz)	τ (ps)	Q	N (capas)
1	Suspensión	$133,5 \pm 0,2$	48 ± 2	$20,1 \pm 0,8$	22 ± 1
2	Contacto	135 ± 1	23 ± 2	$9,7 \pm 0,9$	22 ± 1
3	Suspensión	$35,46 \pm 0,08$	2700 ± 200	300 ± 20	83 ± 3
4	Contacto	$35,14 \pm 0,03$	320 ± 10	35 ± 1	83 ± 3

Comparando los tiempos de decaimiento de las zonas de similar contraste óptico en suspensión contra las que están en contacto (1 vs. 2 y 3 vs. 4) se observa que la dinámica oscilatoria perdura más en el tiempo en las zonas suspendidas (ver Tabla 4.2). Esto indica que la disipación es más rápida al encontrarse el material en contacto directo con un sustrato (en este caso, la resina). En particular esto es significativo para las zonas 3 y 4, donde la diferencia de tiempos es de un orden de magnitud. Además, contrastando los

tiempos de las zonas de menor número de capas (1 y 2) contra las de mayor número de capas (3 y 4) se nota que a mayor grosor más tiempo tarda en decaer la señal.

Por último, se puede calcular el factor de calidad, definido como $Q = \frac{\omega\tau}{2}$, siendo $\omega = 2\pi f$, para cada medición. Los resultados se presentan en la Tabla 4.2. Los valores muestran que la condición que menor energía disipa en el tiempo es la de cristales de muchas capas en suspensión.

Se midieron también distintos puntos de la muestra B_R (ver Figura 3.15 (b)) pero no se obtuvieron resultados analizables debido a que el sistema de medición no cuenta con la sensibilidad y resolución necesarias para detectar las oscilaciones de bajo número de capas. Para pocas capas las frecuencias asociadas al modo de respiración están en el orden de 1 THz [43], lo que equivale a un período de 1 ps. Siendo el pulso de *probe* de algunos cientos de femtosegundos, la detección de un modo con esa alta frecuencia es muy ineficiente. Se realizaron pruebas cambiando en el sistema de medición el AOM por un interruptor óptico (*chopper*) de forma tal de disminuir el ancho temporal del pulso de *probe* y así conseguir mayor resolución temporal. Sin embargo, esto no fue suficiente, y a partir de las señales obtenidas no fue posible determinar las frecuencias del modo de respiración. Esto se debe también a que las mediciones fueron realizadas a una longitud de onda de *probe* de baja absorción para el MoS₂ (ver Figura 4.8), lo cual disminuye la sensibilidad del método.

Capítulo 5

Discusión

En este capítulo se discuten y sintetizan los principales aspectos de los resultados de fabricación, transferencia, espectroscopía Raman y *pump-probe*, descritos en los capítulos 2, 3 y 4 de esta tesis.

Partiendo de precursores en polvo de S y MoO₃, tras variar los distintos parámetros de fabricación por CVD (flujo de gas de transporte, temperatura, distancia entre precursores y masas de precursores), se consiguieron sintetizar cristales de MoS₂ con morfología triangular de hasta 100 μm de lado sobre sustratos de vidrio (ver Tabla 2.2 y Figura 2.6). La composición de estos cristales se corroboró mediante la presencia de los modos vibracionales E_{2g}¹ y A_{1g}, propios del MoS₂, en mediciones de espectroscopía Raman (ver Figura 4.3 (a)). Más aún, al evaluar la diferencia en frecuencia de estos modos se cuantificó el número de capas obtenido en las distintas muestras, logrando distinguir cristales desde monocapa a *bulk* (ver Tabla 4.1). Correlacionando resultados de fabricación con espectroscopía Raman se encontró que aumentar la masa del precursor de MoO₃ de 0.1 a 0.25 mg permite pasar de un régimen de cristales monocapa (muestras A y B) a cristales bicapa, tripaca y cuatricapa (muestras C y D).

Se lograron transferir exitosamente cristales de MoS₂ desde el sustrato de síntesis hacia otras superficies (SiO₂/Si, soda-lima, borosilicato y sustrato microestructurado de fotoresina). Para esto se exploraron distintas técnicas según la conveniencia, incluyendo métodos de transferencia seca y húmeda. Se observó que el método seco, que usa un sello en forma de lente de PDMS recubierto con PVC, permite una mayor precisión respecto al húmedo para transferir cristales hacia un lugar específico de una superficie. Sin embargo, es altamente dependiente de las condiciones de temperatura y velocidad de movimiento del brazo de transferencia, por lo que presenta una baja tasa de éxito. Si bien el despegado de cristales de distintos grosores pudo realizarse sin complicaciones a una temperatura de

85–90 °C, no se logró de manera eficiente depositarlos en nuevos sustratos debido a que las altas temperaturas requeridas para el proceso (180–190 °C) deterioran el PVC. No obstante, para el caso particular del sustrato microestructurado, las propiedades viscoelásticas de la resina promovieron adherencia de MoS₂ desde el PVC a 85–90 °C, aunque solo para cristales gruesos. Se prevee que estas limitaciones podrían ser potencialmente eliminadas si se incorpora una plataforma de movilidad vertical motorizada con control de velocidad. De este modo la calibración de temperatura y velocidad para las transferencias serían independientes del operador.

Respecto del método húmedo, demostró la capacidad de transferir cristales de espesor arbitrario hacia distintas superficies, pero sin un control determinista sobre la posición del material en el sustrato final como el método seco. Con el método húmedo se consiguieron transferir cristales de diversas dimensiones, y se demostró que la técnica no afecta a las frecuencias de los modos E_{2g}¹ y A_{1g} del material (ver Tabla 4.1, muestras D y D_B).

Por otro lado, la diferencia entre modos vibracionales en los cristales monocapa caracterizados sobre borosilicato y soda-lima mostraron ser distinguibles entre sí (ver Tabla 4.1, muestras D_B y E_{SL}), revelando que la interacción del MoS₂ con estos dos tipos de vidrio es distinta. En el sustrato microestructurado, por su parte, no se observaron diferencias para zonas en contacto con fotoresina respecto de zonas en suspensión (ver Figura 4.7). Si bien en este caso solo se evaluaron cristales *bulk*, de acuerdo a la literatura este comportamiento es extendible hasta monocapa [21].

Se detectaron por imágenes de microscopía óptica de transmisión zonas dentro de un mismo material con tonalidades diferentes (indicando inhomogeneidad en el espesor), que resultaron indistinguiblemente *bulk* por espectroscopía Raman (muestra F_R). Esto implica una limitación del método para identificar el grosor del material, donde la cota es de hasta 6 capas según la literatura [21]. Esto no ocurre para la técnica *pump-probe*, también utilizada en esta tesis, que permite distinguir desde 2 hasta varias decenas de capas [24] a través de la frecuencia del modo de respiración B₁. De esta forma fue posible cuantificar para la muestra F_R (22 ± 1) capas en una zona de bajo contraste óptico contra (83 ± 3) capas en otra de alto contraste.

Sin embargo, bajo la configuración experimental del método *pump-probe* implementada en este trabajo, la resolución y sensibilidad de la medición no fueron suficiente para

detectar las oscilaciones del modo B_1 en cristales de pocas capas (muestra B_R). Por lo tanto, en las condiciones actuales, es posible determinar espesores de cristales de MoS_2 en el régimen de pocas capas mediante espectroscopía Raman, y en el régimen de muchas capas por la técnica *pump-probe*.

Por otra parte, a diferencia de espectroscopía Raman, se encontró que el método de *pump-probe* sí distingue entre el material en contacto con el sustrato y aquel que se encuentra en suspensión. Esto se evidencia a través del tiempo de decaimiento de la señal oscilatoria, siendo más largo en las zonas de suspensión. Más aún, en el régimen de espesores estudiado, se halló que a mayor espesor menor es el tiempo de decaimiento, logrando factores de calidad de hasta 300 en muestras en suspensión de muchas capas (ver Tabla 4.2). Como consecuencia, esto da lugar a combinar este tipo de materiales con otros sistemas, como arreglos de nanoantenas ópticas, para estudiar la propagación de ondas de hipersonido a través del MoS_2 suspendido.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se lograron sintetizar cristales de pocas y hasta una única capa de MoS₂ mediante la técnica de CVD, que fueron luego transferidos por distintos métodos hacia otros sustratos y caracterizados por espectroscopías Raman y *pump-probe*.

Se exploraron distintos parámetros de fabricación mediante CVD, consiguiendo sintetizar cristales monocapa de hasta 100 μm de lado. Se verificó su composición mediante espectroscopía Raman, evaluando los modos vibracionales E_{2g}¹ y A_{1g} característicos del MoS₂. También se fabricaron cristales de dos, tres y cuatro capas de espesor al aumentar la masa del precursor MoO₃. El número de capas de las distintas muestras se determinó en forma indirecta a partir de la distancia en frecuencia entre los modos detectados por espectroscopía Raman. A futuro se propone explorar variaciones más finas de los parámetros de fabricación en torno a los valores óptimos hallados en esta tesis, en búsqueda de aumentar el tamaño lateral de los cristales. Esto servirá además como referencia para la síntesis de muestras de MoSe₂, WS₂ y WSe₂ con el mismo método de fabricación, para las cuales el laboratorio ya cuenta con los polvos precursores necesarios.

Se desarrollaron dos métodos de transferencia de cristales: uno de tipo seco, utilizando sellos recubiertos de PVC, y otro húmedo, empleando agua. El método seco demostró baja eficiencia al transferir MoS₂ desde un sustrato de CVD a uno de vidrio, aunque presentó un rendimiento superior al utilizar un sustrato microestructurado de resina, elaborado mediante fotolitografía para el estudio de cristales en suspensión. En particular, se lograron transferir a este sustrato láminas de muchas capas (en el rango de decenas), pero no así de pocas capas. Próximamente se sustituirá la plataforma de movilidad vertical actual del brazo de transferencia por una controlable en velocidad mediante un motor programable. Esto facilitará una calibración más precisa de las velocidades utilizadas en la transferencia, aumentando la repetibilidad de los experimentos, y ampliando potencial-

mente la aplicabilidad de la técnica al régimen de pocas capas para distintos sustratos. Por otro lado, la transferencia húmeda permitió transferir cristales en todo el rango de espesores explorado hacia un sustrato arbitrario, logrando así trasladar MoS₂ desde los sustratos de síntesis a diferentes tipos de vidrio, sustratos de SiO₂/Si y sustratos de resina microestructurados. No obstante, este método no admite un control determinista sobre la posición del material en el sustrato final como el método seco.

Los cristales fabricados y transferidos fueron caracterizados mediante espectroscopías Raman y *pump-probe*. A partir de estos resultados se determinó la cantidad de capas de las distintas muestras y se analizó si existían diferencias en los modos vibracionales según la superficie de apoyo de los cristales. Se observó que las frecuencias de los modos E_{2g}¹ y A_{1g} no difieren entre monocapa sobre vidrio borosilicato y sobre SiO₂/Si, pero sí se distinguen de aquellas sobre vidrio soda-lima. Por otra parte, se constató que el método de transferencia húmeda no modifica las frecuencias de estas vibraciones.

Si bien las señales Raman se tornan independientes del espesor a partir de las 6 capas [21], las mediciones mediante *pump-probe* permitieron determinar el grosor de láminas de decenas de capas a través de la frecuencia del modo de respiración B₁. No fue posible, sin embargo, obtener una señal analizable en el régimen de pocas capas con esta técnica debido a la resolución y sensibilidad limitadas de la configuración experimental implementada. Con este método se evaluó la diferencia en el decaimiento de la dinámica vibracional entre MoS₂ en suspensión y en contacto con la resina microestructurada, encontrando que la señal perdura hasta un orden de magnitud más en el tiempo para el material en suspensión, consiguiendo factores de calidad de hasta 300.

Las técnicas empleadas y los resultados obtenidos en esta tesis integran las herramientas necesarias para sintetizar, transferir y caracterizar muestras de materiales bidimensionales. Los distintos métodos de transferencia desarrollados permiten trasladar cristales hacia sustratos arbitrarios, abriendo paso al estudio de material en contacto con distintas superficies en diversas condiciones. Estos métodos pueden ser extendidos hacia otros TMDCs como lo son el MoSe₂, WSe₂ o WS₂, con el fin de ampliar el espectro de materiales disponibles para el estudio de propiedades ópticas y optomecánicas. Estos resultados constituyen un primer paso para construir un sistema de fabricación de heteroestructuras del mismo o diferentes materiales bidimensionales. Aún más, la posibilidad de apilamiento con rotación angular entre las distintas capas puede ser conseguida con solo

agregar un posicionador de rotación a la platina del sistema de transferencia. Todo esto ofrece una plataforma muy versátil para manipular las propiedades ópticas, eléctricas o magnéticas en nanodispositivos modernos.

Bibliografía

- [1] Jariwala, D., Sangwan, V. K., Lauhon, L. J., Marks, T. J. & Hersam, M. C. Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *ACS Nano* **8**, 1102–1120 (2014). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn500064s>.
- [2] Withers, F. *et al.* Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures. *Nature Materials* **14**, 301–306 (2015). URL <https://www.nature.com/articles/nmat4205>.
- [3] Lee, C.-H. *et al.* Atomically thin p–n junctions with van der Waals heterointerfaces. *Nature Nanotechnology* **9**, 676–681 (2014). URL <https://www.nature.com/articles/nnano.2014.150>.
- [4] Georgiou, T. *et al.* Vertical field-effect transistor based on graphene–WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nature Nanotechnology* **8**, 100–103 (2013). URL <https://www.nature.com/articles/nnano.2012.224>.
- [5] Presutti, D. *et al.* Transition Metal Dichalcogenides (TMDC)-Based Nanozymes for Biosensing and Therapeutic Applications. *Materials* **15**, 337 (2022). URL <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/1/337>.
- [6] Kuc, A., Zibouche, N. & Heine, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂. *Physical Review B* **83**, 245213 (2011). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.245213>.
- [7] Splendiani, A. *et al.* Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Letters* **10**, 1271–1275 (2010). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl903868w>.
- [8] Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V. & Kis, A. 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials* **2**, 17033 (2017). URL <https://www.nature.com/articles/natrevmats201733>.
- [9] Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004). URL <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>.
- [10] Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews* **110**, 132–145 (2010). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr900070d>.
- [11] Ottaviano, L. *et al.* Mechanical exfoliation and layer number identification of MoS₂ revisited. *2D Materials* **4**, 045013 (2017). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aa8764>.

- [12] Cai, Z., Liu, B., Zou, X. & Cheng, H.-M. Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures. *Chemical Reviews* **118**, 6091–6133 (2018). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.7b00536>.
- [13] Zhang, Z. *et al.* Ultrafast Growth of Large-Area Uniform, Millimeter-Size MoSe₂ Single Crystals on Low-Cost Soda-Lime Glass. *Advanced Materials Interfaces* **8**, 2100415 (2021). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/admi.202100415>.
- [14] Yue, J., Jian, J., Dong, P., Luo, L. & Chang, F. Growth of Single-Layer MoS₂ by Chemical Vapor Deposition on sapphire substrate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **592**, 012044 (2019). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/592/1/012044>.
- [15] Zhang, Y. *et al.* Recent Progress in CVD Growth of 2D Transition Metal Dichalcogenides and Related Heterostructures. *Advanced Materials* **31**, 1901694 (2019). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201901694>.
- [16] Zhang, Z. *et al.* High-performance transistors based on monolayer CVD MoS₂ grown on molten glass. *Applied Physics Letters* **113**, 202103 (2018). URL <https://pubs.aip.org/apl/article/113/20/202103/1059740/High-performance-transistors-based-on-monolayer>.
- [17] Chen, J. *et al.* Chemical Vapor Deposition of High-Quality Large-Sized MoS₂ Crystals on Silicon Dioxide Substrates. *Advanced Science* **3**, 1500033 (2016). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/advs.201600033>.
- [18] Krishnan, U., Kaur, M., Singh, K., Kumar, M. & Kumar, A. A synoptic review of MoS₂: Synthesis to applications. *Superlattices and Microstructures* **128**, 274–297 (2019). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S074960361832439X>.
- [19] Mortazavi, M., Wang, C., Deng, J., Shenoy, V. B. & Medhekar, N. V. Ab initio characterization of layered MoS₂ as anode for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **268**, 279–286 (2014). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775314009033>.
- [20] Molina-Sánchez, A., Hummer, K. & Wirtz, L. Vibrational and optical properties of MoS₂: From monolayer to bulk. *Surface Science Reports* **70**, 554–586 (2015). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016757291500028X>.
- [21] Lee, C. *et al.* Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano* **4**, 2695–2700 (2010). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn1003937>.
- [22] Buscema, M., Steele, G. A., Van Der Zant, H. S. J. & Castellanos-Gomez, A. The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS₂. *Nano Research* **7**, 561–571 (2014). URL <http://link.springer.com/10.1007/s12274-014-0424-0>.
- [23] Arrighi, A. *et al.* Heat dissipation in few-layer MoS₂ and MoS₂/hBN heterostructure. *2D Materials* **9**, 015005 (2022). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/ac2e51>.
- [24] Soubelet, P. *et al.* The lifetime of interlayer breathing modes of few-layer 2H-MoSe₂ membranes. *Nanoscale* **11**, 10446–10453 (2019). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9NR02447F>.

- [25] Soubelet, P. I. Dinámica vibracional de nanoestructuras semiconductoras bidimensionales: superredes y dicalcogenuros de metales de transición. *Tesis de Carrera de Doctorado en Física, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo* (2019).
- [26] Toyoda, S., Uwanno, T., Taniguchi, T., Watanabe, K. & Nagashio, K. Pinpoint pick-up and bubble-free assembly of 2D materials using PDMS/PMMA polymers with lens shapes. *Applied Physics Express* **12**, 055008 (2019). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/1882-0786/ab176b>.
- [27] Kinoshita, K. *et al.* Dry release transfer of graphene and few-layer h-BN by utilizing thermoplasticity of polypropylene carbonate. *npj 2D Materials and Applications* **3**, 22 (2019). URL <https://www.nature.com/articles/s41699-019-0104-8>.
- [28] Wakafuji, Y. *et al.* 3D Manipulation of 2D Materials Using Microdome Polymer. *Nano Letters* **20**, 2486–2492 (2020). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.9b05228>.
- [29] Gurarlsan, A. *et al.* Surface-Energy-Assisted Perfect Transfer of Centimeter-Scale Monolayer and Few-Layer MoS₂ Films onto Arbitrary Substrates. *ACS Nano* **8**, 11522–11528 (2014). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn5057673>.
- [30] Gao, Q. *et al.* Scalable high performance radio frequency electronics based on large domain bilayer MoS₂. *Nature Communications* **9**, 4778 (2018). URL <https://www.nature.com/articles/s41467-018-07135-8>.
- [31] Wu, D. *et al.* Effect of Substrate symmetry on the dendrite morphology of MoS₂ Film synthesized by CVD. *Scientific Reports* **7**, 15166 (2017). URL <https://www.nature.com/articles/s41598-017-13238-x>.
- [32] Gao, Q. *et al.* Chemical Vapor Deposition of Uniform and Large-Domain Molybdenum Disulfide Crystals on Glass/Al₂O₃ Substrates. *Nanomaterials* **12**, 2719 (2022). URL <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/15/2719>.
- [33] Chen, X. *et al.* CVD-grown monolayer MoS₂ in bioabsorbable electronics and biosensors. *Nature Communications* **9**, 1690 (2018). URL <https://www.nature.com/articles/s41467-018-03956-9>.
- [34] Gutierrez, L. N. Fabricación, transferencia y caracterización de materiales bidimensionales. *Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires* (2023).
- [35] Chen, J. *et al.* Homoepitaxial Growth of Large-Scale Highly Organized Transition Metal Dichalcogenide Patterns. *Advanced Materials* **30**, 1704674 (2018). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201704674>.
- [36] Chen, J. *et al.* Chemical Vapor Deposition of Large-Size Monolayer MoSe₂ Crystals on Molten Glass. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 1073–1076 (2017). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.6b12156>.
- [37] Wakafuji, Y. *et al.* Evaluation of polyvinyl chloride adhesion to 2D crystal flakes. *npj 2D Materials and Applications* **6**, 44 (2022). URL <https://www.nature.com/articles/s41699-022-00323-7>.
- [38] Jobin Yvon, *Technical Manual - Ramanor U1000 Monochromator, Version 3* (1988).
- [39] Windom, B. C., Sawyer, W. G. & Hahn, D. W. A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃: Applications to Tribological Systems. *Tribology Letters* **42**, 301–310 (2011). URL <http://link.springer.com/10.1007/s11249-011-9774-x>.

- [40] Islam, K. M. *et al.* In-Plane and Out-of-Plane Optical Properties of Monolayer, Few-Layer, and Thin-Film MoS₂ from 190 to 1700 nm and Their Application in Photonic Device Design. *Advanced Photonics Research* **2**, 2000180 (2021). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adpr.202000180>.
- [41] Boggiano, H. D., Della Picca, F. L. & Bragas, A. V. Estabilidad de la frecuencia de hipersonido generado con nanorresonadores plasmónicos. *Póster de la 103° Reunión de la Asociación Física Argentina* (2018).
- [42] Jeong, T. Y. *et al.* Coherent Lattice Vibrations in Mono- and Few-Layer WSe₂. *ACS Nano* **10**, 5560–5566 (2016). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b02253>.
- [43] Wang, P.-J., Tsai, P.-C., Yang, Z.-S., Lin, S.-Y. & Sun, C.-K. Revealing the interlayer van der Waals coupling of bi-layer and tri-layer MoS₂ using terahertz coherent phonon spectroscopy. *Photoacoustics* **28**, 100412 (2022). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213597922000775>.

Tesis disponible bajo Licencia Creative Commons, Atribución – No Comercial – Compartir Igual (by-nc-sa) 2.5 Argentina Buenos Aires, 2024