

Universidad Nacional de Córdoba



Tesis Doctoral

Síntesis de Películas Verticales de MoS_2 a partir de Precursores Metálicos: Propiedades Ópticas, Morfológicas y Electrocatalíticas

Karen Eugenia Navarro Gamarra

Director: Prof. Dr. Eduardo Martín Patrito

Departamento de Físicoquímica

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Nacional de Córdoba

Córdoba, 2022

Este trabajo de tesis fue realizado en el Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Prof. Dr. Eduardo Martín Patrino, y se presenta a consideración para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Dr. Eduardo Martín Patrino
Inv. Principal de CONICET
Departamento de Físicoquímica
INFIQC – FCQ – UNC

Director

Dra. Lucía B. AVALLE
Inv. Independiente de CONICET
Instituto de Física Enrique Gaviola
IFEG – FAMAFA – UNC

Dra. Mariana A. FERNÁNDEZ
Inv. Independiente de CONICET
Departamento de Química Orgánica
INFIQC – FCQ – UNC

Dr. Juan Martín De Paoli
Inv. Asistente de CONICET
Departamento de Físicoquímica
INFIQC – FCQ – UNC

Comisión de Tesis

Dra. Silvina Bengió
Inv. Adjunto de CONICET
Instituto de Nanociencia y Nanotecnología
UE-INN – Nodo Bariloche

Evaluadora Externa

Agradecimientos

Antes que nada, quiero agradecer a Dios por mostrarme su infinito amor y misericordia a lo largo de toda mi vida. Le agradezco a Él por poner en mi camino a excelentes personas que me han apoyado y me han hecho sentir como en casa todo este tiempo.

Agradecimiento eterno a la Universidad Nacional de Córdoba (UNC), a la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), por todo el aporte a mi formación académica en estos años, es un orgullo para mi haber cursado la carrera de doctorado en esta universidad de tanta historia. Agradezco a las instituciones que financiaron este trabajo de tesis e hicieron posible el desarrollo de ésta. Al fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCYT), por otorgarme la beca de iniciación de doctorado entre los años 2016 – 2019 y al Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la beca de finalización de doctorado y su extensión entre los años 2019 – 2022. A este hermoso país, que me ha enamorado con su gastronomía, cultura y hermosos paisajes. Ha sido un maravilloso hogar en estos 6 años y le estoy muy agradecida por todo lo que aportó y sigue aportando a mi crecimiento personal y profesional.

A mi director, el Dr. Martín Patrito, por las discusiones, correcciones y apoyo en el desarrollo de esta tesis. A él y a su esposa la Dra. Patricia Paredes, muchas gracias por presentarme a Aleca y por compartir conmigo lindos momentos fuera de la facultad. A la comisión asesora de tesis, el Dr. Juan De Paoli, la Dra. Lucía Avalle y la Dra. Mariana Fernández, por acompañarme cada año en las reuniones de avances de tesis, por su interés y aportes en cada una de ellas. A la Dr. Silvina Bengió por aceptar evaluar esta tesis y por los aportes realizados.

A mis compañeros del grupo de investigación en ciencias de superficies. A Nico por sus buenas recomendaciones de gastronomía argentina y su apoyo en las medidas electroquímicas. A Carlitos por su amistad, por ser un grandioso compañero de trabajo y por hacer parte del team sulfuro de molibdeno, gracias por tu apoyo siempre. A Fer por sus charlas en la oficina y por prestarnos el horno (que construyó el mismo) para calentar el azufre. A Dani por sus charlas y su linda compañía en la oficina. A Franco,

Fede, Lucas y a todo el grupo por los buenos momentos compartidos durante estos años.

Agradezco a Mely, Martín, Wil, Omar, Sabry, Caro, por su acogida cuando llegué al INFIQC. Gracias por su ayuda y su buena disposición siempre que los necesité, desde el uso de los equipos hasta las palabras de ánimo cuando algún experimento no salía bien. Muchas gracias a Martín, Mely, Wil, Solange, Sabry, Caro, Juana, Guada, Nani, Andrés, por hacer ameno el trabajo en el segundo piso y a veces hacer meriendas/actividades que nos hicieron compartir más con todos los miembros del departamento.

Quiero agradecer a los profes Manuel López, Osvaldo Cámara, Martín Patrino, Nancy Ferreyra y Omar Linares por las clases y prácticas de laboratorio en la materia de electroquímica. A los profes Gustavo Arguello, Mabel Yudi, Nancy Ferreyra, Sergio Dassie, Gaby Lacconi, Eduardo Coronado y Gerardo Palancar por sus aportes a mi formación docente en los seminarios de QGI y QGII. Un agradecimiento especial a la profe Nancy por compartir su delicioso budín de arándanos.

A los miembros del grupo de materiales inorgánicos, especialmente a Juan De Paoli por su colaboración en el laboratorio y ayuda con la puesta a punto del sistema de síntesis. A Flor, Jhoan, Vale, Juan Pablo, Ale, Diana, Marce, muchas gracias por su buena disposición siempre en el laboratorio y por compartir deliciosas tortas en su oficina.

A Guido y Wil, por compartir tantos momentos y ser el pedacito de la costa colombiana en Córdoba, gracias por su compañía y amistad siempre. A la familia que hemos conformado lejos de nuestro país: Vivi, Dary, Jessi, Rafa, Alejo, Andrés, Wil, Guido. Gracias por estar siempre en los momentos buenos y los no tanto, en definitiva, la frase que dice que los amigos son la familia que uno escoge tiene mucho sentido con ustedes. Gracias a Caro, María, Fede, Jhan, Eli, Didier, Diame, Fernanda, Andrea, Genesys, Vianni, Michael, por ser también parte de esta gran familia de amigos que son incondicionales y que a pesar de la distancia o la dirección que tomen nuestros caminos seguirán ocupando un lugar muy especial en mi corazón. Gracias a todos por hacer más llevadera la tesis y compartir conmigo durante todo este tiempo.

A Guido gracias por su compañía y apoyo desde el inicio del doctorado. Llegamos juntos a Córdoba en busca de un mismo objetivo y creamos una hermosa amistad, que con el paso de los años se convirtió en amor. Muchas gracias por aguantarme, por darme tanto amor y decirme las palabras indicadas siempre que las necesito. Gracias por ser ese compañero que me toma de la mano y me impulsa a querer ser mejor y a seguir luchando por mis sueños. Gracias, por tanto.

Quiero agradecer a la persona que me recibió en su hogar cuando llegué a Córdoba y que me hizo sentir como en casa: Angélica Cabrera (Q.E.P.D), mi Aleca. Gracias por cada palabra, por cada momento compartido, por las largas charlas y las hermosas juntadas de domingo en familia. Gracias a Sofi, Mariano, Flor, Guada, Franco, Walter, Sandra, Lucio, Pau, Vale, Belu, Mariano, por compartir lindos momentos conmigo y hacerme sentir como parte de la familia, muchas gracias por todo.

Un agradecimiento especial a mis profes William Vallejo y Carlos Diaz, por abrirme el camino en la ciencia de los materiales desde el semillero de investigación en la UA. Gracias por apoyarme y por sus palabras de ánimo cuando más las necesitaba. Gracias también a Cata, Alan y Liam, muchas gracias a todos por la linda amistad que hemos construido. Agradezco a Kathy, Andrés, Nella, Alberto, Nessa, Lía, Pau, Migue, David, Tefy, por estar siempre presente, porque a pesar del tiempo y la distancia nuestra amistad aún prevalece. Muchas gracias por sacar tiempo para vernos cuando estoy en B/quilla. Gracias también al profe Pedro Pineda por ayudarme a descubrir mi amor por la química en el colegio.

Agradezco al motor de mi vida: mis padres Mariela e Inain. Gracias por darme la vida, por su gran esfuerzo para que pudiera obtener mi título de Química y por darme siempre el apoyo que necesito para seguir luchando por mis objetivos. No tengo palabras para agradecerles todos los valores, la crianza y lo que han hecho para que sea lo que hoy soy. Muchas gracias mami y papi, gracias, por tanto, gracias por su lucha, por su entrega y por darnos las herramientas para que mi hermano y yo lleguemos tan lejos como queramos hacerlo. Gracias también a mi hermano Ricardo, por su apoyo y su amor incondicional, por unir aún más nuestros lazos de hermandad y amistad en estos años que he estado lejos de casa. Agradezco a mis tíos, primos, abuelos y a toda mi familia por su apoyo y amor siempre. También agradezco a mi madrina Amparo, al

profe Bladi, Leidy y Katty por los lindos momentos vividos y por hacerme sentir parte de su familia.

Quiero agradecer también a todas las personas que se han cruzado en mi camino en estos últimos años: a la sra Analida, Sandra, el sr Guido, David, el sr Nelson, Lolo, Lucho, Pachi, el padre Ale, muchas gracias por los buenos momentos compartidos. Gracias muchas gracias a todas las personas que he mencionado en estas líneas y a las que no (para no extenderme más) también muchas gracias por hacer parte de mi historia y por bendecir mi vida con su presencia.

¡Gracias totales!

Resumen

La presente Tesis Doctoral comprendió el estudio de la influencia de la temperatura sobre las propiedades morfológicas, ópticas y electrocatalíticas de películas verticales de MoS₂ sintetizadas a partir de la sulfurización de láminas de Mo y de depósitos nanométricos de Mo sobre carbono vítreo. Para evaluar los cambios en la morfología y calidad de las películas de MoS₂ en función de la temperatura de síntesis, se utilizó la espectroscopía Raman como herramienta principal en la caracterización de este nanomaterial. Sin embargo, se utilizaron técnicas de caracterización adicional como SEM, AFM, XPS y Elipsometría espectroscópica para corroborar y complementar los resultados obtenidos por Raman. Se encontró que el aumento de la temperatura de síntesis favorece la cristalinidad y el crecimiento vertical uniforme de las capas de MoS₂ sobre láminas de Mo, con un aumento del espesor de la película de 36 a 1000 nm en el rango de temperatura de 500 a 1000 °C. Además, el conjunto de los resultados obtenidos permitió evidenciar que el mecanismo de crecimiento de estas capas ocurre principalmente por difusión de azufre dentro del metal. La Elipsometría espectroscópica permitió verificar la estructura excitónica de la función dieléctrica del material 2D a temperaturas altas, lo cual indicó también que la calidad de la película de MoS₂ se ve mejorada por el incremento de la temperatura. Por otro lado, se sintetizaron películas delgadas de MoS₂ a 600 y 900 °C sobre carbono vítreo y fueron sometidas a un recocido a 500 °C por 15 min en ambiente únicamente de argón (decapado por oxidación térmica parcial) para mejorar sus propiedades electrocatalíticas. Con este procedimiento, se logró obtener una mayor actividad catalítica en la reacción de desprendimiento de hidrógeno para la película de MoS₂ a 900 °C después del decapado.

Índice

Agradecimientos.....	v
Resumen.....	ix
1 Introducción y Objetivos.....	1
1.1 Introducción General.....	1
1.2 Objetivos.....	6
1.3 Referencias Bibliográficas	7
2 Materiales, Métodos y Técnicas Experimentales.....	15
2.1 Sustratos.....	15
2.1.1 <i>Molibdeno Metálico</i>	15
2.1.2 <i>Carbono Vítreo</i>	15
2.2 Tratamiento Superficial de los Sustratos.....	16
2.2.1 <i>Pulido Mecánico del Molibdeno Metálico</i>	16
2.2.2 <i>Pulido Mecánico de Carbono Vítreo</i>	17
2.3 Precursores y condiciones de Síntesis de MoS ₂	17
2.3.1 <i>Precursor de Molibdeno</i>	17
2.3.1.1 Depósito de Mo sobre Carbono Vítreo	18
2.3.2 <i>Precursor de Azufre y Vaporización de Azufre</i>	19
2.3.3 <i>Gas Transportador</i>	20
2.3.4 <i>Procedimiento de Síntesis de MoS₂</i>	20
2.4 Técnicas de Caracterización Morfológica	22
2.4.1 <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	22
2.4.2 <i>Microscopía de Fuerza Atómica</i>	24
2.5 Técnicas de Caracterización Espectroscópica.....	25
2.5.1 <i>Espectroscopía Raman</i>	25

2.5.2	<i>Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X</i>	31
2.5.3	<i>Elipsometría Espectroscópica</i>	33
2.5.3.1	Reflexión y Refracción sobre Interfases Planas entre Dos Medios Isotrópicos.....	35
2.5.3.2	Reflexión de la Luz Polarizada sobre Estructuras Planas de Una y Dos Capas.....	37
2.6	Ensayos Electroquímicos.....	48
2.6.1	<i>Voltamperometría Cíclica</i>	48
2.6.2	<i>Reacción de Desprendimiento de Hidrógeno</i>	49
2.7	Referencias Bibliográficas.....	52
3	Optimización de la Metodología de Síntesis de MoS₂	57
3.1	Introducción.....	57
3.2	Metodología de Síntesis Usando un Único Horno Tubular para Realizar la Deposición Química en Fase de Vapor (CVD: <i>Chemical Vapor Deposition</i>).....	58
3.2.1	<i>Temperatura de Síntesis de MoS₂</i>	58
3.2.2	<i>Gas Transportador: Argón 5N, Argón con 1% de H₂, Argón con 10% de H₂ y Nitrógeno 4N</i>	62
3.2.3	<i>Distancia de la Navecilla de Azufre de la Entrada del Horno Tubular</i>	65
3.2.4	<i>Pulido del Substrato Metálico</i>	68
3.3	Metodología de Síntesis Usando un Horno Tubular y un Horno Auxiliar para Realizar la Deposición Química en Fase de Vapor (CVD).....	71
3.3.1	<i>Tubos de Vidrio en forma Cilíndrica para el Calentamiento del Azufre en Polvo en el Horno Auxiliar</i>	71
3.3.1.1	Tubo 1 – Diámetro del Capilar Interno de 3 mm.....	72
3.3.1.2	Tubo 2 – Diámetro del Capilar Interno de 8 mm.....	73
3.3.3	<i>Temperatura de Síntesis de MoS₂</i>	74
3.3.4	<i>Oxidación de MoS₂ a Temperaturas muy Altas: incorporación de Virutas de Titanio</i>	76
3.4	Conclusiones Parciales.....	78

3.5 Referencias Bibliográficas	79
4 Cambios Morfológicos de Películas de MoS₂ Obtenidas por CVD a partir de Mo Metálico: Estudio por Espectroscopía Raman.....	83
4.1 Introducción.....	83
4.2 Estudio mediante Espectroscopía Raman del Efecto de la Temperatura sobre la Formación, Morfología y Calidad de la Película de MoS ₂	85
<i>4.2.1 Ajuste de los Espectros Raman mediante Funciones Voigt.....</i>	<i>88</i>
<i>4.2.2 Crecimiento de MoS₂ a 500 °C en Función del Tiempo de Síntesis</i>	<i>93</i>
4.3 Caracterización Morfológica de las Películas de MoS ₂ Obtenidas a partir de Mo Metálico en Función de la Temperatura.....	97
<i>4.3.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....</i>	<i>98</i>
<i>4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	<i>101</i>
4.4 Análisis Cualitativo de la Superficie de las Películas de MoS ₂ mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X.....	106
4.5 Medidas de Voltamperometría Cíclica de las Películas de MoS ₂	109
4.6 Conclusiones Parciales.....	112
4.7 Referencias Bibliográficas	114
5 Investigación Elipsométrica de Películas de MoS₂ en un Amplio Intervalo de Temperaturas.....	123
5.1 Introducción.....	123
5.2 Estudio de las películas de MoS ₂ mediante Elipsometría Espectroscópica: Temperaturas Bajas	125
<i>5.2.1 Modelado.....</i>	<i>126</i>
<i>5.2.2 Función Dieléctrica Compleja de MoS₂: Temperaturas Bajas.....</i>	<i>129</i>
<i>5.2.3 Función Dieléctrica Compleja en Función del Tiempo.....</i>	<i>133</i>

5.3 Estudio de las películas de MoS ₂ mediante Elipsometría Espectroscópica:	
Temperaturas Altas.....	135
<i>5.3.1 Modelado.....</i>	<i>136</i>
5.3.1.1 Estructura Excitónica de la Función Dieléctrica	138
<i>5.3.2 Aumento de la Cristalinidad de MoS₂ Evidenciado por Cambios en la</i>	
<i>Función Dieléctrica.....</i>	<i>146</i>
5.4 Conclusiones Parciales.....	149
5.5 Referencias Bibliográficas	150
6 Estudio de las Propiedades Ópticas y de la Actividad Catalítica de Películas de MoS₂ sobre Carbono Vítreo	159
6.1 Introducción.....	159
6.2 Caracterización de las Películas de MoS ₂ Obtenidas sobre Carbono Vítreo....	162
<i>6.2.1 Espectroscopía Raman.....</i>	<i>163</i>
<i>6.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....</i>	<i>166</i>
<i>6.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....</i>	<i>169</i>
6.3 Estudio de las Propiedades Ópticas de la Película de MoS ₂ sobre Carbono Vítreo mediante Elipsometría Espectroscópica.....	171
<i>6.3.1 Crecimiento de Películas de MoS₂ a partir de Depósitos nanométricos de Mo sobre Carbono Vítreo</i>	<i>173</i>
<i>6.3.2 Disminución del Espesor de la Película de MoS₂ por Oxidación Controlada.</i>	<i>181</i>
6.4 Estudio de la Actividad Catalítica de las Películas de MoS ₂ sobre Carbono Vítreo mediante la Reacción de Desprendimiento de Hidrógeno.....	185
6.5 Conclusiones Parciales.....	189
6.6 Referencias Bibliográficas	191
7 Conclusiones Generales.....	199
8 Perspectivas Futuras.....	203

1 Introducción y Objetivos

1.1 Introducción General

La nanotecnología es un campo de rápido crecimiento que está teniendo un gran impacto¹ en áreas tan diversas como la ciencia de materiales, medicina, bioimágenes, sensores y electrónica.² Entre los nanomateriales, los llamados materiales bidimensionales (2D), han tenido un uso creciente en los últimos años y han atraído un interés cada vez mayor³. Los materiales 2D consisten en capas simples de átomos, que forman materiales cristalinos. Luego del descubrimiento del grafeno y de su accesibilidad experimental en el 2004,⁴ se aumentó el interés en la investigación de los materiales 2D debido principalmente a sus propiedades físicas únicas y su capacidad para satisfacer las demandas de la futura industria nanoelectrónica en cuanto a flexibilidad, adaptabilidad y multifuncionalidad.^{5,6} Los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs por sus siglas en inglés), forman parte de los materiales estratificados como el grafito. Estos materiales 2D, de fórmula generalizada MX_2 , se obtienen a partir de metales de transición M de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica, donde el calcógeno X puede ser S, Se y Te.⁷ En forma natural, existen como capas bidimensionales apiladas por interacciones de van der Waals, lo que permite aislarlas o separarlas fácilmente. Los TMDs se conocen y se estudian desde hace décadas, éstos presentan una amplia gama de propiedades electrónicas,⁸ las cuales van desde aislantes (HfS_2 , ZnS_2), pasando por semiconductores (MoS_2 , ReS_2) y semimetales (WTe_2 , $NbTe_2$), hasta llegar a materiales metálicos (NbS_2 , $CoTe_2$).^{7,8} Poco después del descubrimiento del grafeno, se demostró que se podía obtener una monocapa de MX_2 , específicamente de MoS_2 y $NbSe_2$, utilizando igualmente exfoliación mecánica.^{6,9} En la

actualidad, se conocen más de 60 TMDs, de los cuales aproximadamente 40 tienen estructura cristalina en capas, que son predominantemente TMDs de los grupos 4 a 7.^{7,8,10} De estos últimos, los dicalcogenuros de metales de transición del grupo 6 presentan especial importancia científica y tecnológica.

El MoS₂ es el material 2D más representativo e investigado de la familia de los TMDs. Una de las ventajas que presentan este tipo de materiales sobre el grafeno es que poseen un “band gap” o banda prohibida de energías, lo cual permite su uso en transistores.¹¹ Las aplicaciones de MoS₂ son muy diversas, algunas de ellas son electrónica, sensores, energía fotovoltaica, medicina, puntos cuánticos, almacenamiento de energía, entre otros.¹² En el año 2010, se produjo un hallazgo importante en la historia de MoS₂ y fue el cambio de la banda prohibida de indirecta (1,3 eV) en el material masivo a directa (~1,8 eV) cuando se obtuvo una sola capa del material 2D.¹³ La presencia de un “band gap” directo se traduce en una mayor emisión de luz y una mayor eficiencia cuántica de luminiscencia en películas de MoS₂ de una sola capa, lo cual toma importancia en la fabricación de nuevos diodos emisores de luz, fotodetectores y celdas solares.⁷ Por otro lado, para el uso de MoS₂ en aplicaciones de electrocatálisis y almacenamiento de energía, se requiere que sus capas estén verticalmente alineadas para favorecer la exposición de sitios activos (principalmente bordes) y así aumentar su eficiencia catalítica.^{14,15}

Las características específicas de MoS₂ requeridas para sus diferentes aplicaciones pueden ser ajustadas mediante la metodología de síntesis utilizada y el control de las condiciones de síntesis.^{12,16} Entre algunas de las metodologías de síntesis de MoS₂ se encuentra la exfoliación mecánica, que consiste en adherir una cinta adhesiva sobre la superficie de MoS₂ masivo, exfoliar repetidamente y luego fijar sobre un sustrato.¹⁷ La intercalación de iones también puede ser utilizada para generar MoS₂ de una o pocas capas, en la cual se realiza la exfoliación con solvente.¹⁸ La descomposición de un precursor como (NH₄)₂MoS₄ a temperaturas altas en presencia de azufre ha sido utilizada en trabajos previos para el crecimiento de MoS₂ sobre sustratos de SiO₂/Si y zafiro.¹⁹ Sin embargo, el método de síntesis más usado para obtener tanto monocapas como multicapas de MoS₂ es la deposición química en fase de vapor (CVD por sus siglas en inglés).²⁰ En esta metodología se requiere tanto de los

precursores del metal como del calcogenuro que son vaporizados para luego formar el material 2D sobre la superficie en cuestión.

En el método de CVD en general, se utiliza como fuente de azufre un precursor de azufre altamente reactivo como el H_2S^{21} o azufre en polvo²² y para el caso del Mo se usa comúnmente el óxido del metal,^{23,24} aunque también pueden usarse otras fuentes como MoCl_5 .²⁵ Andras Kis et al²¹ utilizaron MoO_3 y H_2S para obtener mediante CVD películas de MoS_2 con gran área y alta calidad sobre sustratos de zafiro. Obtuvieron películas de alta calidad en la dirección horizontal (en el plano del sustrato), con propiedades ópticas y eléctricas similares a resultados anteriores de muestras exfoliadas. En este sentido, es importante mencionar que el sustrato utilizado en la síntesis de MoS_2 puede interferir en la forma como se obtiene este nanomaterial. Por lo tanto, es necesario utilizar un sustrato adecuado que permita obtener la mejor calidad estructural de la película. Algunos sustratos que han sido utilizados en la literatura son SiO_2/Si ,¹⁹ zafiro,²⁶ vidrio,²⁷ entre otros. Cuando se controlan adecuadamente las condiciones de síntesis predomina el crecimiento lateral sobre el vertical y así se obtienen capas acostadas sobre el respectivo sustrato.^{23,25} El precursor de Mo en este caso también puede afectar la dirección de crecimiento de MoS_2 , por ejemplo, cuando se evapora MoO_3 y azufre en polvo usando un horno con dos zonas de calentamiento en presencia de N_2+H_2 , se obtienen grandes cristales de una sola capa de MoS_2 en el plano del sustrato de SiO_2/Si .²⁸ Sin embargo, con este método no es posible controlar el espesor de la película de MoS_2 ni las discontinuidades entre los cristales cuando se requieren multicapas del material.²⁹

Por el contrario, utilizando Mo metálico como sustrato se puede controlar de manera más sencilla el espesor de la película y el crecimiento de las capas en distintas direcciones. En la literatura, se han utilizado tanto películas delgadas del metal depositadas sobre un sustrato inerte³⁰⁻³² como láminas de Mo,³³⁻³⁶ obteniéndose una variedad de resultados en la morfología y estructura de MoS_2 . En este trabajo de Tesis Doctoral, nos enfocamos en la síntesis de películas de MoS_2 con capas verticalmente orientadas, de las cuales existen muchos menos trabajos realizados. Para ello, se utilizó como fuente de Mo un precursor metálico, ya que existen antecedentes de que bajo estas condiciones se promueve un mecanismo de crecimiento por difusión de azufre

que va desde la interfaz vapor – sólido hacia el seno del metal y genera la formación de capas con orientación vertical.³⁷

Como ya se dijo, existen muchos menos estudios sobre las películas de MoS₂ con capas verticales, sin embargo, el interés en este tipo de estructuras radica en el potencial uso de MoS₂ como electrocatalizador en la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH). La búsqueda de la producción de hidrógeno de manera sustentable ha venido creciendo desde hace varios años y con ello el aumento de investigaciones en la síntesis de materiales que muestren alta eficiencia y bajos costos en la catálisis de la RDH.³⁸ Tanto los resultados computacionales como los experimentales en la literatura, han mostrado que la actividad de MoS₂ en la RDH proviene principalmente de los bordes de azufre de las nanoláminas y que los planos basales son catalíticamente inertes.³⁹ En este sentido la orientación vertical de las capas aumenta la exposición de bordes y por tanto aumenta el interés en sus propiedades electrocatalíticas. En muchos estudios se sintetiza inicialmente el MoS₂ y luego se transfiere al sustrato que constituye el electrodo (generalmente carbono vítreo),⁴⁰ sin embargo, este proceso adicional podría implicar problemas en la adherencia de la película sobre el electrodo. Es por ello, que en este trabajo de Tesis se buscó sintetizar las películas de MoS₂ directamente sobre el electrodo, lo cual permite mejorar la adherencia (que la película no se desprenda) y mantener sus propiedades catalíticas. Además, evitando la etapa de transferencia se minimiza la posible resistencia de contacto entre el electrodo y el material catalítico.⁴¹

Por otro lado, la espectroscopía Raman ha sido una herramienta poderosa en la caracterización de MoS₂,⁴²⁻⁴⁴ permitiendo diferenciar desde variaciones en su estructura local⁴⁵ hasta el número de capas del material 2D crecidas sobre un determinado sustrato.^{46,47} La fase termodinámicamente estable de MoS₂ es la fase trigonal prismática (2H-MoS₂),^{19,48} la cual tiene una huella digital espectral que consiste en la presencia de los modos vibracionales E_{2g}¹ ~ 385 cm⁻¹ (vibraciones dentro del plano) y A_{1g} ~ 405 cm⁻¹ (vibraciones fuera del plano).^{47,49,50} Adicional a estos dos picos Raman característicos, el modo E_{1g} ~ 285 cm⁻¹, puede estar presente o no dependiendo de la morfología de la película de MoS₂.⁵¹ La diferencia de frecuencias entre los máximos de pico de los dos modos Raman principales indica el número de capas de MoS₂ que hay sobre una superficie.^{46,49} Así, una diferencia de 19 cm⁻¹ indica la

presencia de una monocapa y para más de 6 capas esta diferencia asciende a 25 cm^{-1} . Además, los cambios sutiles en el espectro Raman de MoS_2 (como la relación de intensidad de los picos o el ancho medio de pico) pueden ser utilizados para evaluar cambios estructurales a nanoescala de este material 2D.⁵²

Otro aspecto importante en el estudio de películas de MoS_2 es poder conocer el espesor y la homogeneidad con la que es obtenida la película, ya que el control de estas variables suele ser necesario para muchas de sus aplicaciones. En este sentido se han utilizado, diversas técnicas de caracterización, por ejemplo, se ha estimado el espesor de la película mediante imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) de sección transversal fuera del plano,^{37,53} pero esta técnica tiene la desventaja de tener un área limitada de exploración. También la microscopía de fuerza atómica (AFM) ha sido utilizada para analizar la superficie en los bordes de la película,⁵⁴ sin embargo, cuando el cubrimiento no es total no es posible determinar con certeza el espesor y la homogeneidad de esta. Por otro lado, como ya se dijo la espectroscopía Raman se puede usar para evaluar los cambios estructurales de MoS_2 y esto se debe en parte a que el área de los picos Raman también depende de la cantidad de material 2D sintetizado.^{32,55} Sin embargo, el tamaño de grano cristalino y la orientación del cristal pueden afectar la intensidad relativa de los picos,^{52,55-57} por lo que esta técnica se ve limitada para hacer este tipo de cuantificación.

La Elipsometría espectroscópica, en cambio, es una técnica poderosa y no destructiva que permite determinar y evaluar el espesor y las propiedades ópticas de películas delgadas a partir del modelado de los coeficientes de reflexión complejos de Fresnel de la interface.⁵⁸ En el caso de MoS_2 la elipsometría se ha utilizado principalmente en el estudio de los procesos excitónicos de su función dieléctrica^{59,60} y el espesor de la película se ha determinado por otras técnicas como AFM o TEM.^{61,62}

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, a continuación, se señalan los objetivos de la presente Tesis Doctoral en el estudio de la síntesis y caracterización de películas de MoS_2 obtenidas por CVD a partir de Mo metálico.

1.2 Objetivos

El objetivo general de este trabajo de Tesis Doctoral fue obtener películas de MoS₂ con orientación vertical respecto del sustrato a partir de la sulfurización de Mo metálico y, evaluar mediante espectroscopía Raman y Elipsometría espectroscópica el efecto de la temperatura sobre sus propiedades morfológicas, estructurales y ópticas. Adicionalmente, encontrar las condiciones adecuadas para la síntesis de películas delgadas de MoS₂ a partir de depósitos nanométricos de Mo sobre carbono vítreo y evaluar sus propiedades electrocatalíticas. Dentro de este objetivo general se pueden señalar los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar mediante la metodología de CVD películas de MoS₂ utilizando láminas de Mo o depósitos nanométricos de Mo sobre carbono vítreo y azufre en polvo, como fuentes del metal y del calcógeno respectivamente, con el fin de obtener películas con nanocristales de MoS₂ formados por capas verticalmente alineadas.
- Optimizar las condiciones de síntesis de MoS₂ y caracterizar el material 2D mediante las técnicas de espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido.
- Estudiar mediante espectroscopía Raman la influencia de la temperatura de síntesis sobre las propiedades morfológicas y estructurales de las películas de MoS₂ obtenidas a partir de la sulfurización de láminas de Mo.
- Investigar mediante Elipsometría espectroscópica las propiedades ópticas (procesos excitónicos que se revelan en la función dieléctrica) de las películas de MoS₂ orientadas verticalmente obtenidas por CVD en un amplio rango de temperaturas.
- Sintetizar MoS₂ sobre el mismo electrodo con el fin de disminuir resistencias de contacto y aumentar la adherencia para mejorar las propiedades electrocatalíticas en la reacción de desprendimiento de hidrógeno de películas de MoS₂ obtenidas a partir de depósitos nanométricos de Mo sobre carbono vítreo. Correlacionar la actividad catalítica con la estructura del nanomaterial mediante un decapado por oxidación térmica parcial de la superficie.

1.3 Referencias Bibliográficas

- (1) Parak, W. J.; Nel, A. E.; Weiss, P. S. Grand Challenges for Nanoscience and Nanotechnology. *ACS Nano* **2015**, *9* (7), 6637–6640. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04386>.
- (2) Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, K.; Maitra, U. Comparative Study of Potential Applications of Graphene, MoS₂, and Other Two-Dimensional Materials in Energy Devices, Sensors, and Related Areas. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (15), 7809–7832. <https://doi.org/10.1021/am509096x>.
- (3) Zhang, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano* **2015**, *9* (10), 9451–9469. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05040>.
- (4) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- (5) Wang, Z. M. *MoS₂: Materials, Physics, and Devices*; Wang, Z. M., Waag, A., Salamo, G., Kishimoto, N., Belluci, S., Park, Y. J., Eds.; **2014**. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-02850-7>.
- (6) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102* (30), 10451–10453. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- (7) Samadi, M.; Sarikhani, N.; Zirak, M.; Zhang, H.; Zhang, H. L.; Moshfegh, A. Z. Group 6 Transition Metal Dichalcogenide Nanomaterials: Synthesis, Applications and Future Perspectives. *Nanoscale Horizons* **2018**, *3* (2), 90–204. <https://doi.org/10.1039/c7nh00137a>.
- (8) Wilson, J. A.; Yoffe, A. D. The Transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties. *Adv. Phys.* **1969**, *18*(73), 193–335. <https://doi.org/10.1080/00018736900101307>.
- (9) Kang, J.; Li, J. Ab Initio Study on MoS₂ and Its Family: Chemical Trend, Band Alignment, Alloying, and Gap Modulation. **2014**, 77–101. https://doi.org/10.1007/978-3-319-02850-7_4.

- (10) Chhowalla, M.; Liu, Z.; Zhang, H. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide (TMD) Nanosheets. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (9), 2584–2586. <https://doi.org/10.1039/c5cs90037a>.
- (11) Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A. Single-Layer MoS₂ Transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (3), 147–150. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>.
- (12) Wang, H.; Li, C.; Fang, P.; Zhang, Z.; Zhang, J. Z. Synthesis, Properties, and Optoelectronic Applications of Two-Dimensional MoS₂ and MoS₂-Based Heterostructures. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (16), 6101–6127. <https://doi.org/10.1039/c8cs00314a>.
- (13) Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- (14) Rowley-Neale, S. J.; Brownson, D. A. C.; Smith, G. C.; Sawtell, D. A. G.; Kelly, P. J.; Banks, C. E. 2D Nanosheet Molybdenum Disulphide MoS₂ Modified Electrodes Explored towards the Hydrogen Evolution Reaction. *Nanoscale* **2015**, *7* (43), 18152–18168. <https://doi.org/10.1039/c5nr05164a>.
- (15) Yan, Y.; Xia, B.; Li, N.; Xu, Z.; Fisher, A.; Wang, X. Vertically Oriented MoS₂ and WS₂ Nanosheets Directly Grown on Carbon Cloth as Efficient and Stable 3-Dimensional Hydrogen-Evolving Cathodes. *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **2015**, *3*, 131–135. <https://doi.org/10.1039/C4TA04858J>.
- (16) Song, I.; Park, C.; Choi, H. C. Synthesis and Properties of Molybdenum Disulphide: From Bulk to Atomic Layers. *RSC Adv.* **2015**, *5* (10), 7495–7514. <https://doi.org/10.1039/c4ra11852a>.
- (17) Radisavljevic, B.; Whitwick, M. B.; Kis, A. Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS₂. *ACS Nano* **2011**, *5* (12), 9934–9938. <https://doi.org/10.1021/nn203715c>.
- (18) Ghasemi, F.; Mohajerzadeh, S. Sequential Solvent Exchange Method for Controlled Exfoliation of MoS₂ Suitable for Phototransistor Fabrication. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (45), 31179–31191.

<https://doi.org/10.1021/acsami.6b07211>.

- (19) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nat Nanotechnol.* **2012**, *7*(11), 699–712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>.
- (20) Liu, H. F.; Wong, S. L.; Chi, D. Z. CVD Growth of MoS₂-Based Two-Dimensional Materials. *Chem. Vap. Depos.* **2015**, *21* (10–12), 241–259. <https://doi.org/10.1002/cvde.201500060>.
- (21) Dumcenco, D.; Ovchinnikov, D.; Sanchez, O. L.; Gillet, P.; Alexander, D. T. L.; Lazar, S.; Radenovic, A.; Kis, A. Large-Area MoS₂ Grown Using H₂S as the Sulphur Source. *2D Mater.* **2015**, *2*(4). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/4/044005>.
- (22) Lee, Y. H.; Zhang, X. Q.; Zhang, W.; Chang, M. T.; Lin, C. Te; Chang, K. Di; Yu, Y. C.; Wang, J. T. W.; Chang, C. S.; Li, L. J.; Lin, T. W. Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* **2012**, *24*(17), 2320–2325. <https://doi.org/10.1002/adma.201104798>.
- (23) Tang, A.; Kumar, A.; Jaikissoon, M.; Saraswat, K.; Wong, H. S. P.; Pop, E. Toward Low-Temperature Solid-Source Synthesis of Monolayer MoS₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (35), 41866–41874. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06812>.
- (24) Bilgin, I.; Liu, F.; Vargas, A.; Winchester, A.; Man, M. K. L.; Upmanyu, M.; Dani, K. M.; Gupta, G.; Talapatra, S.; Mohite, A. D.; Kar, S. Chemical Vapor Deposition Synthesized Atomically Thin Molybdenum Disulfide with Optoelectronic-Grade Crystalline Quality. *ACS Nano* **2015**, *9* (9), 8822–8832. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02019>.
- (25) Ganorkar, S.; Kim, J.; Kim, Y. H.; Kim, S. Il. Effect of Precursor on Growth and Morphology of MoS₂ Monolayer and Multilayer. *J. Phys. Chem. Solids* **2015**, *87*, 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.07.016>.
- (26) Yore, A. E.; Smithe, K. K. H.; Jha, S.; Ray, K.; Pop, E.; Newaz, A. K. M. Large Array Fabrication of High Performance Monolayer MoS₂ Photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*(4). <https://doi.org/10.1063/1.4995984>.
- (27) Ju, M.; Liang, X.; Liu, J.; Zhou, L.; Liu, Z.; Mendes, R. G.; Rummeli, M. H.; Fu, L.

Universal Substrate-Trapping Strategy to Grow Strictly Monolayer Transition Metal Dichalcogenides Crystals. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (14), 6095–6103. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01984>.

- (28) Feng, Y.; Zhang, K.; Wang, F.; Liu, Z.; Fang, M.; Cao, R.; Miao, Y.; Yang, Z.; Mi, W.; Han, Y.; Song, Z.; Wong, H. S. P. Synthesis of Large-Area Highly Crystalline Monolayer Molybdenum Disulfide with Tunable Grain Size in a H₂ Atmosphere. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (40), 22587–22593. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07038>.
- (29) Lee, Y.; Lee, J.; Bark, H.; Oh, I. K.; Ryu, G. H.; Lee, Z.; Kim, H.; Cho, J. H.; Ahn, J. H.; Lee, C. Synthesis of Wafer-Scale Uniform Molybdenum Disulfide Films with Control over the Layer Number Using a Gas Phase Sulfur Precursor. *Nanoscale* **2014**, *6* (5), 2821–2826. <https://doi.org/10.1039/c3nr05993f>.
- (30) Gatensby, R.; McEvoy, N.; Lee, K.; Hallam, T.; Berner, N. C.; Rezvani, E.; Winters, S.; O'Brien, M.; Duesberg, G. S. Controlled Synthesis of Transition Metal Dichalcogenide Thin Films for Electronic Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *297*, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.103>.
- (31) Laskar, M. R.; Ma, L.; Kannappan, S.; Sung Park, P.; Krishnamoorthy, S.; Nath, D. N.; Lu, W.; Wu, Y.; Rajan, S. Large Area Single Crystal (0001) Oriented MoS₂. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 252108. <https://doi.org/10.1063/1.4811410>.
- (32) Zhan, Y.; Liu, Z.; Najmaei, S.; Ajayan, P. M.; Lou, J. Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS₂ Atomic Layers on a SiO₂ Substrate. *Small* **2012**, *8*, 966–971. <https://doi.org/10.1002/smll.201102654>.
- (33) Bai, H.; Ma, J.; Wang, F.; Zhou, B.; Li, Y.; Yuan, Y.; Zhang, K. Effect of Growth Temperature on Large Surface Area, Ultrathin MoS₂ Nanofilms Fabrication and Photovoltaic Efficiency. *Sol. Energy* **2018**, *159* (October 2017), 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.10.048>.
- (34) Tai, G.; Zeng, T.; Yu, J.; Zhou, J.; You, Y.; Wang, X.; Wu, H.; Sun, X.; Hu, T.; Guo, W. Fast and Large-Area Growth of Uniform MoS₂ Monolayers on Molybdenum Foils. *Nanoscale* **2016**, *8* (4), 2234–2241. <https://doi.org/10.1039/c5nr07226c>.
- (35) Antonelou, A.; Syrokostas, G.; Sygellou, L.; Leftheriotis, G.; Dracopoulos, V.;

- Yannopoulos, S. N. Facile, Substrate-Scale Growth of Mono- and Few-Layer Homogeneous MoS₂ Films on Mo Foils with Enhanced Catalytic Activity as Counter Electrodes in DSSCs. *Nanotechnology* **2015**, *27* (4). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/4/045404>.
- (36) Chen, F.; Jiang, X.; Shao, J.; Fu, L.; Zhao, S.; Su, W. The Synthesis and Identification of Complete Stacking Bilayer MoS₂ Flakes with Unconventional Shapes via Chemical Vapor Deposition. *Superlattices Microstruct.* **2021**, *158* (August). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.107023>.
- (37) Stern, C.; Grinvald, S.; Kirshner, M.; Sinai, O.; Oksman, M.; Alon, H.; Meiron, O. E.; Bar-Sadan, M.; Houben, L.; Naveh, D. Growth Mechanisms and Electronic Properties of Vertically Aligned MoS₂. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 16480. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34222-z>.
- (38) Laursen, A. B.; Kegnæs, S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I. Molybdenum Sulfides - Efficient and Viable Materials for Electro - And Photoelectrocatalytic Hydrogen Evolution. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (2), 5577–5591. <https://doi.org/10.1039/c2ee02618j>.
- (39) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 7296–7299.
- (40) Ye, G.; Gong, Y.; Lin, J.; Li, B.; He, Y.; Pantelides, S. T.; Zhou, W.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. Defects Engineered Monolayer MoS₂ for Improved Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Lett.* **2016**, *16* (2), 1097–1103. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04331>.
- (41) Kaindl, R.; Bayer, B. C.; Resel, R.; Müller, T.; Skakalova, V.; Habler, G.; Abart, R.; Cherevan, A. S.; Eder, D.; Blatter, M.; Fischer, F.; Meyer, J. C.; Polyushkin, D. K.; Waldhauser, W. Growth, Structure and Stability of Sputter-Deposited MoS₂ Thin Films. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8* (1), 1115–1126. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.113>.
- (42) Kukucska, G.; Koltai, J. Theoretical Investigation of Strain and Doping on the Raman Spectra of Monolayer MoS₂. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2017**, *254* (11),

1–5. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700184>.

- (43) Chakraborty, B.; Bera, A.; Muthu, D. V. S.; Bhowmick, S.; Waghmare, U. V.; Sood, A. K. Symmetry-Dependent Phonon Renormalization in Monolayer MoS₂ Transistor. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85* (16), 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.161403>.
- (44) Lu, X.; Luo, X.; Zhang, J.; Quek, S. Y.; Xiong, Q. Lattice Vibrations and Raman Scattering in Two-Dimensional Layered Materials beyond Graphene. *Nano Res.* **2016**, *9*(12), 3559–3597. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1224-5>.
- (45) Yao, Y.; Ao, K.; Lv, P.; Wei, Q. MoS₂ Coexisting in 1T and 2H Phases Synthesized by Common Hydrothermal Method for Hydrogen Evolution Reaction. *Nanomaterials* **2019**, *9*(6). <https://doi.org/10.3390/nano9060844>.
- (46) Sharma, A.; Verheijen, M. A.; Wu, L.; Karwal, S.; Vandalon, V.; Knoop, H. C. M.; Sundaram, R. S.; Hofmann, J. P.; Kessels, W. M. M.; Bol, A. A. Low-Temperature Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of 2-D MoS₂: Large Area, Thickness Control and Tuneable Morphology. *Nanoscale* **2018**, *10* (18), 8615–8627. <https://doi.org/10.1039/c8nr02339e>.
- (47) Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Ryu, S. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2695–2700. <https://doi.org/10.1021/nn1003937>.
- (48) Eda, G.; Yamaguchi, H.; Voiry, D.; Fujita, T.; Chen, M.; Chhowalla, M. Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂. *Nano Lett.* **2011**, *11* (12), 5111–5116. <https://doi.org/10.1021/nl201874w>.
- (49) Yang, P.; Zou, X.; Zhang, Z.; Hong, M.; Shi, J.; Chen, S.; Shu, J.; Zhao, L.; Jiang, S.; Zhou, X.; Huan, Y.; Xie, C.; Gao, P.; Chen, Q.; Zhang, Q.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Ryu, S. Batch Production of 6-Inch Uniform Monolayer Molybdenum Disulfide Catalyzed by Sodium in Glass. *Nat Commun.* **2018**, *9*(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03388-5>.
- (50) Shahzad, R.; Kim, T. W.; Kang, S. W. Effects of Temperature and Pressure on Sulfurization of Molybdenum Nano-Sheets for MoS₂ Synthesis. *Thin Solid Films* **2017**, *641*, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.041>.

- (51) Bolhuis, M.; Heijst, S. E. Van; Rivas, M. T.; Kuipers, L. Vertically-Oriented MoS₂ Nanosheets for Nonlinear Optical Devices. *Nanoscale* **2020**, *12*, 10491–10497. <https://doi.org/10.1039/d0nr00755b>.
- (52) Gouadec, G.; Colombari, P. Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53*, 1–56. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001>.
- (53) Cichocka, M. O.; Bolhuis, M.; Van Heijst, S. E.; Conesa-Boj, S. Robust Sample Preparation of Large-Area In- and Out-of-Plane Cross Sections of Layered Materials with Ultramicrotomy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 15867–15874. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22586>.
- (54) Li, D.; Song, X.; Xu, J.; Wang, Z.; Zhang, R.; Zhou, P.; Zhang, H.; Huang, R.; Wang, S.; Zheng, Y.; Zhang, D. W.; Chen, L. Optical Properties of Thickness-Controlled MoS₂ Thin Films Studied by Spectroscopic Ellipsometry. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *421*, 884–890. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.069>.
- (55) Gaur, A. P. S.; Sahoo, S.; Ahmadi, M.; Guinel, M. J.-F.; Gupta, S. K.; Pandey, R.; Dey, S. K.; Katiyar, R. S. Optical and Vibrational Studies of Partially Edge-Terminated Vertically Aligned Nanocrystalline MoS₂ Thin Films. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 26262–26268. <https://doi.org/10.1021/jp407377g>.
- (56) Zhang, X.; Zhang, S.; Chen, B.; Wang, H.; Wu, K.; Chen, Y.; Fan, J.; Qi, S.; Cui, X.; Zhang, L.; Wang, J. Direct Synthesis of Large-Scale Hierarchical MoS₂ Films Nanostructured with Orthogonally Oriented Vertically and Horizontally Aligned Layers. *Nanoscale* **2016**, *8*, 431–439. <https://doi.org/10.1039/C5NR05938K>.
- (57) Sledzinska, M.; Quey, R.; Mortazavi, B.; Graczykowski, B.; Placidi, M.; Saleta Reig, D.; Navarro-Urrios, D.; Alzina, F.; Colombo, L.; Roche, S.; Sotomayor Torres, C. M. Record Low Thermal Conductivity of Polycrystalline MoS₂ Films: Tuning the Thermal Conductivity by Grain Orientation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 37905–37911. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08811>.
- (58) Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd: New York, 2007; Vol. 53.

- (59) Yim, C.; O'Brien, M.; McEvoy, N.; Winters, S.; Mirza, I.; Lunney, J. G.; Duesberg, G. S. Investigation of the Optical Properties of MoS₂ Thin Films Using Spectroscopic Ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 103114. <https://doi.org/10.1063/1.4868108>.
- (60) Yu, Y.; Yu, Y.; Cai, Y.; Li, W.; Gurarlan, A.; Peelaers, H.; Aspnes, D. E.; Van de Walle, C. G.; Nguyen, N. V.; Zhang, Y.-W.; Cao, L. Exciton-Dominated Dielectric Function of Atomically Thin MoS₂ Films. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 16996. <https://doi.org/10.1038/srep16996>.
- (61) Diware, M. S.; Park, K.; Mun, J.; Park, H. G.; Chegal, W.; Cho, Y. J.; Cho, H. M.; Park, J.; Kim, H.; Kang, S.-W.; Kim, Y. D. Characterization of Wafer-Scale MoS₂ and WSe₂ 2D Films by Spectroscopic Ellipsometry. *Curr. Appl. Phys.* **2017**, *17*, 1329–1334. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.07.001>.
- (62) Song, B.; Gu, H.; Fang, M.; Chen, X.; Jiang, H.; Wang, R.; Zhai, T.; Ho, Y.-T.; Liu, S. Layer-Dependent Dielectric Function of Wafer-Scale 2D MoS₂. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1801250. <https://doi.org/10.1002/adom.201801250>.

2 Materiales, Métodos y Técnicas Experimentales

2.1 Sustratos

2.1.1 Molibdeno Metálico

El molibdeno es un metal plateado, que presenta uno de los puntos de fusión más altos de los elementos de la tabla periódica, por encima de los 2600°C. Este metal no se encuentra en la naturaleza en estado puro, sino que aparece asociado a otros elementos. Comúnmente se utiliza para fabricar aleaciones, debido a que este metal puede aumentar la resistencia, dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión y al desgaste. El molibdeno metálico, es estable en aire y agua pero cuando es sometido a temperaturas superiores a 500°C se oxida fácilmente.¹ Este metal puede ser usado como sustrato en la fabricación de celdas solares de CdS-CdTe² y también en la formación de dicalcogenuros de metales de transición como MoS₂³ y MoTe₂.⁴

En este trabajo de investigación se utilizó molibdeno metálico de 0,25 mm de espesor, con dimensiones de 1,5x1,0 cm y una pureza del 99,95% (Mateck). Previo a la síntesis el sustrato metálico fue pulido mecánicamente hasta alcanzar un efecto espejo.

2.1.2 Carbono Vítreo

El carbono vítreo es un tipo de carbono sintético que combina las propiedades vítreas y cerámicas con las del grafito.⁵ El carbono vítreo presenta muchas aplicaciones

presentes y futuras, esto se debe a su capacidad excepcional de resistir temperaturas muy altas, su estabilidad química y baja permeabilidad a los gases. Estas propiedades lo hacen atractivo para su uso como material de electrodo en investigaciones electroquímicas.⁶

Se adquirieron placas de carbono vítreo (SPI-Glass™ Item 4316GCP-AB, uso hasta 3000 °C de temperatura) con dimensiones de 25x25x3 mm y 50x50x4 mm. Para usar el carbono vítreo como sustrato en la síntesis de MoS₂, estas placas fueron cortadas en cuadrados más pequeños con dimensiones de 10x10x3 mm y 10x10x4 mm respectivamente.

2.2 Tratamiento Superficial de los Sustratos

2.2.1 Pulido Mecánico del Molibdeno Metálico

El sustrato metálico fue sometido a un tratamiento de pulido mecánico con distintos abrasivos hasta obtener una superficie con pulido espejo, este tratamiento es de vital importancia ya que es un requisito para poder realizar las medidas mediante elipsometría espectroscópica. Antes del pulido, la lámina de molibdeno metálico de dimensiones 0,25x100x100 mm (Mateck 99,95%) fue cortada en rectángulos con tamaño de 1,0x1,5 cm. Estos sustratos se adhieren a tres soportes o porta muestras utilizando cinta de carbono, luego son fijados y alineados con la prensa BUEHLER que

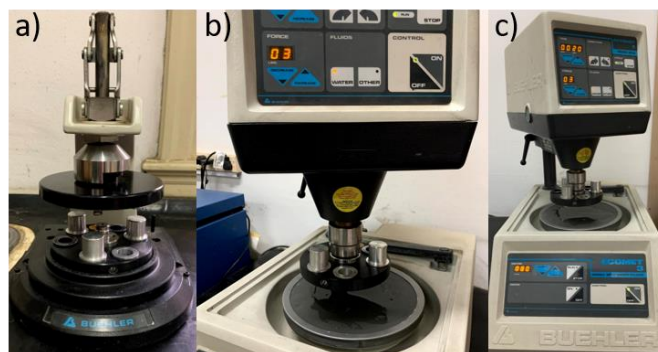


Figura 2.1 Instrumentos utilizados para el pulido de las muestras. a) prensa para alinear porta muestras. b) y c) Imagen desde arriba y completa de la pulidora BUEHLER utilizada.

se muestra en la Figura 2.1a. El dispositivo con los porta muestras alineados se coloca en la parte de arriba de la pulidora, como se muestra en la Figura 2.1b. Por último, en la Figura 2.1c se muestra la pulidora BUEHLER que se utilizó para realizar el pulido mecánico. La velocidad que se usó fue entre 80 rpm y 110 rpm con una fuerza de 3 lb durante un tiempo determinado. El pulido se inicia usando lijas al agua con granulación descendiente, los números correspondientes a las lijas usadas son 400, 600, 1500 y 2000. Posterior a las lijas se pule con pasta de diamante de 9 μm y 1 μm (BUEHLER) diluida en etilenglicol usando paños de tejidos sintéticos (DF-Floc, 200mm dia. 5pcs. 40500228) durante 10 min cada uno. El pulido se completa con el uso de una suspensión acuosa de alúmina de 0,05 μm (BUEHLER) sobre un paño de pulido final de la marca DACE TECHNOLOGIES (8-inch TRICOTE polishing pad – PSA – Car. No. TRI-4008). Finalmente, las muestras se limpian usando un segundo paño de pulido final al agua y luego se llevan a sonicar en agua Milli-Q (Millipore Corp., Billerica, MA).

2.2.2 Pulido Mecánico de Carbono Vítreo

El segundo sustrato que se utilizó en la síntesis de MoS_2 fue a partir de depósitos nanométricos de Mo sobre carbono vítreo, la preparación del sustrato consistió en el pulido mecánico de carbono vítreo antes de realizar el depósito del metal. Como se mencionó en la sección 2.1.2 las placas de carbono vítreo fueron adquiridas de la empresa SPI-Glass™, las cuales vienen con pulido espejo, sin embargo, después de cortarlas en cuadrados de 1x1 cm, estas muestras fueron sometidas a un pulido con una suspensión acuosa de alúmina de 0,05 μm (BUEHLER) durante 2min, se limpiaron sobre un paño de pulido final de la marca DACE TECHNOLOGIES (8-inch TRICOTE polishing pad – PSA – Car. No. TRI-4008) al agua y finalmente se llevaron a sonicar y lavar con abundante agua Milli-Q (Millipore Corp., Billerica, MA).

2.3 Precursores y condiciones de Síntesis de MoS_2

2.3.1 Precursor de Molibdeno

El MoS_2 se obtuvo a partir de dos precursores de Mo, el primero de ellos fue el sustrato metálico (Mateck 99,95%), que consiste en usar el metal masivo con pulido

espejo, detallado en la sección 2.2.1. El segundo precursor fue a partir de depósitos nanométricos de Mo sobre sustratos de carbono vítreo (SPI-Glass™). A continuación, se detalla el procedimiento del depósito realizado sobre carbono vítreo.

2.3.1.1 Depósito de Mo sobre Carbono Vítreo

La deposición nanométrica del Mo sobre carbono vítreo se realizó mediante pulverización catódica o también conocida como “sputtering”, por su designación en inglés. Este método de deposición es un proceso no térmico de evaporación, donde se utiliza una diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo, con el fin de crear un plasma de argón. En la Figura 2.2a se muestra un esquema de este sistema de deposición, se puede ver que el plasma que se genera es utilizado para vaporizar la superficie del blanco o “target” que se ubica en el cátodo, en este caso se utilizó Mo metálico (Mateck 99,95%), luego el Mo en fase gaseosa difunde y se deposita en el sustrato (carbono vítreo, SPI-Glass™), que se encuentra ubicado en el ánodo, donde se forma el recubrimiento.⁷ El gas de pulverización utilizado fue argón. En la Figura 2.2b se muestra el equipo para la deposición de Mo utilizado en esta tesis, es un sputter coater/turbo evaporator Quorum Q150T ES, que se encuentra en las instalaciones del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX - UNC). En este equipo la entrada de argón se hace con una presión de 1 bar y cuando se empieza a depositar el molibdeno es de 1×10^{-2} bar. La corriente usada para el depósito de Mo es de 50 mA y el espesor depositado se controla mediante una micro balanza. Se depositaron espesores nominales de 10, 5 y 1 nm.

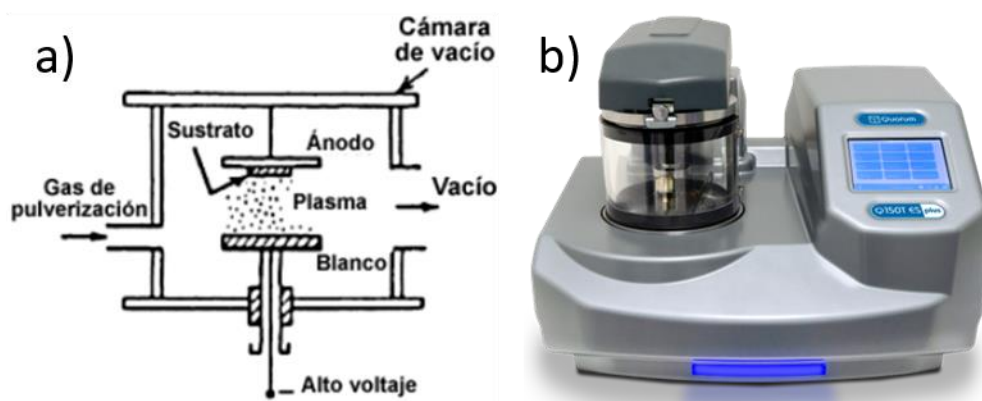


Figura 2.2 a) Esquema del sistema de deposición por sputtering. b) Equipo usado para la deposición de Mo sobre carbono vítreo.

2.3.2 Precursor de Azufre y Vaporización de Azufre

Como precursor de azufre para la formación de MoS₂, se utilizó azufre en polvo STREM CHEMICALS (99,999%) y azufre en polvo Sigma Aldrich (99,500%). No se encontraron diferencias entre los dos precursores de azufre usados.

La síntesis de MoS₂ se llevó a cabo mediante la metodología de deposición química en fase de vapor (CVD por su sigla en inglés). La metodología consiste en calentar al sustrato de Mo a una temperatura determinada mientras se hace pasar vapor de azufre para finalmente formar el MoS₂. El vapor de azufre se hace pasar hasta el molibdeno mediante un gas inerte que se denomina “gas transportador”. Los primeros experimentos realizados en esta tesis se hicieron colocando una navecilla que contenía 0,3 g de azufre en polvo en la entrada del horno tubular de síntesis, como se muestra en la Figura 2.3a. La rampa de temperatura utilizada en estos experimentos se muestra en la Figura 2.3b, la primera rampa se inicia a 16 °C/min hasta llegar a 500 °C y luego la rampa es más lenta, a 3 °C/min hasta llegar a la temperatura deseada, el tiempo de síntesis o de reacción es de 10min a tal temperatura y por último el enfriamiento se hace a una velocidad de 6 °C/min. Por otro lado, se realizaron varios experimentos, cambiando la distancia de la navecilla de azufre en la entrada del horno y se encontró que la navecilla debe estar a ras de la entrada del horno para que el azufre se evapore, sea transportado hacia el Mo y se forme MoS₂. En este sistema experimental no es posible controlar la temperatura a la que se empieza a evaporar el azufre. Finalmente se logró establecer que, mediante este sistema de síntesis, se puede obtener MoS₂ solo a partir de 650 °C. Cuando se usaron temperaturas menores a esta, se formó

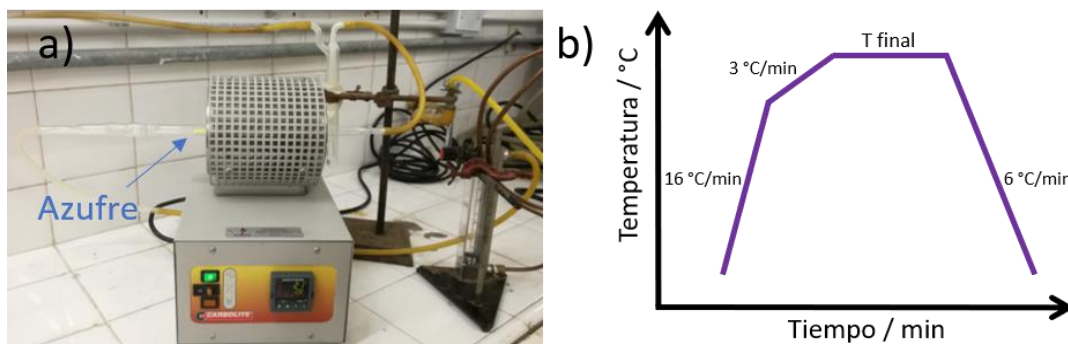


Figura 2.3 a) Sistema de síntesis de MoS₂ utilizando una navecilla de azufre en la entrada del horno tubular. b) Esquema de rampas de temperatura utilizadas en este sistema de síntesis.

óxido de molibdeno en lugar de sulfuro de molibdeno. Teniendo en cuenta esta información se incorporó un horno auxiliar para calentar el azufre de manera independiente y controlada, lo cual permitió obtener MoS₂ desde una temperatura de 400 °C. También se determinó que no es necesario hacer varias rampas de temperatura antes de llegar a la temperatura final y después del tiempo de reacción. En este contexto, se utilizó una rampa de 15 °C/min desde la temperatura ambiente hasta la temperatura final, se mantuvo por 10 min la temperatura deseada y se realizó el enfriamiento apagando el horno.

2.3.3 Gas Transportador

En la metodología de deposición química en fase de vapor, el vapor de azufre debe ser transportado hacia el lugar donde se encuentra el molibdeno, esto se realiza mediante un gas inerte, que se conoce como gas transportador. En esta tesis se usó como gas transportador Argón de alta pureza (Linde, Argón ultrapuro grado 5.0) para la síntesis de MoS₂, sin embargo, se hizo un estudio de la influencia del gas transportador en la formación de este material, para ello, se usó Argón con 1 % de Hidrógeno, Argón con 10 % de Hidrógeno y Nitrógeno de alta pureza. Se encontró que las muestras se oxidaron cuando se usó Nitrógeno como gas transportador a altas temperaturas, mientras que no existía diferencia significativa entre el Argón puro y el Argón con alguno de los porcentajes de Hidrógeno. Es por esto por lo que la síntesis de MoS₂ se realizó con Argón puro con un flujo entre 150 y 200 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) durante todo el procedimiento.

2.3.4 Procedimiento de Síntesis de MoS₂

Finalmente, luego de varios experimentos y pruebas que se mencionarán más adelante, el procedimiento de la síntesis de MoS₂ se llevó a cabo usando un horno tubular CARBOLITE GERO – 1200 para calentar el sustrato del metal molibdeno y un horno auxiliar construido de forma casera para calentar el azufre (Figura 2.4a). Se utilizaron 0,5 g de azufre en polvo (STREM CHEMICALS 99,999% o Sigma Aldrich 99,500%) el cual se calentó a 200 °C en un tubo de vidrio con un diámetro de 8 mm (Figura 2.4b) y fue transportado por el horno tubular durante todo el proceso de síntesis, con un flujo de argón entre 150 sccm y 200 sccm. Es importante resaltar que

al finalizar cada una de las síntesis no se consumió toda la masa de azufre puesta inicialmente. La rampa utilizada para el calentamiento del Mo fue de $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura final (en el rango de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Luego de mantener el tiempo de síntesis de 10 min, el enfriamiento se realizó apagando el horno en flujo de Argón durante 2 h (la rampa usada se muestra en la Figura 2.4c). Por ejemplo, para la muestra de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, el tiempo desde temperatura ambiente hasta la temperatura final fue de 1 h y 6 min, se mantuvo por 10 min tal temperatura y el enfriamiento fue de 2 h aproximadamente. En total la síntesis a esta temperatura tuvo una duración de 3 h y 16 min.

El procedimiento de síntesis consiste en pasar el flujo de Argón a través del tubo que contiene azufre en el horno auxiliar y luego el vapor de azufre es llevado hacia el Mo que se encuentra en el centro del tubo de cuarzo de 14 mm de diámetro que está dentro del horno de síntesis (Figura 2.4a). Todas las conexiones de mangueras y tubos de cuarzo son unidas usando grasa de siliconas apta para vacío TETRAHEDRON, esto con el fin de minimizar las filtraciones de oxígeno provenientes del ambiente. El flujo de argón se hace pasar durante 15 min antes de encender los dos hornos y se mantiene durante toda la síntesis. El horno auxiliar es encendido 10 min antes que el horno tubular, con el fin de favorecer la circulación de azufre en todo el sistema antes que el Mo metálico empiece a calentarse.

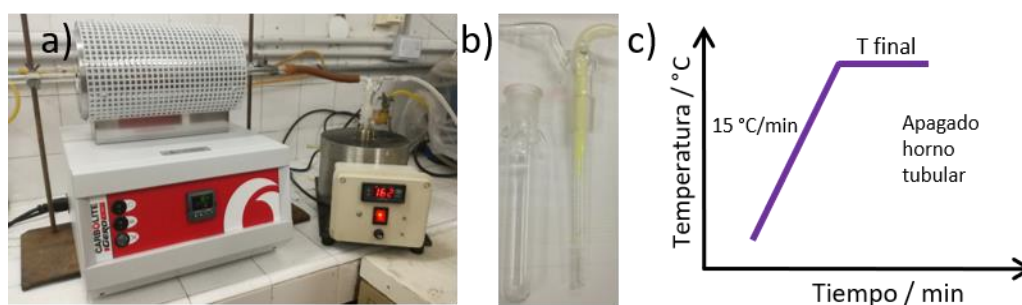


Figura 2.4 a) Sistema de síntesis de MoS_2 utilizando un horno auxiliar para calentar el azufre de forma independiente. b) tubo de vidrio de 8 mm de diámetro utilizado para calentar el azufre. c) esquema de la rampa de temperatura usada en este sistema de síntesis.

2.4 Técnicas de Caracterización Morfológica

2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*) es una de las técnicas con mayor versatilidad para el estudio y análisis de micro y nanoestructuras que poseen una amplia gama de aplicaciones. Las imágenes obtenidas mediante esta técnica son de alta resolución debido a que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para la formación de la imagen. La información de la topografía y la composición de la superficie que provee, la obtiene mediante la recopilación y el procesamiento de señales que son generadas a partir de la interacción electrón – materia.^{8,9} Esta interacción se da entre el haz de electrones incidente y una capa superficial delgada de la muestra, la señal que resulta depende de la energía del haz. Los electrones primarios son partículas cargadas, por lo que interactúan fuertemente con las partículas eléctricamente cargadas de los átomos de la muestra (tanto con nubes electrónicas con carga negativa como con núcleos con carga positiva); tal interacción puede ser de dos formas: interacciones elásticas e inelásticas. Se dice que la interacción es inelástica si se pierde parte de la energía de los electrones primarios en la interacción, si por el contrario no se pierde energía entonces se dice que la interacción es elástica. Debido a estas interacciones los detectores apropiados pueden recolectar variedad de señales.⁸

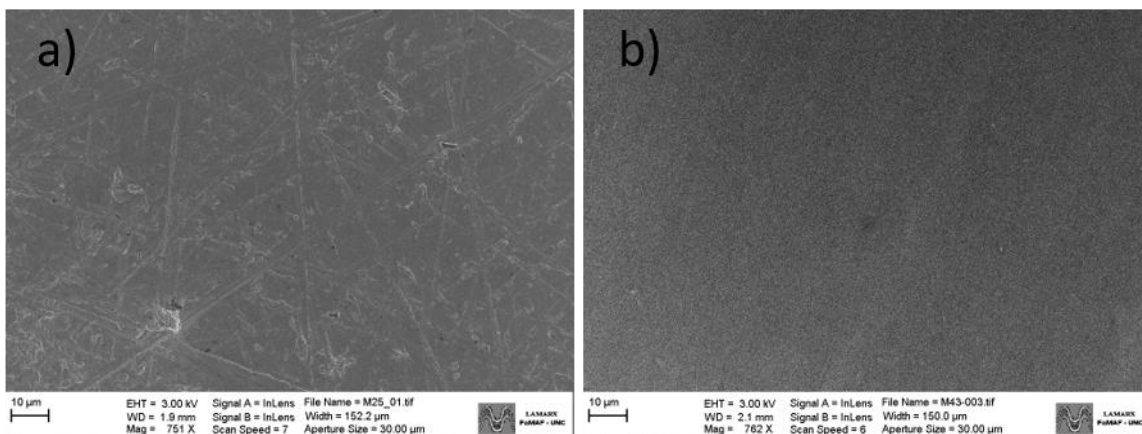


Figura 2.5 Imágenes SEM obtenidas para el molibdeno metálico usado como substrato a) sin pulido y b) con pulido espejo.

Durante esta Tesis se utilizó un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss SUPRA 40 modelo Σ Sigma con detección de emisión de campo (FE-SEM), disponible en las instalaciones del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Universidad Nacional de Córdoba. Este microscopio de alta resolución posee un cañón de electrones de emisión de campo tipo Schottky optimizado para trabajar en altas y bajas corrientes. Este equipo cuenta con detectores de electrones secundarios y retro difundidos (además de un detector de secundarios *In-Less*) que permiten revelar simultáneamente información topográfica y de contraste químico. Las medidas se hicieron con una energía de cañón comprendida entre 3 – 5 kV y se utilizó un detector de electrones secundarios *In-Less*. En la Figura 2.5 se muestran dos imágenes SEM de bajo aumento obtenidas para el sustrato metálico sin y con pulido espejo. Se puede ver que la lámina de Mo metálico sin pulido espejo presenta rayas a lo largo de toda la superficie (Figura 2.5a) mientras que la lámina de Mo con pulido espejo tiene una superficie lisa (Figura 2.5b). Esta diferencia influye en la película de MoS₂ obtenida sobre el sustrato metálico, lo cual se mencionará más adelante. En la Figura 2.5 también se muestran las condiciones usadas para obtener cada una de las imágenes SEM.

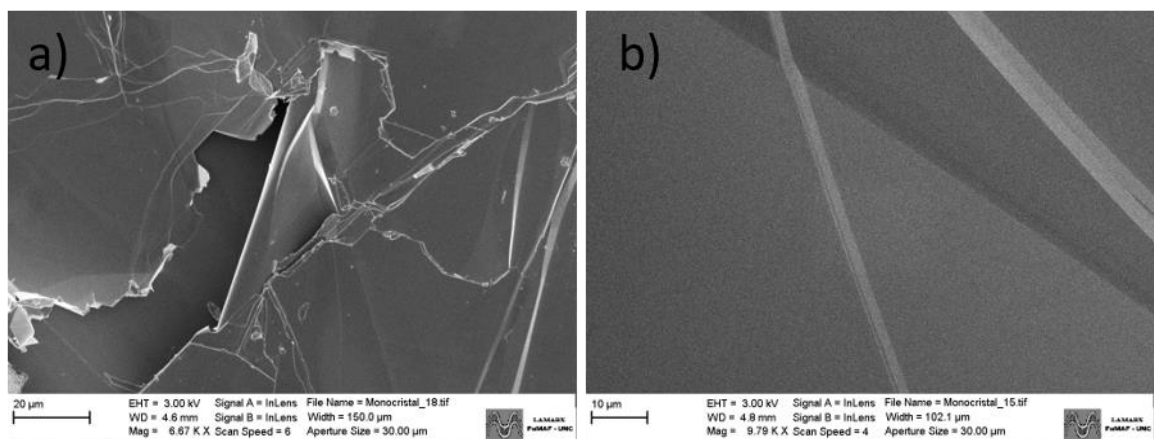


Figura 2.6 Imágenes SEM de a) bajo y b) alto aumento del Monocristal adquirido de la empresa 2D SEMICONDUCTORS

Por otro lado, también se obtuvieron imágenes SEM del monocristal de MoS₂ adquirido de la empresa 2D-SEMICONDUCTORS, que se tiene como referencia. En la Figura 2.6 se muestran las imágenes de bajo y alto aumento obtenidas para el monocristal de MoS₂. Con estas imágenes se puede ver el perfecto estado de las monocapas del monocristal de referencia.

2.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica o AFM (de sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*) es probablemente uno de los miembros más importantes de la familia de microscopía de sonda de barrido, debido a sus amplias aplicaciones en diferentes campos como por ejemplo la biomedicina, bioingeniería, en la ciencia de los materiales, en la cristalización de polímeros, entre otros.^{10,11} El AFM es una técnica analítica poderosa que no es destructiva y que se puede utilizar en diversos medios como aire, líquido o vacío. Además, tiene la capacidad de generar imágenes de una superficie hasta con una resolución atómica. La utilización de esta técnica permite analizar las propiedades químicas, mecánicas, eléctricas y magnéticas de un material a una escala nanométrica.¹²

En la Figura 2.7 se muestra un esquema representativo del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica. Para realizar el escaneo de una muestra mediante AFM se utiliza un “cantiléver” (brazo flexible) con una punta de escala nanométrica para barrer la superficie de la muestra, la punta interacciona con la superficie detectando la fuerza entre la superficie de la muestra y la punta. Las interacciones que se dan pueden ser repulsivas (de corto alcance) o atractivas (de largo alcance), las cuales dependen del tipo de contacto usado. A medida que el cantiléver recorre la muestra es desviado hacia la superficie o en dirección opuesta a ella, debido a las

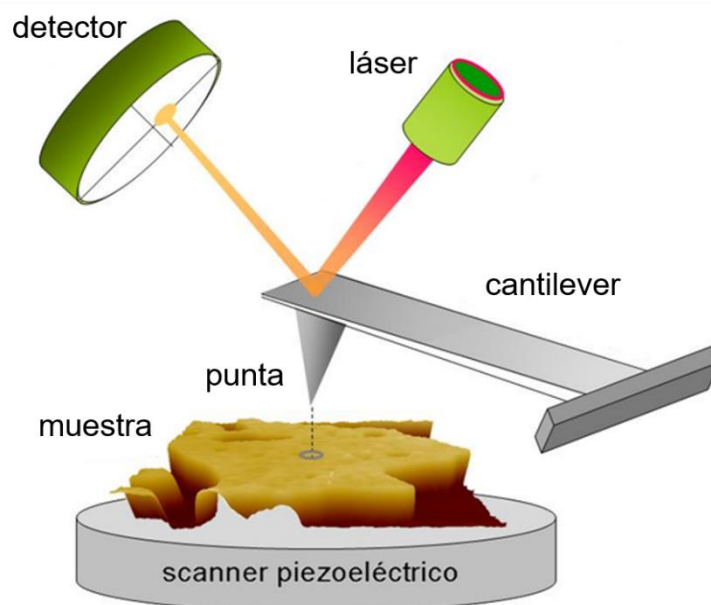


Figura 2.7 Esquema representativo de los componentes básicos de un microscopio de fuerza atómica (AFM).

fuerzas repulsivas o atractivas que se generan entre la punta y la muestra, tales desviaciones son detectadas por la deflexión de un rayo láser que incide en la parte superior del cantiléver y se refleja en un fotodetector sensible a la posición (Figura 2.7). Mientras se escanea, la punta del AFM se mueve continuamente hacia adelante y hacia atrás, el movimiento es controlado por el piezoeléctrico y el detector registra las desviaciones resultantes. Finalmente, se recopilan datos de imágenes digitales a través de una computadora generando un mapa topográfico de la muestra. En el AFM se puede operar usando tres tipos de modos, que son el modo de contacto, el modo de contacto intermitente y el modo de no contacto, los cuales dependen de la proximidad y las interacciones entre la superficie de la muestra y la punta.^{11,12}

En este trabajo de Tesis las mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM) se llevaron a cabo utilizando un microscopio de sonda de barrido Agilent Technologies 5500, disponible en el Laboratorio de Nanoscopia y Nanofotónica (LANN) – CONICET de la Universidad Nacional de Córdoba. Todas las imágenes se obtuvieron utilizando el modo “AC acústico” que es un modo de contacto intermitente, con una sonda de silicio AppNano (radio de la punta <10 nm) operando en una frecuencia de resonancia de 176 kHz.

2.5 Técnicas de Caracterización Espectroscópica

2.5.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía vibracional incluye distintas técnicas, dentro de ellas se destacan las espectroscopías de infrarrojo medio, infrarrojo cercano y Raman. Tanto la espectroscopía de infrarrojo medio como la espectroscopía Raman proporcionan características fundamentales de las vibraciones que se emplean para elucidar la estructura molecular.¹³ En la caracterización de MoS₂ que es objeto de estudio en esta Tesis, resulta de vital importancia el análisis de las muestras por espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman se basa en el estudio de la luz monocromática que dispersa un material, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano o también puede ser en el rango ultravioleta, pero este último puede causar foto-descomposición de la muestra. Tal interacción de la luz con la materia proporciona información química y cristalina de la muestra. El efecto Raman se produce cuando la nube electrónica de una molécula interactúa con la luz monocromática incidente, lo cual genera una excitación de la molécula a un estado virtual. Una vez que se genera la interacción de la radiación con la molécula pueden ocurrir varios tipos de dispersión que dependerán de cómo se relaja la molécula después de la excitación. Si después de la relajación de la molécula, se produce una dispersión elástica, es decir, que no se experimenta cambio en el estado vibracional de la molécula (el haz incidente y el fotón emitido tienen la misma frecuencia, ν_0), entonces se da lugar a la dispersión de Rayleigh. Por otro lado, también puede ocurrir que durante la dispersión el fotón interactúe con la molécula, transfiriéndole parte de su energía (dispersión inelástica) y viceversa (dispersión superelástica) lo que hace que la molécula decaiga a un estado vibro-rotacional distinto del estado inicial. La diferencia de energía entre el fotón incidente y el fotón emitido $\nu_0 \pm \nu_i$ genera el efecto Raman, donde ν_i representa una frecuencia vibracional de la molécula y ν_0 la frecuencia del haz incidente. Se dice que la dispersión es Raman anti-Stokes cuando los fotones dispersados corresponden a frecuencias $\nu_0 + \nu_i$ y Raman Stokes si los fotones dispersados corresponden a

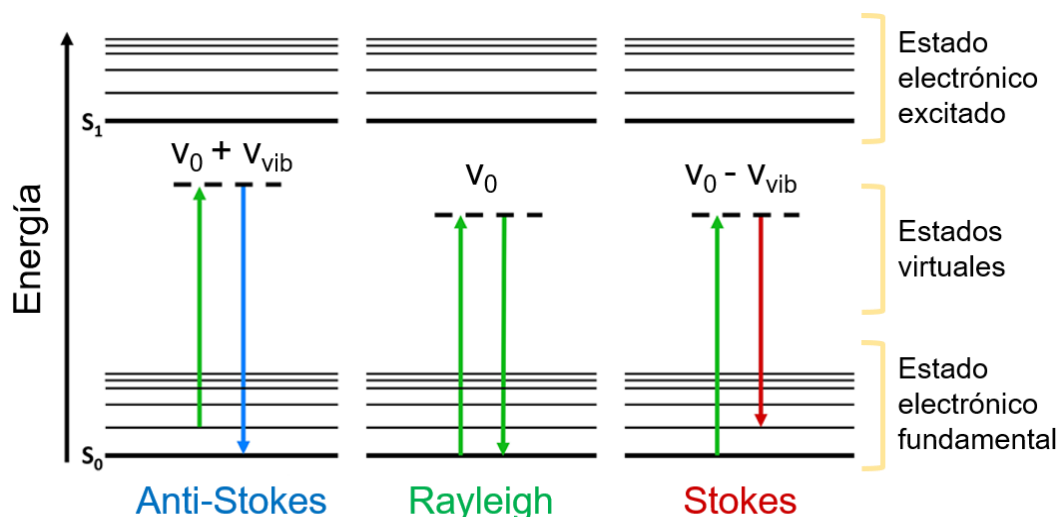


Figura 2.8 Esquema representativo de los tres procesos de dispersión producidos por una molécula que es excitada por un fotón de energía $E=h\nu$. Se muestran los correspondientes estados vibracionales y las señales Raman obtenidas.

frecuencias $\nu_0 - \nu_i$. En la Figura 2.8 se muestran los tres tipos de dispersión Raman mencionados.^{13,14} La espectroscopía Raman mide el cambio de energía entre los fotones que inciden y los que se dispersan los cuales están asociados a las transiciones Stokes y anti-Stokes. Esto se mide típicamente con el cambio en el número de onda (cm^{-1}) desde la fuente de luz incidente.¹⁴

En este trabajo, los espectros Raman se adquirieron con un microscopio confocal Raman Horiba Jobin-Yvon LABRAM-HR disponible en el Laboratorio de Nanoscopía y Nanofotónica (LANN) – CONICET de la Universidad Nacional de Córdoba. Se utilizó un objetivo de larga distancia de trabajo (8 mm) con una apertura numérica de 0,7 y un aumento de 100x. Se utilizó un láser de Ar con línea de emisión en 514,53 nm como fuente de excitación, con una potencia de aproximadamente 3 mW (la potencia cambiaba levemente de unas mediciones a otras). El área iluminada fue de $1 \mu\text{m}^2$ con una resolución espectral de $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros Raman medidos corresponden únicamente a la región Stokes.

En la caracterización de las películas de MoS_2 , la espectroscopía Raman juega un papel importante debido a que mediante las señales activas de este material en el Raman se puede obtener variedad de información, que va desde el número de capas de MoS_2 obtenidas, hasta la cristalinidad, calidad y cantidad de material formado.¹⁵⁻¹⁹ Hay cuatro modos activos Raman de primer orden en el 2H- MoS_2 masivo, el modo E_{2g}^1 (383 cm^{-1}), el modo A_{1g} (408 cm^{-1}), el modo E_{2g}^2 (32 cm^{-1}) y el modo E_{1g} (286 cm^{-1}). En la Figura 2.9 se muestran los cuatro modos mencionados, se puede ver que el modo E_{2g}^1 es una vibración en el plano de los dos átomos de azufre respecto del molibdeno, el

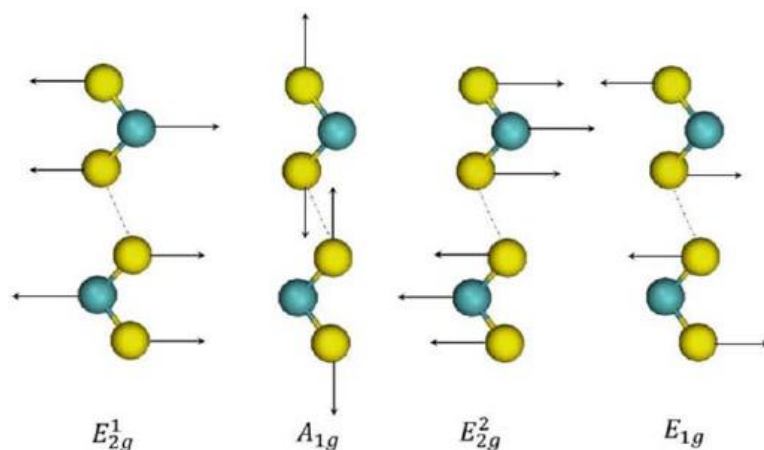


Figura 2.9 Desplazamientos atómicos de los cuatro modos vibracionales activos en Raman para el MoS_2 .

modo A_{1g} es la vibración de los dos átomos de azufre fuera del plano en direcciones opuestas. En cuanto al modo E_{2g}^2 se deriva de la vibración atómica rígida en el plano contra las capas vecinas, este modo suele estar cubierto por la fuerte línea de Rayleigh ya que se encuentra por debajo de los 50 cm^{-1} . Por último, el modo vibracional E_{1g} está asociado con la vibración opuesta de los átomos de azufre en el plano.²⁰

En la literatura se ha reportado que la diferencia de la frecuencia entre los dos modos vibracionales E_{2g}^1 y A_{1g} permite identificar desde la formación de muchas capas de MoS_2 e incluso el material masivo hasta una monocapa de este nanomaterial.^{17,18} La disminución en el número de capas de MoS_2 se relaciona con una de las características claves de MoS_2 bidimensional: el cambio de una transición indirecta en el material masivo a una transición directa en una sola capa de MoS_2 , lo cual, como ya se dijo antes, le atribuye excelentes propiedades electrónicas (aumento de la fotoluminiscencia) y aplicaciones muy diversas. En la Figura 2.10 se muestra la estructura de bandas para MoS_2 masivo, con cuatro, dos y una capa de MoS_2 2D. En el caso de MoS_2 masivo, se observa la transición indirecta desde el máximo de la banda de valencia (MBV) en el punto Γ hasta el mínimo de la banda de conducción (MBC) entre los puntos Γ y K. A

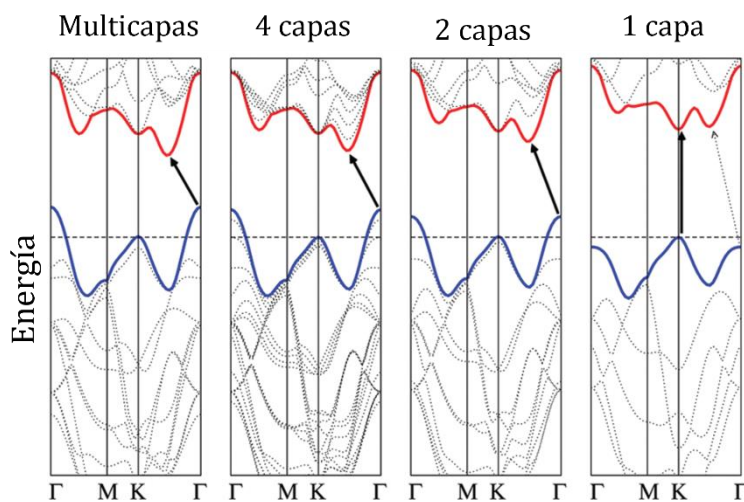


Figura 2.10 Estructura de bandas para el MoS_2 masivo (multicapas), para cuatro, dos y una capa de MoS_2 bidimensional. Las flechas indican las transiciones de energías más bajas.²¹

medida que disminuye el número de capas, la energía del estado del punto K en la banda de valencia permanece constante, porque a la función de onda de ese estado aportan principalmente los orbitales d localizados fuertemente en los sitios del átomo de Mo, por lo tanto, el acoplamiento entre capas es mínimo, dado que el Mo se

encuentra en el centro del sándwich S-Mo-S. Sin embargo, hay una reducción de la energía de los otros estados, esto se debe a que en los estados cercanos al punto Γ , el orbital cristalino anti enlazante se origina a partir de una combinación lineal de orbitales d en átomos de Mo y orbitales p_z en átomos de azufre, lo que hace que haya un fuerte acoplamiento entre capas, ya que se localiza principalmente en los átomos de azufre y las energías de estos estados es sensible al número de capas. Cuando se tiene una sola capa de este nanomaterial, se observa que el estado del punto Γ en la banda de valencia tiene menor energía que el estado del punto K, por lo que el estado del punto K se convierte en el MBV. Además, en la banda de conducción el estado entre los puntos Γ y K (donde está el MBC en el MoS_2 masivo), en este caso tiene mayor energía que el estado del punto K, por lo tanto, la transición directa en una monocapa ocurre en el punto K.^{21,22}

Es importante mencionar que toda la información valiosa que pueden proporcionar los espectros Raman, solo son posibles de analizar cuando se realizan las mediciones utilizando un láser con línea de emisión alrededor de 532 nm.²³ En la Figura 2.11 se muestran los espectros Raman obtenidos utilizando un láser de emisión

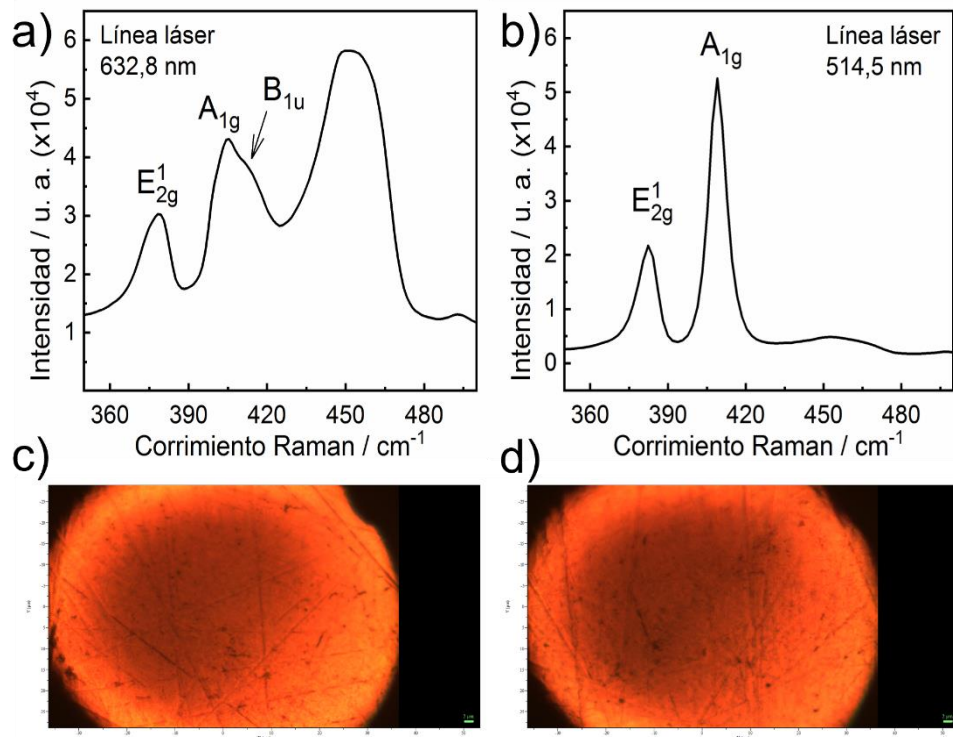


Figura 2.11 Espectros Raman obtenidos con a) línea láser de 632,8 nm y b) línea láser de 514,5 nm para MoS_2 sintetizado a 750 °C por 10 min sobre Mo metálico sin pulido espejo. En c) y d) se muestra la imagen óptica que indica la posición donde se registró el espectro Raman correspondiente.

de 632,8 nm (Figura 2.11a) y uno de 514,5 nm (Figura 2.11b) para la misma muestra de MoS₂ sintetizada a 750 °C por 10 min sobre Mo metálico sin pulido espejo (usando la metodología de síntesis mostrada en la Figura 2.3). Se observa que la intensidad y simetría de los picos se ve afectada con relación al láser usado, lo cual se debe a la dispersión de resonancia Raman que se genera porque la línea de 632,8 nm está en resonancia con la banda prohibida directa en el punto K. El hombro del pico A_{1g} se puede interpretar a través de un modo inactivo Raman (B_{1u}) que puede estar relacionado con la interacción débil entre las capas (Figura 2.11a).²³ Como se mencionó anteriormente, en este trabajo de Tesis las medidas Raman fueron realizadas utilizando un láser de Ar con línea de emisión de 514,53 nm, en la Figura 2.11b se puede ver un espectro Raman con los picos característicos para el MoS₂ masivo.¹⁶ En las Figura 2.11c y b se muestran las imágenes ópticas de la muestra de MoS₂ que indica la posición donde se registró cada espectro Raman.

Por otro lado, se hicieron medidas de espectroscopía Raman para el monocristal de MoS₂ que se tiene como referencia (empresa 2D-SEMICONDUCTORS), el espectro obtenido se muestra en la Figura 2.12a. Se puede ver que la intensidad de los dos picos Raman característicos de MoS₂ es similar, indicando que las capas del material están acostadas.²⁴ Este resultado se corresponde con las imágenes SEM obtenidas para el monocristal mostradas en la Figura 2.6. Contrario al monocristal, el espectro Raman de MoS₂ sintetizado a 1000°C por 10 min sobre Mo metálico con pulido espejo (usando la metodología de síntesis mostrada en la Figura 2.4), presenta una mayor intensidad

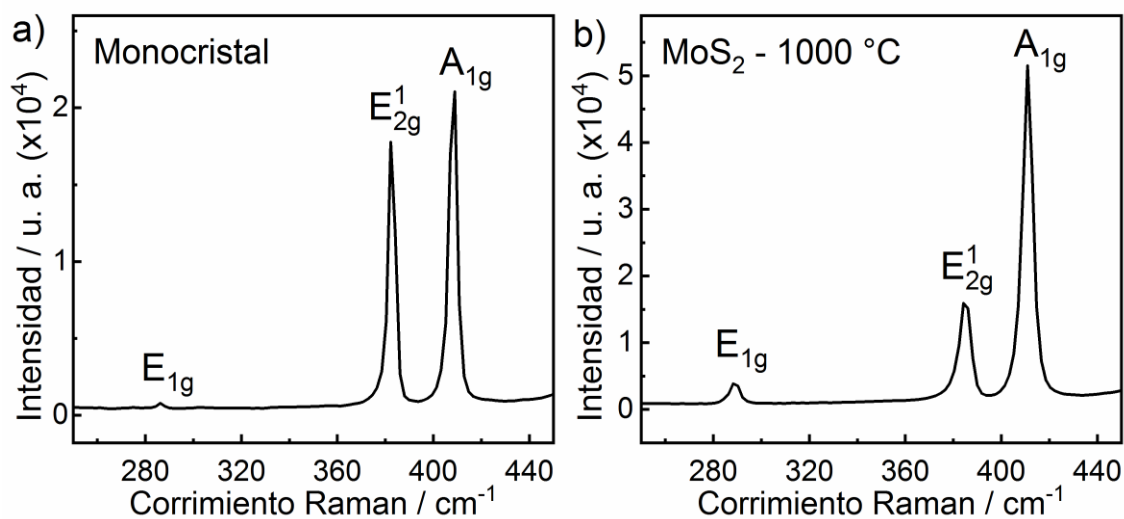


Figura 2.12 Espectros Raman obtenidos con línea láser de 514,53 nm del a) Monocristal de MoS₂ (2D-SEMICONDUCTORS) y b) MoS₂ sintetizado a 1000 °C por 10 min sobre Mo metálico con pulido espejo.

del pico A_{1g} (Figura 2.12b) lo que indica que las capas de la película de MoS_2 han crecido de manera perpendicular al sustrato, es decir, se encuentran verticalmente alineadas.^{24,25} La presencia del modo vibracional E_{1g} también es observado con mayor intensidad solo cuando el material presenta capas verticales.²⁵ Con esto, se puede decir que la espectroscopía Raman sin lugar a duda es una técnica muy poderosa y especialmente útil en la caracterización de MoS_2 .

2.5.2 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X o XPS (por sus siglas en inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de análisis superficial que se basa en el efecto fotoeléctrico. Se aplica para identificar el estado de oxidación y los niveles electrónicos de los elementos específicos de una sustancia. La técnica consiste en irradiar a la muestra que se encuentra en una cámara de ultra alto vacío, con un haz monocromático de fotones con el fin de remover los electrones de las capas internas de los átomos superficiales de la muestra que se analiza.²⁶

Comúnmente se utiliza como fuente de rayos X, la línea $Mg K\alpha$ (1253,6 eV) o $Al K\alpha$ (1486,6 eV), estos fotones tienen un poder de penetración limitado en un sólido del orden de 1 – 10 μm . La energía de tales fotones es lo suficientemente grande para hacer que los electrones del átomo salgan eyectados de la superficie. A estos electrones que se emiten con una energía cinética cuyo valor se puede determinar, se los conoce como fotoelectrones. Es importante aclarar que, si bien la profundidad de penetración de los rayos X es mucho mayor, la zona censada en una muestra con una de estas fuentes convencionales es de hasta 50 Å aproximadamente, ya que lo que se detecta y analiza son los fotoelectrones, los cuales tienen un camino libre medio en función de su energía cinética.

Cada átomo de la superficie de la muestra en estudio tiene electrones de capa interna con una energía de enlace (E_B) característica de esa especie química y del entorno químico en el que se encuentra tal especie. Esta energía de los electrones de capa interna de un átomo se puede decir que es una “huella digital” de dicho átomo. La energía de enlace puede considerarse como la diferencia de energía entre los estados inicial y final después de que el fotoelectrón ha abandonado el átomo. Esta energía de enlace se puede obtener a partir de la siguiente relación:

$$E_B = h\nu - E_c - W \quad (2.1)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_c es la energía cinética con la que es emitido el fotoelectrón y W es la función trabajo conocida del analizador del espectrómetro. De la relación anterior se puede decir que cuanto menor sea la energía de enlace mayor será la energía cinética con la que salen eyectados los fotoelectrones. Al final lo que se obtiene es un espectro que muestra la cantidad de cuentas en función de la E_B , debido a que para cada elemento presente en la muestra tendrá un valor de E_B característico.²⁷

En este trabajo de Tesis las mediciones de XPS se llevaron a cabo usando un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha+ con un haz de electrones monocromáticos obtenidos a partir de la fuente de Al-K α (1486,6 eV) disponible en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Universidad Nacional de Córdoba. Los espectros de alta resolución se calibraron en función de la posición de la señal 1s del C que se encuentra a una E_B de 284,5 eV.

Las mediciones de XPS realizadas en este trabajo se utilizaron para verificar el estado químico de la superficie de las películas de MoS₂ formadas. A pesar de la gran información que se obtiene a partir de las medidas de espectroscopía Raman, esta técnica no puede dar información sobre el MoS₂ amorfo, debido a que solo el material bidimensional presenta los picos característicos E_{2g}^1 y A_{1g} . En la Figura 2.13 se muestran los espectros de XPS obtenidos para el MoS₂ sintetizado a 400 y 800 °C por 10 min, usando Mo metálico con pulido espejo como sustrato (metodología de síntesis mostrada en la Figura 2.4). Se observa el espectro típico para el Mo 3d y S 2p para la muestra de MoS₂. Los valores de energía de enlace de mayor intensidad para estos dobletes son 229,23 eV (Mo 3d_{5/2}) y 162,08 eV (S 2p_{3/2}), los cuales están acordes con los valores reportados en la literatura.^{28,29} Sin embargo, se puede ver que el espectro de la muestra de MoS₂ a 400 °C (Figura 2.13a) presenta un pico extra a la energía de enlace de 228,3 eV que se atribuye a la presencia de trazas de MoO₂.³⁰ Adicionalmente, se observa la deformación del doblete S 2p que podría estar relacionada con la presencia de polisulfuros en la muestra, lo que indica que el material sintetizado a esta temperatura no es del todo puro y cristalino. Por otra parte, el pico estrecho de Mo 3d_{5/2} con un ancho medio de pico de aproximadamente 0,9 eV sugiere que la película

tiene una composición uniforme para el MoS₂ formado a 800 °C (Figura 2.13b). Con esto queda en evidencia el aporte de la técnica de XPS a la caracterización de MoS₂.

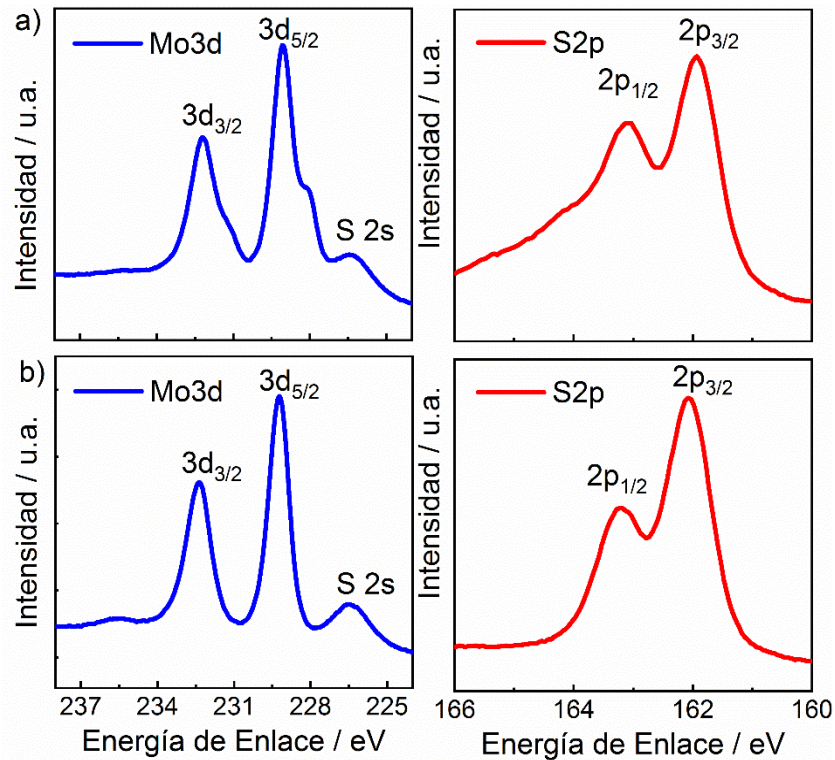


Figura 2.13 Espectros de XPS obtenidos para el MoS₂ sintetizado a) 400 °C y b) 800 °C durante 10 min, usando Mo metálico con pulido espejo como sustrato.

2.5.3 Elipsometría Espectroscópica

La Elipsometría es una técnica de medición óptica no-destrucciona que está vinculada a la investigación óptica sensible a la polarización de estructuras planas de estado sólido (metales, semiconductores) con luz polarizada. Se basa en la medición de cambios en el estado de polarización de luz monocromática tras el reflejo (o la transmisión) de la luz en una muestra. Los cambios en el estado de polarización de la luz son caracterizados por los parámetros delta, psi (Δ , Ψ), los cuales representan la relación de amplitud (Ψ) y la diferencia de fase (Δ) entre las ondas de luz polarizada paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia. A partir de los ángulos elipsométricos Δ y Ψ que se obtienen, se puede deducir el espesor de la película y las propiedades ópticas del material. Generalmente, las medidas se llevan a cabo en la región ultravioleta/visible, aunque también se han realizado numerosos estudios en la región infrarroja.³¹

Como ya se mencionó, los parámetros que se obtienen de la medida experimental son los ángulos elipsométricos Δ y Ψ , los cuales están directamente relacionados con los coeficientes complejos de reflexión de Fresnel r_s y r_p (coeficientes de reflexión para la luz polarizada perpendicular y paralela al plano de incidencia, respectivamente) y también con la diferencia de fase entre el haz de luz reflejado en ambas direcciones (δ_s y δ_p).³²

En la Figura 2.14 se muestra el principio de medición de la Elipsometría. Los estados de polarización de las ondas de luz incidente y reflejada se describen mediante las coordenadas de las polarizaciones p y s. La luz incidente es linealmente polarizada con una orientación a $+45^\circ$ con respecto al eje E_{ip} . En particular, para esta polarización

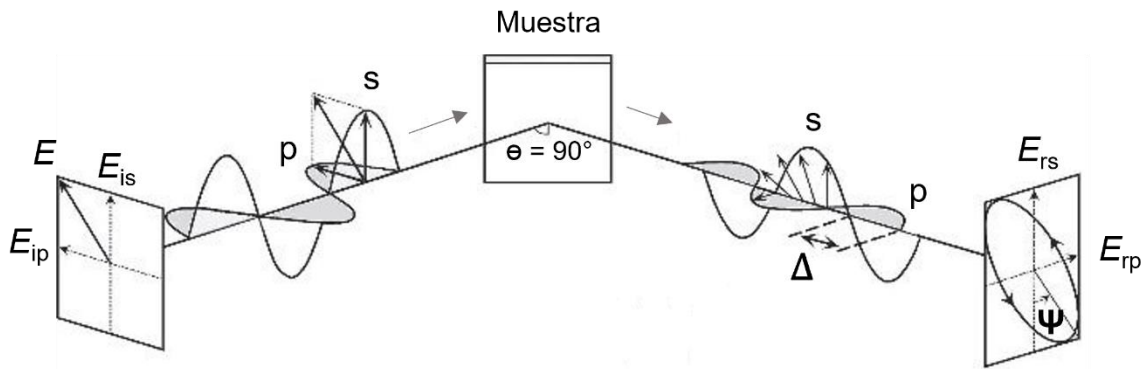


Figura 2.14 Esquema representativo del principio de medición de la Elipsometría. E indica el vector del campo eléctrico, los subíndices p y s corresponden a la polarización de la luz paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente.

se cumple que $E_{ip} = E_{is}$, debido a que las amplitudes de las polarizaciones p y s son las mismas y la diferencia de fase entre las polarizaciones es cero. Luego de la reflexión de la luz en una muestra, las polarizaciones p y s presentan diferentes cambios en la amplitud y la fase. Como se muestra en la Figura 2.14, la Elipsometría mide los dos valores (Ψ , Δ) que expresan la relación de amplitud y la diferencia de fase entre las polarizaciones p y s, respectivamente.³² Los ángulos elipsométricos Δ y Ψ están relacionados con el cociente de coeficientes complejos de reflexión de Fresnel para las polarizaciones p y s, a través de la ecuación fundamental de elipsometría:

$$\rho = \tan \Psi (e^{i\Delta}) = \frac{r_p}{r_s} \quad (2.2)$$

Los ángulos elipsométricos varían en el siguiente intervalo:

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \text{ con } 0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ \text{ y } \Delta = \delta_p - \delta_s \text{ con } 0^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ$$

Para interpretar los ángulos elipsométricos Δ y Ψ obtenidos cuando la luz polarizada se refleja sobre una superficie que posee una determinada estructura, es necesario utilizar la teoría electromagnética para obtener el coeficiente de reflexión complejo que corresponde a dicha estructura, es decir utilizar la ecuación (2.2) que relaciona los ángulos elipsométricos con el coeficiente de reflexión complejo. A continuación, se analizará el caso más simple de la reflexión de la luz polarizada sobre una interfase plana entre dos medios homogéneos y ópticamente isotrópicos. Además se presentarán las expresiones que permiten calcular las estructuras de una y dos capas.³³

2.5.3.1 Reflexión y Refracción sobre Interfases Planas entre Dos Medios Isotrópicos

La reflexión y la transmisión de una onda plana en la interfase entre dos medios 0 y 1 que son semiinfinitos, homogéneos y ópticamente isotrópicos se muestran en la Figura 2.15. Estos medios 0 y 1 tienen índices de refracción n_0 y n_1 . Se supone que el índice de refracción cambia de forma abrupta en la interfase. Como se puede ver en la Figura 2.15 la onda incidente en el medio 0 genera una onda reflejada en el mismo medio y una onda transmitida (o refractada) en el medio 1. Adicionalmente, se observan

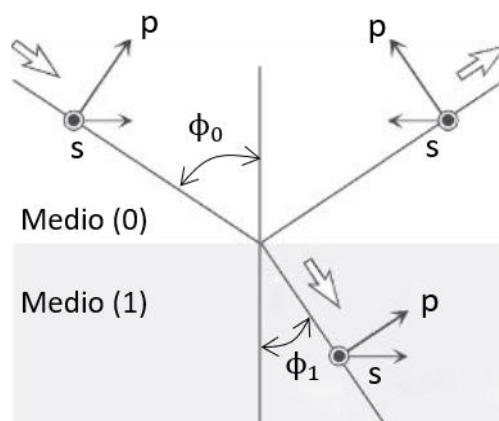


Figura 2.15 Reflexión y refracción de una onda plana en la interfase entre dos medios semiinfinitos, homogéneos y ópticamente isotrópicos. Los ángulos ϕ_0 y ϕ_1 son los ángulos de reflexión y refracción respectivamente. Las componentes paralelas (p) y perpendiculares (s) también son indicadas.

los ángulos de incidencia ϕ_0 y de refracción ϕ_1 que se miden respecto de la normal a la superficie.

Por otro lado, se tiene que es conveniente determinar las amplitudes de las ondas reflejadas y transmitidas en función de las polarizaciones p y s que componen la onda incidente. De esta manera, analizar la reflexión y refracción de una onda de polarización arbitraria se reduce a analizar sus componentes de polarización paralela (p) y perpendicular (s) respectivamente. Por último, el estado de polarización resultante de la onda reflejada se obtiene al combinar nuevamente los resultados correspondientes a ambas polarizaciones.

A continuación, se representan las amplitudes complejas de los vectores de campo eléctrico de las componentes p y s del haz incidente y reflejado por E_{ip} , E_{is} , E_{rp} y E_{rs} , y sus cocientes están dados por:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_1 \cos \phi_0 - n_0 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad (2.3)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} \quad (2.4)$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad (2.5)$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} \quad (2.6)$$

donde r y t son los coeficientes de reflexión y transmisión complejos de Fresnel de la interfase y los ángulos ϕ_0 y ϕ_1 , están relacionados por la ley de Snell:

$$n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1 \quad (2.7)$$

Si los medios 0 y 1 son transparentes entonces n_0 y n_1 son números reales y por ende los ángulos también lo son, es por ello que los haces de luz incidente y transmitidos

se pueden visualizar como se muestra en la Figura 2.15. En el caso de que alguno de los medios sea absorbente entonces el índice de refracción es complejo, en este caso la ecuación (2.7) sigue siendo válida pero no se puede esquematizar gráficamente la trayectoria de los haces de luz. Por otra parte, como se mostró en la ecuación fundamental de la Elipsometría (2.2) el cociente ρ está relacionado con las propiedades ópticas de la interfase, a través de:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (2.8)$$

entonces, reemplazando en la ecuación (2.8) las ecuaciones (2.3) y (2.4) para los coeficientes de reflexión de Fresnel para las componentes p y s (r_p y r_s) y usando la ley de Snell, se obtiene finalmente:

$$n_1 = n_0 \sin^2 \phi_0 \left[1 + \tan^2 \phi_0 \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right] \quad (2.9)$$

La ecuación (2.9) indica que el índice de refracción complejo del medio 1 se puede calcular si se conoce el índice de refracción del medio 0, cuando ρ es determinado elipsométricamente a un ángulo de incidencia ϕ_0 .

2.5.3.2 Reflexión de la Luz Polarizada sobre Estructuras Planas de Una y Dos Capas

En la referencia 31 (Tesis Doctoral del Dr. E. Martín Patrito) se desarrolla el procedimiento general utilizando el formalismo de las matrices y vectores de Jones que permite el cálculo de los coeficientes de reflexión de Fresnel totales para estructuras estratificadas, a continuación, se muestran explícitamente las ecuaciones para las estructuras de una y dos capas.

La estructura de una capa está dada por una única película (medio 1), que se encuentra entre un medio semiinfinito 0 (ambiente) y un sustrato semiinfinito 2. Teniendo en cuenta que la ecuación (2.10) muestra la relación que tiene la matriz de dispersión S (la cual contiene las propiedades de reflexión y transmisión totales de la

estructura estratificada) a las matrices de capa L e interfase I, se obtiene la ecuación (2.11).

$$S = I_{01}L_1I_{12}L_2 \dots I_{(j-1)j}L_j \dots L_mI_{(m+1)} \quad (2.10)$$

$$S = I_{01}L_1I_{12} \quad (2.11)$$

La matriz correspondiente a la interfase I se muestra en la ecuación (2.12):

$$I_{ab} = \frac{1}{t_{01}} \begin{bmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

donde los subíndices 0 y 1 corresponden a un caso particular de una onda plana que incide en la interfase 01. El detalle matemático de la construcción de la matriz de interfase se desarrolla en la referencia 31. Los coeficientes de reflexión y transmisión complejos de Fresnel que aparecen en la matriz de interfase (2.12) se evalúan utilizando el índice de refracción complejo de cada medio según las ecuaciones (2.3)-(2.6). El ángulo local con el cual la luz incide en la interfase ij se evalúa aplicando la ley de Snell repetidas veces:

$$n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1 = \dots = n_j \sin \phi_j = \dots = n_{m+1} \sin \phi_{m+1} \quad (2.13)$$

Por otro lado, se deben calcular los elementos de la matriz de capa. Cuando la luz se propaga a través de una capa homogénea de índice de refracción n y espesor d , se produce un desfase de los campos ubicados dentro de la capa y cerca de sus límites, este desfase está dado por:

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{j\beta} & 0 \\ 0 & e^{-j\beta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_d^+ \\ E_d^- \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

donde los subíndices 0 y d identifican el comienzo y final de la capa en la dirección de propagación de la onda que viaja hacia adelante. El corrimiento de la fase β está dado por:

$$\beta = \frac{2\pi dn}{\lambda} \cos \phi \quad (2.15)$$

donde ϕ es el ángulo entre la dirección de propagación y la perpendicular a los límites de la capa (el eje z). Por lo tanto, la matriz de capa L se puede describir como:

$$L = \begin{bmatrix} e^{j\beta} & 0 \\ 0 & e^{-j\beta} \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Ahora, una vez definidas las matrices de interfase (2.12) y de capa (2.16), se pueden utilizar para convertir la ecuación (2.11) en:

$$S = \frac{1}{t_{01}t_{12}} \begin{bmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{j\beta} & 0 \\ 0 & e^{-j\beta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

y luego de multiplicar las matrices de la ecuación (2.17), se tiene:

$$S = \frac{e^{j\beta}}{t_{01}t_{12}} \begin{bmatrix} (1 + r_{01}r_{12}e^{-j2\beta}) & (r_{12} + r_{01}e^{-j2\beta}) \\ (r_{01} + r_{12}e^{-j2\beta}) & (r_{01}r_{12} + e^{-j2\beta}) \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

De la ecuación (2.18) se deducen las ecuaciones (2.19) y (2.20):

$$S_{11} = \frac{e^{j\beta}}{t_{01}t_{12}} (1 + r_{01}r_{12}e^{-j2\beta}) \quad (2.19)$$

$$S_{12} = \frac{e^{j\beta}}{t_{01}t_{12}} (r_{01} + r_{12}e^{-j2\beta}) \quad (2.20)$$

con lo que el coeficiente de reflexión de Fresnel total para la estructura de una capa resulta:

$$R = \frac{S_{21}}{S_{11}} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-j2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-j2\beta}} \quad (2.21)$$

A continuación, pasamos a calcular los coeficientes de reflexión de Fresnel totales para una estructura de dos capas. Esta estructura consta de dos películas 1 y 2 entre un ambiente semiinfinito (medio 0) y el sustrato (medio 3). Para este caso, a partir de la matriz de dispersión S de la ecuación (2.10) se obtiene la siguiente expresión:

$$S = I_{01}L_1I_{12}L_2I_{23} \quad (2.22)$$

Utilizando las ecuaciones (2.12) y (2.16), se puede describir la ecuación (2.22) como:

$$S = \frac{1}{t_{01}t_{12}t_{23}} \begin{bmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{j\beta_1} & 0 \\ 0 & e^{-j\beta_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{j\beta_2} & 0 \\ 0 & e^{-j\beta_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{23} \\ r_{23} & 1 \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

y luego de hacer el producto de las matrices se obtiene:

$$S = \frac{e^{j(\beta_1+\beta_2)}}{t_{01}t_{12}t_{23}} * \quad (2.24)$$

$$\begin{bmatrix} (1 + r_{01}r_{12}e^{-j2\beta_1}) + (r_{12} + r_{01}e^{-j2\beta_1})r_{23}e^{-j2\beta_2} & (1 + r_{01}r_{12}e^{-j2\beta_1})r_{23} + (r_{12} + r_{01}e^{-j2\beta_1})e^{-j2\beta_2} \\ (r_{01} + r_{12}e^{-2j\beta_1}) + (r_{01}r_{12} + e^{-j2\beta_1})r_{23}e^{-j2\beta_2} & (r_{01} + r_{12}e^{-2j\beta_1})r_{23} + (r_{01}r_{12} + e^{-j2\beta_1})e^{-j2\beta_2} \end{bmatrix}$$

De la ecuación (2.24) se obtienen las ecuaciones (2.25) y (2.26) para los elementos S_{11} y S_{21} :

$$S_{11} = \frac{e^{j(\beta_1+\beta_2)}}{t_{01}t_{12}t_{23}} \left[(1 + r_{01}r_{12}e^{-j2\beta_1}) + (r_{12} + r_{01}e^{-j2\beta_1})r_{23}e^{-j2\beta_2} \right] \quad (2.25)$$

$$S_{21} = \frac{e^{j(\beta_1+\beta_2)}}{t_{01}t_{12}t_{23}} \left[(r_{01} + r_{12}e^{-2j\beta_1}) + (r_{01}r_{12} + e^{-j2\beta_1})r_{23}e^{-j2\beta_2} \right] \quad (2.26)$$

Finalmente, utilizando las ecuaciones (2.25) y (2.26) se calcula el coeficiente de reflexión de Fresnel total para la estructura de dos capas:

$$R = \frac{(r_{01} + r_{12}e^{-2j\beta_1}) + (r_{01}r_{12} + e^{-j2\beta_1})r_{23}e^{-j2\beta_2}}{(1 + r_{01}r_{12}e^{-j2\beta_1}) + (r_{12} + r_{01}e^{-j2\beta_1})r_{23}e^{-j2\beta_2}} \quad (2.27)$$

Esta ecuación (2.27) es aplicable a las polarizaciones p y s, por lo tanto, se puede evaluar su cociente con la ecuación fundamental de la Elipsometría para calcular los ángulos elipsométricos Δ y Ψ :

$$\rho = \tan \Psi (e^{j\Delta}) = \frac{R_p}{R_s} \quad (2.28)$$

El método basado en el producto de matrices de 2x2 puede ser extendido para deducir expresiones explícitas de R, así como se ha hecho para las estructuras de una y dos capas, sin embargo, estas expresiones son de poco uso porque son extremadamente complicadas y los cálculos se pueden realizar por computadora sin necesidad de utilizar estas expresiones explícitamente.

Por otra parte, como ya se ha mencionado, la Elipsometría solo nos da como parámetros de medida, los dos ángulos elipsométricos Δ y Ψ , pero la información que se requiere o que interesa de la técnica abarca distintas propiedades de la muestra como el índice de refracción complejo de la superficie, espesor e índice de refracción complejo de la película formada, rugosidad superficial, entre otras. Estas propiedades se pueden determinar a partir de un modelo estructural apropiado, sin embargo, al tener más incógnitas que ecuaciones, las ecuaciones elipsométricas no se pueden invertir, como por ejemplo en el caso de una película simple, donde en una medida a una única longitud de onda las incógnitas son tres: n (índice de refracción), k (coeficiente de extinción) y d (espesor), y solo se miden los ángulos delta y psi. En cambio, si la película no es absorbente, entonces las ecuaciones se pueden invertir porque a partir de delta y psi se calculan n y d.³³

La Elipsometría espectroscópica por su parte resuelve en gran medida esta limitación al determinar los ángulos elipsométricos Δ y Ψ para un amplio rango de energías, con lo cual se tienen más parámetros medidos que incógnitas a determinar. Siempre y cuando se conozca la relación de dispersión para la función dieléctrica. A continuación, se describirá más en detalle esta técnica.

Como ya se mencionó al inicio de esta sección en la Elipsometría espectroscópica los espectros se miden cambiando la longitud de onda de la luz en un

rango determinado. De los instrumentos de Elipsometría espectroscópica existen varios tipos, los cuales se pueden clasificar en dos categorías principales: instrumentos que utilizan elementos ópticos giratorios, e instrumentos que utilizan un modulador fotoelástico. Los elipsómetros de elemento rotatorio pueden a su vez separarse en Elipsometría de analizador rotante y Elipsometría de compensador rotante.³²

En este trabajo de Tesis se utilizó un equipo de Elipsometría espectroscópica con modulador fotoelástico UVISEL de la marca HORIBA JOBIN YVON. En la Figura 2.16 se muestra el esquema representativo del funcionamiento y se detallan todos los componentes involucrados en el instrumento. Este equipo cuenta con una lámpara de Xenón de 75 W como fuente de luz con un rango de selección de longitud de onda de 200 – 800 nm usando un monocromador adecuado. La luz no polarizada pasa por un polarizador, el cual genera luz linealmente polarizada a 45° que incide sobre la muestra con un ángulo generalmente de 65° ó 70°. La luz linealmente polarizada luego de la interacción con la muestra se convierte en luz elípticamente polarizada. Tal como se muestra en la Figura 2.16, luego de la reflexión de la luz, ésta pasa por un modulador fotoelástico, un analizador y finalmente un detector. Luego los datos son adquiridos

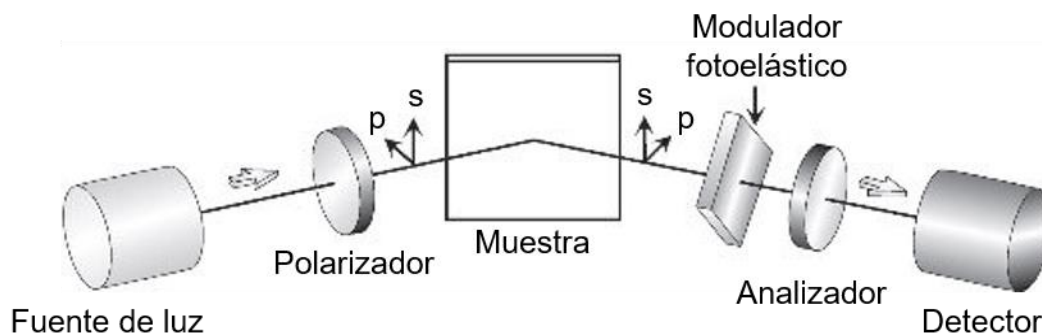


Figura 2.16 Esquema del elipsómetro espectroscópico con modulador fotoelástico indicando los componentes involucrados en el instrumento.

mediante una computadora.

El modulador fotoelástico en los elipsómetros de HORIBA JOBIN YVON se basa en el efecto fotoelástico: se aplica tensión a una barra de silica para que se modifiquen sus propiedades ópticas. El modulador es ópticamente isotrópico y con un único índice de refracción cuando se encuentra en su estado de equilibrio, es decir, cuando no se le ha aplicado ningún tipo de tensión o estrés y se vuelve birrefringente (con dos índices de refracción) bajo tensión mono axial. Esto quiere decir que la luz que viaja a través

de él lo hace con distinta velocidad en cada eje, lo que produce una diferencia de fase conocida. La tensión aplicada depende de la longitud de onda y se regula con un voltaje de modulación, de modo que la amplitud de modulación se mantiene constante. Usar instrumentos elipsométricos con modulación fotoelástica tiene ventajas como una adquisición de datos muy rápida, alta precisión y una frecuencia de trabajo lejos de fuentes de ruido ambiental. En las medidas con este equipo se pueden obtener más de cien parámetros experimentales (Δ y Ψ para cada longitud de onda) en pocos minutos para resolver ecuaciones de unas veintiún incógnitas.

Como ya se dijo las mediciones de Elipsometría espectroscópica en esta Tesis se realizaron utilizando un elipsómetro UVISEL de la marca HORIBA JOBIN YVON, las medidas se hicieron en el rango de 1,5 a 5,0 eV con una resolución de 0,01 eV y con un ángulo de incidencia de 65° o 70° en algunos casos. Para el mapeo de espesores se limitó el rango de energía entre 1,5 y 3,0 eV ya que este es el rango más sensible. Los espectros de los ángulos elipsométricos Δ y Ψ se modelaron con ayuda del software DeltaPsi2. La intensidad detectada de un elipsómetro modulado por fase toma la siguiente forma general:

$$I(\lambda, t) = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t) \quad (2.29)$$

Donde $\delta(t) = A_0 \sin(\omega t)$ y A_0 es la amplitud de modulación que es proporcional a V_m/λ , siendo V_m el voltaje de excitación, λ la longitud de onda de la luz y ω la frecuencia de modulación que para este caso es de 50 kHz. A partir de I_s e I_c se pueden obtener los ángulos elipsométricos Δ y Ψ .

El elipsómetro UVISEL puede adquirir datos para varios ajustes de azimut del modulador M y el analizador A. Las dos configuraciones más importantes son la configuración II ($M = 0^\circ$ o 90° y $A = \pm 45^\circ$) y la configuración III ($M = \pm 45^\circ$ y $A = \pm 45^\circ$). La configuración II permite la determinación precisa de Δ en todo el rango, pero no se puede determinar con precisión a aproximadamente 45° mientras que, la configuración III permite la determinación precisa de Ψ en todo el rango, pero no puede determinar a Δ con precisión alrededor de 90° y 270° . El software DeltaPsi2 permite realizar mediciones automáticas en una o más configuraciones para obtener el conjunto de datos óptimos.

En este trabajo se utilizó el modo de combinación de alta precisión (HAM: high accuracy merge) del elipsómetro UVISEL para las mediciones de MoS₂, porque este modo permite la mejor precisión para películas delgadas sobre sustratos metálicos. Las medidas de carbono vítreo antes del depósito del molibdeno metálico se realizaron usando el modo: “No Merge” (sin combinar) que es adecuado para sustratos no metálicos.

El modo HAM incluye dos escaneos, el espectro final está compuesto por:

- Δ que es tomado de la configuración II
- Ψ que se calcula con I_s e I_c de la configuración III y Δ de la configuración II con la siguiente ecuación:

$$\Psi = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{I_s^{III}}{I_c^{III} \sin \Delta^{II}} \right) \quad (2.30)$$

Por otro lado, para las mediciones con el modo “No Merge” se puede seleccionar la configuración II o la configuración III. En la Figura 2.17 se muestra una captura de pantalla de una medida del monocristal de MoS₂ realizada con el modo HAM con un

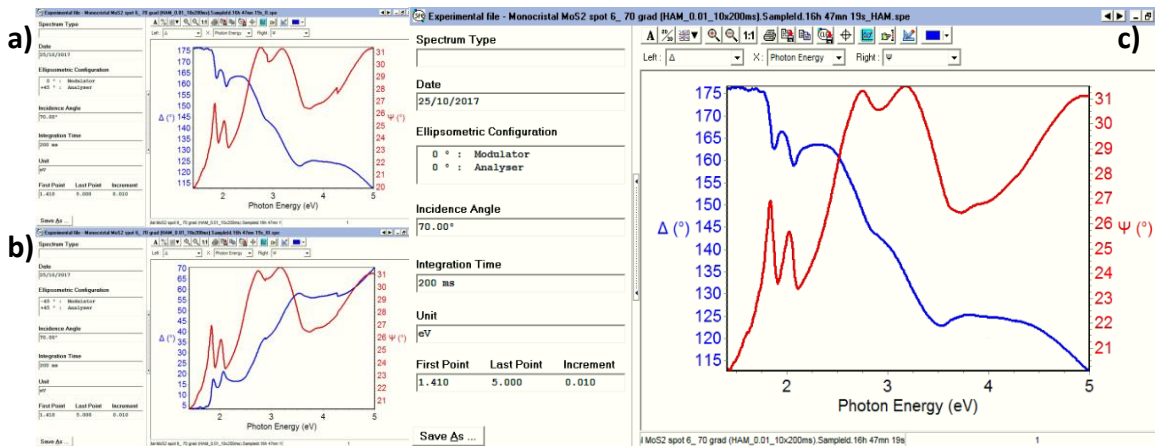


Figura 2.17 Captura de pantalla del programa DeltaPsi2 de una medida en modo HAM del monocristal (2D-SEMICONDUCTORS) de MoS₂. a) Configuración II con M=0° y A= +45°, b) configuración III con M=-45° y A= +45° y c) espectro final obtenido.

ángulo de incidencia de 70°. En las Figura 2.17 a y b se muestran los dos escaneos con las configuraciones II (M=0° y A=+45°) y III (M=-45° y A=+45°), que sumadas dan como resultado el espectro final que se muestra en la Figura 2.17c. Por otra parte, en

la Figura 2.18 se muestra una captura de pantalla del programa DeltaPsi2 de una medida de carbono vítreo utilizando el modo “No Merge”. En este caso se usó la configuración II ($M=0^\circ$ y $A=+45^\circ$).

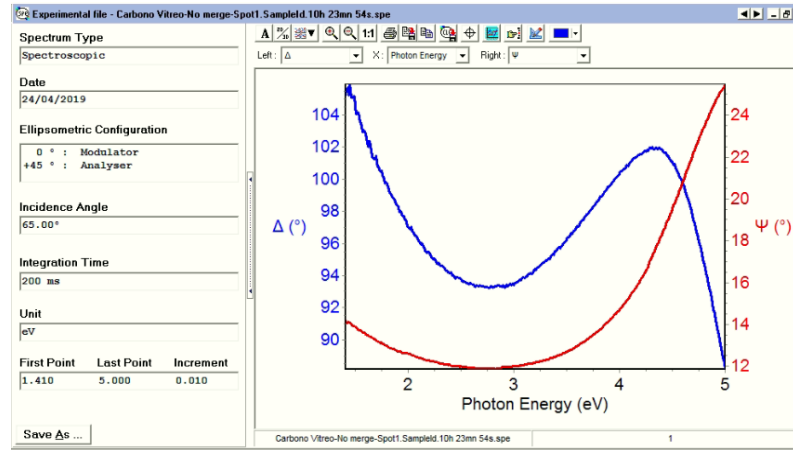


Figura 2.18 Captura de pantalla del programa DeltaPsi2 de una medida en modo “No Merge” de una muestra de carbono vítreo usando la configuración II, $M=0^\circ$ y $A=+45^\circ$

El ajuste de los datos entre los I_s e I_c modelados y experimentales se realizó minimizando la desviación cuadrática media χ^2 de acuerdo con:

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - P} \sum_{i=1}^N \left[(I_s^{mod} - I_s^{exp})_i^2 + (I_c^{mod} - I_c^{exp})_i^2 \right] \quad (2.31)$$

Donde la suma se toma sobre los N valores de I_s e I_c medidos en cada longitud de onda y P es el número de parámetros desconocidos del material en estudio. A continuación, se mostrarán algunas mediciones realizadas en esta Tesis, como ejemplo del caso más simple en el que se pueden invertir las ecuaciones elipsométricas para obtener las propiedades ópticas de un material utilizando directamente las medidas experimentales.

En algunos casos particulares cuando se tienen sistemas de dos fases (substrato/aire), así como el descrito en la sección 2.5.3.1, se pueden invertir las ecuaciones elipsométricas debido a que la ecuación tiene dos incógnitas que son el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) y se tienen dos medidas experimentales Δ y Ψ para cada longitud de onda empleada. Tanto n como k varían con la longitud de onda y constituyen la parte real e imaginaria del índice de refracción complejo según la siguiente expresión:

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (2.32)$$

o alternativamente, la función dieléctrica compleja:

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda) \quad (2.33)$$

La ecuación (2.32) que corresponde al índice de refracción complejo describe los cambios causados en las ondas de luz por la interacción con los materiales, es decir, describe lo que el material le hace a las ondas de luz (ralentización, refracción y reflexión). La ecuación (2.33) que corresponde a la función dieléctrica compleja, describe la respuesta del material a la radiación electromagnética, ε_1 es el término de polarización de volumen (carga oscilante = dipolos) y ε_2 es el término de absorción de volumen (generación de portadores de carga). Esta función dieléctrica compleja se puede expresar como:

$$\sqrt{\varepsilon} = \tilde{n} = n + ik \quad (2.34)$$

La ecuación (2.34) puede dividirse en una componente real ($\varepsilon_r = n^2 - k^2$) y una componente imaginaria ($\varepsilon_i = 2nk$). Con lo anteriormente expuesto, se puede decir que, para este caso particular del sistema de dos fases, las incógnitas n y k se pueden despejar desde las medidas experimentales de los ángulos elipsométricos Δ y Ψ . Si esto se repite a varias longitudes de onda se obtiene el correspondiente espectro de índice de refracción y también se puede obtener la función dieléctrica compleja. En la Figura

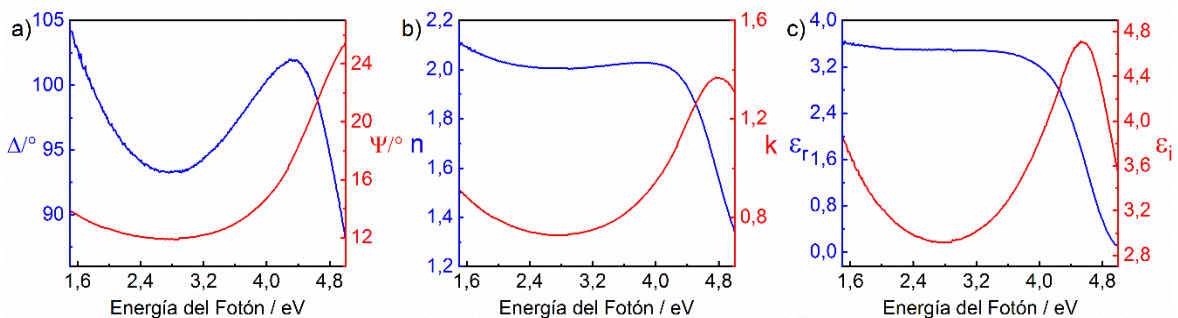


Figura 2.19 Espectros de a) los ángulos elipsométricos Δ y Ψ experimentales, b) índice de refracción complejo y c) función dieléctrica compleja de una muestra de carbono vítreo. Se usó el modo “No Merge” para obtener la medida experimental con un ángulo de incidencia fue de 65° .

2.19a se observa el espectro experimental (Δ y Ψ) de una muestra de carbono vítreo limpio y con pulido espejo en función de la energía del fotón. A partir de cada par Δ , Ψ a cada longitud de onda se calculó n y k utilizando la ecuación (2.9), el espectro correspondiente se muestra en la Figura 2.19b. Por último, en la Figura 2.19c se muestra la función dieléctrica, parte real e imaginaria, obtenida también a partir de las medidas experimentales. La ecuación utilizada para realizar el cálculo de estas propiedades ópticas del substrato en estudio se hizo con una ecuación parecida a la ecuación (2.9), pero esta vez escrita para el índice de refracción complejo o función dieléctrica compleja:

$$\sqrt{\varepsilon} = \tilde{n} = \sin^2 \phi_0 \left[1 + \tan^2 \phi_0 \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right] \quad (2.35)$$

A partir de la ecuación fundamental de la Elipsometría expresada en la ecuación (2.2) se obtiene ρ para cada longitud de onda. Por otra parte, en la Figura 2.20, se muestran el espectro experimental Δ y Ψ , el índice de refracción complejo y la respectiva función dieléctrica compleja en función de la energía del fotón obtenida también como resultado de la inversión de las ecuaciones elipsométricas para el monocristal MoS₂ (2D-SEMICONDUCTORS). En la parte imaginaria del espectro de la función dieléctrica del monocristal (Figura 2.20c) se observan tres picos principales que son asignados a

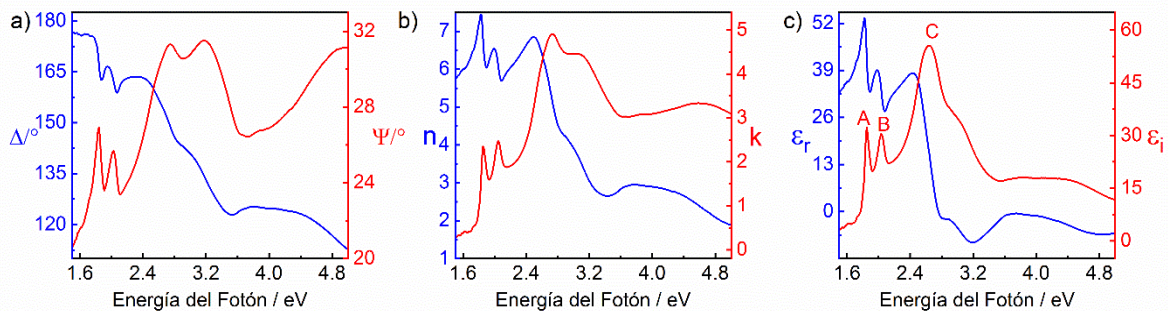


Figura 2.20 Espectros de a) los ángulos elipsométricos Δ y Ψ experimentales, b) índice de refracción complejo y c) función dieléctrica compleja del monocristal (2D-SEMICONDUCTORS). Se usó el modo HAM para obtener la medida experimental con un ángulo de incidencia de 70°.

las transiciones excitónicas A, B y C (desde energías bajas a altas) donde el pico C presenta mayor amplitud. Por su parte los picos excitónicos A y B están relacionados con la transición directa desde la banda de valencia (que se desdobra por efectos espín-órbita) a la banda de conducción más baja en los puntos K y K' de la primera zona de

Brillouin.^{34,35} Se puede decir que las medidas de Elipsometría espectroscópica pueden hacer un aporte valioso en la caracterización y el estudio de las propiedades ópticas de MoS₂ sintetizado en este trabajo.

2.6 Ensayos Electroquímicos

Se realizaron medidas electroquímicas a través de voltamperometría cíclica para las películas de MoS₂ sintetizadas a partir de depósitos nanométricos de Mo sobre carbono vítreo. Estas mediciones se hicieron con el fin de evaluar la actividad catalítica del material bidimensional. Las técnicas electroquímicas convencionales, como la voltamperometría cíclica, consisten en registrar la corriente ante variaciones lineales del potencial de electrodo. Esta técnica es ampliamente utilizada como criterio de diagnóstico cualitativo de los procesos que ocurren en una interfaz.³⁶ A continuación, se describe brevemente la técnica de voltamperometría cíclica y se detallan algunos aspectos generales de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH).

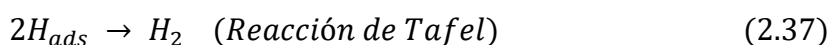
2.6.1 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroquímicas potenciodinámicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción, gracias a que aporta información rápida de los procesos de oxidación y reducción. El método consiste en perturbar el sistema variando el potencial del electrodo de trabajo en forma lineal, desde un potencial inicial (E_i) hasta un potencial final (E_f) a velocidad de barrido constante y entonces, retornar a la misma velocidad al valor inicial. Entre E_i y E_f el sistema puede llegar hasta potenciales anódicos o catódicos de corte (E_{anod} y E_{cat}). Utilizando como variables las velocidades de barrido y los potenciales iniciales y finales, se pueden identificar procesos de oxidación/reducción y de adsorción/desorción, también se puede determinar si ocurren en una o varias etapas o si son reversibles o irreversibles.³⁶ La medida experimental consiste en registrar la corriente (i) que circula por el sistema como consecuencia de la perturbación potenciodinámica del potencial aplicado. Los gráficos de i vs E obtenidos con esta técnica se denominan voltamperogramas. En este trabajo las mediciones voltamperométricas se realizaron en un equipo Solartron 1287, utilizando una celda

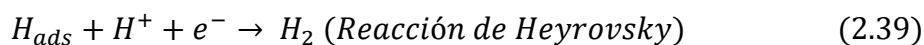
convencional de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó MoS₂ sobre carbono vítreo, como electrodo de referencia se usó un electrodo de Ag/AgCl (en solución de NaCl 3 M), 0,228 V vs RHE, y como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino de gran área. La velocidad de barrido usada fue de 5 mV/s. Las mediciones se hicieron en medio ácido (solución de H₂SO₄ 0,5 M) y la celda electroquímica se mantuvo en ambiente saturado de N₂ (Linde 99,999 %) utilizando, además, una trampa de agua. También se realizaron medidas de voltamperometría cíclica para las películas de MoS₂ crecidas sobre láminas de Mo. Estas medidas se realizaron en solución de NaOH 0,10 M y con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

2.6.2 Reacción de Desprendimiento de Hidrógeno

La reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH) es el proceso de electrodo más estudiado desde hace décadas, esto se debe en parte a que es un fenómeno complejo que involucra partículas cargadas, superficies sólidas, moléculas neutras y procesos de transferencia de carga, por lo cual es sumamente difícil poder realizar su estudio a partir de descripciones teóricas de procesos fundamentales.³⁷ Si bien el mecanismo de reacción es bastante simple, los esfuerzos teóricos para comprender la catálisis de esta reacción fueron bastante infructuosos durante mucho tiempo y solo en los últimos años se ha logrado comprender qué es un buen catalizador.³⁸ En medio ácido, se han establecido dos mecanismos diferentes por los que puede ocurrir la RDH. El primero es el mecanismo de Volmer – Tafel, el cual consiste en una primera etapa de transferencia de protones seguida de una reacción de recombinación química:



El segundo mecanismo se conoce como Volmer – Heyrovsky el cual implica una segunda etapa de transferencia de carga que a veces se denomina desorción electroquímica:



Un electrocatalizador es un catalizador que participa en una reacción electroquímica. Tal como en la cinética química convencional, el material del electrodo puede participar aportando sitios para la adsorción de intermediarios y modificar e incrementar la velocidad de la reacción sin ser consumido en el proceso.^{36,38} Para evaluar la eficiencia y el mecanismo de reacción de un electrocatalizador en una reacción electroquímica, en este caso la RDH, se puede utilizar la siguiente ecuación que relaciona la corriente con el sobrepotencial:

$$i = i_0 \exp^{\eta/b} \quad (2.40)$$

Si se reemplaza la corriente i por la densidad de corriente j ($j=i/A$, donde A es el área del electrodo) y se despeja el sobrepotencial η , se obtiene la ecuación (2.41), que se conoce como ecuación de Tafel:

$$\eta = b \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (2.41)$$

De donde resulta que los únicos dos términos dependientes del material del electrodo son la densidad de corriente de intercambio (j_0) y el coeficiente o pendiente de Tafel (b)^{36,39}. Cuanto mayor sea el valor de j_0 mayor será la corriente que circula a un η constante, lo cual hace que j_0 sea uno de los principales factores que gobiernan los fenómenos electrocatalíticos. Por otra parte, el valor de b depende de varios factores que están relacionados con el mecanismo y con la cinética de la reacción involucrada. Estos factores son función de la naturaleza química de la especie electroactiva, del solvente y de las características superficiales del material del electrodo, que combinadas determinan el camino de la reacción, la etapa determinante de velocidad, el cubrimiento por especies intermediarias, entre otras³⁶. Teniendo en cuenta esto, se puede decir que la determinación de j_0 y b para un electrocatalizador dado, permite

evaluar la actividad catalítica del material del electrodo y evidenciar el mecanismo por el cual se da la RDH.

A partir de la ecuación (2.41) aplicando la propiedad de los logaritmos y reorganizando la ecuación, se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln j = \frac{1}{b}\eta + \ln j_0 \quad (2.42)$$

que permite construir el gráfico de Tafel de un electrocatalizador y obtener la densidad de corriente de intercambio (j_0) y la pendiente de Tafel (b) desde su voltamperograma. Para ello se debe graficar el logaritmo natural de la densidad de corriente en función de sobrepotencial. Se debe hacer una regresión lineal a pocos milivoltios del potencial de equilibrio, ya que en esta zona hay control por transferencia de carga. A partir del voltamperograma se calcula el sobrepotencial restando a los potenciales obtenidos el potencial de equilibrio ($\eta = E - E_{eq}$) y la densidad de corriente dividiendo la corriente entre el área del electrodo ($j=i/A$). En esta Tesis para calcular la densidad de corriente a partir de los voltamperogramas obtenidos se utilizó el área geométrica del electrodo de trabajo. En la Figura 2.21a se muestra el área de exposición del electrodo usada en las mediciones electroquímicas. Se observa que el electrodo de trabajo fue recubierto con una cinta aislante dejando un círculo en el centro de diámetro de 5mm y el área geométrica se calculó a través de la fórmula del área de un círculo ($A = \pi r^2$). Además,

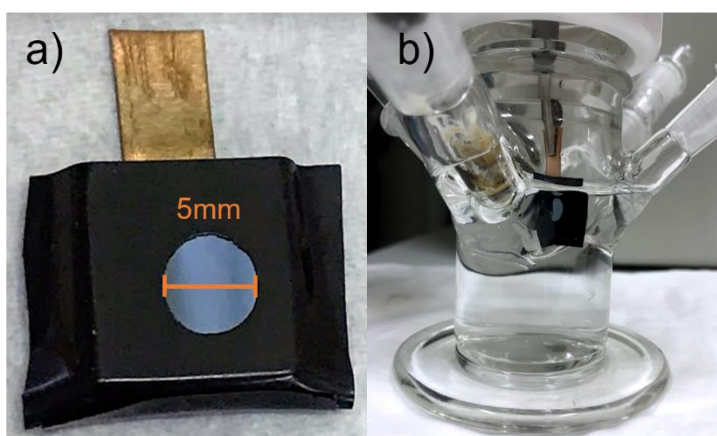


Figura 2.21 a) Imagen del área geométrica de un electrodo de MoS₂ sobre carbono vítreo utilizada para las mediciones electroquímicas. b) Imagen del montaje de la celda electroquímica utilizada para realizar las mediciones.

se usó una lámina de cobre para mantener el paso de corriente por el electrodo durante el procedimiento, tal como se muestra en la Figura 2.21b.

Como ya se dijo el valor de la pendiente de Tafel está relacionado con los pasos por los cuales ocurre la reacción electrocatalítica, existen reportes en la literatura que indican que los valores de pendiente de Tafel de 120, 40 y 30 mV/cm² se corresponden con las reacciones de Volmer, Heyrovsky y Tafel respectivamente.⁴⁰ Esto quiere decir que si se calcula la pendiente de Tafel para el MoS₂ sintetizado sobre carbono vítreo se puede identificar el mecanismo de la RDH sobre este material en medio ácido.

2.7 Referencias Bibliográficas

- (1) Wadsworth, J.; Wittenauer, J. P. The History of Development of Molybdenum Alloys for Structural Applications. **1993**, 29.
- (2) Singh, V. P.; McClure, J. C. Design Issues in the Fabrication of CdS-CdTe Solar Cells on Molybdenum Foil Substrates. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 76 (3), 369–385. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00289-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00289-1).
- (3) Shokhen, V.; Miroshnikov, Y.; Gershinsky, G.; Gotlib, N.; Stern, C.; Zitoun, D. On the Impact of Vertical Alignment of MoS₂ for Efficient Lithium Storage. *Sci. Rep.* **2017**, No. May, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03453-x>.
- (4) Lin, J.; Wang, H.; Tay, R. Y.; Li, H.; Shakerzadeh, M.; Tsang, S. H.; Liu, Z.; Teo, E. H. T. Versatile and Scalable Chemical Vapor Deposition of Vertically Aligned MoTe₂ on Reusable Mo Foils. *Nano Res.* **2020**, 13 (9), 2371–2377. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2857-y>.
- (5) Other Commonly Used Biomedical Coatings: Pyrolytic Carbon Coatings. **2012**. <https://doi.org/10.1533/9780857093677.1.75>.
- (6) Odutemowo, O. S.; Malherbe, J. B.; Limbach, R.; Wondraczek, L.; Wendler, E.; Undisz, A.; Njoroge, E. G.; Idisi, D. O.; Dhlamini, M. S. Applied Surface Science Changes in the Mechanical, Structural and Electrical Properties of Glassy Carbon Due to Strontium and Silver Co-Implantation and Annealing. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 537 (September 2020), 147929.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147929>.

- (7) Angarita, L. Síntesis de Películas Delgadas Por La Técnica de Magnetron Sputtering a Partir de Blancos de Renio y Boro. *Tesis* **2017**, *1* (1), 11–92.
- (8) Henning, S.; Adhikari, R. *Chapter 1 - Scanning Electron Microscopy, ESEM, and X-Ray Microanalysis*; Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46141-2.00001-8>.
- (9) Zhou, W.; Apkarian, R. P.; Wang, Z. L. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy.
- (10) Liang, W.; Shi, H.; Yang, X.; Wang, J.; Yang, W.; Zhang, H.; Liu, L. Recent Advances in AFM-Based Biological Characterization and Applications at Multiple Levels. *Soft Matter* **2020**, *16* (39), 8962–8984. <https://doi.org/10.1039/d0sm01106a>.
- (11) Nguyen-Tri, P.; Ghassemi, P.; Carriere, P.; Nanda, S.; Assadi, A. A.; Nguyen, D. D. Recent Applications of Advanced Atomic Force Microscopy in Polymer Science: A Review. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12* (5), 1–28. <https://doi.org/10.3390/POLYM12051142>.
- (12) Khan, M. K.; Wang, Q. Y.; Fitzpatrick, M. E. *Atomic Force Microscopy (AFM) for Materials Characterization*; Elsevier Ltd, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00001-8>.
- (13) Larkin, P. J. Basic Principles of Non-Contact Temperature Measurement. *Elsevier Inc. USA* **2011**, 1–32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386984-5.10002-3>.
- (14) Barron, A. R. *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*; Rice University, Houston, Texas, 2012.
- (15) Mattinen, M.; Hatanpää, T.; Sarnet, T.; Mizohata, K.; Meinander, K.; King, P. J.; Khriachtchev, L.; Räisänen, J.; Ritala, M.; Leskelä, M. Atomic Layer Deposition of Crystalline MoS₂ Thin Films: New Molybdenum Precursor for Low-Temperature Film Growth. *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4* (18), 1–11. <https://doi.org/10.1002/admi.201700123>.
- (16) Sharma, A.; Verheijen, M. A.; Wu, L.; Karwal, S.; Vandalon, V.; Knoop, H. C. M.; Sundaram, R. S.; Hofmann, J. P.; Kessels, W. M. M.; Bol, A. A. Low-Temperature

Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of 2-D MoS₂: Large Area, Thickness Control and Tuneable Morphology. *Nanoscale* **2018**, *10* (18), 8615–8627. <https://doi.org/10.1039/c8nr02339e>.

- (17) Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Ryu, S. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2695–2700. <https://doi.org/10.1021/nn1003937>.
- (18) Yang, P.; Zou, X.; Zhang, Z.; Hong, M.; Shi, J.; Chen, S.; Shu, J.; Zhao, L.; Jiang, S.; Zhou, X.; Huan, Y.; Xie, C.; Gao, P.; Chen, Q.; Zhang, Q.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Ryu, S. Batch Production of 6-Inch Uniform Monolayer Molybdenum Disulfide Catalyzed by Sodium in Glass. *Nat Commun.* **2018**, *9*(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03388-5>.
- (19) Shahzad, R.; Kim, T. W.; Kang, S. W. Effects of Temperature and Pressure on Sulfurization of Molybdenum Nano-Sheets for MoS₂ Synthesis. *Thin Solid Films* **2017**, *641*, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.041>.
- (20) Li, Y.; Lin, S.; Chui, Y. S.; Ping, S. Effect of Uniaxial Strain on Low Frequency Raman Modes in Few Layers Molybdenum Disulfide. **2016**, *5* (11), 3033–3037. <https://doi.org/10.1149/2.0071611jss>.
- (21) Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; Li, T.; Kim, J.; Chim, C. Y.; Galli, G.; Wang, F. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Lett.* **2010**, *10* (4), 1271–1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>.
- (22) Song, I.; Park, C.; Choi, H. C. Synthesis and Properties of Molybdenum Disulphide: From Bulk to Atomic Layers. *RSC Adv.* **2015**, *5* (10), 7495–7514. <https://doi.org/10.1039/c4ra11852a>.
- (23) Li, H.; Zhang, Q.; Chong, C.; Yap, R.; Tay, K.; Hang, T.; Edwin, T.; Olivier, A.; Baillargeat, D. From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. **2012**, No. 1 L, 1385–1390. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102111>.
- (24) Kong, D.; Wang, H.; Cha, J. J.; Pasta, M.; Koski, K. J.; Yao, J.; Cui, Y. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers. *Nano Lett.* **2013**, *13* (3), 1341–1347. <https://doi.org/10.1021/nl400258t>.
- (25) Bolhuis, M.; Hernandez-Rueda, J.; van Heijst, S. E.; Tinoco Rivas, M.; Kuipers, L.

- Conesa-Boj, S. Vertically-Oriented MoS₂ Nanosheets for Nonlinear Optical Devices. *Nanoscale* **2020**, *12*, 10491–10497. <https://doi.org/10.1039/D0NR00755B>.
- (26) Zhao, C.; Zhang, Y.; Wang, C. C.; Hou, M.; Li, A. Recent Progress in Instrumental Techniques for Architectural Heritage Materials. *Herit. Sci.* **2019**, *7* (1), 1–50. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0280-z>.
- (27) Briggs, D. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Handb. Adhes. Second Ed.* **2005**, 621–622. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>.
- (28) Kondekar, N. P.; Boebinger, M. G.; Woods, E. V.; McDowell, M. T. In Situ XPS Investigation of Transformations at Crystallographically Oriented MoS₂ Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (37), 32394–32404. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10230>.
- (29) Li, D.; Song, X.; Xu, J.; Wang, Z.; Zhang, R.; Zhou, P.; Zhang, H.; Huang, R.; Wang, S.; Zheng, Y.; Zhang, D. W.; Chen, L. Optical Properties of Thickness-Controlled MoS₂ Thin Films Studied by Spectroscopic Ellipsometry. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *421*, 884–890. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.069>.
- (30) Choi, J. G.; Thompson, L. T. XPS Study of As-Prepared and Reduced Molybdenum Oxides. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *93* (2), 143–149. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00317-7).
- (31) Hinrichs, K.; Eichhorn, K. J.; Ertl, G.; Mills, D. L.; Lüth, H. *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, 2nd ed.; Hinrichs, K., Eichhorn, K.-J., Eds.; Springer Series in Surface Sciences, 2014; Vol. 52. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-40128-2>.
- (32) Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd: New York, 2007; Vol. 53.
- (33) Patrino, E. M. Estudio Óptico y Electroquímico de Óxidos de Circonio y Aleaciones de Circonio. PhD thesis: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba 1993.
- (34) Qiu, D. Y.; Da Jornada, F. H.; Louie, S. G. Optical Spectrum of MoS₂: Many-Body Effects and Diversity of Exciton States. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111* (21), 1–5.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.216805>.

- (35) Qiu, D. Y.; Da Jornada, F. H.; Louie, S. G. Erratum: Optical Spectrum of MoS₂: Many-Body Effects and Diversity of Exciton States (Physical Review Letters (2013) 111 (216805)). *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115* (11), 1–2. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.119901>.
- (36) Macagno, V. A.; Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A.; González, E. R. *Electroquímica — Fundamentos y Aplicaciones En Un Enfoque Interdisciplinario*; Universidad Nacional de Córdoba, Secretaría de Extensión Universitaria, U., Ed.; 2001; Vol. 46. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(01\)00451-0](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(01)00451-0).
- (37) Marschoff, C. M. Estudio Semiempírico de La Reacción de Desprendimiento de Hidrógeno Sobre Diversos Metales, Universidad de Buenos Aires, 1975.
- (38) Schmickler, W.; Santos, E. Interfacial Electrochemistry. *Interfacial Electrochem.* **2010**, 1–272. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-04937-8>.
- (39) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Swain, E.; Robey, C. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Surface technology: New York, 2001.
- (40) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 7296–7299.

3 Optimización de la Metodología de Síntesis de MoS₂

3.1 Introducción

Como se ya se ha mencionado, el MoS₂ es un material bidimensional que presenta diversas propiedades y características que lo hacen atractivo en varios campos de aplicación como por ejemplo la medicina, la electrónica, ciencia de los materiales, sensores, entre otros.^{1,2} Se puede decir que las aplicaciones para las cuales puede ser utilizado el MoS₂ van de la mano con las propiedades o características de este material, las cuales a su vez están fuertemente relacionadas con las condiciones de síntesis con las que se obtiene.³

En este trabajo de Tesis se realizó una exploración de las diferentes condiciones de síntesis para la deposición química en fase de vapor (CVD por sus siglas en inglés) de MoS₂ a partir de la sulfurización de molibdeno metálico. Esto se hizo con el fin de definir las condiciones más favorables para sintetizar el MoS₂ de la mejor calidad y en forma reproducible, debido a que, en el grupo de investigación en ciencias de superficies, en el cual se hizo esta Tesis (INFIQC-UNC), no se habían realizado trabajos de investigación previos en la síntesis y caracterización de este tipo de materiales. En este capítulo, se detallarán dos metodologías de síntesis por CVD para obtener el MoS₂. Para estudiar el efecto de cada variable de síntesis sobre el MoS₂ obtenido, se utilizaron las técnicas de caracterización de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía Raman, con las cuales se puede verificar la formación del material bidimensional. Finalmente, con base en los resultados obtenidos, se describen las condiciones de síntesis utilizadas en este trabajo de Tesis para sintetizar el MoS₂ bidimensional.

3.2 Metodología de Síntesis Usando un Único Horno Tubular para Realizar la Deposición Química en Fase de Vapor (CVD: *Chemical Vapor Deposition*)

Para realizar la síntesis de MoS₂ inicialmente se utilizó un único horno tubular para la deposición química en fase de vapor (CVD por sus siglas en inglés). En esta metodología se utilizó una navicilla de cuarzo para calentar el azufre en polvo, la cual se ubicó en la entrada del horno tubular tal como se describió en la sección 2.3.2 de esta Tesis. Se estudiaron distintas variables en esta metodología de síntesis con el fin de encontrar las condiciones más favorables para la obtención de MoS₂. A continuación, se describen cada una de las variables estudiadas y sus aportes para la optimización de la metodología de síntesis finalmente usada.

3.2.1 *Temperatura de Síntesis de MoS₂*

Como bien se ha detallado en la sección 2.3.2 las condiciones de síntesis de MoS₂ usando un único horno tubular consisten en el calentamiento de una lámina de molibdeno metálico (sin pulido espejo) de dimensiones 1,0 x 1,5 cm en el centro del horno tubular y una navicilla ubicada en la entrada del horno que contiene el azufre en polvo (0,3 g). El gas usado para el transporte del vapor de azufre fue argón (flujo entre 150 – 200 sccm) y la variable estudiada en este caso es la temperatura de síntesis.

Para llegar a la temperatura deseada se utilizaron dos rampas: la primera va desde la temperatura ambiente hasta 500 °C con una velocidad de 16 °C/min, seguida de una segunda rampa a 3 °C/min hasta la temperatura deseada. Luego se mantiene la temperatura por 10min y finalmente se realiza el enfriamiento a 6 °C/min. Estas rampas fueron reportadas en un trabajo de investigación previo para la formación de MoS₂ a gran escala a partir de depósitos de Mo sobre sustratos de SiO₂.⁴ Por otro lado, se observó que el azufre empieza a fundirse cuando la temperatura del horno es de 400 °C, esto se debe a que la zona donde se encuentra la navicilla que contiene el azufre en polvo debe estar a una temperatura mayor a 115 °C que corresponde a la temperatura de fusión del azufre. La mayoría de los experimentos se realizaron a una temperatura

de 750 °C tomando como referencia el trabajo previamente citado⁴ y de esta manera se obtuvo por primera vez MoS₂.

En la Figura 3.1 se muestran los espectros Raman e imagen SEM para el MoS₂ sintetizado en las condiciones de síntesis mencionadas. En la Figura 3.1a se observa la superposición de cuatro espectros Raman obtenidos en distintos puntos o zonas de la película de MoS₂. La superposición de los espectros indica que la muestra presenta una alta homogeneidad. Se observan los picos Raman característicos del material bidimensional, que corresponden a los modos vibracionales en el plano (E_{2g}^1) y fuera del plano (A_{1g}). El desplazamiento Raman es de 384 cm⁻¹ y 411 cm⁻¹ respectivamente, estos valores concuerdan con los reportes en la literatura para el MoS₂ masivo.⁵ En la Figura 3.1a también se observa la presencia del modo vibracional E_{1g} a los 286 cm⁻¹ que es indicativo de la formación de capas verticales.⁶

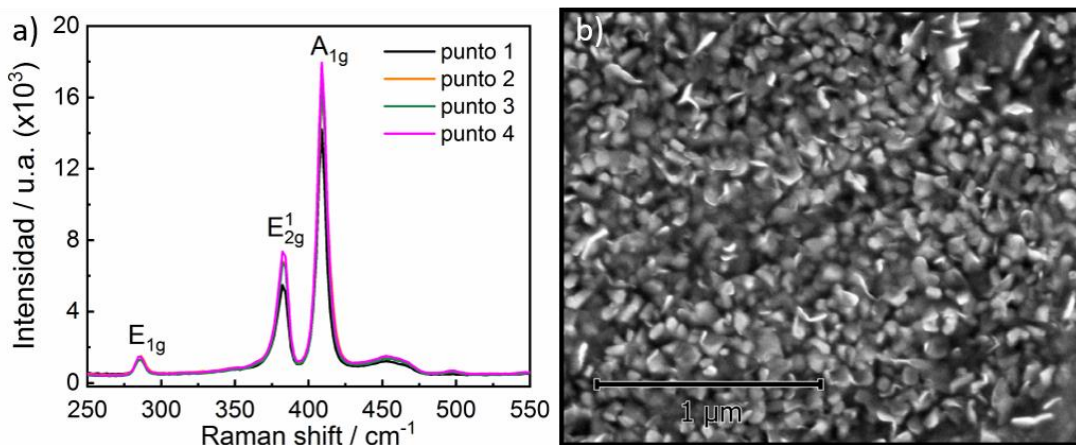


Figura 3.1 a) Espectros Raman medidos en cuatro puntos y b) imagen SEM de MoS₂ sintetizada a 750 °C, donde se observa la estructura granular de la película.

La Figura 3.1b muestra la imagen SEM correspondiente a la misma película de MoS₂ sintetizada a 750 °C. En esta imagen se corrobora la homogeneidad del material sintetizado, ya que se observa que la mayor parte de la superficie de la muestra presenta un alto cubrimiento de nanogranos cristalinos y algunas hojuelas o “flakes” del material bidimensional. Estos “flakes” pueden ser los responsables de la presencia del modo vibracional E_{1g} . Con estos resultados de Raman y SEM se puede decir que a 750 °C se logró sintetizar MoS₂ masivo altamente homogéneo y con presencia de “flakes” de orientación vertical.

Una vez que se corroboró la formación de MoS₂ bajo estas condiciones de síntesis, se procedió a variar la temperatura de formación de MoS₂. En la Figura 3.2 se presentan los distintos espectros Raman obtenidos para las muestras de Mo metálico sulfurizadas desde 600 a 850 °C. En la Figura 3.2a se observa un espectro Raman distinto del espectro Raman característico de MoS₂ (Figura 3.2b-f). El espectro Raman que se muestra en la Figura 3.2a se corresponde con los corrimientos Raman reportados en la literatura para el MoO₂.⁷ En la Tabla 3.1 se presentan algunos reportes de los valores de frecuencias Raman para el MoO₂ en comparación con los que se muestran en la Figura 3.2a. Se observa que hay una buena correlación con los resultados obtenidos en este trabajo. Se puede decir entonces, que no se formó el MoS₂ después de la sulfurización del Mo metálico a 600 °C y en su lugar se obtuvo la oxidación del metal. La razón por la que no se formó el MoS₂ es probablemente porque la zona del horno donde se encontraba ubicada la navecilla que contenía el azufre en

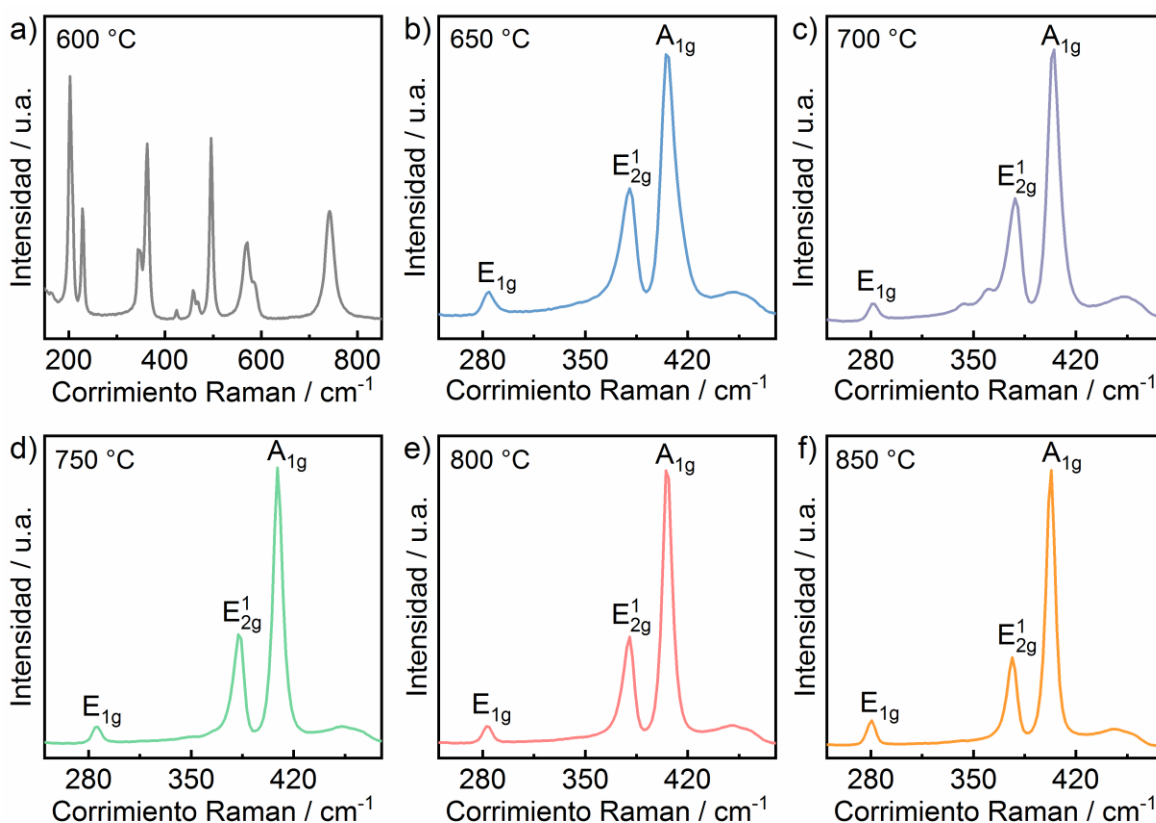


Figura 3.2 Espectros Raman obtenidos para las muestras de Mo metálico sulfurizadas a las temperaturas de a) 600 °C, b) 650 °C, c) 700 °C, d) 750 °C, e) 800 °C y f) 850 °C.

polvo no alcanzó la temperatura de fusión del azufre (115 °C) ni mucho menos su temperatura de ebullición (445 °C). Luego de hacer varios experimentos de síntesis a

esta temperatura y bajo estas condiciones se obtuvo repetidas veces la formación de MoO₂ en lugar de MoS₂.

Tabla 3.1 Frecuencias Raman en cm⁻¹ para el óxido de molibdeno: MoO₂

Referencia	Asignación de modos vibracionales Raman (cm ⁻¹)					<i>m</i> -MoO ₂	<i>m</i> -MoO ₂
	A _g - δ(OMo ₂)	A _g - δ(OMo ₃)	A _g - δ(O=Mo)	B _{1g} - ν(OMo ₃)			
Esta Tesis Figura 3.2a	204	346	364	460	496	743	
	229				572		
					585		
Camacho- López et al espectro a ⁷	203	346	365	459	496	744	
	208				569		
	229				588		
Camacho- López et al espectro b ⁷	201	343	360	455	493	737	
	205				567		
	227				582		
Srivastava et al ⁸	201	345	370	454	480	750	
	220						
Braithwaite et al ⁹	203	345	363	461	495	744	
	228				571		
					589		

En la Figura 3.3 se muestra la imagen SEM medida para el MoO₂ obtenido a 600 °C en comparación con las imágenes SEM de MoS₂ formado a 650 y 700 °C. La morfología del óxido (Figura 3.3a) está compuesta por granos de distinto tamaño nanométrico que recubren toda la superficie del metal y ésta presenta una diferencia

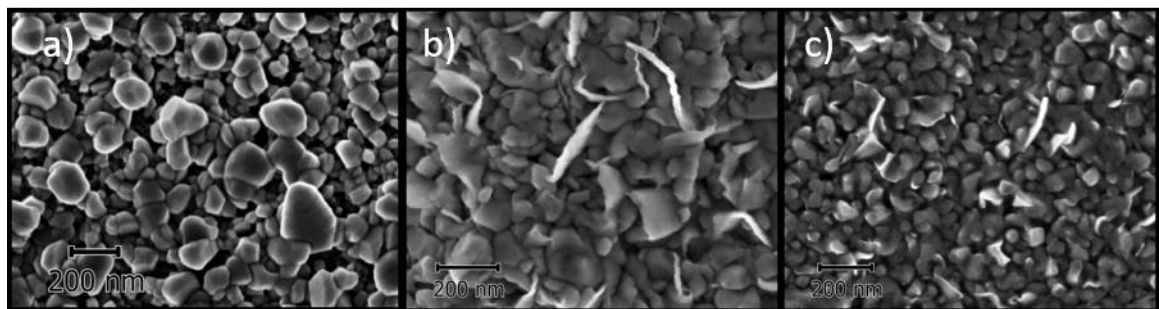


Figura 3.3 Imágenes SEM de las muestras de Mo metálico luego de la sulfurización a las temperaturas de a) 600 °C, b) 650 °C y c) 700 °C.

significativa con relación a la morfología de MoS₂ (Figura 3.3b-c). Como se ve en las Figura 3.3b-c la morfología de MoS₂ es reproducible a las distintas temperaturas y se

observa la presencia de granos cristalinos entre 37 – 39 nm aprox. de tamaño además de algunas hojuelas o “flakes” con orientación vertical como parte de la morfología característica de este material bidimensional bajo estas condiciones de síntesis. Finalmente, con los resultados obtenidos de Raman y SEM para las muestras sintetizadas luego de la sulfurización del Mo metálico a las distintas temperaturas, se concluye que, usando esta metodología de síntesis descripta, solo se obtiene MoS₂ a partir de 650 °C.

3.2.2 Gas Transportador: Argón 5N, Argón con 1% de H₂, Argón con 10% de H₂ y Nitrógeno 4N

Como su nombre lo indica, el gas transportador es utilizado en la metodología de síntesis CVD para transportar o llevar el vapor de azufre hacia el Mo metálico para la formación de MoS₂. Este gas transportador debe cumplir con ciertos requerimientos como son que sea inerte y que no contenga demasiadas trazas de oxígeno, esto último debido a que en el caso de la síntesis de MoS₂ el oxígeno podría competir con el azufre para realizar la oxidación del Mo metálico. Para estudiar esta variable se usaron cuatro gases: argón 99,999 % (Ar 5N), argón con 1 % de H₂, argón con 10 % de H₂ y nitrógeno 99,998 % (N₂ 4N). El argón usado fue de alta pureza (Linde, argón ultrapuro grado 5.0 \geq 99,999 % de pureza), pero se usaron dos mezclas de argón con hidrógeno (con 1 y 10 % de H₂), para favorecer un ambiente reductor y así estudiar la influencia de las trazas de oxígeno que pueden estar presentes en el argón puro sobre la oxidación del molibdeno. El nitrógeno que se utilizó también fue de alta pureza (nitrógeno extra puro grado 4.8 \geq 99,998 % de pureza). La temperatura de síntesis a la que se realizaron todos los experimentos fue de 750 °C y las otras condiciones (Mo metálico sin pulido espejo, cantidad de azufre en la navecilla, flujo del gas y rampas de calentamiento – enfriamiento) se mantuvieron fijas.

En la Figura 3.4 se muestran los espectros Raman de MoS₂ sintetizado a 750 °C utilizando argón 5N, argón con 1% de H₂, argón con 10% de H₂ y nitrógeno 4N como gas transportador. Cada muestra se realizó bajo las mismas condiciones, como se

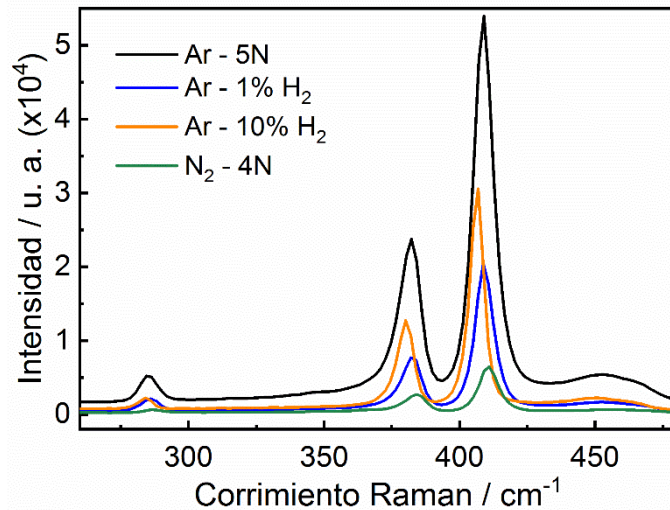


Figura 3.4 Espectros Raman de MoS₂ sintetizado a 750 °C utilizando Argón 5N (línea negra), Argón con 1% de H₂ (línea azul), Argón con 10% de H₂ (línea naranja) y Nitrógeno 4N (línea verde) como gas transportador.

mencionó antes, la única variable fue el tipo de gas utilizado para transportar el vapor de azufre. En la Figura 3.4 se observa que la intensidad de los picos Raman característicos de MoS₂ es menor para la muestra en la que se usó nitrógeno como gas transportador. En trabajos previos^{5,10} se han reportado que existe una relación entre la intensidad de los picos Raman con la cantidad de MoS₂ sintetizado, a mayor intensidad de los picos Raman mayor cantidad de material bidimensional y por otro lado, a menor diferencia de frecuencia Raman entre los dos picos menor cantidad de capas de MoS₂. Teniendo en cuenta esto se puede decir que el MoS₂ que se sintetizó usando nitrógeno, presenta menor cantidad de material bidimensional, lo cual se debe probablemente a que el nitrógeno contiene mayores trazas de oxígeno. Como ya se mencionó el nitrógeno que se usó en este experimento fue de grado 4.8, por lo cual este gas puede contener trazas de O₂ < 10 ppm mientras que el argón puro usado fue de grado 5.0, el cual podría contener trazas de O₂ < 2 ppm. Las trazas de O₂ favorecen el decaído de MoS₂ de acuerdo con la siguiente ecuación global: $2 \text{ MoS}_2 + 7 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ MoO}_3 + 4 \text{ SO}_2$, donde los productos son gaseosos a altas temperaturas^{11,12}. Por lo tanto, en presencia de O₂ es de esperarse la formación de menor cantidad de MoS₂ debido a lo que se pierde en el proceso de decaído.

Con respecto al argón puro y la mezcla de argón con hidrógeno, si bien existen diferencias en las intensidades de los espectros Raman, no hay una tendencia con la cantidad de hidrógeno en la mezcla del gas. En la Figura 3.4 también se observa que en

el espectro Raman de MoS₂ usando nitrógeno como gas transportador, no se define muy bien o prácticamente no aparece el pico E_{1g} a los 286 cm⁻¹, mientras que en los otros espectros sí. Es probable que la ausencia de este modo vibracional en el espectro Raman indique que la morfología de MoS₂ sintetizado bajo estas condiciones carece de hojuelas o “flakes” con orientación vertical. Por otro lado, en la literatura comúnmente se ha reportado el uso de argón como gas transportador,¹³⁻¹⁶ si bien el nitrógeno también ha sido utilizado en algunos trabajos,^{4,17,18} como se acaba de ver con estos resultados Raman (bajo estas condiciones), el nitrógeno como gas transportador, no permite obtener gran cantidad del material bidimensional mientras que el argón sí.

Para comparar la morfología de las muestras sintetizadas usando los diferentes gases, se realizaron medidas de SEM, en la Figura 3.5 se muestran los resultados obtenidos. Se observa el total recubrimiento de la superficie del metal y una morfología similar para las muestras sintetizadas a 750 °C usando argón 5N, argón con 1% de H₂ y argón con 10% de H₂ (Figura 3.5a-c). Sin embargo, se observa una gran cantidad de

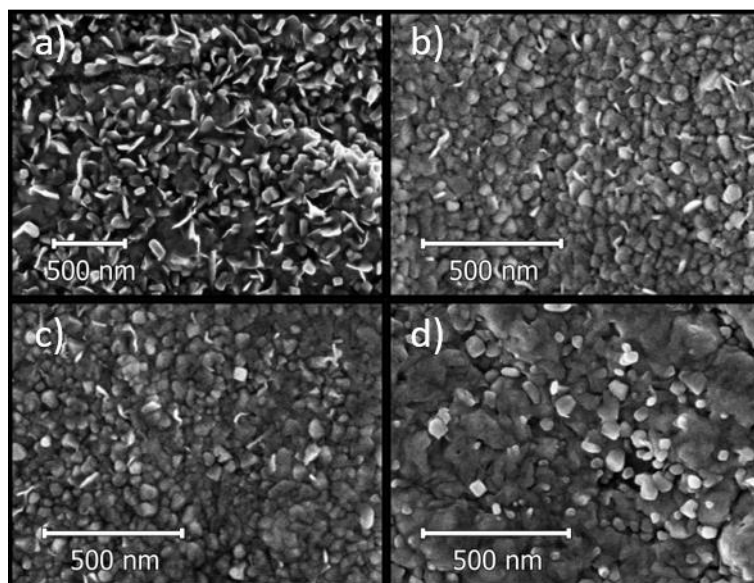


Figura 3.5 Imágenes SEM obtenidas para las muestras de MoS₂ sintetizadas a 750 °C utilizando a) argón 5N, b) argón con 1% de H₂, c) argón con 10% de H₂ y d) nitrógeno 4N como gas transportador.

hojuelas o “flakes” que resaltan en la morfología de la muestra sintetizada en argón de alta pureza, esto se corresponde con la alta intensidad de los picos Raman en el espectro obtenido para esta muestra (Figura 3.4). Con este resultado se puede decir que en la síntesis de MoS₂ bajo estas condiciones no es detectable la influencia de las trazas de oxígeno en el argón puro. Por otro lado, en la Figura 3.5d se observa una

morfología distinta para el MoS₂ cuando se usó nitrógeno como gas transportador. En esta muestra no se observan “flakes” de MoS₂ lo cual se corresponde con el resultado obtenido en el espectro Raman para esta misma muestra (Figura 3.4). La morfología en este caso está dominada por pequeños nano-granos cristalinos del material bidimensional.

Los resultados de Raman y SEM permiten concluir que se obtiene menor cantidad del material bidimensional utilizando nitrógeno que usando argón como gas transportador. Además, la morfología obtenida para el MoS₂ usando nitrógeno como gas transportador carece de “flakes”, lo cual limitaría el estudio de la orientación vertical de las nanoláminas del material 2D en estas muestras, por lo que se descarta el uso de nitrógeno. Por otra parte, las trazas de oxígeno presentes en el argón puro no son lo suficientemente grandes para influir en la formación de MoS₂, dada la competencia entre estas trazas de O₂ y el exceso de azufre presente en el tubo de síntesis. Teniendo en cuenta que no se observaron mayores diferencias en la morfología de MoS₂ formado con los distintos tipos de argón, finalmente, se decidió utilizar argón puro como gas transportador.

3.2.3 Distancia de la Navecilla de Azufre de la Entrada del Horno Tubular

En la metodología por CVD para la síntesis de MoS₂ es importante controlar y mantener la presencia del azufre desde que inicia hasta que finaliza la síntesis. La formación del material bidimensional va a depender de este factor, debido a que el Mo tiende a oxidarse cuando es sometido a altas temperaturas.¹⁹ Como ya se ha mencionado, para sintetizar MoS₂ utilizando un único horno tubular, se ubica la lámina de Mo metálico en la parte central del horno, donde se puede controlar con precisión su temperatura. El azufre en polvo, en cambio, se ubica en una navecilla de cuarzo en la entrada del horno tubular donde la temperatura no es controlable, sin embargo, se requiere que esta zona se encuentre alrededor de 200 °C. Tal requerimiento es porque el azufre empieza a fundirse a partir de los 115 °C aprox. donde se obtiene un líquido que fluye con facilidad formado por moléculas de S₈. La molécula de S₈ es el alótropo más estable que presenta el azufre y se mantiene estable en las fases sólida, líquida y

gaseosa.²⁰ A la temperatura de 200 °C se alcanza el máximo de viscosidad y se forman largas cadenas de azufre que pueden romperse, pasar al estado gaseoso y posteriormente ser transportadas por el gas inerte hacia el interior del horno donde se encuentra el Mo a una temperatura mayor. Como la navicilla de azufre se encuentra fuera de la zona de control de temperatura del horno, la temperatura disminuye con respecto a la posición del Mo, por lo que es necesario encontrar un punto donde la temperatura sea adecuada para la evaporación del azufre.

En este sistema, la temperatura a la cual se inicia la evaporación del azufre depende de la temperatura a la cual se encuentre el Mo en el centro del horno. En este experimento se observó que cuando el horno marcaba los 400 °C, el azufre empezaba a fundirse en la navicilla y luego, con el aumento de la temperatura, empezaba a evaporarse hasta ser llevado por el gas transportador hacia el centro del horno donde se encontraba el Mo metálico. Se logró observar, además, que el azufre fundido cambió de amarillo a naranja después de superar la temperatura de 400 °C en la parte central del horno. Por otro lado, luego de variar la temperatura de síntesis se encontró que a 600 °C no se formaba MoS₂, lo cual se debe a que la temperatura en la posición donde se encontraba la navicilla no fue lo suficientemente alta para evaporar el azufre cuando se alcanzaron los 600 °C en el centro del tubo. Por lo tanto, había poca cantidad de vapor de azufre y consecuentemente se oxidó el Mo. En este sentido, se puede decir que la oxidación del metal está directamente relacionada con la evaporación y el transporte del azufre en el sistema de síntesis, por lo que se procedió a realizar la variación de la distancia a la cual se ubicaba la navicilla con el azufre en polvo para estudiar la influencia de ésta en la evaporación del azufre y la formación de MoS₂ a una temperatura de síntesis dada. Esto se hizo con el fin de observar qué pasaba con la competencia entre el azufre y las trazas de oxígeno presentes en el gas transportador si la evaporación del azufre se daba de forma tardía.

Para realizar los experimentos en este caso, se utilizaron como variables fijas el molibdeno metálico con dimensiones de 1,0 x 1,5 cm (sin pulido espejo), argón puro como gas transportador (con un flujo entre 150 y 200 sccm), 750 °C de temperatura de síntesis y 0,3 g de azufre en polvo en la navicilla de cuarzo. Las tres distancias entre la navicilla y la entrada del horno estudiadas fueron: 0, 5 y 9 mm. La primera distancia (0 mm de la entrada del horno), es la posición más cercana de la zona central del horno

y las otras posiciones son a 5 y 9 mm de la entrada del horno, es decir que la navicilla se encuentra cada vez más alejada de la parte de mayor calentamiento del horno (es decir, se desplaza hacia una zona de menor temperatura). Todos los experimentos descritos en las secciones anteriores fueron realizados con la navicilla lo más cerca posible de la entrada del horno, se podría decir que equivale a 0 mm de la entrada del horno en este estudio.

Antes que nada, se realizó nuevamente una síntesis a 750 °C con las condiciones descritas, teniendo en cuenta la distancia de la navicilla a 0 mm de entrada del horno. La formación de MoS₂ y la morfología fue corroborada con el espectro Raman característico para el material bidimensional y la respectiva imagen SEM, tal como se

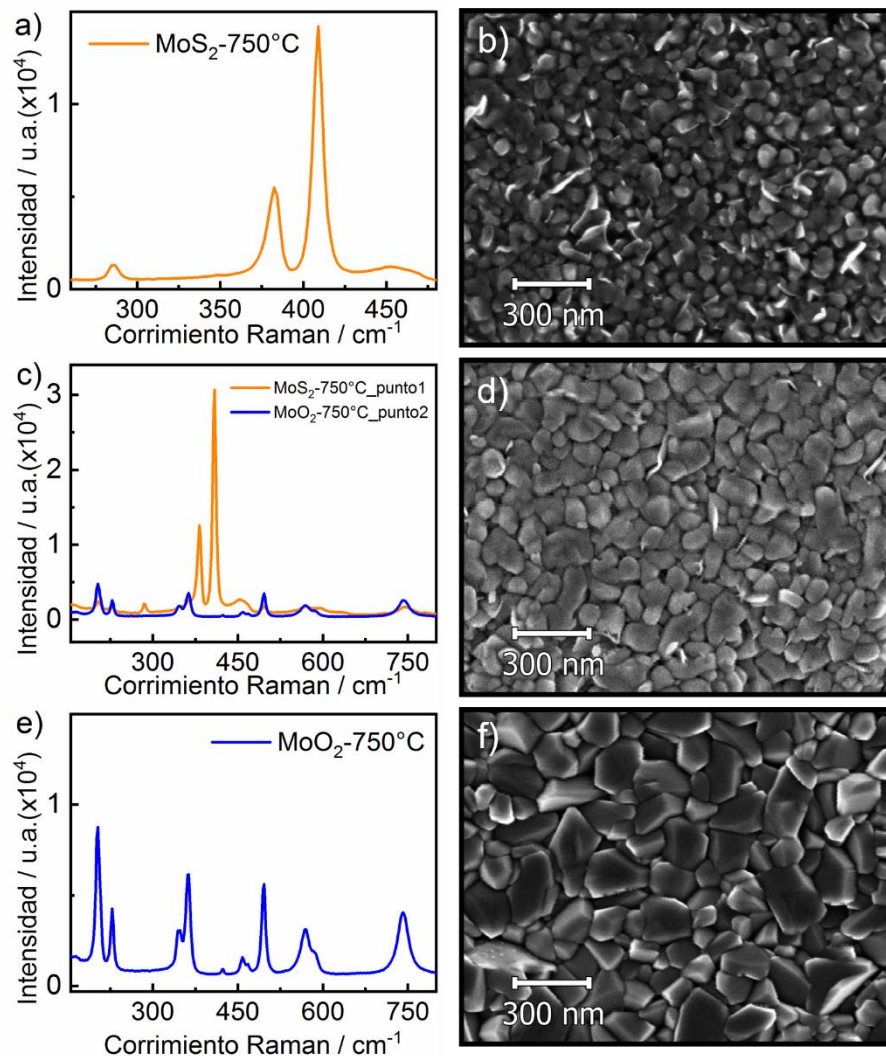


Figura 3.6 Espectros Raman e imágenes SEM de las muestras de Mo metálico sulfurizadas a 750 °C con la navicilla de azufre a) y b) a una distancia de 0 mm, c) y d) a una distancia de 5 mm y e) y f) a una distancia de 9 mm de la entrada del horno, respectivamente.

muestra en las Figura 3.6a-b. La morfología encontrada en la imagen SEM para esta muestra es similar a la obtenida para el MoS₂ a 750 °C en experimentos anteriores. La siguiente síntesis se hizo colocando la navicilla a 5 mm de la entrada del horno y manteniendo fijas las otras condiciones de síntesis. En las Figura 3.6c-d se presentan el espectro Raman y la imagen SEM respectivamente, para dos puntos en la misma muestra. En el espectro Raman, se observa la formación de MoS₂ en el extremo de la lámina de Mo más cercano a la navicilla de azufre (espectro en el punto 1 de la Figura 3.6c) mientras que en la parte más alejada se obtuvo el espectro característico del MoO₂ (espectro en el punto 2 de la Figura 3.6c).⁷ Este resultado muestra que el vapor de azufre generado no fue suficiente para reaccionar con la totalidad del Mo en la superficie del metal, en consecuencia, las trazas de oxígeno lograron oxidar parte de la muestra. La morfología que se muestra en la imagen SEM (Figura 3.6d) se corresponde con la formación del óxido del metal y la presencia de pocas hojuelas de MoS₂.

En el tercer caso, la distancia de la navicilla con azufre fue de 9 mm y como se puede observar en las Figura 3.6e-f, a esta distancia el azufre no alcanza a reaccionar con el Mo en el centro del horno. Esto se debe a que la temperatura en esta posición no es lo suficientemente alta para generar la evaporación de la cantidad de azufre necesaria para la formación de MoS₂. El espectro Raman y la imagen SEM corroboran la formación de óxido en lugar de MoS₂ a pesar de que las trazas en el argón de alta pureza son mínimas. Estos resultados evidencian la importancia de controlar la temperatura del azufre durante todo el procedimiento de síntesis.

3.2.4 Pulido del Substrato Metálico

Todos los experimentos que se describieron en las secciones anteriores fueron realizados utilizando una lámina de molibdeno metálico sin pulido espejo de dimensiones de 1,0x1,5 cm. Es decir, que solo se hizo un pulido con lijas al agua con granulación descendiente de numeración 400, 600, 1500 y 2000. Los resultados de las imágenes SEM mostraron que la morfología de MoS₂ sintetizado es similar para las distintas muestras obtenidas, lo cual podría estar relacionado con la morfología del metal (en este caso sin pulido espejo) antes de la sulfurización. Para estudiar la influencia del pulido del substrato metálico sobre la morfología de MoS₂ obtenido, se realizaron dos síntesis, una con el Mo metálico sin pulido espejo y la otra con el Mo

metálico con pulido espejo. Ambas síntesis se hicieron a una temperatura de 750 °C, con un flujo de argón entre 150 y 200 sccm y 0,3 g de azufre en una navecilla de cuarzo ubicada a 0 mm de la entrada del horno tubular.

El pulido espejo del sustrato metálico también se realizó con el fin de proporcionar la reflectancia adecuada para las mediciones ópticas, en el caso de este trabajo para las medidas de Elipsometría espectroscópica. El procedimiento realizado para alcanzar este pulido espejo fue descrito en la sección 2.2.1 de esta Tesis. En la Figura 3.7 se muestran las imágenes SEM del Mo metálico con y sin pulido espejo antes (Figura 3.7a-b) y después (Figura 3.7c-d) de la sulfurización en atmósfera de argón a 750 °C. Se observa que la morfología del Mo metálico sin pulido espejo (Figura 3.7a) es diferente a la que se observa en el Mo metálico con pulido espejo (Figura 3.7b). En la

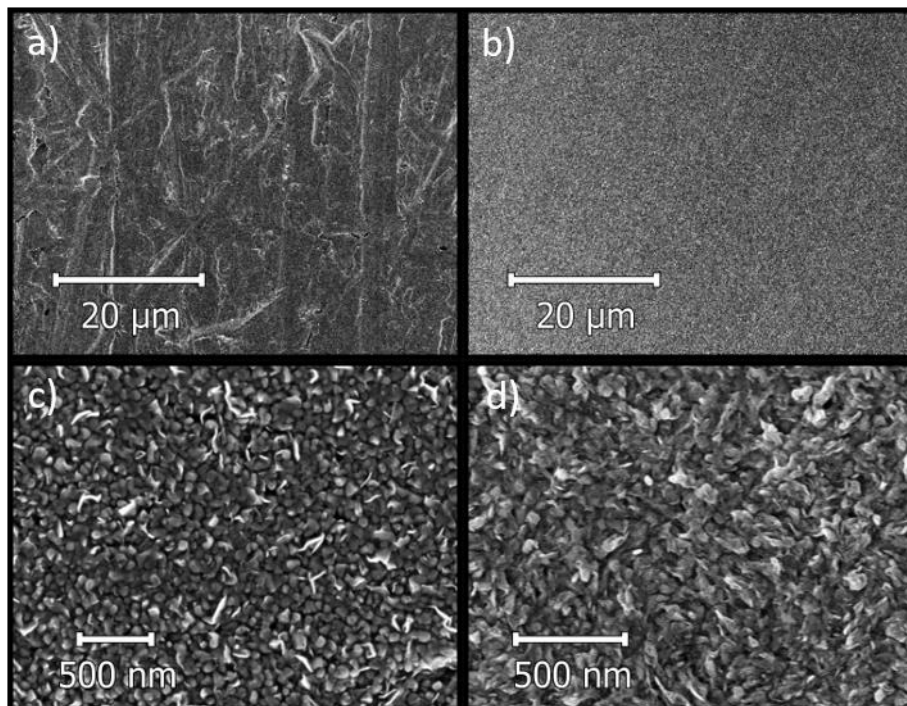


Figura 3.7 Imágenes SEM del Mo metálico a) sin pulido espejo y b) con pulido espejo antes de la sulfurización a 750 °C. Imágenes SEM de MoS₂ sintetizado a 750 °C partir de c) Mo metálico sin pulido espejo y d) con pulido espejo.

muestra de molibdeno sin pulido espejo se pueden ver las rayas del pulido con lijas mientras que, en la superficie del metal con pulido especular no se observan rayas y la superficie parece ser altamente homogénea. También se puede decir que la morfología observada en las láminas de Mo antes de la sulfurización influyó en el crecimiento de MoS₂ sobre la superficie del metal. Se observa que la morfología de MoS₂ crecido sobre

el metal con pulido espejo es completamente distinta en comparación a la morfología de MoS₂ crecido sobre el metal sin pulido espejo (Figura 3.7c-d), además se observa una distribución diferente de los “flakes” del material bidimensional en la superficie del metal. Se puede decir que cuando se usa el Mo metálico sin pulido espejo se obtienen en su mayoría nanocristales de MoS₂ con algunos flakes, mientras que cuando se usa el metal con pulido espejo hay predominancia de flakes.

Para verificar la formación de MoS₂ se realizaron las respectivas mediciones por espectroscopía Raman, los resultados se muestran en la Figura 3.8. Se observa que luego de la sulfurización a 750 °C de las dos muestras de Mo con y sin pulido espejo se formó el MoS₂ bidimensional, lo cual se verifica por la presencia de los modos vibracionales característicos E_{2g}¹, A_{1g} y el respectivo pico E_{1g} en ambas muestras. Por otro lado, se puede ver que no se encontraron diferencias significativas en los espectros Raman obtenidos para estas muestras, lo que indica que no hay una influencia del pulido del substrato en la formación de MoS₂, pero sí en la morfología de éste.

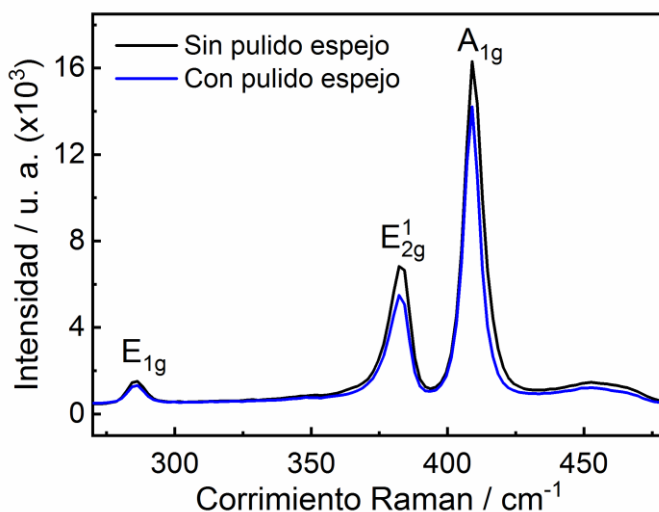


Figura 3.8 Espectros Raman de MoS₂ formado luego de la sulfurización a 750 °C de Mo metálico sin pulido espejo (línea negra) y con pulido espejo (línea azul).

3.3 Metodología de Síntesis Usando un Horno Tubular y un Horno Auxiliar para Realizar la Deposición Química en Fase de Vapor (CVD)

Con los experimentos que se acaban de describir, se lograron definir dos condiciones de síntesis para la formación de MoS_2 , éstas son el uso de argón puro como gas transportador y el pulido espejo del sustrato. También se decidió realizar una única rampa de temperatura a $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a la temperatura deseada, mantener la temperatura por 10 min y luego apagar el horno para el enfriamiento rápido, esto se hizo porque no se encontraron diferencias en los resultados de espectroscopía Raman con respecto a usar las rampas anteriormente descritas. Usando esta rampa se disminuye el tiempo de síntesis de cada muestra y como ya se dijo, no se altera el resultado de MoS_2 formado.

Por otro lado, los resultados obtenidos con la variación de la temperatura y la posición de la navicilla mostraron la necesidad de calentar el azufre de forma independiente al horno tubular, con el fin de controlar la temperatura y mantener un flujo de vapor de azufre constante durante toda la síntesis. Teniendo en cuenta esto, se utilizó un horno que se había construido de forma casera en el grupo de investigación y se adaptó un tubo de vidrio que fue diseñado en el taller de vidrio de la facultad de Ciencias Químicas de la UNC. A continuación, se detallarán los resultados obtenidos en la síntesis de MoS_2 por CVD utilizando un horno auxiliar para calentar el azufre.

3.3.1 Tubos de Vidrio en forma Cilíndrica para el Calentamiento del Azufre en Polvo en el Horno Auxiliar

El calentamiento del azufre en esta segunda configuración de síntesis de MoS_2 mediante CVD, se hizo en un horno auxiliar construido de forma casera (la imagen de este sistema se muestra en la sección 2.3.4 de esta Tesis). Para poder utilizar este horno se diseñaron dos tubos de vidrio en forma cilíndrica (conformados por dos piezas cada uno) para ubicarlos en el horno auxiliar y permitir el paso del vapor de azufre a través

de un capilar de 3 o de 8 mm de diámetro que se encontraba en la parte interna del tubo, tal como se muestra en la Figura 3.9. Los tubos fueron llamados: tubo 1 (Figura

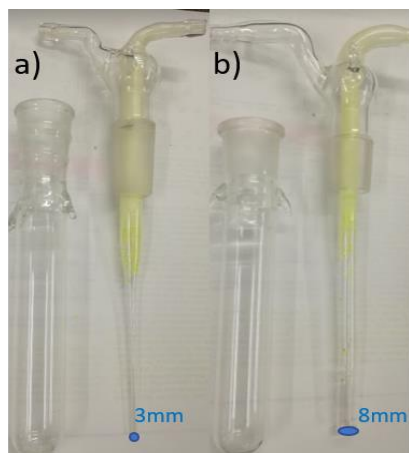


Figura 3.9 Tubos de vidrio en forma cilíndrica diseñados para el calentamiento del azufre en polvo en el horno auxiliar con diámetro de a) 3 mm y b) 8 mm para el paso del vapor de azufre.

3.9a) para el que tiene 3 mm y tubo 2 (Figura 3.9b) para el de 8 mm de diámetro.

Si se observa la imagen de los dos tubos desarmados en la Figura 3.9, se puede intuir la forma como es transportado el azufre una vez que se coloca el respectivo tubo en el horno auxiliar. El azufre es colocado en la parte inferior del tubo y una vez que el azufre empieza a evaporarse dentro del tubo, pasa por el respectivo capilar interno y es llevado hasta el centro del horno tubular donde se encuentra el Mo metálico. En los siguientes apartados se describirán los resultados obtenidos para el MoS₂ utilizando cada uno de estos tubos.

3.3.1.1 Tubo 1 – Diámetro del Capilar Interno de 3 mm

Para la síntesis de MoS₂ utilizando el tubo 1, se usó una lámina de Mo de dimensiones 1,0x1,5 cm con pulido espejo a una temperatura de síntesis de 800 °C mantenida por 10 min. La rampa de calentamiento utilizada en el horno tubular fue de 15 °C/min y el enfriamiento se hizo apagando el horno una vez que se completaron los 10 min a 800 °C. El flujo de argón fue entre 150 y 200 sccm. Se utilizaron 0,5 g de azufre en polvo para que no se acabara durante la síntesis, los cuales se colocaron dentro del tubo 1 en el horno auxiliar que se mantuvo a 200 °C durante todo el procedimiento (a esta temperatura el azufre alcanza el máximo de viscosidad y se forman largas cadenas de azufre que pueden romperse y pasar al estado gaseoso). El horno auxiliar es

encendido 10 min antes que el horno tubular para garantizar que el vapor de azufre esté en todo el sistema desde que el substrato metálico se encuentra a temperatura ambiente hasta que finaliza el enfriamiento.

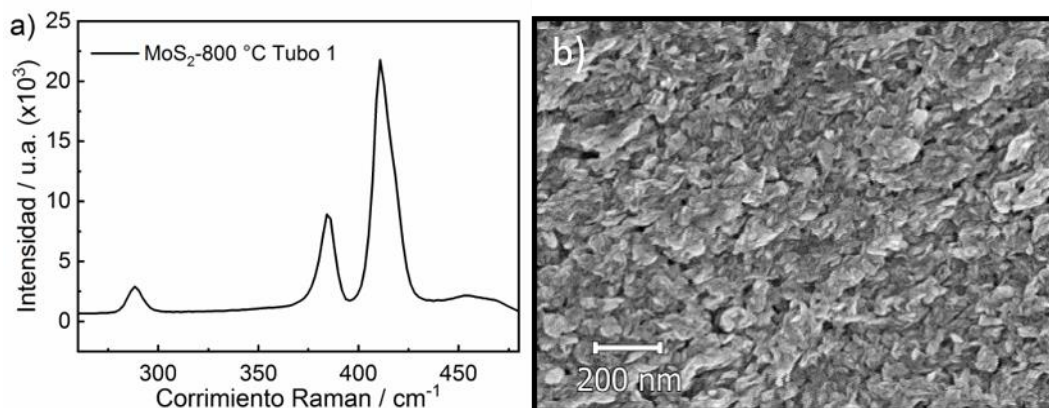


Figura 3.10 a) Espectro Raman y b) imagen SEM de MoS₂ sintetizado a 800 °C utilizando el tubo 1 para calentar el azufre en el horno auxiliar y una lámina de Mo con pulido espejo.

En la Figura 3.10 se muestra el espectro Raman e imagen SEM para el MoS₂ sintetizado bajo estas condiciones. Como se puede ver, el espectro Raman obtenido para el MoS₂ sigue siendo reproducible. Se observa que las capas de MoS₂ formado se encuentran de forma normal a la superficie del metal, es decir que se obtuvieron capas con orientación vertical. Esto se debe probablemente a la sulfurización rápida del Mo y a que aumentó el flujo de azufre durante todo el procedimiento.¹⁴

3.3.1.2 Tubo 2 – Diámetro del Capilar Interno de 8 mm

La síntesis realizada con el tubo 2 se hizo con las mismas condiciones que con el tubo 1. La única diferencia entre estos dos procedimientos es que el tubo 2 tiene un diámetro mayor en el capilar interno que el tubo 1, lo que indica que puede pasar mayor cantidad de azufre hacia el horno tubular usando el tubo 2 que usando el tubo 1. Con esto se puede decir que la condición de síntesis utilizando el tubo 2 proporciona un flujo de azufre mayor. Los resultados de Raman y SEM obtenidos para la síntesis de MoS₂ a 800 °C usando el tubo 2 en el horno auxiliar para calentar el azufre en polvo se muestran en la Figura 3.11. Se observa que tanto el espectro Raman como la morfología mostrada en la imagen SEM son muy parecidos a los resultados mostrados para el tubo 1. Sólo se observa que la intensidad de los picos Raman en el espectro de la muestra de MoS₂ sintetizado con el tubo 2 es ligeramente mayor que con el tubo 1.

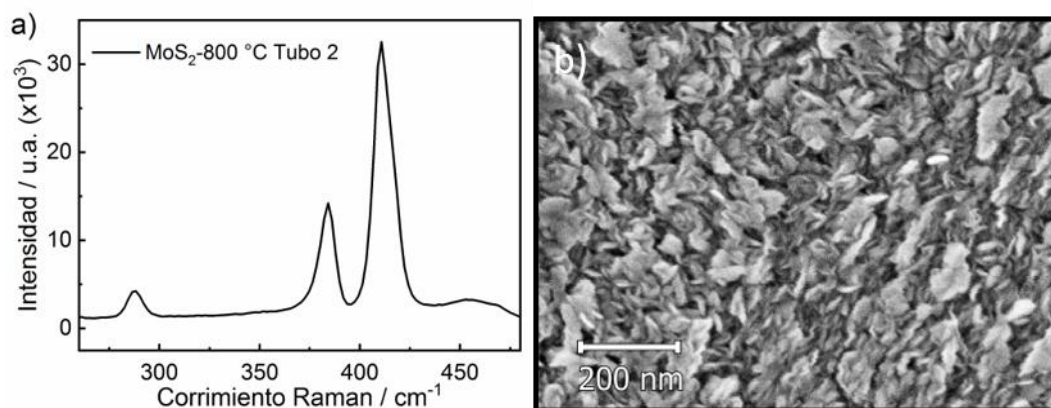


Figura 3.11 a) Espectro Raman y b) imagen SEM de MoS₂ sintetizado a 800 °C utilizando el tubo 1 para calentar el azufre en el horno auxiliar.

Con este resultado se puede decir que no hay una influencia significativa de la cantidad de azufre (o flujo de azufre) que se deja pasar por el capilar del tubo en la síntesis de MoS₂ a 800 °C. Además, es importante resaltar que la morfología que se obtiene con los dos tubos es fundamentalmente de capas verticales, mientras que la obtenida con la navecilla (en el caso de usar el metal sin pulido espejo), consta de nanogranos de MoS₂ con unos pocos flakes. Esto se debe a que con la navecilla tal vez hay menor flujo de azufre al final de la síntesis, pues éste se evapora rápidamente al principio y eso favorece el crecimiento de nanogranos. En cambio, cuando se usa el horno auxiliar, el azufre fluye de manera constante y éste puede difundir hacia el interior del metal, lo que fomenta la formación de flakes que a la temperatura de transición están tensionados.

3.3.3 Temperatura de Síntesis de MoS₂

Teniendo en cuenta que para el MoS₂ sintetizado a 800 °C utilizando los dos tubos por separado, no se observó una diferencia significativa en los resultados Raman y SEM se procedió a realizar una variación en la temperatura de síntesis utilizando los dos tubos por separado. Esto se hizo con el fin de verificar que no haya influencia del flujo de azufre (alto o bajo) en la formación de MoS₂ cuando se varía la temperatura de síntesis. En la Figura 3.12 se muestran los espectros Raman de MoS₂ sintetizado a 600, 700 y 800 °C utilizando los tubos 1 y 2 para calentar el azufre en polvo en el horno auxiliar. Se observa que se logró sintetizar el MoS₂ con una tendencia similar utilizando ambos tubos. Sin embargo, los picos del espectro Raman de MoS₂ a 700 °C, tienen un

menor ensanchamiento que los obtenidos para la misma película con el tubo 2, lo cual se debe al bajo flujo de azufre generado con el tubo 1. También se ve que los espectros Raman obtenidos para el MoS₂ utilizando el tubo 2 presentan mayor intensidad que utilizando el tubo 1, encontrándose mayor cantidad de MoS₂ formado a 800 °C.^{5,10}

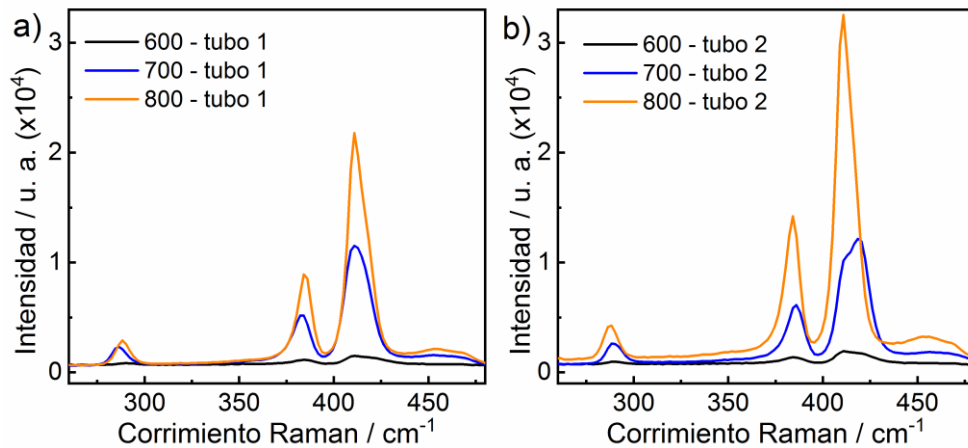


Figura 3.12 Espectros Raman de MoS₂ sintetizado a 600 °C, 700 °C y 800 °C utilizando a) tubo 1 y b) tubo 2 para calentar el azufre en el horno auxiliar.

Por otro lado, cuando se realizó la síntesis a 900 °C se encontraron inconvenientes en la sulfurización del Mo utilizando el tubo 1 (de menor diámetro). En la Figura 3.13a se muestran los espectros Raman obtenidos para la sulfurización del Mo metálico a 900 °C con el tubo 1 y con el tubo 2. Se puede ver que usando el tubo 1 la muestra resulta finalmente oxidada mientras que con el tubo 2 se sigue obteniendo reproducibilidad en el espectro Raman. Respecto a la morfología, las imágenes SEM se corresponden claramente con los resultados obtenidos en Raman (Figura 3.13b-c). Este resultado permite concluir que la influencia del flujo de azufre sobre la formación de MoS₂ se hace importante bajo estas condiciones de síntesis de alta temperatura.

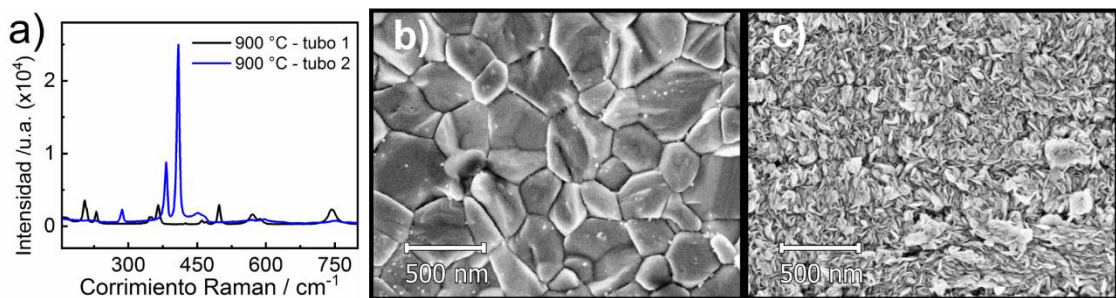


Figura 3.13 a) Espectros Raman de la sulfurización de Mo a 900 °C utilizando el tubo 1 y 2. Imágenes SEM de la sulfurización del Mo a 900 °C utilizando b) tubo 1 y c) tubo 2 para calentar el azufre en el horno auxiliar.

Teniendo en cuenta los resultados de Raman y SEM obtenidos para la sulfurización del Mo metálico a 900 °C utilizando los tubos 1 y 2, se decidió utilizar únicamente el tubo 2 para la metodología de síntesis por CVD de MoS₂ en esta Tesis. Se realizaron varios experimentos de sulfurización del metal en el rango de temperatura de 200 a 1000 °C y se encontró que el MoS₂ bajo estas condiciones se obtiene desde los 400 °C.

En la Figura 3.14 se muestran los resultados Raman de láminas de Mo metálico sulfurizadas desde 200 °C a 500 °C. Se observa que los picos característicos de MoS₂ aparecen cuando la temperatura de síntesis es de 400 °C. Por otro lado, cuando se realizó la sulfurización del metal a 1000 °C se observó que se formaba una mezcla de MoS₂ y MoO₂, en el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos y la forma como se solucionó este inconveniente en la síntesis.

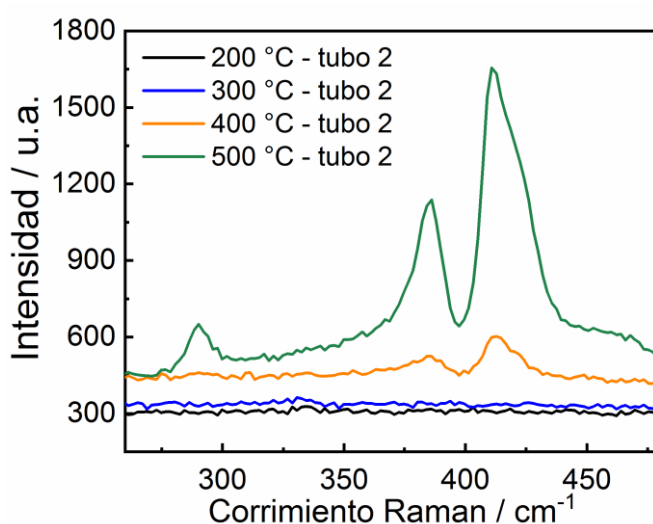


Figura 3.14 Espectros Raman obtenidos para la sulfurización del Mo metálico a 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C utilizando el tubo 2 para calentar el azufre en el horno auxiliar.

3.3.4 Oxidación de MoS₂ a Temperaturas muy Altas: incorporación de Virutas de Titanio

Una vez que se optimizaron los parámetros de la síntesis de MoS₂, utilizando la configuración de dos hornos para calentar el substrato metálico y el azufre en polvo de manera independiente, se procedió a sintetizar el material bidimensional en función de la temperatura, tal como se describió en la sección anterior. Sin embargo, aun

cuando se concluyó que utilización del tubo 2 para calentar el azufre proporcionaba el mayor flujo de azufre y disminuía la posibilidad de oxidación del metal durante la síntesis, cuando se hicieron experimentos para sulfurizar al Mo metálico a 1000 °C, se obtuvo una mezcla de MoS₂ y MoO₂ de manera simultánea sobre la superficie del metal.

En la Figura 3.15a se presenta el espectro Raman obtenido para esta muestra. Se puede ver que el espectro Raman es una mezcla de los picos correspondientes al MoS₂ (E_{2g}¹, A_{1g} y E_{1g})⁵ y de los modos vibracionales del MoO₂ detallados en la Tabla 3.1. Este resultado se corresponde con la morfología observada en la Figura 3.15c, donde se puede ver que hay una coexistencia de capas verticales de MoS₂ y granos de MoO₂. Para solucionar este inconveniente, se colocó viruta de titanio en la entrada del horno tubular, con el fin que éste atrapara las trazas de oxígeno que pudiese encontrarse en el sistema, que evidentemente se hacen importante a esta temperatura. Los resultados de Raman y SEM obtenidos luego del experimento de sulfurización se muestran en las Figura 3.15b-d. Se observa que se logró obtener MoS₂ libre de óxido y de alta calidad. Además, la cantidad de MoS₂ formado fue mayor que la obtenida sin las virutas de titanio, lo cual se evidencia en la alta intensidad de los picos Raman (Figura 3.15a-b). Una vez solucionado este inconveniente se logró realizar toda la investigación sobre

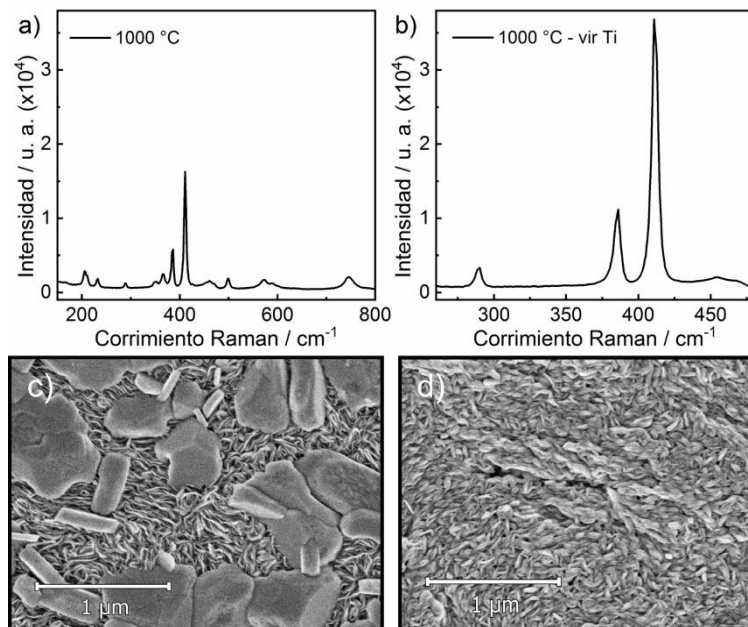


Figura 3.15 Espectros Raman de la sulfurización a 1000 °C de Mo metálico con el tubo 2 a) sin utilizar viruta de Titanio y b) utilizando viruta de Titanio en el sistema de síntesis. Imágenes SEM de la sulfurización a 1000 °C de Mo metálico con el tubo 2 c) sin utilizar viruta de Titanio y d) utilizando viruta de Titanio en el sistema de síntesis.

las propiedades ópticas y morfológicas de este material bidimensional que se detallará en los siguientes capítulos de esta Tesis.

3.4 Conclusiones Parciales

Luego de realizar numerosos experimentos para establecer las condiciones de síntesis que finalmente se usaron en la metodología por CVD para la formación de MoS₂ a partir de Mo metálico, se encontró que no es posible utilizar un único horno tubular con una sola zona de calentamiento para la síntesis de MoS₂ si se desea realizar un estudio variando la temperatura. Con esta metodología se encontró que sólo se obtiene MoS₂ bidimensional a partir de los 650 °C. Además, se observó que las trazas de oxígeno que contiene el gas nitrógeno favorecieron la oxidación del metal y se obtuvo menor cantidad del material bidimensional que con el gas argón. Con respecto a los resultados obtenidos con el argón puro y con argón en mezcla con 1% o 10 % de hidrógeno no se encontraron diferencias significativas entre ellos.

Se demostró que controlar la temperatura del azufre y mantener constante el flujo de éste durante todo el procedimiento de síntesis está directamente relacionado con el éxito de la formación de MoS₂. Se utilizó un horno auxiliar construido de forma casera para calentar el azufre en polvo a una temperatura ligeramente mayor a la temperatura de fusión del azufre, con el fin de alcanzar un flujo de azufre constante, independientemente de la temperatura de síntesis, lo cual minimizó la posibilidad de oxidación del Mo metálico. Con esta configuración de doble horno se obtuvo MoS₂ a partir de los 400 °C. Se encontró que es necesario utilizar un tubo que permita el paso de un alto flujo de azufre, debido a que el metal se puede oxidar a temperaturas altas. A temperaturas muy altas, por ejemplo, a 1000 °C, fue necesario utilizar virutas de Titanio para impedir que el sustrato metálico se oxidara. El pulido espejo del sustrato metálico influyó significativamente en la morfología y favoreció el crecimiento del material bidimensional.

Teniendo en cuenta estos resultados se utilizó Mo metálico con pulido espejo, argón 5N como gas transportador y un horno auxiliar para calentar el azufre en polvo operando a una temperatura de 200 °C. Para minimizar la oxidación del metal se utilizó el tubo 2 (con diámetro interno del capilar de 8 mm). Se decidió utilizar una rampa de

temperatura de 15 °C/min en todos los experimentos para el calentamiento hasta la temperatura deseada, luego mantener por 10 min esta temperatura, y finalmente apagar el horno para favorecer el enfriamiento rápido.

3.5 Referencias Bibliográficas

- (1) Song, I.; Park, C.; Choi, H. C. Synthesis and Properties of Molybdenum Disulphide: From Bulk to Atomic Layers. *RSC Adv.* **2015**, *5* (10), 7495–7514. <https://doi.org/10.1039/c4ra11852a>.
- (2) Ji, Q.; Zhang, Y.; Shi, J.; Sun, J.; Zhang, Y.; Liu, Z. Morphological Engineering of CVD-Grown Transition Metal Dichalcogenides for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (29), 6207–6212. <https://doi.org/10.1002/adma.201504762>.
- (3) Wang, H.; Li, C.; Fang, P.; Zhang, Z.; Zhang, J. Z. Synthesis, Properties, and Optoelectronic Applications of Two-Dimensional MoS₂ and MoS₂-Based Heterostructures. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (16), 6101–6127. <https://doi.org/10.1039/c8cs00314a>.
- (4) Zhan, Y.; Liu, Z.; Najmaei, S.; Ajayan, P. M.; Lou, J. Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS₂ Atomic Layers on a SiO₂ Substrate. *Small* **2012**, *8* (7), 966–971. <https://doi.org/10.1002/sml.201102654>.
- (5) Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Ryu, S. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2695–2700. <https://doi.org/10.1021/nn1003937>.
- (6) Bolhuis, M.; Hernandez-Rueda, J.; van Heijst, S. E.; Tinoco Rivas, M.; Kuipers, L.; Conesa-Boj, S. Vertically-Oriented MoS₂ Nanosheets for Nonlinear Optical Devices. *Nanoscale* **2020**, *12*, 10491–10497. <https://doi.org/10.1039/D0NR00755B>.
- (7) Camacho-López, M. A.; Escobar-Alarcón, L.; Picquart, M.; Arroyo, R.; Córdoba, G.; Haro-Poniatowski, E. Micro-Raman Study of the m-MoO₂ to α -MoO₃ Transformation Induced by Cw-Laser Irradiation. *Opt. Mater. (Amst)*. **2011**, *33*

- (3), 480–484. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.028>.
- (8) Srivastava, R.; Chase, L. L. Raman Spectra of CrO₂ and MoO₂ Single Crystals. *Solid State Commun.* **1972**, *11* (2), 349–353. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(72\)90247-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90247-5).
- (9) Braithwaite, E. R.; Haber, J. Molybdenum: An Outline of Chemistry and Uses. *Elsevier Inc. Amsterdam* **1994**.
- (10) Lee, C. H.; Lee, E. W.; McCulloch, W.; Jamal-eddine, Z.; Krishnamoorthy, S.; Newburger, M. J.; Kawakami, R. K.; Wu, Y.; Rajan, S. A Self-Limiting Layer-by-Layer Etching Technique for 2H-MoS₂. *Appl. Phys. Express* **2017**, *10*-03520.
- (11) Farigliano, L. M.; Paredes-Olivera, P. A.; Patrito, E. M. Initial Steps of Oxidative Etching of MoS₂ Basal Plane Induced by O₂. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (24), 13177–13186. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02141>.
- (12) Walter, T. N.; Kwok, F.; Simchi, H.; Aldosari, H. M.; Mohny, S. E. Oxidation and Oxidative Vapor-Phase Etching of Few-Layer MoS₂. *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **2017**, *35* (2), 021203. <https://doi.org/10.1116/1.4975144>.
- (13) Jung, Y.; Shen, J.; Liu, Y.; Woods, J. M.; Sun, Y.; Cha, J. J. Metal Seed Layer Thickness-Induced Transition From Vertical to Horizontal Growth of MoS₂ and WS₂. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6842–6849.
- (14) Kong, D.; Wang, H.; Cha, J. J.; Pasta, M.; Koski, K. J.; Yao, J.; Cui, Y. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers. *Nano Lett.* **2013**, *13* (3), 1341–1347. <https://doi.org/10.1021/nl400258t>.
- (15) Inguva, S.; Cai, J.; Hu, C.; Wu, J.; Lu, Y.; Liu, X. Effect of Substrate Angle on the Growth of MoS₂ Vertical Nanosheets Using a One-Step Chemical Vapor Deposition. *Mater. Res. Express* *5* (7), 75026. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad0d7>.
- (16) Gomes, F. O. V.; Pokle, A.; Marinkovic, M.; Balster, T.; Canavan, M.; Fleischer, K.; Anselmann, R.; Nicolosi, V.; Wagner, V. Influence of Temperature on Morphological and Optical Properties of MoS₂ Layers as Grown Based on Solution Processed Precursor. *Thin Solid Films* **2018**, *645* (September 2017),

38–44. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.022>.

- (17) Shahzad, R.; Kim, T.; Kang, S. Effects of Temperature and Pressure on Sulfurization of Molybdenum Nano-Sheets for MoS₂ Synthesis. **2017**, *641*, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.041>.
- (18) Lee, Y.; Zhang, X.; Zhang, W.; Chang, M.; Lin, C.; Chang, K.; Yu, Y.; Wang, J. T.; Chang, C.; Li, L.; Lin, T. Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. **2012**, 2320–2325. <https://doi.org/10.1002/adma.201104798>.
- (19) Madhavi, V.; Kondaiah, P.; Rayudu, S. S. Properties of MoO₃ Films by Thermal Oxidation : **2013**, *3* (2), 135–143. <https://doi.org/10.1166/mex.2013.1114>.
- (20) Pastorino, C.; Gamba, Z. Fases Condensadas de Moléculas Flexibles: El Azufre Elemental, Universidad de Buenos Aires, 2003.

4 Cambios Morfológicos de Películas de MoS₂ Obtenidas por CVD a partir de Mo Metálico: Estudio por Espectroscopía Raman

4.1 Introducción

El MoS₂ presenta propiedades eléctricas y electrónicas únicas, lo cual potencializa su uso en una gran variedad de aplicaciones.¹ Este nanomaterial se ha utilizado en aplicaciones como: dispositivos optoelectrónicos,² biosensores,³ fotodetectores,^{4,5} degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos,⁶ electrocatalizadores en celdas solares⁷, en la reacción de desprendimiento de hidrógeno,⁸ entre otras. El MoS₂, es un semiconductor que presenta una banda prohibida la cual puede ser ajustada de acuerdo al número de capas sintetizadas.^{9,10} Teniendo en cuenta esto, se puede inferir que las propiedades de MoS₂ están fuertemente relacionadas con la metodología y los parámetros de síntesis con que se obtiene.

Es importante estudiar el efecto de los parámetros de síntesis de MoS₂ ya que éstos están fuertemente relacionados con las propiedades del material 2D y por tanto con sus aplicaciones viables.^{1,11,12} Entre algunas de las metodologías de síntesis de MoS₂ se encuentra la exfoliación mecánica, con la cual se pueden producir monocapas de alta calidad, pero no es apropiada para producir monocapas a gran escala. Este método consiste en adherir una cinta adhesiva sobre la superficie de MoS₂ masivo,

exfoliar repetidamente y luego fijar sobre un sustrato.^{13,14} La exfoliación líquida, es otra técnica para generar nanoláminas de MoS₂ de una o pocas capas que incluye un método de intercalación de iones y exfoliación con solvente.^{15,16} Con el método hidrotérmico se pueden obtener nanomateriales 2D de gran superficie y alta cristalinidad, esta técnica suele utilizar una fuente de azufre orgánico de baja toxicidad como la tiourea o tioacetamida, para reaccionar con una sal de Mo en una autoclave a varias temperaturas.^{17,18} Por último, otra metodología es la deposición química en fase de vapor (CVD por sus siglas en inglés), como ya se mencionó, se ha utilizado para hacer crecer capas delgadas de MoS₂ sobre sustratos aislantes, como el dióxido de silicio o zafiro.¹⁹⁻²¹ Se utilizan precursores como Mo, MoO₃ o (NH₄)₂MoS₄ depositados en soportes que luego son sulfurizados a una temperatura elevada para controlar la estructura del material 2D.^{19,22,23} Se puede observar que cada una de estas metodologías de síntesis permite obtener MoS₂ con propiedades y características específicas.

Como ya se dijo, en el método de CVD se utiliza una fuente de azufre, la cual es evaporada y transportada por un gas inerte hasta el sustrato que contiene el molibdeno y está a una temperatura elevada en un determinado sistema de hornos.^{1,11} Según reportes en la literatura, esta metodología ha permitido sintetizar desde monocapas de MoS₂ con gran área y sin defectos²⁴ hasta películas compactas y gruesas de MoTe₂ en el orden de las micras.²⁵ Esto se debe a que se puede partir de distintas fuentes de molibdeno y de azufre para obtener el MoS₂. Los parámetros de síntesis como la temperatura, el flujo del gas, el sustrato donde se crece el material 2D también juegan un papel importante en la estructura y propiedades de MoS₂ finalmente sintetizado.^{1,11,12} En este trabajo se sintetizaron películas de MoS₂ a partir de la sulfurización de láminas de Mo con pulido espejo utilizando la metodología de CVD. Utilizar láminas de Mo metálico como sustrato permite obtener películas cuyo espesor podría autolimitarse probablemente con la temperatura de síntesis. En este sentido se estudió el efecto de la temperatura sobre las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de MoS₂ sintetizado a partir de Mo metálico.

Por otro lado, desde hace varios años se ha venido utilizado la espectroscopía Raman como una herramienta poderosa en la caracterización de MoS₂.²⁶⁻²⁸ Esta técnica ha permitido verificar la obtención de una monocapa del material 2D a través de la

diferencia entre los dos modos vibracionales Raman, E_{2g}^1 y A_{1g} , característicos de MoS_2 .¹⁹⁻²¹ Se ha informado además, que la espectroscopía Raman no solo puede proporcionar una identificación básica de la fase, sino que también puede utilizar las alteraciones sutiles de los espectros para evaluar cambios estructurales a nanoescala y caracterizar el comportamiento micromecánico de nanomateriales.²⁹ Por lo tanto, el análisis riguroso de los espectros Raman de MoS_2 puede dar información sobre las propiedades cristalinas, la orientación de las capas y la calidad con la que ha sido obtenida la película del material 2D. Teniendo en cuenta esto, se utilizó la espectroscopía Raman para investigar el efecto de la temperatura sobre la textura y la calidad de las películas de MoS_2 obtenidas por CVD. Se utilizaron las técnicas de SEM, AFM y XPS para una caracterización adicional de las películas y para complementar los resultados obtenidos por Raman. Se obtuvo MoS_2 desde 400 a 1000 °C, se encontró que hay un aumento en la cristalinidad y el espesor de la película a medida que se incrementa la temperatura de síntesis. Adicionalmente, se realizaron medidas de voltamperometría cíclica en medio básico de las películas de MoS_2 y se encontró que las películas permiten el intercambio de especies iónicas a través de su estructura vertical.

4.2 Estudio mediante Espectroscopía Raman del Efecto de la Temperatura sobre la Formación, Morfología y Calidad de la Película de MoS_2

Se sintetizaron películas de MoS_2 mediante la metodología de CVD, utilizando láminas de Mo con pulido espejo como fuente del metal. Se utilizó azufre en polvo calentado a 200 °C en un horno auxiliar y gas argón de alta pureza para transportar el vapor de azufre hacia la parte central del horno tubular que contenía la lámina de Mo. Todos los detalles experimentales se encuentran descritos en el capítulo 2 de esta Tesis. Las muestras fueron sintetizadas en el rango de temperatura de 400 a 1000 °C y para cada temperatura de síntesis se utilizó una lámina de Mo con pulido espejo. El tiempo de reacción fue de 10 min en cada síntesis. Se utilizó la espectroscopía Raman para verificar la formación de MoS_2 e investigar sus propiedades, ya que es una técnica

poderosa en el estudio de este tipo de nanomateriales.^{28,30} En la Figura 4.1 se muestran los espectros Raman obtenidos para todas las muestras sintetizadas. En la parte izquierda se muestran los espectros Raman de MoS₂ en función de la temperatura de síntesis, donde se observa la diferencia en la intensidad de los picos Raman, mientras que en la parte derecha de la Figura 4.1 se muestran por separado los espectros Raman

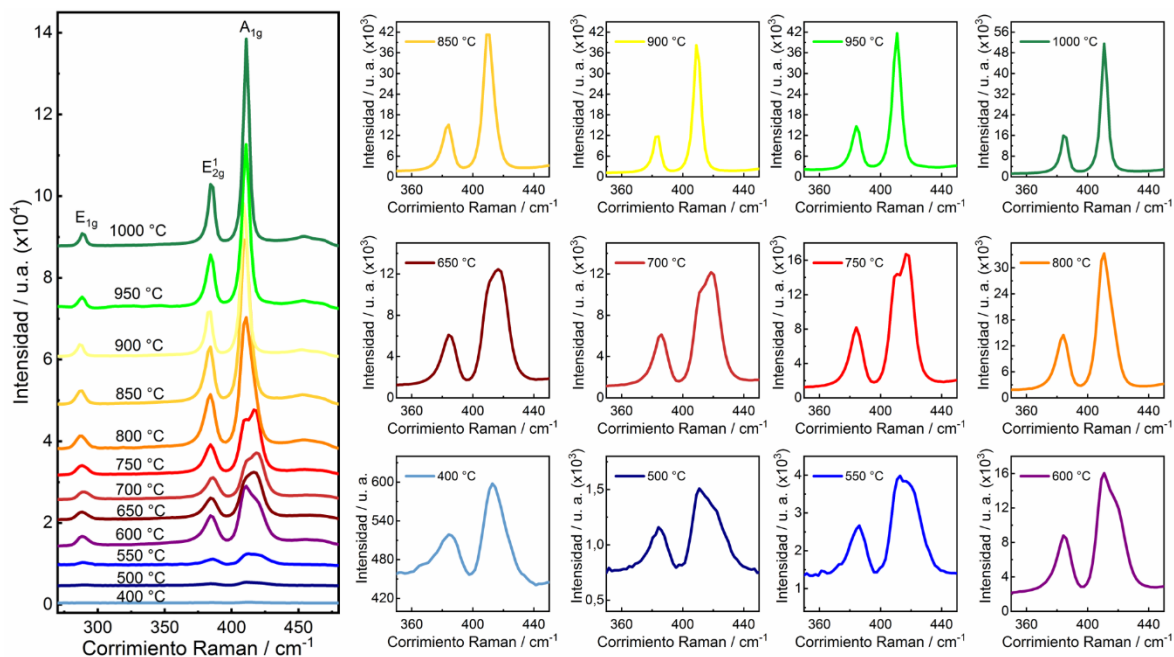


Figura 4.1 Espectros Raman de MoS₂ sintetizado por CVD a partir de láminas de Mo en el rango de temperatura de 400 a 1000 °C.

a cada temperatura de síntesis en diferentes escalas. En los distintos espectros se observan los modos vibracionales activos en Raman para el MoS₂ en el plano (E_{2g}^1) y fuera del plano (A_{1g}),^{12,30} los cuales se encuentran alrededor de los 384 y 410 cm⁻¹ respectivamente. La diferencia entre los dos picos es de 26 cm⁻¹, lo que indica que el MoS₂ sintetizado en este trabajo está formado por muchas capas.²¹ Adicionalmente, se observa la presencia del pico E_{1g} alrededor de los 288 cm⁻¹ (vibración en el plano), el cual está presente cuando las capas de MoS₂ están alineadas verticalmente y prohibido cuando están paralelas al sustrato.³¹ Se puede ver también que hay un aumento en la intensidad del espectro Raman de cada muestra a medida que incrementa la temperatura, lo que sugiere que probablemente el espesor de la película del material 2D también aumenta.

Por otra parte, en los espectros Raman de MoS₂ obtenido a temperaturas menores que 800 °C (Figura 4.1) se observa una variación en la forma y ancho de los picos E_{2g}¹ y A_{1g}. Incluso se podría decir que hay un desdoblamiento del pico A_{1g} que se ve claramente con la presencia de un pico adicional en los espectros de MoS₂ a 600, 700 y 750 °C (Figura 4.1). En la Figura 4.2 se muestra la comparación de algunos espectros Raman de MoS₂ a distintas temperaturas, los cuales están normalizados a la intensidad del pico A_{1g} de MoS₂ a 1000 °C. En esta Figura se observa claramente el ensanchamiento asimétrico de los picos Raman a las temperaturas más bajas. Además, se observa que el modo E_{1g} está presente en los espectros Raman de MoS₂ de 500 a 1000 °C, pero no aparece en el espectro Raman de MoS₂ a 400 °C, lo que indica que la película de MoS₂ formada a 400 °C carece de capas verticales. Con este resultado se podría decir que el crecimiento de las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperatura de 500 a 1000 °C se inicia con cristales de orientación horizontal y con el aumento de la temperatura comienza a haber predominancia de capas verticales.

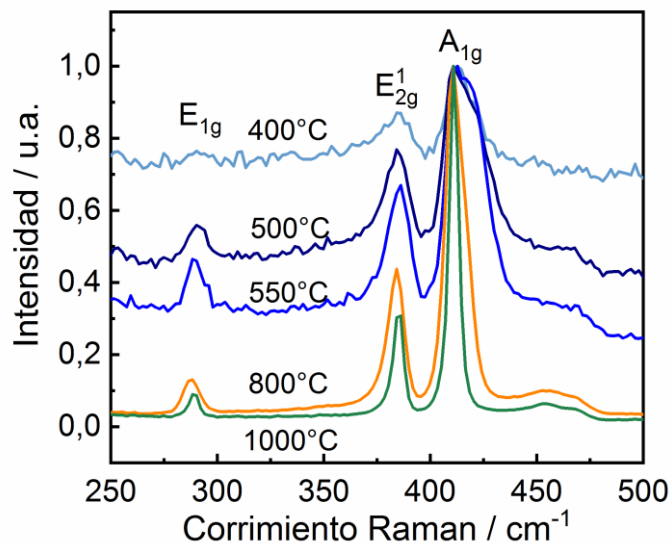


Figura 4.2 Espectros Raman de las películas de MoS₂ sintetizadas a partir de la sulfurización de láminas de Mo a las temperaturas de 400, 500, 550, 800 y 1000 °C. Todos los espectros están normalizados al valor de intensidad del pico A_{1g} de MoS₂ a 1000 °C.

Teniendo en cuenta la asimetría de los picos Raman de MoS₂ observada en la Figura 4.2, se utilizó la estrategia de ajuste reportada por Mignuzzi et al,³³ en la cual se usan funciones Voigt para deconvolucionar cada uno de los picos Raman de MoS₂. A continuación, se muestran los ajustes realizados y el análisis de los resultados obtenidos en el estudio de los espectros Raman de las películas de MoS₂.

4.2.1 Ajuste de los Espectros Raman mediante Funciones Voigt

Como ya se mencionó, se observaron cambios en la forma y ancho de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} en los espectros Raman obtenidos para el MoS_2 en función de la temperatura. Por lo tanto, se realizó un ajuste de los espectros mediante la deconvolución de los picos característicos del material 2D^{32,33} y se extrajeron los parámetros de interés que pueden ser utilizados para entender el crecimiento de MoS_2 en función de la temperatura. En la Figura 4.3 se muestra la deconvolución de los espectros Raman de MoS_2 sintetizado a las temperaturas más representativas, y del monocristal adquirido de la empresa 2D-SEMICONDUCTORS. Se observa que las funciones tipo Voigt son ensanchadas para el ajuste de MoS_2 a 500 °C y se vuelven más angostas e intensas a medida que se incrementa la temperatura. Adicionalmente se ve que los espectros

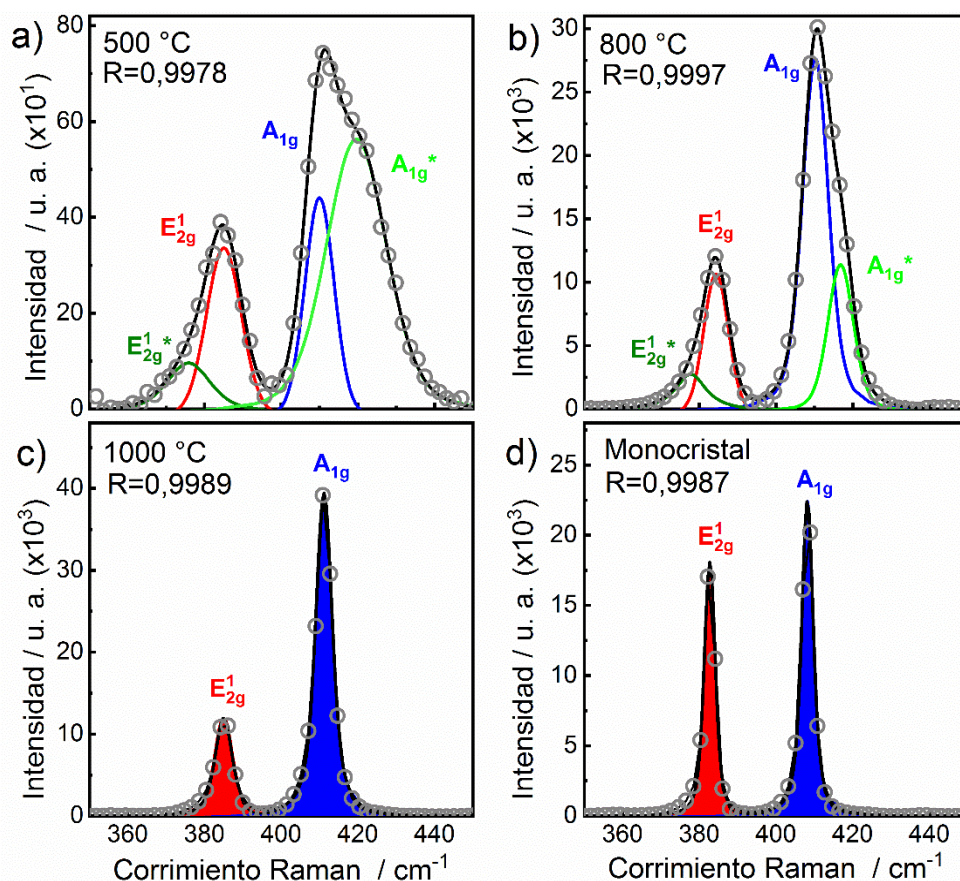


Figura 4.3 Ajuste de los espectros Raman de MoS_2 sintetizado a) 500 °C, b) 800 °C y c) 1000 °C utilizando funciones tipo Voigt. En d) se muestra el ajuste del espectro Raman del monocristal de MoS_2 (2D-SEMICONDUCTORS). Los círculos vacíos corresponden a la medida experimental y la línea continua al ajuste realizado. En cada gráfico se indica el R obtenido en el ajuste.

Raman de MoS₂ a 500 y 800 °C pudieron ser ajustados utilizando cuatro funciones Voigt (Figura 4.3 a, b) mientras que, para ajustar los espectros Raman de MoS₂ a 1000 °C y del monocristal solo se necesitaron dos funciones Voigt (Figura 4.3 c, d). En el caso de películas ultradelgadas, estos picos adicionales a los modos E_{2g}¹ y A_{1g}, que se indicaron como E_{2g}^{1*} y A_{1g}^{*}, se han atribuido a defectos o desorden en la estructura del material 2D sintetizado.³²⁻³⁴ Sin embargo, en este trabajo al tratarse de películas con muchas capas y debido a la alta intensidad de los picos, se concluyó que estos se deben a un desdoblamiento en la energía de vibración de los fonones, el cual atribuimos a las tensiones generadas en la formación de MoS₂ sobre la lámina de Mo en exceso de azufre.^{28,35,36}

Las características asimétricas de los picos Raman de MoS₂ coinciden con reportes en trabajos previos para las tensiones presentes en la estructura y posible desorden de los cristales de este material a temperaturas bajas.^{32,37} Estas tensiones pueden ser dentro del plano o perpendicular al plano. Rice et al³⁷ hicieron estudios teóricos de tensiones en el caso de monocapas y encontraron cambios en los fonones inducidos por la tensión uniaxial en una monocapa de MoS₂, informaron cambios en la posición de los modos Raman E_{2g}¹ y A_{1g}, los cuales comprobaron mediante cálculos teóricos. Por su parte Mattinen et al³² atribuyeron el ensanchamiento de los dos modos Raman de MoS₂ a la presencia de desorden en las películas depositadas a una temperatura relativamente baja. Por otra parte, Wang et al³⁵ informaron el desdoblamiento del modo E_{2g}¹ cuando una monocapa de MoS₂ fue sometida a una tensión uniaxial en distintas direcciones. Nuestros resultados concuerdan con el desdoblamiento de uno de los modos vibracionales Raman por causa de tensiones entre las capas de MoS₂ formado. Hay que tener presente que en nuestro caso se tienen nanogranos y flakes, por lo que es coherente que el modo A_{1g} sea el más afectado por tales tensiones, ya que corresponde a la vibración fuera del plano de MoS₂. También es importante mencionar, que la asimetría del modo A_{1g} disminuye para los espectros Raman de las películas de MoS₂ sintetizadas con el tubo 1 y desaparece para la síntesis con la navicilla. Esto permite verificar que el origen de las tensiones entre las capas de MoS₂ se debe principalmente a la alta velocidad de crecimiento del material obtenida con el tubo 2.

En la Figura 4.4 se muestran las áreas de pico extraídas de los ajustes de los espectros Raman para los modos E_{2g}^1 , A_{1g} , E_{2g}^{1*} y A_{1g}^* . Se observa que el modo A_{1g} aumenta significativamente con la temperatura de síntesis, mientras que el modo E_{2g}^1 no presenta mayores variaciones (Figura 4.4a). Adicionalmente, en la Figura 4.4b se observa que el área del pico A_{1g}^* aumenta a las temperaturas iniciales y luego

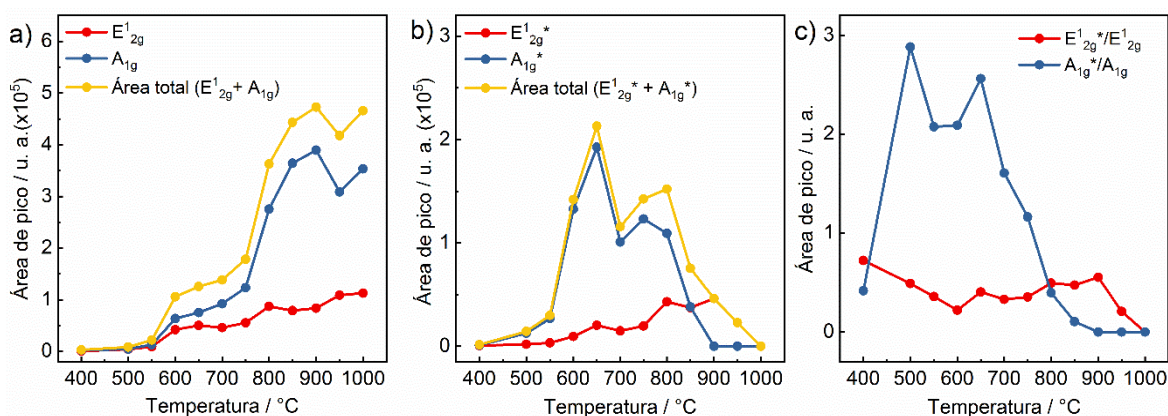


Figura 4.4 Área de pico de los modos a) E_{2g}^1 y A_{1g} , b) E_{2g}^{1*} y A_{1g}^* y en c) relación de área E_{2g}^{1*}/E_{2g}^1 , A_{1g}^*/A_{1g} obtenida desde los ajustes de los espectros Raman de MoS₂ en función de la temperatura de síntesis.

disminuye drásticamente hasta desaparecer en el rango de temperaturas de 900 a 1000 °C. El modo E_{2g}^{1*} pudo ser identificado con pocas variaciones en todo el rango de temperaturas. Alrededor de los 700 °C hay un punto de inflexión en el área del pico A_{1g}^* (Figura 4.4b), el cual coincide con el desdoblamiento del pico A_{1g} observado en los espectros Raman a las temperaturas entre 600 y 750 °C (Figura 4.1). Esto se debe a que, a estas temperaturas, comienza la sulfurización rápida del metal en exceso de azufre (es decir que empieza la difusión del azufre), lo cual forma una mezcla de nanogranos y flakes de MoS₂ que generan tensiones en su estructura y, por tanto, el desdoblamiento en la energía de vibración de los fonones. En el caso de la síntesis de MoS₂ a 750 °C utilizando la navecilla de azufre (descrita en el capítulo 3 de esta Tesis), no se encontraron alteraciones en los modos Raman, debido probablemente a que la difusión del azufre en la superficie del metal es mayor y solamente se forman nanogranos de MoS₂ que no generan tensiones entre ellos.

Nuestros resultados indican que el crecimiento de las películas de MoS₂, a partir de la reacción del metal con el azufre, se propaga desde la interfaz vapor – sólido hacia

el interior del metal, tal como se ha reportado en trabajos previos para la síntesis de este material a partir de la sulfurización de depósitos de Mo a distintas temperaturas.^{31,38} Inicialmente los cristales crecen con orientación predominantemente horizontal, luego se pasa a una mezcla de cristales con orientación paralela – vertical, y al seguir aumentando la temperatura, como consecuencia del mecanismo de formación comienza a haber predominancia de capas verticales.³⁸ En un trabajo previo³⁵ se informó que hay un desdoblamiento del modo E_{2g}^1 para una monocapa de MoS₂ cuando se aumenta la tensión uniaxial del material, mientras que el modo A_{1g} permanece inalterado, esta alteración del modo E_{2g}^1 es de esperarse ya que la tensión fue investigada en el plano de una sola capa. Como ya se dijo, en este trabajo se obtienen películas de MoS₂ con muchas capas y se observó una mayor alteración en el modo A_{1g} , lo cual indica probablemente que se genera una tensión entre los nanogranos y flakes del material a temperaturas bajas. Sin embargo, las muestras de MoS₂ obtenidas a altas temperaturas, son predominantemente capas verticales, las cuales no alteran la forma de los picos Raman y por lo tanto se puede decir que tienen mayor cristalinidad y carecen de tensiones en su estructura. Finalmente, en la Figura 4.4c se muestra la relación de áreas E_{2g}^{1*}/E_{2g}^1 y A_{1g}^*/A_{1g} , donde se observa la variación de los modos E_{2g}^{1*} y A_{1g}^* a medida que aumenta la temperatura.

Otro parámetro que puede utilizarse para evaluar la cristalinidad del material 2D a partir del análisis de los espectros Raman, es la anchura a media altura, abreviada como FWHM (del inglés Full Width at Half Maximum).¹² En la Figura 4.5 se muestra el

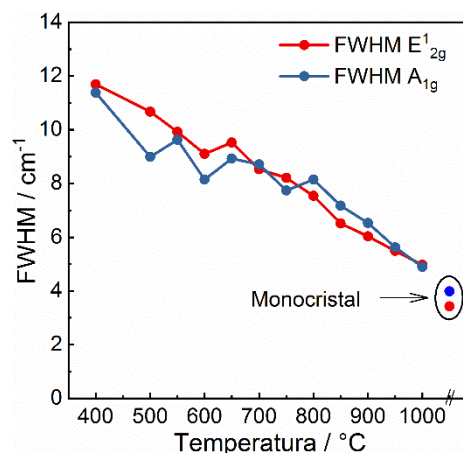


Figura 4.5 FWHM de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} de MoS₂ sintetizado en función de la temperatura. Los valores de FWHM para el monocrystal de referencia también son indicados.

FWHM de los picos Raman característicos de MoS₂ sintetizado (E_{2g}^1 y A_{1g}), en función de la temperatura. Se observa que el FWHM disminuye para ambos picos a medida que se incrementa la temperatura, lo cual puede relacionarse con el aumento en la cristalinidad de la película según se ha reportado en algunos trabajos previos.^{12,39,40} Adicionalmente, se observa que los valores de FWHM para los picos Raman de MoS₂ a 1000 °C se acercan considerablemente a los valores de referencia del monocristal adquirido de la empresa 2D-SEMICONDUCTORS, cuyos valores de FWHM son ~3,4 y ~3,9 cm⁻¹ para los modos E_{2g}^1 y A_{1g} respectivamente. En la Figura 4.6 se muestra el espectro Raman del monocristal de referencia a partir del cual se calcularon los valores de

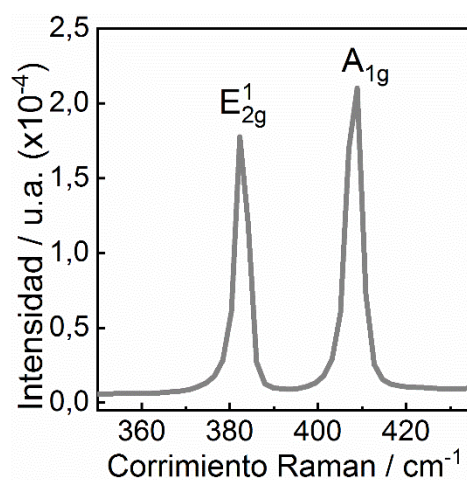


Figura 4.6 Espectro Raman del monocristal de MoS₂ adquirido de la empresa 2D-SEMICONDUCTORS. El FWHM de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} son 3,4 y 3,9 cm⁻¹ respectivamente. La relación de intensidad E_{2g}^1/A_{1g} es 0,8.

FWHM. Este resultado indica que a temperaturas muy altas hay una disminución del FWHM de los picos Raman, el cual está asociado con la calidad estructural mejorada de la película de MoS₂³⁹. A 950 y 1000 °C se observa que el FWHM es muy similar para los dos picos Raman lo que indica que son altamente simétricos.

Por otra parte, se ha reportado que la relación de intensidad de los picos Raman de MoS₂ puede brindar información sobre la orientación de las capas del material 2D.^{38,41,42} En la Figura 4.7 se muestra la relación de intensidad entre los dos picos Raman de MoS₂, E_{2g}^1/A_{1g} , en función de la temperatura. También se indica un valor de 0,8 aproximadamente para la relación E_{2g}^1/A_{1g} del espectro Raman del monocristal de MoS₂ (Figura 4.6). En el caso de monocapas de MoS₂ de gran área y alta calidad como el monocristal de referencia, está bien documentado que el valor de la relación de

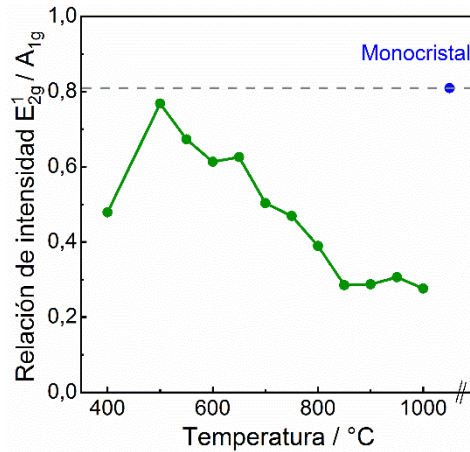


Figura 4.7 Relación de intensidad de los picos Raman E_{2g}^1/A_{1g} de MoS_2 en función de la temperatura de síntesis. En el gráfico también se indica el valor obtenido para el monocristal de MoS_2 .

intensidad de los picos debe ser cercano o mayor que 1,^{34,39} lo cual se debe a que la intensidad de los dos picos es similar en este tipo de muestras. Por el contrario, cuando la película de MoS_2 es formada por capas que se encuentran verticalmente orientadas, la relación de intensidad de los picos E_{2g}^1/A_{1g} es menor que 0,5.^{31,43,44} Teniendo en cuenta lo anterior, se podría decir que a temperaturas altas se cumple que la relación de intensidad de los picos Raman es acorde a una estructura con capas verticales de MoS_2 , ya que para el rango de temperatura entre 800 y 1000 °C, se obtuvieron los valores de 0,39 – 0,28 – 0,29 – 0,31 y 0,20 para la relación de intensidad de los picos E_{2g}^1/A_{1g} . Sin embargo, a temperaturas bajas este parámetro no es decisivo ya que se deben tener en cuenta otros factores en el crecimiento inicial del material 2D, como por ejemplo que la película está formada por muchas capas y que el modo E_{1g} está presente en los espectros Raman. Para seguir investigando mediante Raman la formación de MoS_2 a temperaturas bajas, se realizó la síntesis de MoS_2 a 500 °C en función del tiempo de reacción. A continuación, se muestra el análisis de los resultados obtenidos.

4.2.2 Crecimiento de MoS_2 a 500 °C en Función del Tiempo de Síntesis

Después de analizar los espectros Raman de MoS_2 sintetizado en el rango de 400 a 1000 °C y concluir que a temperaturas bajas se obtiene el material con tensión en su estructura, se realizó la síntesis de MoS_2 a una temperatura baja (500 °C) para analizar

la influencia de la variación del tiempo de reacción o de síntesis. Se utilizó una lámina de Mo con pulido espejo para cada experimento. En la Figura 4.8 se muestran los espectros Raman obtenidos para el MoS₂ a 500 °C en función del tiempo de síntesis. Se observan los modos E_{2g}¹ y A_{1g} que son característicos de MoS₂ a los 384 y 411 cm⁻¹ respectivamente.¹⁹⁻²¹ Además, se observa el modo E_{1g} que es indicativo de la presencia de capas de MoS₂ verticalmente alineadas,³¹ el cual se ve levemente pronunciado cuando el tiempo de reacción es de 5 min. Al igual que los espectros Raman obtenidos para el MoS₂ en función de la temperatura (Figura 4.1), en este caso, también se observa un aumento en la intensidad de los picos a medida que se incrementa el tiempo de síntesis. Sin embargo, no se observan cambios drásticos en la forma y ancho de los picos Raman, los cuales mantienen su forma ensanchada en todas las muestras sintetizadas (Figura 4.8). Todos los espectros Raman se pudieron deconvolucionar utilizando cuatro funciones Voigt, como en el caso de MoS₂ sintetizado a 500 °C durante 10 min (Figura 4.3a). Esto quiere decir que además de los picos Raman E_{2g}¹ y A_{1g} también se ajustaron los dos picos adicionales E_{2g}^{1*} y A_{1g}^{*}, los cuales, como ya se dijo, están relacionados con la presencia de tensiones en la estructura de MoS₂.

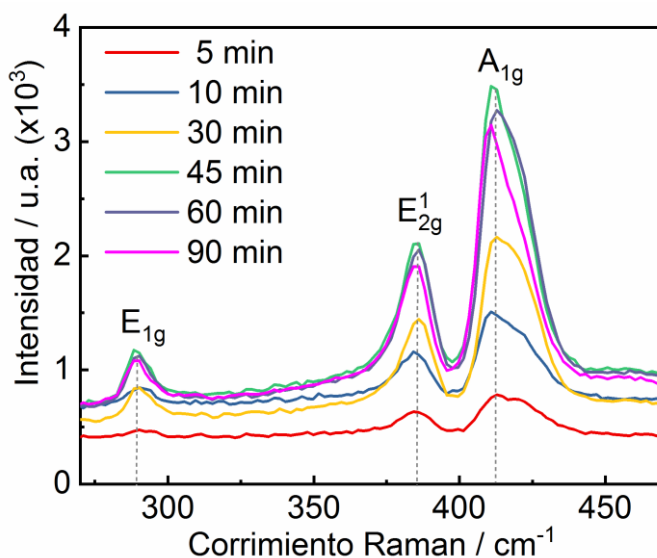


Figura 4.8 Espectros Raman de MoS₂ sintetizado a partir de la sulfurización de láminas de Mo a una temperatura de 500 °C en función del tiempo de reacción. Para cada tiempo se utilizó una lámina de Mo con pulido espejo.

En la Figura 4.9 se muestra el área de pico de los modos Raman mencionados para las distintas muestras de MoS₂. Se observa que el modo A_{1g} presenta un notable aumento en las áreas de pico de los distintos espectros Raman, mientras que el modo

E_{2g}^1 permanece sin cambios significativos (Figura 4.9a). Este aumento evidenciado en el pico A_{1g} podría estar relacionado con el crecimiento vertical de las capas según algunos reportes previos.⁴⁵ Con respecto a los picos E_{2g}^{1*} y A_{1g}^* , se puede ver que el área de pico del modo E_{2g}^{1*} es cercana a cero y tiene pocas variaciones, mientras que los mayores cambios se encuentran en el modo A_{1g}^* , donde inicialmente aumenta el área de pico y a partir del tiempo de síntesis de 45 min empieza a disminuir (Figura 4.9b). Sin embargo, se observa que ninguno de los dos picos desaparece con el aumento del tiempo de síntesis (Figura 4.9c), por lo que se puede decir que el tiempo de síntesis no mejora la calidad estructural de la película de MoS₂ a 500 °C.

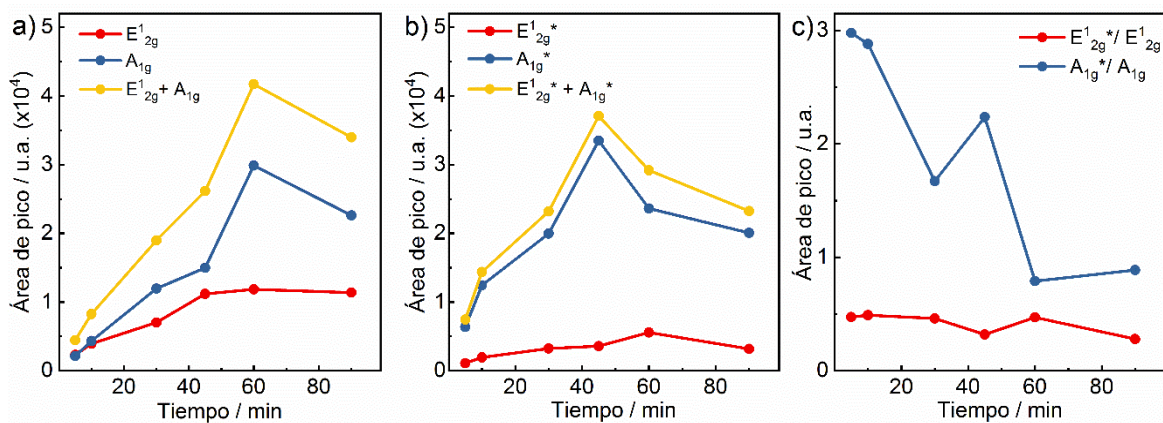


Figura 4.9 Área de pico de los modos a) E_{2g}^1 y A_{1g} , b) E_{2g}^{1*} y A_{1g}^* y en c) relación de área E_{2g}^{1*}/E_{2g}^1 , A_{1g}^*/A_{1g} obtenida desde los ajustes de los espectros Raman de MoS₂ a 500 °C en función del tiempo de síntesis.

Este resultado confirma que, a temperaturas bajas, el MoS₂ sintetizado presenta tensiones en su estructura que se deben probablemente al mecanismo por el cual ocurre la síntesis.

Como se ha mencionado antes, la intensidad y el ancho medio de los picos E_{2g}^1 y A_{1g} brindan información sobre la calidad y la textura de las capas de MoS₂.¹² En la Figura 4.10 se muestra el FWHM de los dos picos característicos de MoS₂ a 500 °C en función del tiempo de síntesis. Se observa que los valores de FWHM se encuentran entre 9 y 12 cm⁻¹ lo que indica que los picos Raman de las muestras de MoS₂ a 500 °C analizadas son anchos, y por tanto la estructura del material presenta poca cristalinidad. Este resultado corrobora que la variación del tiempo de síntesis de la película de MoS₂ sintetizada a 500 °C, no mejora significativamente la calidad del material obtenido.

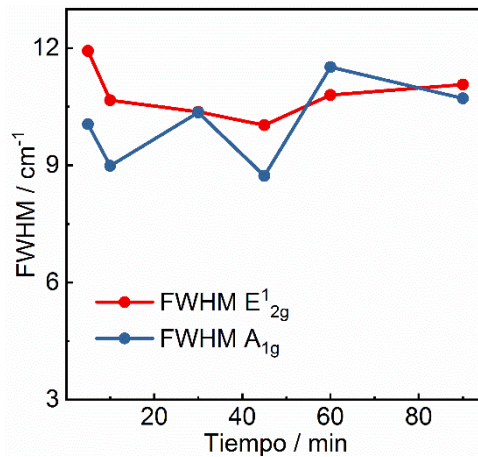


Figura 4.10 FWHM de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} de MoS_2 sintetizado a partir de la sulfurización a $500\text{ }^\circ\text{C}$ de láminas de Mo en función del tiempo de síntesis.

En la Figura 4.11 se muestra la relación de intensidad de los modos de vibración Raman (E_{2g}^1/A_{1g}) en la cual se ve que los valores disminuyen a medida que avanza el tiempo de síntesis. Este resultado indica que probablemente hay mayor cantidad de capas de MoS_2 con orientación vertical cuando el tiempo de síntesis es mayor. Sin embargo, la disminución de la relación de intensidad E_{2g}^1/A_{1g} en estas muestras no es tan pronunciada como en el caso de la variación de la temperatura de síntesis.

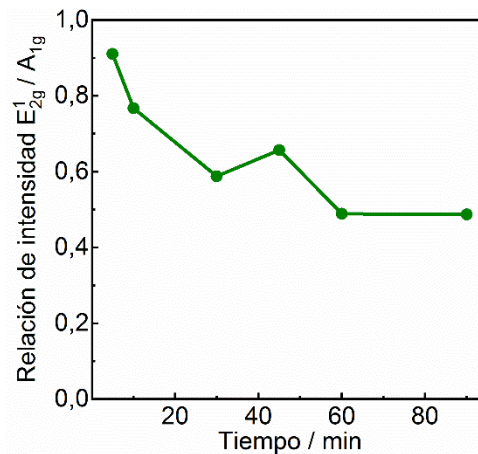


Figura 4.11 Relación de intensidad de los picos Raman E_{2g}^1/A_{1g} de MoS_2 sintetizado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en función del tiempo de síntesis.

En resumen, luego de analizar los parámetros extraídos de los ajustes de los espectros Raman de MoS_2 sintetizado en el rango de temperatura de 400 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, se encontró que hay una tendencia al aumento de la cristalinidad y la calidad estructural de la película formada a medida que se incrementa la temperatura de síntesis. Sin embargo, en el rango inicial de temperatura, de 400 a $700\text{ }^\circ\text{C}$, se observaron cambios

en la forma, ancho e intensidad de los picos Raman de MoS₂, de los cuales se concluyó que la estructura del material se encuentra tensionada. Además, se realizó la síntesis de MoS₂ a 500 °C en función del tiempo de reacción para analizar los parámetros Raman a una temperatura baja. Si bien, con el análisis de estos parámetros se logró evidenciar que hay una influencia significativa de la temperatura de síntesis sobre las propiedades estructurales y morfológicas de MoS₂, es necesario estudiar tales propiedades mediante otras técnicas de caracterización para corroborar y complementar la información obtenida de los espectros Raman. Por otro lado, la caracterización de este material 2D mediante Raman en conjunto con las técnicas de SEM, AFM y XPS permitiría verificar si el mecanismo de crecimiento de MoS₂ con capas verticalmente orientadas en estas condiciones de síntesis es mediante difusión, tal como se ha investigado en trabajos previos para la síntesis de este material a partir de la sulfurización de depósitos de Mo a distintas temperaturas.^{31,38} Este mecanismo propuesto implica que, durante la reacción del metal con el azufre, el crecimiento de MoS₂ se propaga desde la interfaz vapor – sólido hacia el interior del depósito del metal. En este trabajo se utilizó Mo masivo como sustrato, por lo que se debe obtener un mayor espesor de la película de MoS₂ con capas verticales, lo cual se evidenció con el aumento de intensidad de los espectros Raman con la temperatura y con el tiempo de síntesis. La reacción de sólido – vapor se ha utilizado en trabajos experimentales y teóricos para explicar el crecimiento de MoS₂ con capas verticalmente orientadas.^{31,47-50} Tal mecanismo de crecimiento estaría de acuerdo con la tendencia observada en los espectros Raman de MoS₂ sintetizado a partir de la sulfurización de Mo metálico en función de la temperatura. A continuación, se muestra el análisis de los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización.

4.3 Caracterización Morfológica de las Películas de MoS₂ Obtenidas a partir de Mo Metálico en Función de la Temperatura

La caracterización de las propiedades morfológicas de las películas de MoS₂ obtenido a partir de la sulfurización de láminas de Mo en función de la temperatura se realizó mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas

en inglés) y microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés). Tanto en las imágenes obtenidas mediante SEM como AFM se observa el cambio en la morfología y topografía de la superficie de MoS₂ con el aumento de la temperatura de síntesis. Adicionalmente, las medidas de SEM de sección transversal permitieron obtener el espesor de la película de MoS₂ sintetizada sobre el Mo metálico, con lo cual se confirmó que el aumento de la temperatura conduce a un aumento en el espesor de la película obtenida bajo estas condiciones de síntesis. A continuación, se muestran los resultados obtenidos mediante estas técnicas de caracterización.

4.3.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En trabajos previos se ha informado que mediante medidas de AFM se puede identificar una fuerte relación entre la temperatura de crecimiento, textura y la cristalinidad de películas de dicalcogenuros metálicos.^{39,48} En la Figura 4.12 se muestran las imágenes de AFM obtenidas para las películas de MoS₂ a 400, 500, 800 y 900 °C. Se observa la formación de granos cristalinos a medida que se aumenta la temperatura de síntesis, ya que la película de MoS₂ a 400 °C presenta una textura suave,

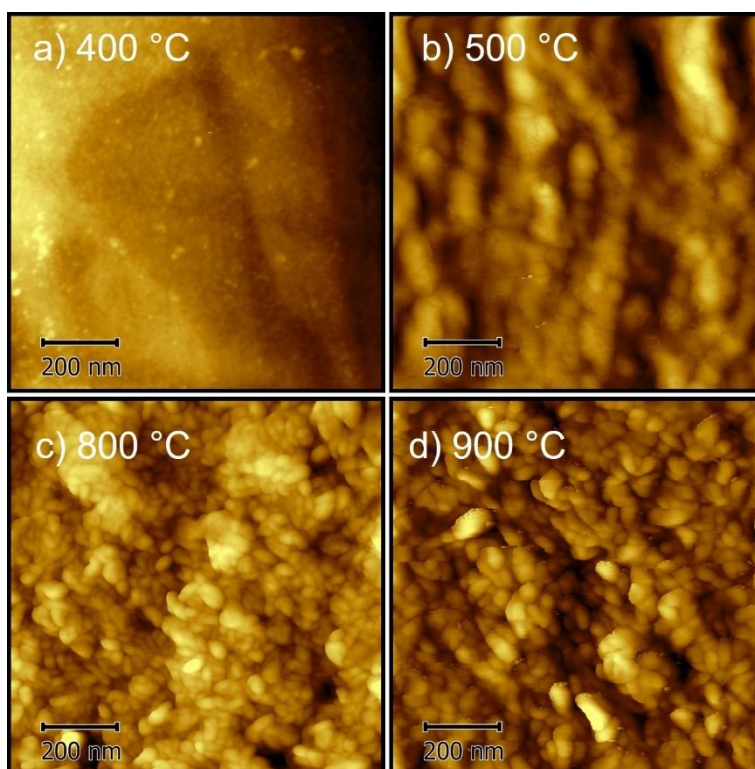


Figura 4.12 Imágenes de AFM de MoS₂ sintetizado a partir de la sulfurización de láminas de Mo a las temperaturas de a) 400 °C, b) 500 °C, c) 800 °C y d) 900 °C.

se podría decir que es una superficie casi lisa, mientras que a 800 y 900 °C hay una alta densidad de granos nanocristalinos. La película de MoS₂ a 500 °C, en cambio, no presenta una definición clara de su topografía, los granos del material no se logran diferenciar unos de otros.

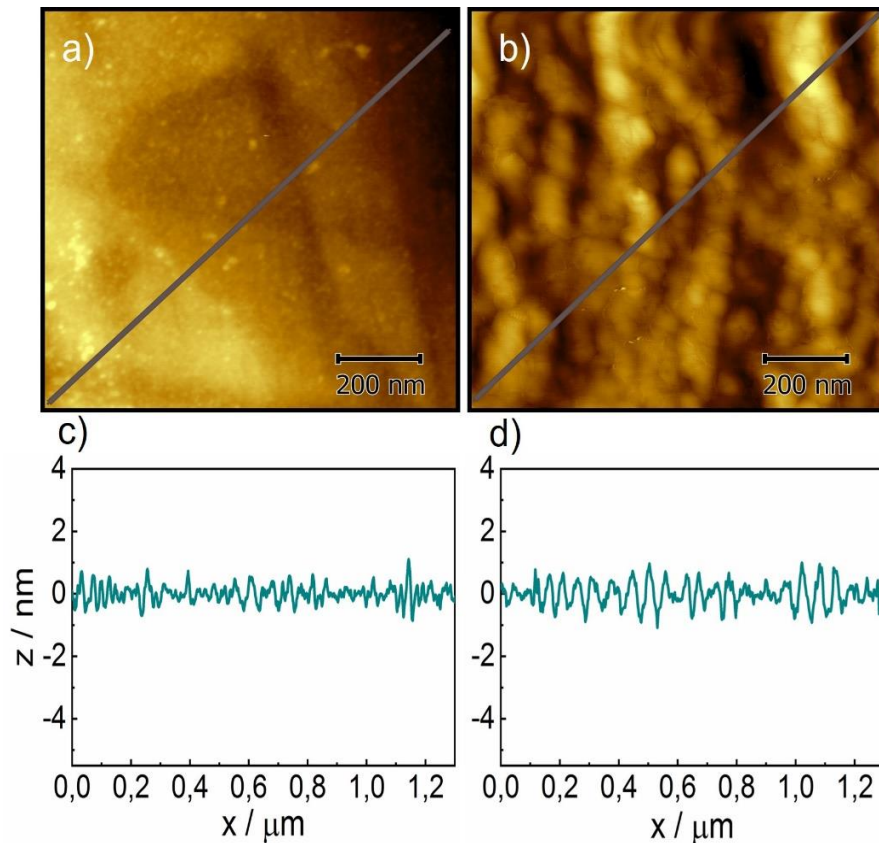


Figura 4.13 Imágenes de AFM de las películas de MoS₂ a) 400 °C y b) 500 °C. En c) y d) se muestran los perfiles de rugosidad correspondientes a las líneas marcadas en las respectivas imágenes.

En la Figura 4.13 se muestran las imágenes de AFM de MoS₂ a 400 y 500 °C con los perfiles de rugosidad correspondientes a las líneas trazadas en cada imagen. La muestra de 400 °C no es completamente lisa, sin embargo, presenta notablemente una menor rugosidad que el MoS₂ a 500 °C. Se obtuvieron valores cuadráticos medios de 0,9 nm (400 °C) y 2,6 nm (500 °C) en un área de escaneo de 1,0 μm x 1,0 μm. En algunos trabajos donde se estudia la síntesis de MoS₂ a partir de depósitos nanométricos de Mo se ha informado que un valor pequeño de rugosidad indica que las capas no se encuentran alineadas verticalmente,^{12,39} lo que permite inferir que el MoS₂ a 400 °C carece de capas verticales. El tamaño de grano no se logró calcular en ninguna de las dos muestras.

En la Figura 4.14 se muestran las imágenes de AFM de las películas de MoS₂ a 800 y 900 °C con los perfiles de rugosidad que describen las líneas que están marcadas en cada imagen. A diferencia de las muestras obtenidas a 400 y 500 °C, en este caso se observa una mayor rugosidad. Además, se observa que ambas muestras presentan un recubrimiento total de la superficie con nanocristales de MoS₂, los cuales tienen tamaños de grano promedio de 34 nm para la temperatura de 800 °C y 38 nm para 900 °C. Estos resultados se corresponden con el aumento de la cristalinidad de la película a medida que se incrementa la temperatura de síntesis, tal como se concluyó a partir del estudio de los espectros Raman (ver Figura 4.1 y Figura 4.5). El incremento del tamaño de grano y de la cristalinidad con la temperatura ha sido investigado previamente⁴⁸ y se hace más evidente cuando se utilizan sustratos cristalinos como el zafiro.³⁹

Por otro lado, los valores de rugosidad cuadrática media fueron de 7,1 nm para 800 °C y 5,7 nm para 900 °C en un área de escaneo de 1,0 μm x 1,0 μm. Esto indica que la superficie de la película de MoS₂ a 900 °C es más suave que a 800 °C, sin embargo, no se observa a simple vista esta diferencia (Figura 4.14a, b). Los altos valores de

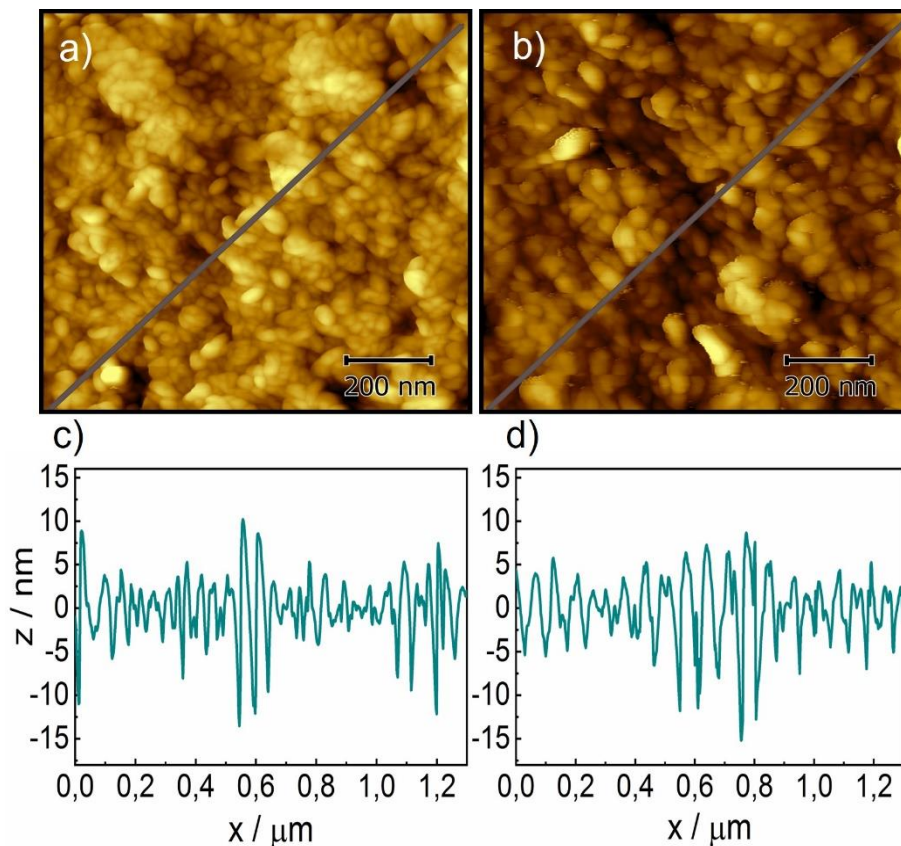


Figura 4.14 Imágenes de AFM de las películas de MoS₂ a) 800 °C y b) 900 °C. En c) y d) se muestran los perfiles de rugosidad correspondientes a las líneas marcadas en las respectivas imágenes.

rugosidad corroboran la formación de MoS₂ con capas verticalmente orientadas a estas temperaturas, lo que también está de acuerdo con los resultados obtenidos por Raman.

4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 4.15 se muestran las imágenes SEM de MoS₂ sintetizado en el rango de temperatura de 400 a 900 °C. Se observa que hay un cambio en la morfología de las películas a medida que incrementa la temperatura de síntesis. A 400 °C (Figura 4.15a) se puede ver que la superficie tiene una textura muy suave, sin embargo, a partir de los 500 °C (Figura 4.15b) se ven pequeños granos cristalinos con algunos flakes en forma de “lenguas”, luego a medida que aumenta la temperatura de síntesis (Figura 4.15d-f) se observan estructuras verticales predominantemente.

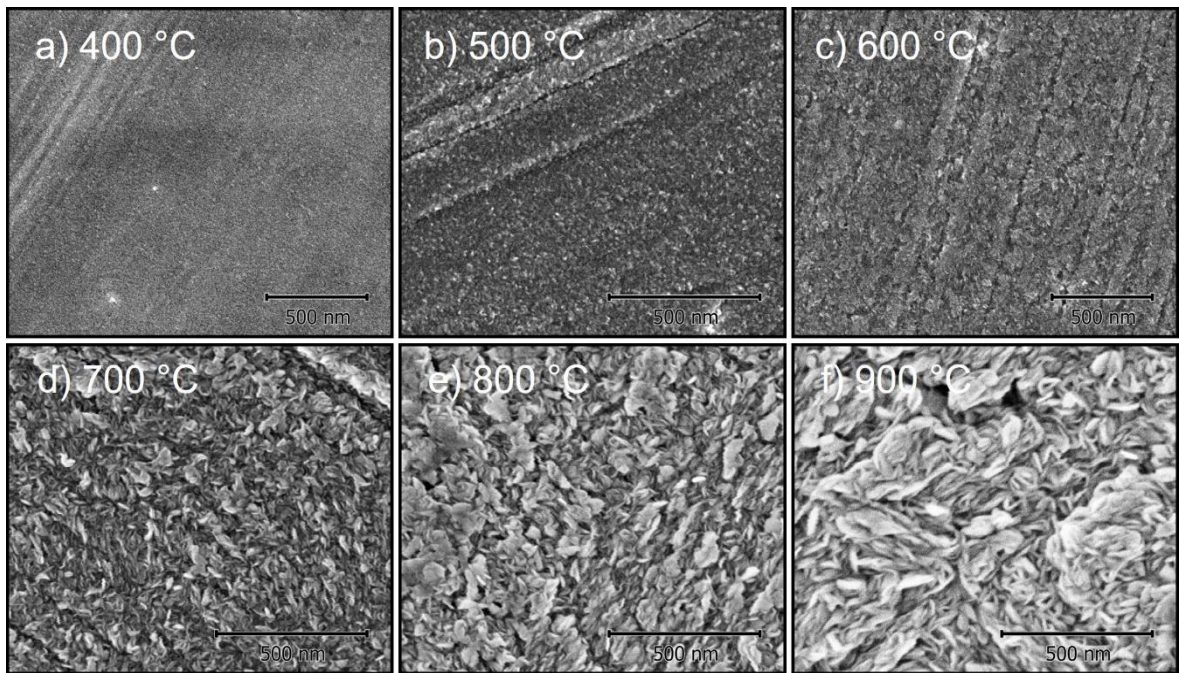


Figura 4.15 Imágenes SEM de vista superior de las películas de MoS₂ sintetizadas a partir de la sulfurización de láminas de Mo a las temperaturas de a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C, e) 800 °C y f) 900 °C.

Se podría decir que, a temperaturas bajas, debido al rápido calentamiento, el sustrato metálico y el tiempo de síntesis relativamente corto, se forma MoS₂ metaestable en el plano del sustrato con baja homogeneidad en los cristales (Figura 4.15 a) y una alta tensión que produce el desdoblamiento de los modos Raman característicos de este material (E_{2g}^{1*} y A_{1g}^{*}). El MoS₂ metaestable es generado por la limitación cinética en la llegada del azufre a las capas más internas para formar MoS₂,

lo que genera que las capas más internas de MoS₂ tengan una distancia entre capas más pequeña a la normal.³⁵ Al aumentar la temperatura de síntesis, se favorece la formación de grietas y a su vez, el sistema tiene energía suficiente para vencer las interacciones de Van Der Waals entre capas, de manera que se genera una mezcla de pequeños granos cristalinos y flakes verticales con distintas direcciones (Figura 4.15 b – c) lo que favorece las tensiones en la estructura del material. A las temperaturas más altas, se aumenta la homogeneidad y el espesor de la película de MoS₂ formada gracias a que hay mayor difusión del azufre y se obtienen capas con orientación vertical preferentemente (Figura 4.15 e – f). Esto ayuda a disminuir las tensiones entre las capas y, por tanto, hay mayor cristalinidad que a las temperaturas bajas. En el caso de MoS₂ sintetizado usando una navecilla de azufre a 750 °C, no se tiene el desdoblamiento de los picos Raman, debido a que no se alcanzan a generar tensiones entre las capas porque en este sistema se obtiene un menor flujo de azufre al final de la síntesis que favorece la mayor difusión de éste sobre el sustrato.

En un trabajo previo donde se estudió la síntesis de películas gruesas de MoS₂ se encontró una morfología parecida a la mostrada en las imágenes SEM de MoS₂ a 700, 800 y 900 °C (Figura 4.15d – f) como consecuencia de la alineación vertical de las capas de MoS₂ dentro de los granos nanocristalinos.⁴⁹ Por otra parte, en las imágenes SEM de MoS₂ de 400 a 700 °C (Figura 4.15a-d) se observan distintas líneas que son consecuencia del pulido mecánico realizado al metal antes de la sulfurización, las cuales van desapareciendo a medida que aumenta la temperatura. En las imágenes SEM de las películas de MoS₂ a 800 y 900 °C (Figura 4.15e-f), estas líneas o rayas del pulido fueron totalmente cubiertas, lo cual indica que la película tiene un mayor espesor a las temperaturas más altas.

Para verificar el espesor de las películas de MoS₂ se fracturaron las muestras en nitrógeno líquido y se analizaron las secciones transversales mediante SEM. En la Figura 4.16 se muestran las imágenes SEM de sección transversal para las películas fracturadas de MoS₂ obtenidas en el rango de temperatura de síntesis de 400 a 900 °C. Se observa que la película de MoS₂ a 400 °C no tiene capas verticales (Figura 4.16a), tal como se había encontrado en el análisis del espectro Raman y corroborado mediante las imágenes de AFM y SEM medidas en la parte superior de la muestra (Figura 4.13 a y Figura 4.15 a). A partir de 500 °C, las películas de MoS₂ presentan una morfología

columnar que demuestra que las capas están verticalmente alineadas (Figura 4.16b – f). Además, se observa que el espesor de la película es cada vez mayor a medida que incrementa la temperatura de síntesis. Si bien, a partir de 500 °C (bajo las condiciones de síntesis realizadas en este trabajo), todas las muestras presentan una morfología columnar, a las temperaturas bajas la morfología desde la parte superior se ve distinta.

En la superficie de la película de MoS₂ a 500 °C (Figura 4.16b) se observan granos de tamaño nanométrico que están muy juntos entre sí, lo cual podría relacionarse probablemente con la tensión en la estructura del material evidenciada en los espectros Raman. Además, es posible que a 500 °C la reacción del azufre con el Mo sea en la superficie del metal y a partir de 700 °C empiece a difundir hacia el interior del Mo. Este resultado está de acuerdo con el mecanismo de crecimiento propuesto en trabajos previos,^{31,38} en el cual se indica que el crecimiento de MoS₂ ocurre desde la

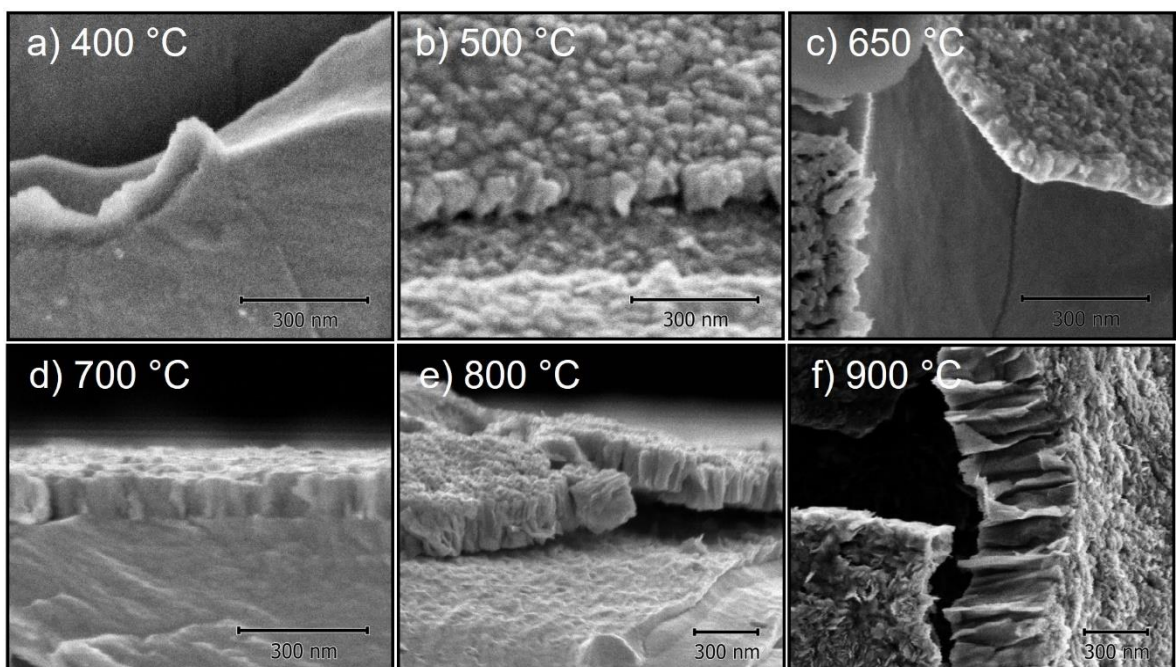


Figura 4.16 Imágenes SEM de sección transversal de películas fracturadas de MoS₂ sintetizadas a las temperaturas de a) 400 °C, b) 500 °C, c) 650 °C, d) 700 °C, e) 800 °C y f) 900 °C.

interfaz vapor – sólido hacia el interior de la lámina de Mo, mediante difusión autolimitada. En la Figura 4.16 también se observan nanoláminas de MoS₂ cada vez más perfectas y con mayor cristalinidad en los bordes de grano de la superficie con el aumento de la temperatura.

En la Figura 4.17 se muestran imágenes SEM de sección transversal de películas de MoS₂ sintetizado a las temperaturas de 750, 850, 950 y 1000 °C. Se observa la

morfología columnar en todas las muestras y un aumento del espesor con la temperatura. En estas imágenes SEM se puede verificar que la sulfurización de Mo masivo a temperaturas muy altas, como por ejemplo 950 y 1000 °C (Figura 4.17 c-d), conlleva a la formación de películas de MoS₂, de gran espesor, de alrededor de una micra de espesor.⁴⁹⁻⁵¹ También se observa que la estructura de las películas parece ser

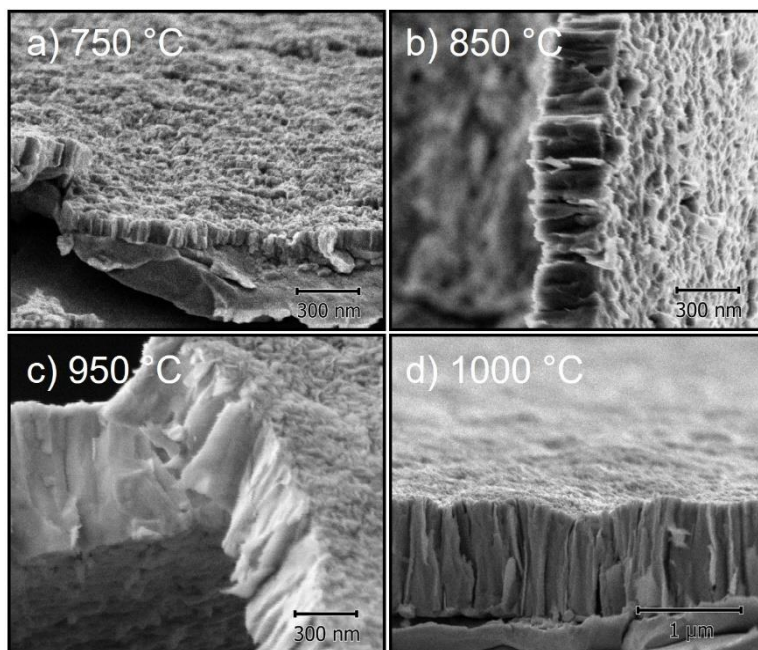


Figura 4.17 Imágenes SEM de sección transversal de películas fracturadas de MoS₂ sintetizadas a las temperaturas de a) 750 °C, b) 850 °C, c) 950 °C y d) 1000 °C.

compacta y las nanoláminas se encuentran bien definidas a las temperaturas más altas. En la Figura 4.18 se muestran imágenes SEM adicionales de la película fracturada de MoS₂ a 1000 °C donde se observa la morfología de las columnas desde la parte superior y lateral. En las Figura 4.18 a, b se ve que las columnas de MoS₂ se fragmentaron de forma perpendicular a la superficie. Además, se observa una morfología de plaquetas en la parte superior de las estructuras columnares que se corresponde con los nanocristales observados en las imágenes SEM y AFM de vista superior de las películas de MoS₂ a temperaturas altas (Figura 4.14a, b y Figura 4.15e-f). En la Figura 4.18 c se muestra la parte superior de las columnas de la película, en la cual se puede verificar fácilmente la morfología de los nanocristales de MoS₂. Este resultado indica que la película de MoS₂ a 1000 °C presenta la mayor cristalinidad y espesor.

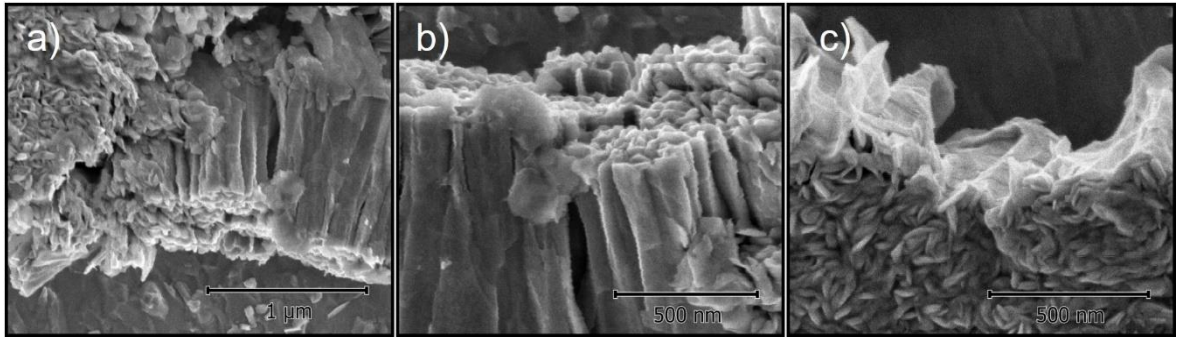


Figura 4.18 Imágenes SEM de sección transversal de la película de MoS₂ a 1000 °C a), b) mostrando la morfología lateral y superior de las columnas y c) mostrando la morfología de los nanocristales desde la parte superior de la película fracturada.

La caracterización de las películas de MoS₂ en función de la temperatura de síntesis mediante AFM y SEM permitió corroborar que hay un cambio en la morfología de MoS₂ a medida que se incrementa la temperatura, lo que está de acuerdo con el análisis de los espectros Raman descritos anteriormente. A partir de las imágenes SEM de sección transversal se obtuvieron los espesores de las películas de MoS₂ en el rango de 500 a 1000 °C.

En la Figura 4.19 se muestran los espesores obtenidos para las películas y se comparan con las áreas de los dos modos Raman (E_{2g}^1 y A_{1g}) de MoS₂. Se observa que, a temperaturas bajas, tanto el espesor como el área de los picos Raman de MoS₂ aumentan, sin embargo, cuando se tienen temperaturas altas, el área de los picos Raman no sigue la misma tendencia que el espesor de la película. Este resultado indica

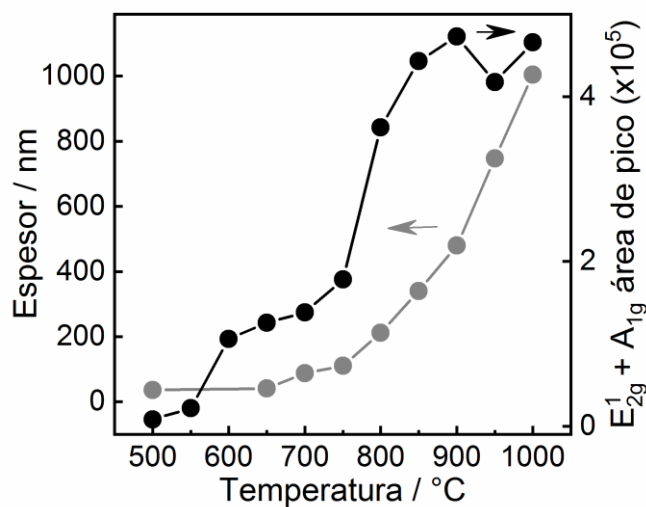


Figura 4.19 Espesores obtenidos de las imágenes SEM de sección transversal de la película de MoS₂ y área de los picos Raman en función de la temperatura de síntesis.

que la espectroscopía Raman no presenta un resultado certero cuando se trata de cuantificar la cantidad de material sintetizado en películas gruesas de MoS₂ (debido a que el láser no penetra toda la película, dado la absorbancia de ésta). El espesor de la película aumenta de 36 a 1000 nm en el rango de temperatura de 500 a 1000 °C.

Por otro lado, en la Figura 4.20 se muestran las imágenes SEM de vista superior de las películas de MoS₂ a 500 °C en función de los tiempos de síntesis más representativos. Se observa que las tres imágenes presentan una morfología similar, lo cual indica que, contrario a lo que ocurre con la variación de la temperatura, el tiempo de síntesis no afecta significativamente la morfología del material. Este resultado también está de acuerdo con la información obtenida a partir del análisis de los espectros Raman de MoS₂ a 500 °C en función del tiempo de síntesis.

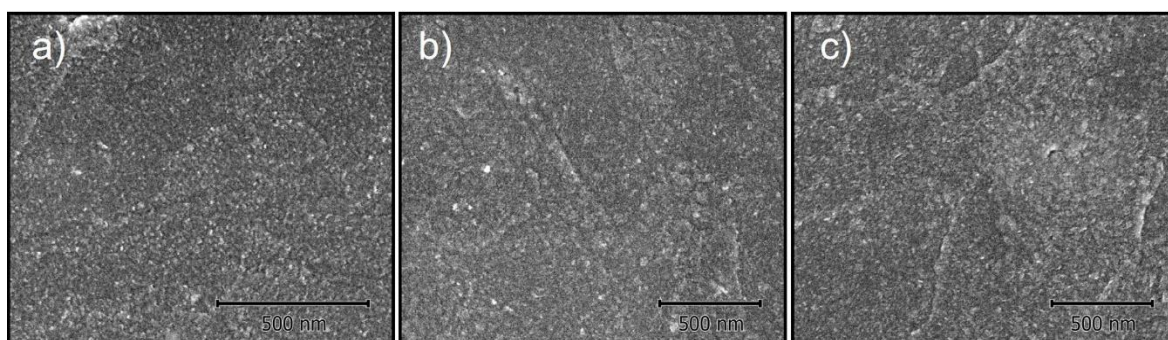


Figura 4.20 Imágenes SEM de vista superior de las películas de MoS₂ sintetizado a 500 °C con los tiempos de síntesis de a) 10 min, b) 30 min y c) 90 min.

4.4 Análisis Cualitativo de la Superficie de las Películas de MoS₂ mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

Se utilizó la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X de alta resolución para analizar cualitativamente el estado químico de la superficie de las películas de MoS₂ en función de la temperatura de síntesis. En la Figura 4.21 se muestran los espectros de XPS para los niveles internos de Mo 3d y S 2p de las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperatura de 400 a 650 °C. Se observa que el espectro de XPS de MoS₂ a 400 °C tiene una diferencia significativa con respecto a las temperaturas de 500 y 650 °C. Si bien, en el espectro del Mo 3d para el MoS₂ a 400 °C (Figura 4.21 a), se encontró

un valor de 229,1 eV para el Mo $3d_{5/2}$, que concuerda con reportes en la literatura para el MoS_2 ,⁵² también se observa que ambos picos del Mo 3d son asimétricos y ensanchados, lo que se relaciona probablemente a la presencia de oxosulfuros de Mo (IV) - O/S (MoS_xO_y).^{52,53} Además, en el nivel interno de Mo $3d_{5/2}$ se encontró un pico adicional con una energía de enlace alrededor de 228 eV, la cual es asignada al Mo

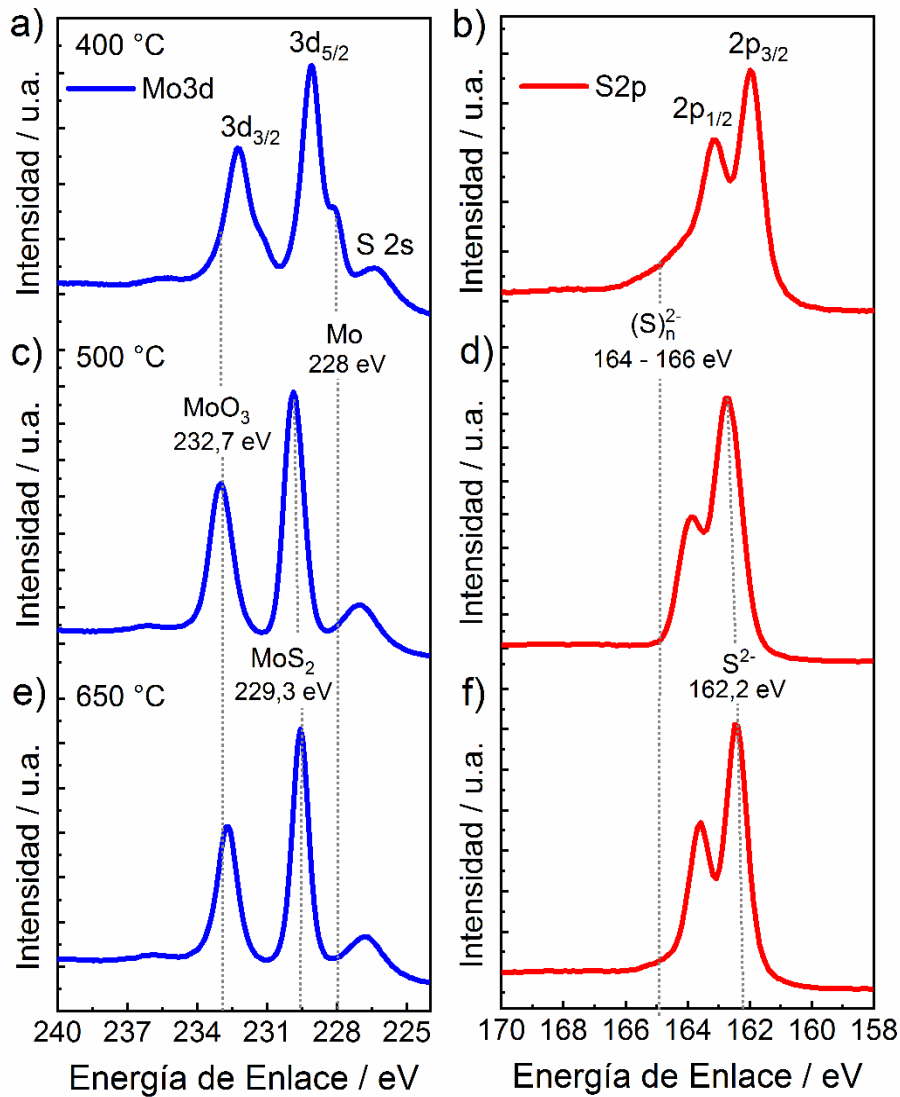


Figura 4.21 Espectros XPS de alta resolución de los niveles internos de Mo 3d (línea azul) y S 2p (línea roja) para las películas de MoS_2 sintetizadas a 400 °C (a, b), 500 °C (c, d) y 650 °C (e, f).

metálico.⁵⁴ En el pico del Mo $3d_{3/2}$, se observa un ensanchamiento alrededor de 232,7 eV que podría corresponderse con la presencia de MoO_3 .⁵⁵ Este resultado es coherente, dado que la película de MoS_2 formada a 400 °C tiene el menor espesor (Figura 4.19) y probablemente, la sulfurización ocurrió en la superficie del sustrato metálico. Con respecto al espectro XPS del S 2p de MoS_2 a 400 °C (Figura 4.21 b), se observa un valor

de energía de enlace a 161,9 eV para el pico S 2p_{3/2} correspondiente al S con estado de oxidación -2.⁵² Sin embargo, también se observa una cola ensanchada entre los 164 y 166 eV, que es característica de polisulfuros con un número variable de átomos de azufre en cadena.⁵⁶ Este resultado indica que la película de MoS₂ sintetizada a 400 °C no presenta una composición homogénea y por tanto poca cristalinidad del material, lo cual se corresponde con los resultados Raman para esta muestra. Por otro lado, los espectros XPS de MoS₂ a 500 y 650 °C (Figura 4.21 c-f), presentan formas espectrales muy similares a las reportadas en la literatura para el MoS₂.^{12,52,57}

En la Figura 4.22 se muestran los espectros de XPS para las películas de MoS₂ en el rango de temperatura de 700 a 800 °C. Se observa que el pico del Mo 3d_{5/2} en todos

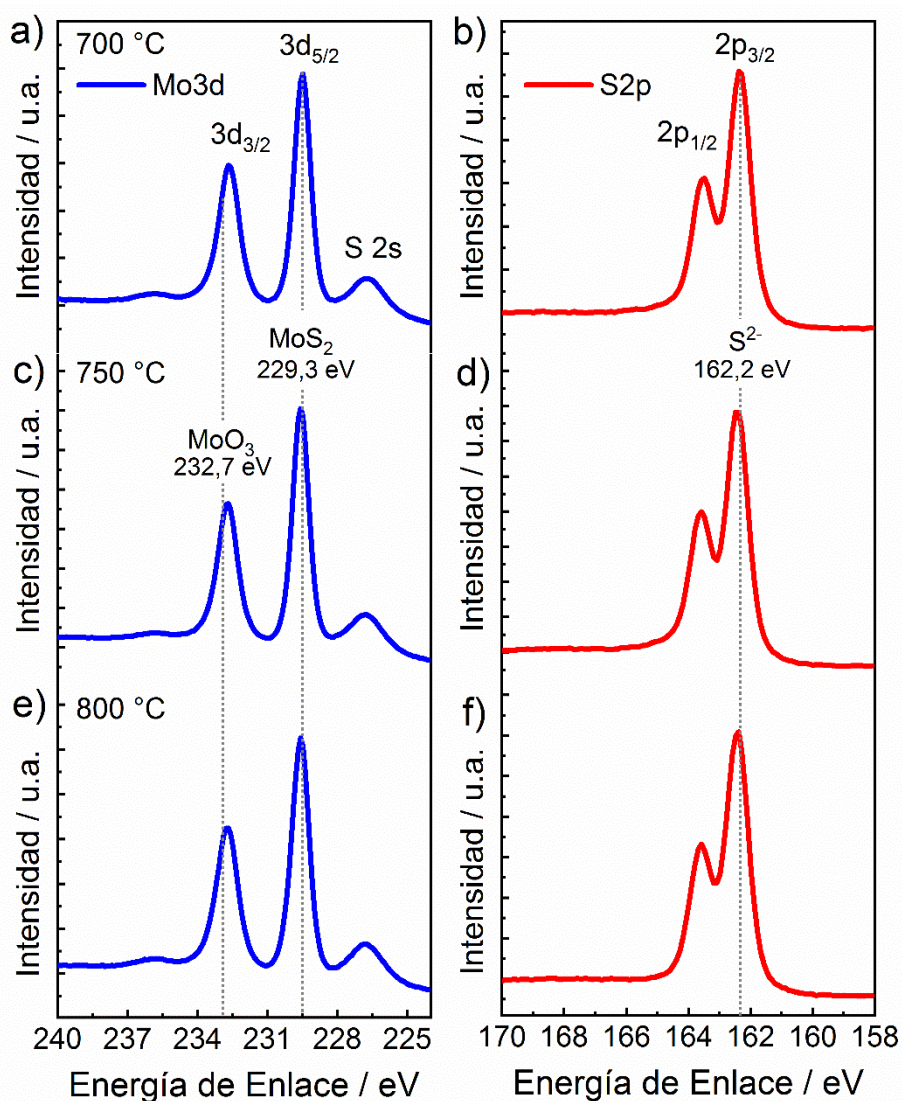


Figura 4.22 Espectros XPS de alta resolución de los niveles internos de Mo 3d (línea azul) y S 2p (línea roja) para las películas de MoS₂ sintetizadas a 700 °C (a, b), 750 °C (c, d) y 800 °C (e, f).

los espectros es estrecho y presenta un valor FWHM de 0,9 aproximadamente. Esto quiere decir que las películas formadas bajo estas condiciones de síntesis tienen una composición uniforme. En la Tabla 4.1 se resumen los valores de energía de enlace de los dobletes de Mo 3d y S 2p con mayor intensidad para las películas de MoS₂ en el rango de temperatura de 400 a 800 °C. Se observa que los valores de energías de enlace de los niveles internos de Mo 3d_{5/2} y S 2p_{3/2} son muy similares para las distintas temperaturas de síntesis y se corresponden con los valores de referencia en la literatura, lo que indica que las películas de MoS₂ obtenidas, no presentan mayores variaciones en su composición.

Tabla 4.1 Energías de enlace de los niveles internos de Mo 3d_{5/2} y S 2p_{3/2} para las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperatura de 400 a 800 °C.

Energía de Enlace (eV)	Temperatura (°C)						Referencias	
	400	500	650	700	750	800	Li et al ⁵⁷	Kondekar et al ⁵²
Mo 3d _{5/2}	229,1	229,8	229,5	229,4	229,5	229,5	229,3	229,1
S 2p _{3/2}	161,9	162,7	162,4	162,3	162,3	162,3	162,2	161,9

4.5 Medidas de Voltamperometría Cíclica de las Películas de MoS₂

Se utilizó la voltamperometría cíclica para medir los distintos voltamperogramas cíclicos (CVs) de las películas de MoS₂ sintetizadas sobre láminas de Mo en función de la temperatura de síntesis. Esto se hizo con el fin de obtener una verificación adicional de la estructura vertical de las capas de MoS₂. Se espera que el paso de iones pueda ocurrir a través de la estructura vertical, mientras que, para una estructura de capas planas, se esperaría un mayor comportamiento bloqueante o pasivante, donde solo es posible el pasaje de corriente en las regiones entre granos.

Como ya se mencionó, el espesor de las películas de MoS₂ aumenta considerablemente con la temperatura, y la morfología observada en las imágenes SEM de sección transversal indicaron que las capas se encuentran verticalmente alineadas y están formadas por columnas compactas. Teniendo en cuenta esto, se esperaría que

la película de MoS₂ actúe como un pasivante del Mo metálico e inhiba los procesos de oxidación/reducción en la superficie del metal. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las capas de MoS₂ se encuentran verticalmente alineadas lo que podría favorecer el transporte de las especies iónicas hacia el sustrato. En la Figura 4.23 se muestran los voltamperogramas cíclicos de una lámina de Mo metálico con pulido espejo y de las películas de MoS₂ sintetizadas sobre Mo en el rango de temperatura de 600 a 950 °C.

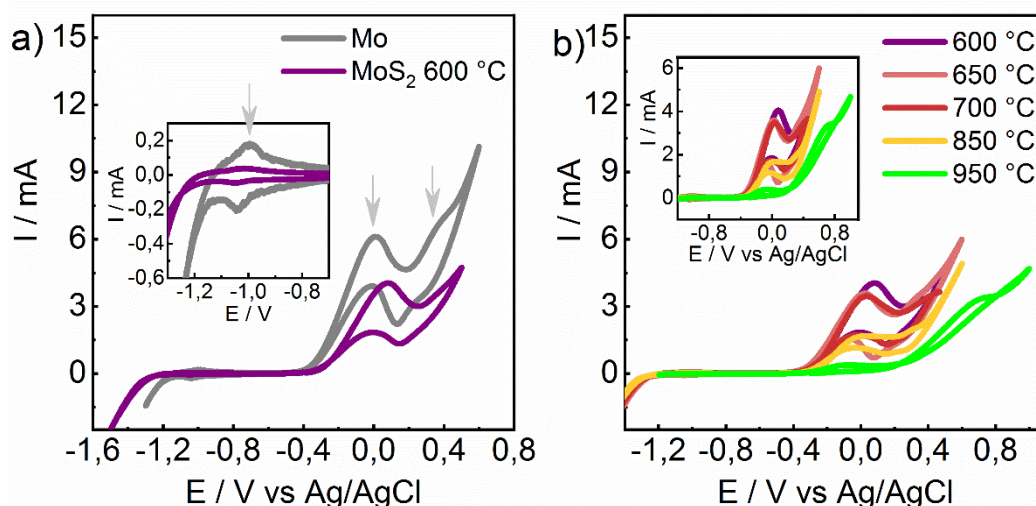
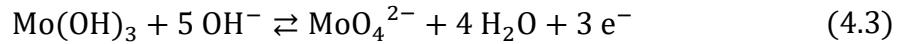
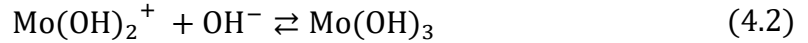
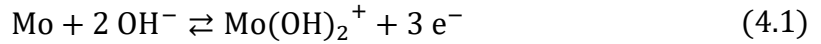


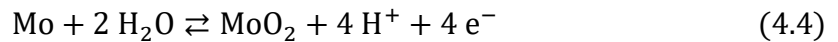
Figura 4.23 Voltamperogramas cíclicos de a) Mo metálico y película MoS₂ a 600 °C, b) películas de MoS₂ en el rango de temperatura de 600 a 950 °C en solución de NaOH 0,10 M y velocidad de barrido de 20 mV/s. El gráfico insertado en a) corresponde a la ampliación de la escala de corriente en la región de bajo potencial. El gráfico insertado en b) corresponde a la ampliación de la escala de la corriente en la zona donde ocurre el proceso electroquímico.

Todas las medidas fueron realizadas usando una solución de NaOH 0,10 M y con una velocidad de barrido de 20 mV/s. En la Figura 4.23a se muestra el CV (voltamperograma cíclico) de una lámina de Mo comparada con la película de MoS₂ a 600 °C. Se observa una similitud entre los voltamperogramas obtenidos para ambas muestras, sin embargo, el CV de la película de MoS₂ tiene valores de corriente menor, lo que indica que la presencia de la película sobre el Mo aumenta levemente la pasivación del metal. Los picos anódicos a los potenciales de -1,0, 0,0 y 0,3 V corresponden según reportes previos^{58,59} a la formación de especies de óxidos/hidróxidos de Mo (III), Mo (IV) y Mo (VI), respectivamente.

En el gráfico insertado en la Figura 4.23a se muestran los picos anódicos y catódicos en la región de bajo potencial de los voltamperogramas. Las ecuaciones químicas correspondientes a la formación de estas especies en medio básico son:⁷³



Según las ecuaciones anteriores, la oxidación inicial resulta en la formación reversible de especies oxi o hidroxí de Mo (III) muy hidratadas y unidas a la superficie. Se sugiere que la formación posterior de las especies de Mo (IV) y Mo (VI) se produce principalmente por oxidación del metal, en lugar de la del Mo (III). En este sentido, la ecuación correspondiente a la especie de Mo (IV) sería:



En la Figura 4.23b se muestran los voltamperogramas cíclicos para las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperatura de 600 a 950 °C. Se observa que las películas de MoS₂ de 600 a 700 °C presentan una respuesta electroquímica muy parecida entre sí. Por el contrario, el CV de MoS₂ a 850 y 950 °C, presenta una pequeña variación y se observa un desplazamiento hacia potenciales mayores. Estos resultados indican que hay un aumento en la pasivación del sustrato metálico con el aumento de espesor de la película de MoS₂. Adicionalmente, se puede decir que la película de MoS₂ formada sobre láminas de Mo permite el intercambio de especies iónicas, ya que se observaron los procesos de oxidación/reducción del sustrato en todas las muestras analizadas. Este transporte de iones a través de la película de MoS₂, es una evidencia adicional de la alineación vertical de las capas de MoS₂ y posiblemente se dé entre los bordes de grano, lo cual sería una prueba de la nanocristalinidad de las películas sintetizadas.

4.6 Conclusiones Parciales

Se utilizó la espectroscopía Raman para investigar el efecto de la temperatura sobre la calidad estructural de películas de MoS₂ obtenidas por CVD en el rango de temperatura de 400 a 1000 °C. Se encontró un aumento en la cristalinidad de la película a medida que se incrementó la temperatura de síntesis, a temperaturas bajas se obtuvieron películas de MoS₂ de poca calidad y con tensiones en su estructura. Se evidenciaron claramente dos modos vibracionales Raman adicionales a los característicos de MoS₂ ($E_{2g}^1 = 384 \text{ cm}^{-1}$ y $A_{1g} = 411 \text{ cm}^{-1}$) que fueron asignados a tensiones en la estructura del material 2D. A partir de 500 °C, se obtuvieron películas de MoS₂ con capas alineadas verticalmente, lo cual se evidenció por la presencia del modo E_{1g} . Así mismo, la disminución de la relación de intensidad de los modos Raman $E_{2g}^1/A_{1g} < 0,5$ corroboró la presencia de estructuras verticales de MoS₂. Se encontró una relación entre la disminución de los valores de FWHM de los dos modos Raman principales y el aumento de la cristalinidad de la película de MoS₂ con la temperatura. El aumento de la intensidad de los espectros Raman indicó que hay un aumento en la cantidad de material sintetizado con la temperatura. Los estudios realizados por espectroscopía Raman mostraron que hay una influencia significativa de la temperatura sobre las propiedades de MoS₂, mientras que el tiempo de reacción, por lo menos a temperaturas bajas, no alteró fuertemente la estructura del material sintetizado.

Los resultados obtenidos por Raman fueron corroborados mediante las técnicas de SEM, AFM, XPS y voltamperometría cíclica. El análisis de las imágenes de AFM evidenciaron la estructura nanocristalina de las películas de MoS₂, con tamaños de grano de 34 y 38 nm para películas de MoS₂ a 800 y 900 °C respectivamente, sin embargo, a temperaturas bajas no se observó una topografía definida para los nanocristales. El aumento de la rugosidad con la temperatura corroboró que las capas de MoS₂ a temperaturas altas se encuentran verticalmente alineadas. Las imágenes SEM de vista superior también mostraron una morfología similar a la encontrada por AFM para las películas de MoS₂. Se observaron estructuras en forma de plaquetas que aumentaron su densidad desde pocas o nada a 400 °C hasta una gran cantidad de plaquetas a 900 °C, las cuales se correspondieron con la morfología obtenida para capas verticales dentro de granos nanocristalinos según reportes en la literatura.⁴⁹

Adicionalmente, las imágenes SEM de sección transversal demostraron la estructura columnar de las películas de MoS₂ a partir de 500 °C y se obtuvo un aumento de espesor de la película de 36 a 1000 nm en el rango de temperatura de 500 a 1000 °C. El área de los picos Raman siguió la misma tendencia de los espesores SEM a temperaturas bajas. Los resultados obtenidos por SEM para los espesores de la película de MoS₂ indicaron que probablemente la formación del material a 500 °C ocurre en la superficie del metal y a partir de los 700 – 750 °C (donde hay un salto del espesor) hay un aumento de la difusión del azufre hacia el interior de la lámina de Mo.

Como ya se dijo, el mecanismo de crecimiento de las películas se correlacionó con la difusión del azufre hacia el interior del sustrato metálico. Tanto el ensanchamiento de los picos Raman como el cambio abrupto del espesor de la película de MoS₂ sintetizada a 750 °C corroboraron que la reacción del vapor de azufre y el Mo ocurre mediante difusión desde la superficie hacia el seno del metal. En trabajos previos^{31,38} se informó que a partir de los 550 °C el mecanismo de sulfurización es cinéticamente controlado por difusión del azufre sobre el sustrato metálico. A temperaturas mayores que 600 °C, el mecanismo de difusión da lugar a la formación de nanoláminas de MoS₂ orientadas verticalmente, lo cual se corresponde con los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral.

El MoS₂ a 400 °C no presentó una composición uniforme, lo cual se demostró en el análisis cualitativo de la superficie de la película mediante XPS. Se evidenció la presencia de MoO₂ y de polisulfuros, por lo que es posible que esta película tenga muy poca cristalinidad. Los espectros de XPS de los niveles internos de Mo 3d y S 2p de las películas de MoS₂ sintetizadas fueron muy similares entre sí y los valores de las energías de enlace de los niveles internos de Mo 3d_{5/2} y S 2p_{3/2} se correspondieron muy bien con los reportados en trabajos previos.^{12,52,57} Por otro lado, las medidas de voltamperometría cíclica evidenciaron los procesos de oxidación/reducción del Mo metálico en todas las muestras analizadas. Este resultado corroboró que hay un transporte de los iones a través de la película de MoS₂ hacia el seno del sustrato, lo que indicó que las capas se encuentran verticalmente alineadas y que el intercambio iónico ocurrió probablemente entre los bordes de grano de MoS₂. Finalmente, se puede decir que se lograron estudiar los cambios morfológicos de MoS₂ ocasionados por la

variación de la temperatura de síntesis mediante espectroscopía Raman y se correlacionaron los resultados obtenidos con las otras técnicas de caracterización.

4.7 Referencias Bibliográficas

- (1) Wang, H.; Li, C.; Fang, P.; Zhang, Z.; Zhang, J. Z. Synthesis, Properties, and Optoelectronic Applications of Two-Dimensional MoS₂ and MoS₂-Based Heterostructures. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (16), 6101–6127. <https://doi.org/10.1039/c8cs00314a>.
- (2) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*(11), 699–712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>.
- (3) Nam, H.; Oh, B. R.; Chen, P.; Chen, M.; Wi, S.; Wan, W.; Kurabayashi, K.; Liang, X. Multiple MoS₂ Transistors for Sensing Molecule Interaction Kinetics. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep10546>.
- (4) Yore, A. E.; Smithe, K. K. H.; Jha, S.; Ray, K.; Pop, E.; Newaz, A. K. M. Large Array Fabrication of High Performance Monolayer MoS₂ Photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111* (4). <https://doi.org/10.1063/1.4995984>.
- (5) Lopez-Sanchez, O.; Lembke, D.; Kayci, M.; Radenovic, A.; Kis, A. Ultrasensitive Photodetectors Based on Monolayer MoS₂. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (7), 497–501. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.100>.
- (6) Peng, W. C.; Li, X. Y. Synthesis of MoS₂/g-C₃N₄ as a Solar Light-Responsive Photocatalyst for Organic Degradation. *Catal. Commun.* **2014**, *49*, 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.02.008>.
- (7) Fan, M. S.; Lee, C. P.; Li, C. T.; Huang, Y. J.; Vittal, R.; Ho, K. C. Nitrogen-Doped Graphene/Molybdenum Disulfide Composite as the Electrocatalytic Film for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* **2016**, *211*, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.047>.
- (8) Wang, X.; Zhang, Y.; Si, H.; Zhang, Q.; Wu, J.; Gao, L.; Wei, X.; Sun, Y.; Liao, Q.; Zhang, Z.; Ammarah, K.; Gu, L.; Kang, Z.; Zhang, Y. Single-Atom Vacancy Defect to Trigger

- High-Efficiency Hydrogen Evolution of MoS₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (9), 4298–4308. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12113>.
- (9) Duerloo, K. A. N.; Li, Y.; Reed, E. J. Structural Phase Transitions in Two-Dimensional Mo- and W-Dichalcogenide Monolayers. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (May). <https://doi.org/10.1038/ncomms5214>.
- (10) Tongay, S.; Zhou, J.; Ataca, C.; Lo, K.; Matthews, T. S.; Li, J.; Grossman, J. C.; Wu, J. Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Bandgap in 2D Semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Lett.* **2012**, *12* (11), 5576–5580. <https://doi.org/10.1021/nl302584w>.
- (11) Tai, G.; Zeng, T.; Yu, J.; Zhou, J.; You, Y.; Wang, X.; Wu, H.; Sun, X.; Hu, T.; Guo, W. Fast and Large-Area Growth of Uniform MoS₂ Monolayers on Molybdenum Foils. *Nanoscale* **2016**, *8* (4), 2234–2241. <https://doi.org/10.1039/c5nr07226c>.
- (12) Shahzad, R.; Kim, T. W.; Kang, S. W. Effects of Temperature and Pressure on Sulfurization of Molybdenum Nano-Sheets for MoS₂ Synthesis. *Thin Solid Films* **2017**, *641*, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.041>.
- (13) Radisavljevic, B.; Whitwick, M. B.; Kis, A. Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS₂. *ACS Nano* **2011**, *5* (12), 9934–9938. <https://doi.org/10.1021/nn203715c>.
- (14) Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; Li, T.; Kim, J.; Chim, C. Y.; Galli, G.; Wang, F. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Lett.* **2010**, *10* (4), 1271–1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>.
- (15) Ghasemi, F.; Mohajerzadeh, S. Sequential Solvent Exchange Method for Controlled Exfoliation of MoS₂ Suitable for Phototransistor Fabrication. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (45), 31179–31191. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07211>.
- (16) Zeng, Z.; Yin, Z.; Huang, X.; Li, H.; He, Q.; Lu, G.; Boey, F.; Zhang, H. Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication. *nanomaterials* **2011**, *123* (47), 11289–11293. <https://doi.org/10.1002/ange.201106004>.
- (17) Xie, J.; Zhang, J.; Li, S.; Grote, F.; Zhang, X.; Zhang, H.; Wang, R.; Lei, Y.; Pan, B.; Xie,

- Y. Controllable Disorder Engineering in Oxygen-Incorporated MoS₂ Ultrathin Nanosheets for Efficient Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (47), 17881–17888. <https://doi.org/10.1021/ja408329q>.
- (18) Jiang, W.; Liu, Y.; Zong, R.; Li, Z.; Yao, W.; Zhu, Y. Photocatalytic Hydrogen Generation on Bifunctional Ternary Heterostructured In₂S₃/MoS₂/CdS Composites with High Activity and Stability under Visible Light Irradiation. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (36), 18406–18412. <https://doi.org/10.1039/c5ta04258e>.
- (19) Zhan, Y.; Liu, Z.; Najmaei, S.; Ajayan, P. M.; Lou, J. Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS₂ Atomic Layers on a SiO₂ Substrate. *Small* **2012**, *8*, 966–971. <https://doi.org/10.1002/sml.201102654>.
- (20) Lee, Y. H.; Zhang, X. Q.; Zhang, W.; Chang, M. T.; Lin, C. Te; Chang, K. Di; Yu, Y. C.; Wang, J. T. W.; Chang, C. S.; Li, L. J.; Lin, T. W. Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (17), 2320–2325. <https://doi.org/10.1002/adma.201104798>.
- (21) Jeon, J.; Jang, S. K.; Jeon, S. M.; Yoo, G.; Jang, Y. H.; Park, J. H.; Lee, S. Layer-Controlled CVD Growth of Large-Area Two-Dimensional MoS₂ Films. *Nanoscale* **2015**, *7*(5), 1688–1695. <https://doi.org/10.1039/c4nr04532g>.
- (22) Lin, Y. C.; Zhang, W.; Huang, J. K.; Liu, K. K.; Lee, Y. H.; Liang, C. Te; Chu, C. W.; Li, L. J. Wafer-Scale MoS₂ Thin Layers Prepared by MoO₃ Sulfurization. *Nanoscale* **2012**, *4* (20), 6637–6641. <https://doi.org/10.1039/c2nr31833d>.
- (23) Liu, K. K.; Zhang, W.; Lee, Y. H.; Lin, Y. C.; Chang, M. T.; Su, C. Y.; Chang, C. S.; Li, H.; Shi, Y.; Zhang, H.; Lai, C. S.; Li, L. J. Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS₂ Thin Layers on Insulating Substrates. *Nano Lett.* **2012**, *12* (3), 1538–1544. <https://doi.org/10.1021/nl2043612>.
- (24) Gatensby, R.; McEvoy, N.; Lee, K.; Hallam, T.; Berner, N. C.; Rezvani, E.; Winters, S.; O'Brien, M.; Duesberg, G. S. Controlled Synthesis of Transition Metal Dichalcogenide Thin Films for Electronic Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *297*, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.103>.
- (25) Lin, J.; Wang, H.; Tay, R. Y.; Li, H.; Shakerzadeh, M.; Tsang, S. H.; Liu, Z.; Teo, E. H.

- T. Versatile and Scalable Chemical Vapor Deposition of Vertically Aligned MoTe₂ on Reusable Mo Foils. *Nano Res.* **2020**, *13* (9), 2371–2377. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2857-y>.
- (26) Chakraborty, B.; Bera, A.; Muthu, D. V. S.; Bhowmick, S.; Waghmare, U. V.; Sood, A. K. Symmetry-Dependent Phonon Renormalization in Monolayer MoS₂ Transistor. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85* (16), 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.161403>.
- (27) Kukucska, G.; Koltai, J. Theoretical Investigation of Strain and Doping on the Raman Spectra of Monolayer MoS₂. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2017**, *254* (11), 1–5. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700184>.
- (28) Lu, X.; Luo, X.; Zhang, J.; Quek, S. Y.; Xiong, Q. Lattice Vibrations and Raman Scattering in Two-Dimensional Layered Materials beyond Graphene. *Nano Res.* **2016**, *9* (12), 3559–3597. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1224-5>.
- (29) Gouadec, G.; Colombari, P. Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53*, 1–56. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001>.
- (30) Zhang, X.; Tan, Q. H.; Wu, J. Bin; Shi, W.; Tan, P. H. Review on the Raman Spectroscopy of Different Types of Layered Materials. *Nanoscale* **2016**, *8* (12), 6435–6450. <https://doi.org/10.1039/c5nr07205k>.
- (31) Bolhuis, M.; Heijst, S. E. Van; Rivas, M. T.; Kuipers, L.; Hernandez-Rueda, J.; van Heijst, S. E.; Tinoco Rivas, M.; Kuipers, L.; Conesa-Boj, S.; Heijst, S. E. Van; Rivas, M. T.; Kuipers, L. Vertically-Oriented MoS₂ Nanosheets for Nonlinear Optical Devices. *Nanoscale* **2020**, *12*, 10491–10497. <https://doi.org/10.1039/d0nr00755b>.
- (32) Mattinen, M.; Hatanpää, T.; Sarnet, T.; Mizohata, K.; Meinander, K.; King, P. J.; Khriachtchev, L.; Räisänen, J.; Ritala, M.; Leskelä, M. Atomic Layer Deposition of Crystalline MoS₂ Thin Films: New Molybdenum Precursor for Low-Temperature Film Growth. *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4* (18), 1–11. <https://doi.org/10.1002/admi.201700123>.

- (33) Mignuzzi, S.; Pollard, A. J.; Bonini, N.; Brennan, B.; Gilmore, I. S.; Pimenta, M. A.; Richards, D.; Roy, D. Effect of Disorder on Raman Scattering of Single-Layer MoS₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *91* (19), 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.195411>.
- (34) Vangelista, S.; Cinquanta, E.; Martella, C.; Alia, M.; Longo, M.; Lamperti, A.; Mantovan, R.; Basset, F. B.; Pezzoli, F.; Molle, A. Towards a Uniform and Large-Scale Deposition of MoS₂ Nanosheets via Sulfurization of Ultra-Thin Mo-Based Solid Films. *Nanotechnology* **2016**, *27* (17). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/17/175703>.
- (35) Wang, Y.; Cong, C.; Qiu, C.; Yu, T. Raman Spectroscopy Study of Lattice Vibration and Crystallographic Orientation of Monolayer MoS₂ under Uniaxial Strain. *Small* **2013**, *9* (17), 2857–2861. <https://doi.org/10.1002/sml.201202876>.
- (36) Conley, H. J.; Wang, B.; Ziegler, J. I.; Haglund, R. F.; Pantelides, S. T.; Bolotin, K. I. Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂. *Nano Lett.* **2013**, *13* (8), 3626–3630. <https://doi.org/10.1021/nl4014748>.
- (37) Rice, C.; Young, R. J.; Zan, R.; Bangert, U.; Wolverson, D.; Georgiou, T.; Jalil, R.; Novoselov, K. S. Raman-Scattering Measurements and First-Principles Calculations of Strain-Induced Phonon Shifts in Monolayer MoS₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87* (8), 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.081307>.
- (38) Kong, D.; Wang, H.; Cha, J. J.; Pasta, M.; Koski, K. J.; Yao, J.; Cui, Y. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers. *Nano Lett.* **2013**, *13* (3), 1341–1347. <https://doi.org/10.1021/nl400258t>.
- (39) Laskar, M. R.; Ma, L.; Kannappan, S.; Sung Park, P.; Krishnamoorthy, S.; Nath, D. N.; Lu, W.; Wu, Y.; Rajan, S. Large Area Single Crystal (0001) Oriented MoS₂. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (25). <https://doi.org/10.1063/1.4811410>.
- (40) Tarasov, A.; Campbell, P. M.; Tsai, M. Y.; Hesabi, Z. R.; Feirer, J.; Graham, S.; Ready, W. J.; Vogel, E. M. Highly Uniform Trilayer Molybdenum Disulfide for Wafer-Scale Device Fabrication. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (40), 6389–6400. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401389>.

- (41) Gomes, F. O. V.; Pokle, A.; Marinkovic, M.; Balster, T.; Canavan, M.; Fleischer, K.; Anselmann, R.; Nicolosi, V.; Wagner, V. Influence of Temperature on Morphological and Optical Properties of MoS₂ Layers as Grown Based on Solution Processed Precursor. *Thin Solid Films* **2018**, *645* (September 2017), 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.022>.
- (42) Yu, J. H.; Lee, H. R.; Hong, S. S.; Kong, D.; Lee, H. W.; Wang, H.; Xiong, F.; Wang, S.; Cui, Y. Vertical Heterostructure of Two-Dimensional MoS₂ and WSe₂ with Vertically Aligned Layers. *Nano Lett.* **2015**, *15* (2), 1031–1035. <https://doi.org/10.1021/nl503897h>.
- (43) Sojková, M.; Vegso, K.; Mrkyvkova, N.; Hagara, J.; Hutár, P.; Rosová, A.; Čaplovičová, M.; Ludacka, U.; Skákalová, V.; Majková, E.; Siffalovic, P.; Hulman, M. Tuning the Orientation of Few-Layers MoS₂ Films Using One-Zone Sulfurization. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 29645. <https://doi.org/10.1039/C9RA06770A>.
- (44) Cichocka, M. O.; Bolhuis, M.; Van Heijst, S. E.; Conesa-Boj, S. Robust Sample Preparation of Large-Area In- and Out-of-Plane Cross Sections of Layered Materials with Ultramicrotomy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 15867–15874. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22586>.
- (45) Jung, Y.; Shen, J.; Liu, Y.; Woods, J. M.; Sun, Y.; Cha, J. J. Metal Seed Layer Thickness-Induced Transition from Vertical to Horizontal Growth of MoS₂ and WS₂. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6842–6849. <https://doi.org/10.1021/nl502570f>.
- (46) Stern, C.; Grinvald, S.; Kirshner, M.; Sinai, O.; Oksman, M.; Alon, H.; Meiron, O. E.; Bar-Sadan, M.; Houben, L.; Naveh, D. Growth Mechanisms and Electronic Properties of Vertically Aligned MoS₂. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 16480. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34222-z>.
- (47) Wang, H.; Lu, Z.; Xu, S.; Kong, D.; Cha, J. J.; Zheng, G.; Hsu, P.-C.; Yan, K.; Bradshaw, D.; Prinz, F. B.; Cui, Y. Electrochemical Tuning of Vertically Aligned MoS₂ Nanofilms and Its Application in Improving Hydrogen Evolution Reaction. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110*, 19701–19706. <https://doi.org/10.1073/pnas.1316792110>.
- (48) Gatensby, R.; Hallam, T.; Lee, K.; McEvoy, N.; Duesberg, G. S. Investigations of

Vapour-Phase Deposited Transition Metal Dichalcogenide Films for Future Electronic Applications. *Solid. State. Electron.* **2016**, *125*, 39–51. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2016.07.021>.

- (49) Shokhen, V.; Miroshnikov, Y.; Gershinsky, G.; Gotlib, N.; Stern, C.; Naveh, D.; Zitoun, D. On the Impact of Vertical Alignment of MoS₂ for Efficient Lithium Storage. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 3280. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03453-x>.
- (50) Choudhary, N.; Chung, H.-S.; Kim, J. H.; Noh, C.; Islam, M. A.; Oh, K. H.; Coffey, K.; Jung, Y.; Jung, Y. Strain-Driven and Layer-Number-Dependent Crossover of Growth Mode in van Der Waals Heterostructures. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1800382–1800392. <https://doi.org/10.1002/admi.201800382>.
- (51) Lee, B. S.; Rapp, R. A. Gaseous Sulfidation of Pure Molybdenum at 700°- 950°C. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2998–3006. <https://doi.org/10.1149/1.21115456>.
- (52) Kondekar, N. P.; Boebinger, M. G.; Woods, E. V.; McDowell, M. T. In Situ XPS Investigation of Transformations at Crystallographically Oriented MoS₂ Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (37), 32394–32404. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10230>.
- (53) Gandubert, A. D.; Legens, C.; Guillaume, D.; Payen, E. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Surface Quantification of Sulfided CoMoP Catalysts. Relation between Activity and Promoted Sites. Part II: Influence of the Sulfidation Temperature. *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38*, 1380–1385. <https://doi.org/10.1002/sia>.
- (54) Briggs, D. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Handb. Adhes. Second Ed.* **2005**, 621–622. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>.
- (55) Choi, J. G.; Thompson, L. T. XPS Study of As-Prepared and Reduced Molybdenum Oxides. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *93* (2), 143–149. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00317-7).
- (56) Krbal, M.; Prokop, V.; Kononov, A. A.; Pereira, J. R.; Mistrik, J.; Kolobov, A. V.; Fons, P. J.; Saito, Y.; Hatayama, S.; Shuang, Y.; Sutou, Y.; Rozhkov, S. A.; Stellhorn, J. R.; Hayakawa, S.; Pis, I.; Bondino, F. Amorphous-to-Crystal Transition in Quasi-Two-Dimensional MoS₂: Implications for 2D Electronic Devices. *ACS Appl. Nano*

Mater. **2021**, *4* (9), 8834–8844. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01504>.

- (57) Li, D.; Song, X.; Xu, J.; Wang, Z.; Zhang, R.; Zhou, P.; Zhang, H.; Huang, R.; Wang, S.; Zheng, Y.; Zhang, D. W.; Chen, L. Optical Properties of Thickness-Controlled MoS₂ Thin Films Studied by Spectroscopic Ellipsometry. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *421*, 884–890. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.069>.
- (58) Wang, K.; Li, Y. S.; He, P. In Situ Identification of Surface Species on Molybdenum in Different Media. *Electrochim. Acta* **1998**, *43* (16–17), 2459–2467. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00317-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00317-4).
- (59) Saji, V. S.; Lee, C. W. Molybdenum, Molybdenum Oxides, and Their Electrochemistry. *ChemSusChem* **2012**, *5* (7), 1146–1161. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100660>.

5 Investigación Elipsométrica de Películas de MoS₂ en un Amplio Intervalo de Temperaturas

5.1 Introducción

En aplicaciones de almacenamiento de energía,¹⁻³ catalíticas⁴⁻⁷ y aprovechamiento de energía solar⁸⁻¹¹ se requieren capas de MoS₂ con orientación vertical. La interacción débil entre las capas de MoS₂ facilita la intercalación eficiente de los iones Li,¹ Na,² y K.³ Además, las capas de MoS₂ con orientación vertical exponen una mayor cantidad de sitios o bordes reactivos que catalizan de manera eficiente la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH).^{4,7} La densidad de corriente de intercambio de las nanoestructuras verticales es aproximadamente 70 veces mayor que la de MoS₂ masivo.⁵ La gran superficie específica y la exposición de bordes de MoS₂ con orientación vertical también lo hace atractivo para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.⁸⁻¹¹ Los electrones expulsados por los bordes mejoran la propiedad de emisión de campo que respalda la autoalimentación de los fotodetectores.¹⁰ Por otro lado, debido a la alta conductividad en el plano, las capas verticales proporcionan trayectorias de alta velocidad para el transporte de portadores fotoexcitados, mientras que el gran espesor mejora la absorción de la luz de la película de MoS₂.¹¹

La sulfurización de películas de molibdeno^{4,12-24} es una técnica simple y directa para el crecimiento de MoS₂ alineado verticalmente con un espesor controlado, ya que depende de la cantidad de la capa de Mo metálico predepositada.¹⁷⁻¹⁹ El MoS₂ con orientación vertical se obtiene a partir de películas de Mo con espesores mayores a 3

nm aproximadamente, a altas temperaturas y con altos flujos de azufre.^{4,14,18,23} Este crecimiento de las capas con una orientación vertical preferida es atribuido a consideraciones cinéticas. Se espera que la difusión de azufre hacia el metal sea más rápida cuando ocurre a través de los espacios entre las capas con interacciones de Van Der Waals débiles, como en el caso de las capas verticales.^{4,12}

El crecimiento de MoS₂ sobre láminas de molibdeno ha sido menos investigado.^{1,25-30} Sin embargo, se ha informado que la sulfurización de una lámina de Mo a temperaturas altas permite el crecimiento de películas gruesas de MoS₂ con espesor en el rango de los micrómetros y con granos cristalinos con capas de MoS₂ alineadas verticalmente.^{1,24,25} A temperaturas superiores a 600 °C, el mecanismo de sulfurización ocurre por difusión a través del Mo, lo que conlleva a la formación de nanoláminas de MoS₂ con orientación vertical.¹⁶ La reacción es autolimitada y su velocidad disminuye con el tiempo a medida que la película de MoS₂ se vuelve más gruesa. Cuando el tiempo de reacción es prolongado, por ejemplo 24 horas o más, resulta en la formación de una película de MoS₂ con un espesor limitado al rango de 1 μm.²⁴

Se han empleado distintas técnicas de caracterización para evaluar la homogeneidad de MoS₂. Por ejemplo, se ha estimado el espesor de películas gruesas de MoS₂ a partir de imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) de sección transversal fuera del plano.^{1,15,24} Sin embargo, una desventaja del TEM es que presenta un área limitada de exploración. Por otro lado, se puede utilizar la espectroscopía Raman para inferir las variaciones de la estructura local, ya que el área de los picos E_{2g}^1 y A_{1g} (señales típicas de MoS₂ activas en Raman³¹) depende, entre otras cosas, de la cantidad de material bidimensional (2D) sintetizado.^{12,32} No obstante, la intensidad de los picos Raman de MoS₂ también puede verse afectada por otros factores como son el tamaño de grano cristalino y la orientación del cristal.^{12,23,33,34} En este contexto, la Elipsometría espectroscópica es una técnica poderosa no destructiva que permite obtener el espesor y las propiedades ópticas de películas delgadas a partir del modelado del estado de polarización de la luz reflejada desde la superficie.³⁵ En el caso de pocas capas de MoS₂, la Elipsometría espectroscópica se ha utilizado principalmente para investigar los efectos excitónicos en la función dieléctrica de MoS₂.³⁶⁻³⁹ En la mayoría de estas investigaciones, el espesor

de la película fue obtenido de forma independiente empleando otras técnicas como la microscopía de fuerza atómica o TEM.

En este capítulo se muestra un estudio mediante elipsometría espectroscópica de las propiedades ópticas de películas policristalinas de MoS₂ obtenidas a partir de la sulfurización de una lámina de Mo en un intervalo de temperaturas entre 400 a 1000 °C. El modelado Elipsométrico permitió verificar la homogeneidad de las películas y obtener la función dieléctrica de MoS₂. Las películas delgadas pueden describirse adecuadamente mediante el modelo de tres fases para una sola capa (Mo/MoS₂/aire), mientras que, para las películas más gruesas, el modelo de dos fases (MoS₂/aire) permitió extraer fácilmente la función dieléctrica de MoS₂. La baja amplitud de la función dieléctrica refleja la naturaleza policristalina de la película. Adicionalmente, se encontró que se pueden obtener películas compactas de MoS₂ de hasta 1000 nm de espesor a una temperatura de síntesis de 1000 °C y durante tiempos cortos de sulfurización de tan solo 10 min.

5.2 Estudio de las películas de MoS₂ mediante Elipsometría Espectroscópica: Temperaturas Bajas

Luego de estudiar mediante Raman, AFM y SEM las propiedades estructurales y morfológicas de MoS₂ sintetizado a partir de la sulfurización de láminas de Mo en función de la temperatura en el capítulo anterior, se utilizó la Elipsometría espectroscópica para estudiar las propiedades ópticas y calcular el espesor de la película. Esto se hizo con el fin de corroborar si la tendencia observada en las muestras de MoS₂ con las otras técnicas de caracterización también puede ser detectada mediante la Elipsometría. El espesor de la película se calculó a las temperaturas bajas, ya que la Elipsometría solo es sensible para espesores menores que 200 nm. En esta sección se mostrará la caracterización Elipsométrica de las películas de MoS₂ en el rango de temperatura de 400 a 750 °C y en la sección 5.3 se analizarán las temperaturas de síntesis de 800 a 1000 °C. A continuación, se describe el modelo de tres fases utilizado para realizar los ajustes de los espectros elipsométricos de MoS₂.

5.2.1 Modelado

En el caso de los espectros de los ángulos elipsométricos de las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperatura de 400 a 750 °C, se utilizó el modelo óptico de tres fases: Mo/MoS₂/ambiente (aire). Los ángulos elipsométricos Ψ y Δ están relacionados con la relación de reflectancia compleja ρ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (5.1)$$

La expresión para ρ se puede obtener en términos de los coeficientes de reflexión de Fresnel en cada interfaz y depende del número de fases del modelo.³⁵ En este caso, ρ , es una función de las funciones dieléctricas complejas de Mo (ϵ_{Mo}), MoS₂ (ϵ_{MoS_2}), aire (ϵ_{aire}) y el espesor de la película (d_{MoS_2}), tal como se muestra en la ecuación (5.2):

$$\rho = \rho (\epsilon_{\text{Mo}}, \epsilon_{\text{MoS}_2}, \epsilon_{\text{aire}}, d_{\text{MoS}_2}, \varphi) \quad (5.2)$$

donde φ es el ángulo de incidencia de la luz en la superficie. Se utilizó el modelo de osciladores de Tauc-Lorentz (TL)⁴⁰ para describir la dependencia de la función dieléctrica compleja $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$ con la energía del fotón E :

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \frac{1}{E} \cdot \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} & E > E_g \\ \epsilon_i &= 0 & E \leq E_g \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\epsilon_r = \epsilon_r(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (5.4)$$

donde A , E_0 , C y E_g representan la amplitud, la energía central, el ensanchamiento y la banda prohibida (band gap) del oscilador, respectivamente, y P es la parte principal de Cauchy de la integral.⁴⁰

Para describir la función dieléctrica en un rango espectral dado, se requieren múltiples osciladores.^{38,41,42} El número de osciladores que se requieren depende del rango de energía, por ejemplo, Diware et al³⁸ utilizaron hasta ocho osciladores en el rango de energía de 1,2 a 6,0 eV para describir la función dieléctrica de MoS₂. En el modelo de tres fases, Mo/MoS₂/aire, los parámetros que pueden ajustarse son el espesor de la película y los parámetros de TL de cada oscilador utilizado. Para realizar el ajuste de las películas de MoS₂ con este modelo, inicialmente se obtuvo la función dieléctrica del Mo metálico que fue pulido mecánicamente antes de la sulfurización y utilizado como sustrato en la síntesis de MoS₂. En la Figura 5.1 se muestra la función dieléctrica obtenida para una lámina de Mo con pulido espejo. Los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ del Mo se ajustaron a un modelo de una sola capa considerando la presencia del óxido nativo delgado sobre el metal: Mo/óxido nativo/aire. Las propiedades dieléctricas del óxido se describieron utilizando una función de Cauchy no dispersiva. Se utilizó el modelo de Lorentz - Drude (con cuatro osciladores de Lorentz) para describir la función dieléctrica del metal.³⁵ A partir del ajuste se obtuvo un espesor alrededor de 1 nm para la película de óxido nativo.

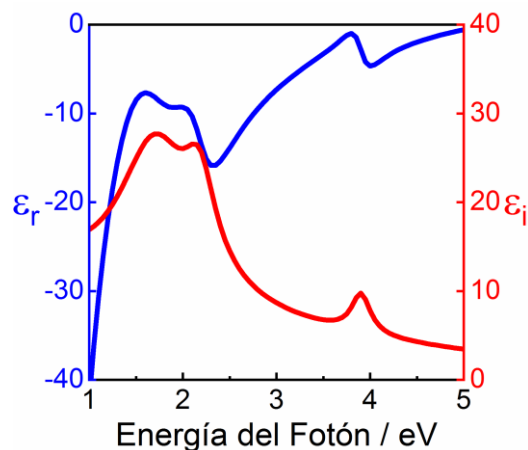


Figura 5.1 Parte real e imaginaria de la función dieléctrica del Mo metálico con pulido espejo antes de la síntesis de la película de MoS₂.

En la Figura 5.2 se muestran los espectros experimentales de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ (círculos de color azul y rojo respectivamente) y el ajuste realizado mediante el modelo óptico de tres fases (línea continua) para las películas de

MoS₂ sintetizado en el rango de temperatura de 400 a 750 °C. Los bajos valores de la desviación cuadrática media indican que el modelo óptico utilizado para el ajuste de las medidas elipsométricas es el adecuado.

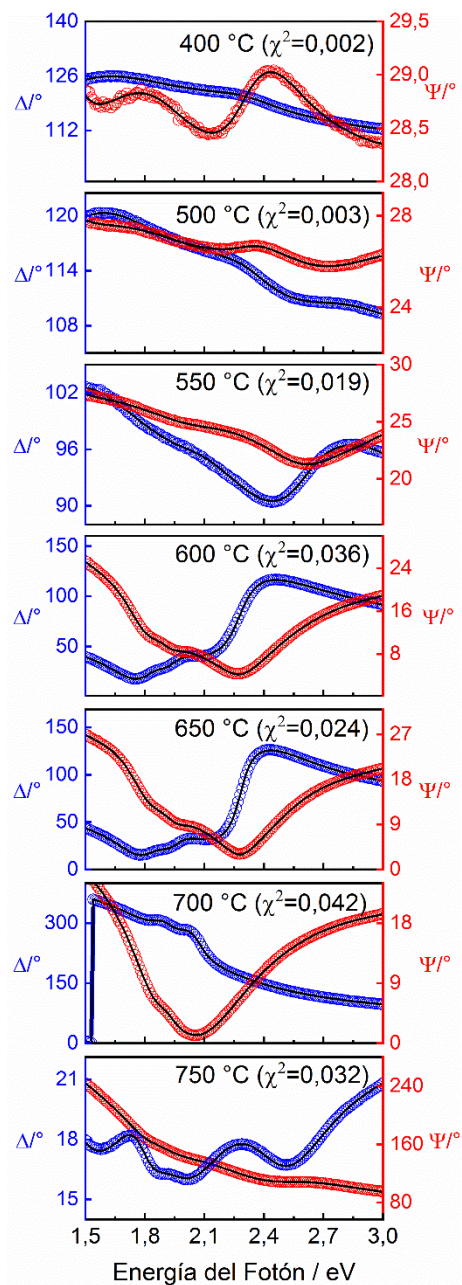


Figura 5.2 Espectros de los ángulos elipsométricos Δ - Ψ (círculos vacíos) de las películas de MoS₂ en el rango de temperatura de 400 a 750 °C. La línea continua corresponde al ajuste con el modelo de tres fases. La desviación cuadrática media se indica en cada gráfico.

5.2.2 Función Dieléctrica Compleja de MoS₂: Temperaturas Bajas

A partir de los ajustes de los ángulos elipsométricos con el modelo de tres fases, Mo/MoS₂/aire, se obtuvo la función dieléctrica de las películas de MoS₂. En la Figura 5.3 se muestran la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de MoS₂ sintetizado en el rango de temperatura de 400 a 750 °C. Se observa que la parte real de la función dieléctrica de MoS₂ a 400 y 500 °C tiende a valores negativos, lo cual es característico de las funciones dieléctricas de metales, tal como se observó en la parte real de la función dieléctrica del Mo metálico mostrado en la Figura 5.1. Esta respuesta

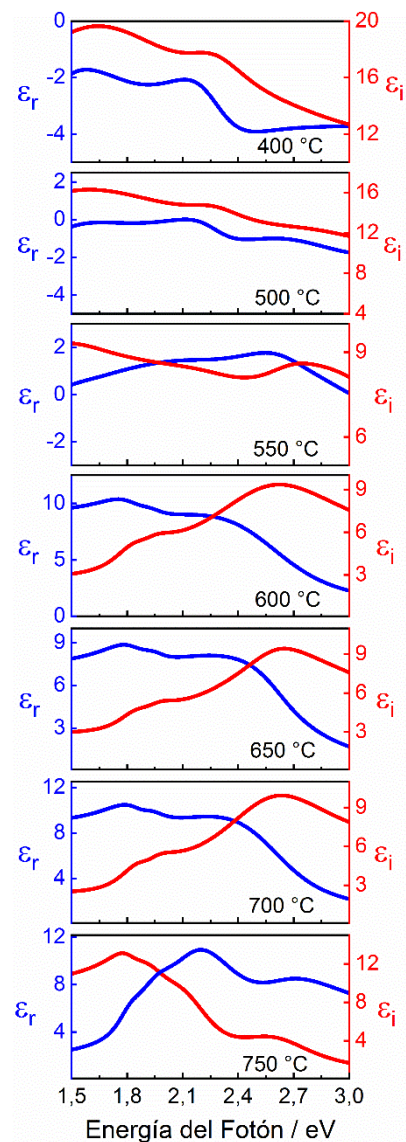


Figura 5.3 Parte real (línea azul) e imaginaria (línea roja) de la función dieléctrica obtenida para las películas de MoS₂ en el rango de temperatura de 400 a 750 °C.

dieléctrica de los metales es causada por absorción de los portadores libres.³⁵ Teniendo en cuenta esto, se puede decir que las películas formadas a 400 y 500 °C sobre el Mo masivo son demasiado delgadas y la influencia del substrato se refleja en las funciones dieléctricas obtenidas. Adicionalmente, se observa que la función dieléctrica de MoS₂ a 400, 500 y 550 °C no tiene forma definida, ni presencia de los picos excitónicos de MoS₂ en la parte imaginaria. Por otro lado, en el rango de temperatura de 600 a 750 °C se observa la definición leve de dos picos alrededor de las energías de 1,8 y 2,0 eV que probablemente corresponden a las transiciones excitónicas A y B características de MoS₂.⁴³ También se observa un pico ensanchado alrededor de 2,7 eV, que podría corresponder al excitón C de la función dieléctrica de MoS₂ reportada en trabajos previos.^{38,43} Los picos excitónicos A y B se relacionan con la transición directa de las bandas de valencia que se desdoblan por efectos de espín - órbita a la banda de conducción más baja de los puntos K y K' en la primera zona de Brillouin. El pico C por su parte, está relacionado con la transición de la banda de valencia a la banda de conducción entre los puntos Λ y Γ de la zona de Brillouin (ver estructura de bandas de MoS₂ en la Figura 2.10 del capítulo 2 de esta tesis).⁴⁴⁻⁴⁶ La presencia y definición de éstos picos excitónicos son indicativos de la calidad y cristalinidad de la película de MoS₂, por lo que se puede decir que el MoS₂ sintetizado a bajas temperaturas no tiene una alta cristalinidad, aunque en el rango de 600 a 750 °C se observó levemente la definición de los picos excitónicos en la parte imaginaria de la función dieléctrica.

Para describir la función dieléctrica de las películas de MoS₂ en el rango de temperatura de 400 a 750 °C, se utilizó la suma de cinco osciladores de TL. En la Figura 5.4 se muestran únicamente las energías de los puntos críticos de los osciladores de TL que se acercaron a los valores reportados en la literatura para los excitones A, B y C de MoS₂, con el fin de observar si existe una tendencia con el incremento de la temperatura. El promedio de los valores de energía para los picos A, B y C encontrado en este rango de temperatura fue de 1,76, 2,08 y 2,67 eV respectivamente, los cuales corresponden a las líneas continuas que muestran en la Figura 5.4. Estos valores son similares a los reportados en la literatura para películas de MoS₂ de pocas capas obtenidas a partir de la sulfurización de depósitos nanométricos de Mo sobre distintos substratos (A=1,8 eV, B=2,1 eV y C=2,7 eV).^{38,45,47} En la Figura 5.4 se observa que las energías de los picos A, B y C para las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperatura de 600 a 750 °C permanecen constantes, lo que indica que los picos

excitónicos no tienen una fuerte dependencia con el espesor de la película como se ha demostrado en otros trabajos para el MoS₂ de pocas capas.^{44,48} Además, se puede decir que las propiedades ópticas de las películas de MoS₂ mejoran con el aumento de la temperatura de síntesis, aun cuando las temperaturas analizadas en esta sección sean relativamente bajas. Este resultado también se corresponde con los obtenidos mediante Raman, AFM y SEM, los cuales fueron analizados en el capítulo 4, donde se encontró que la cristalinidad y calidad de la película mejora con la temperatura.

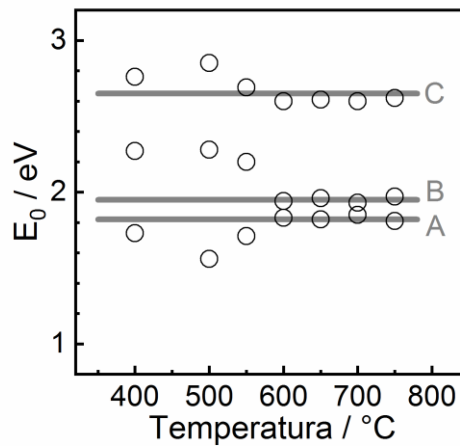


Figura 5.4 Energías centrales E_0 de los osciladores de TL correspondientes a los excitones A, B y C de las funciones dieléctricas obtenidas para las películas de MoS₂ en el rango de temperaturas de 400 a 750 °C. Las líneas continuas son el promedio de las energías de los excitones A, B y C.

Como ya se mencionó se utilizaron cinco osciladores de TL para describir las funciones dieléctricas de las películas de MoS₂ en el rango de temperaturas de 400 a 750 °C en el rango espectral de 1,5 a 3,0 eV (Figura 5.3). Si bien se ha informado el uso de tres o cuatro osciladores para describir la función dieléctrica de MoS₂ en el mismo rango espectral,^{41,42} en este caso fue necesario utilizar cinco osciladores para minimizar los errores en el ajuste y poder describir los diferentes picos ensanchados que se observan en los espectros de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ medidos para estas muestras (Figura 5.2). En la Tabla 5.1 se muestran los parámetros de los cinco osciladores TL utilizados. Se observa que los valores del parámetro E_g se debieron variar entre 0,1 y 2,0 eV para obtener un ajuste adecuado de los datos elipsométricos. Es probable que esta amplia variación en el parámetro E_g sin ninguna tendencia en el rango de temperatura estudiado, se deba probablemente a la poca calidad estructural de la película de MoS₂ encontrada a temperaturas relativamente bajas.

Tabla 5.1 Parámetros de TL de los osciladores obtenidos desde el ajuste con un modelo de tres fases para las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperaturas de 400 a 750 °C.

Osciladores		Temperatura (°C)						
N°	Param. TL	400	500	550	600	650	700	750
1	ϵ_{∞}	1,25	1,02	3,49	3,04	2,87	3,06	2,73
	E_g/eV	0,40	0,35	1,65	0,61	0,38	0,66	1,40
	A	189,93	184,29	116,58	20,24	17,24	21,92	6,06
	E/eV	0,94	0,84	1,71	0,97	1,78	0,91	1,81
	C	3,09	2,68	8,71	1,42	3,73	1,31	0,19
2	E_g/eV	0,11	0,35	0,21	1,34	1,45	1,39	0,28
	A	36,01	47,43	31,12	6,05	6,21	7,62	1,53
	E/eV	1,73	1,56	1,77	1,83	1,82	1,85	1,97
	C	1,75	1,86	2,77	0,29	0,25	0,28	0,31
3	E_g/eV	1,42	0,88	1,20	1,81	1,73	1,87	1,69
	A	8,30	1,60	3,07	16,35	7,00	49,08	63,14
	E/eV	2,27	2,28	2,20	1,94	1,96	1,93	2,15
	C	0,46	0,41	0,79	0,18	0,19	0,17	0,48
4	E_g/eV	0,18	0,21	1,10	0,79	1,54	0,91	1,33
	A	2,51	2,73	1,29	10,31	7,39	11,62	83,76
	E/eV	2,76	2,85	2,69	2,60	2,61	2,60	2,62
	C	1,04	0,98	0,48	0,95	0,53	0,80	0,57
5	E_g/eV	1,84	1,27	2,04	1,06	1,41	1,08	1,25
	A	32,25	18,09	20,95	24,12	37,92	18,07	15,72
	E/eV	3,31	3,53	2,90	3,21	2,66	3,28	3,17
	C	1,54	1,74	0,89	2,95	1,69	2,04	4,68

En la Figura 5.5 se comparan los espesores obtenidos a partir del ajuste de los espectros de los ángulos elipsométricos de MoS₂ en el rango de 400 a 750 °C con los espesores extraídos desde las imágenes SEM de sección transversal (mostradas en el capítulo 4). En la Figura 5.5a se observa que los espesores obtenidos mediante la Elipsometría espectroscópica siguen la misma tendencia que los extraídos desde las imágenes SEM a las temperaturas de síntesis iniciales. En la Figura 5.5b se muestra una ampliación del gráfico en el rango de temperaturas estudiado por Elipsometría en esta sección. Se observa que efectivamente hay una gran concordancia de los espesores elipsométricos con los espesores encontrados en las imágenes SEM de sección

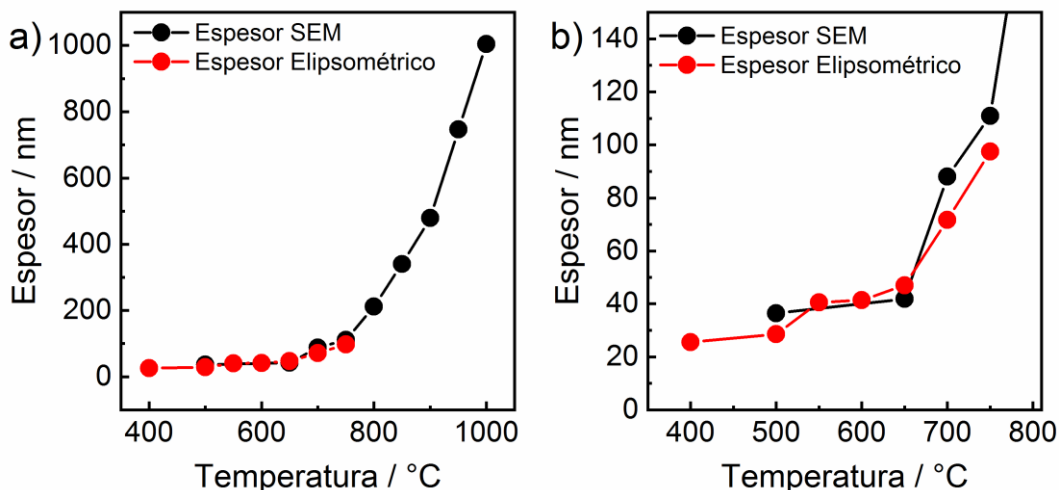


Figura 5.5 a) Comparación de los espesores obtenidos por Elipsometría espectroscópica y SEM de sección transversal para películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperaturas de 400 a 1000 °C. b) Ampliación del gráfico a) en el rango de temperaturas estudiado por Elipsometría.

transversal en el rango de temperaturas de 400 a 750 °C. Este resultado corrobora que la Elipsometría espectroscópica es una técnica valiosa en la caracterización óptica de películas delgadas de MoS₂ y permite obtener de manera no destructiva, el espesor de la película formada. Además, se observa que a partir de 700 y 750 °C, los espesores aumentan significativamente, lo que indica probablemente que el proceso de difusión del azufre hacia el interior del metal se aumenta drásticamente con la temperatura.

5.2.3 Función Dieléctrica Compleja en Función del Tiempo

En la Figura 5.6 se muestran la parte real e imaginaria de las funciones dieléctricas de MoS₂ a 500 °C en función del tiempo de síntesis. Para describir las funciones dieléctricas de estas muestras, se utilizó igualmente la suma de cinco osciladores de TL y se realizó el ajuste de los ángulos elipsométricos con el modelo de tres fases, Mo/MoS₂/aire, obteniéndose valores mínimos de la desviación cuadrática media. En la Figura 5.6 se observa que las funciones dieléctricas obtenidas para el MoS₂ a 500 °C en el rango de 5 a 45 min son muy parecidas entre sí. La parte real de la función dieléctrica tiende a valores negativos en este rango, mientras que, en el MoS₂ sintetizado a 60 y 90 min no. Este resultado indica que probablemente hay una influencia del sustrato metálico en las funciones dieléctricas obtenidas en el rango de 5 a 45 min. Además, se observa que las funciones dieléctricas de las muestras obtenidas

a 60 y 90 min tienen un comportamiento complejo. En general, se puede decir que las películas de MoS₂ a 500 °C en función del tiempo no presentan una mejoría en sus propiedades ópticas con el aumento del tiempo de síntesis. Es posible que esto se relacione con la tensión en la estructura de MoS₂ a temperaturas bajas, que fue estudiada por espectroscopía Raman, la cual no se ve afectada por el tiempo de síntesis, pero si por la temperatura.

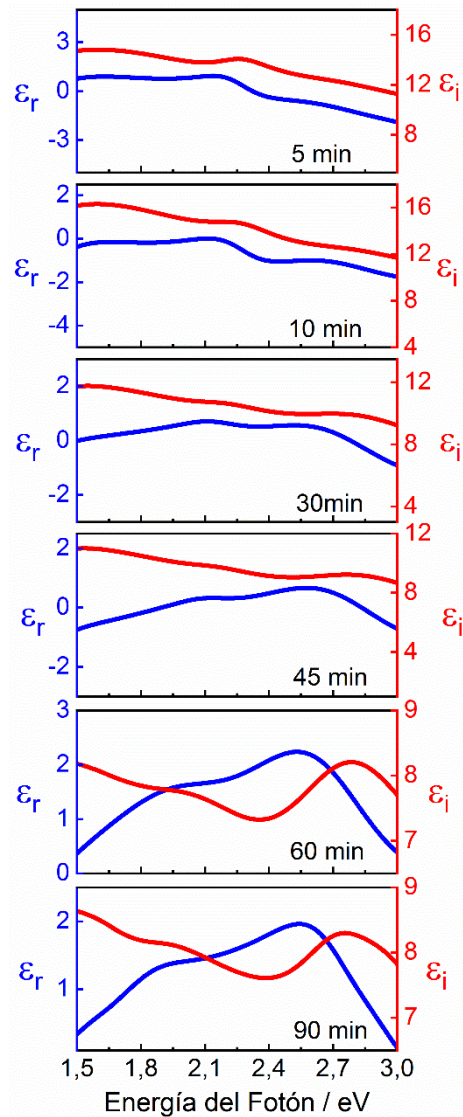


Figura 5.6 Parte real (línea azul) e imaginaria (línea roja) de la función dieléctrica obtenida para las películas de MoS₂ a 500 °C en función del tiempo de síntesis.

Por otro lado, a partir del ajuste con el modelo de tres fases de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ de las películas de MoS₂ a 500 °C en función del tiempo, se obtuvieron los espesores de la película de MoS₂. En la Figura 5.7 se comparan los espesores elipsométricos obtenidos con el área total de los picos Raman de MoS₂ a 500

°C en función del tiempo de síntesis. Se observa que ambas curvas presentan la misma tendencia, tanto el espesor como el área de los picos Raman de las muestras analizadas, aumentan hasta los 60 min de síntesis y luego disminuyen un poco. El aumento del espesor con el tiempo de síntesis se corresponde con el comportamiento de la función dieléctrica obtenida para estas muestras.

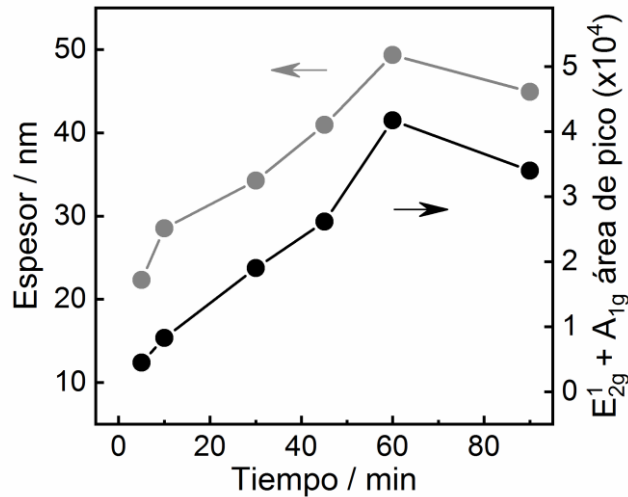


Figura 5.7 Espesores obtenidos por Elipsometría espectroscópica y área total de los picos Raman de las películas de MoS₂ a 500 °C en función del tiempo de síntesis.

5.3 Estudio de las películas de MoS₂ mediante Elipsometría Espectroscópica: Temperaturas Altas

Luego de estudiar las propiedades ópticas de las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperatura de 400 a 750 °C, se hizo el análisis Elipsométrico de las películas de MoS₂ obtenidas a temperaturas altas (de 800 a 1000 °C).⁴⁹ Para estas películas adsorbentes tan gruesas se encontró que no se puede usar el modelo óptico de tres fases, Mo/MoS₂/aire, debido a que la luz no puede penetrar hasta el sustrato metálico. Para espesores de la película superiores a 200 nm el ajuste de los datos elipsométricos se puede realizar fácilmente con un modelo de dos fases, MoS₂/aire. A continuación, se muestra la Elipsometría espectroscópica como una potencial herramienta en la caracterización de MoS₂, la cual no solo permite estudiar las

propiedades ópticas del material, sino que también puede arrojar información sobre la cristalinidad de las películas a partir del estudio de la función dieléctrica.

5.3.1 Modelado

Para el estudio Elipsométrico a temperaturas altas se consideró el modelo de dos fases para ajustar los espectros de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$. Este modelo es el más simple, ya que tiene dos medios semiinfinitos en contacto: el MoS₂ y el aire. Las ecuaciones elipsométricas se pueden invertir y, por tanto, las partes real e imaginaria de la función dieléctrica se pueden obtener en cada longitud de onda a partir de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ medidos (descrito en la sección 2.5.3.1 del capítulo 2 de esta Tesis).³⁵ Para describir la función dieléctrica compleja de MoS₂ con este modelo, se utilizó el modelo de osciladores de Tauc-Lorentz (TL)⁴⁰ que se detalló en la sección 5.2.1, donde se explicó que se requiere el uso de varios osciladores para obtener la función dieléctrica en un rango espectral dado.^{38,41,42} En este caso, se puede obtener una expresión analítica para la función dieléctrica ajustando los parámetros de TL para cada oscilador.

En la Figura 5.8 se muestran los espectros de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ para las películas de MoS₂ sintetizadas a 800, 850, 900, 950 y 1000 °C. Todas las películas de MoS₂ sintetizadas a partir del Mo masivo a las temperaturas mencionadas son absorbentes y gruesas, por lo tanto, se pueden modelar utilizando el modelo de dos fases, MoS₂/aire, ya que la Elipsometría solo es sensible a películas con un espesor menor a 200 nm. Las películas absorbentes gruesas se pueden tratar como un material semiinfinito porque la luz no puede penetrar en el sustrato, por lo que no hay influencia del sustrato para este caso. La sensibilidad de los espectros elipsométricos con el espesor de la película se verificó mediante simulaciones de los ángulos $\Delta - \Psi$ para espesores de la película de MoS₂ en el rango de 50 a 300 nm. Para ello, se utilizó el modelo de tres fases, Mo/MoS₂/aire, usando para el sustrato de Mo la función dieléctrica obtenida previamente (este modelo fue detallado en la sección 5.2.1). Para la función dieléctrica de la película de MoS₂ se utilizaron los valores obtenidos al

invertir las ecuaciones elipsométricas del modelo de dos fases (MoS₂/aire) de MoS₂ sintetizado a 1000 °C. En la Figura 5.9 se muestran las simulaciones de los espectros Δ

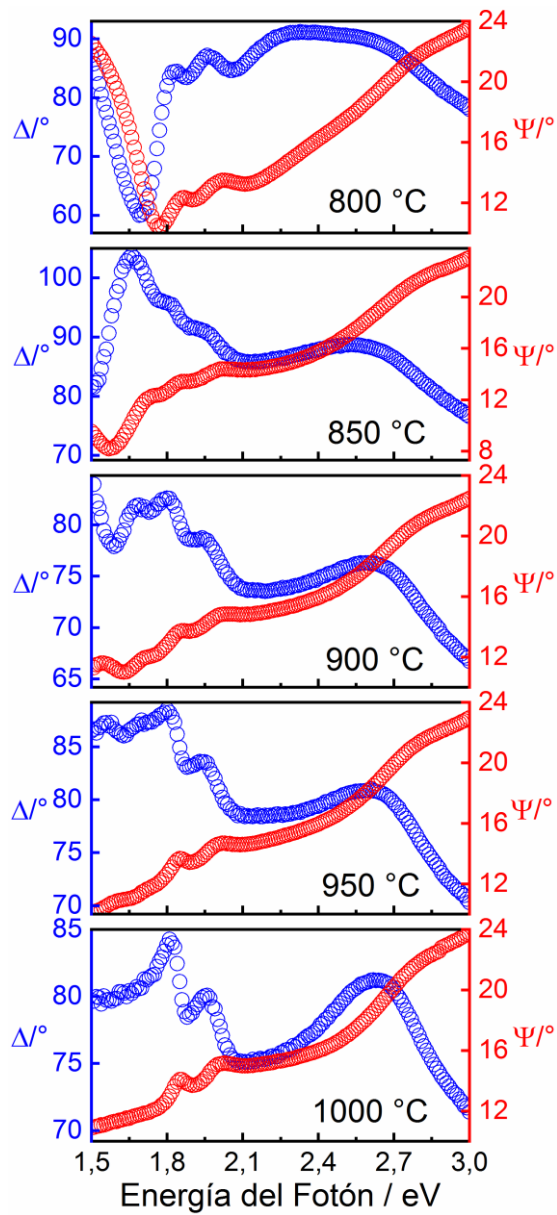


Figura 5.8 Espectros experimentales de los ángulos elipsométricos Δ - Ψ de las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperaturas de 800 a 1000 °C a partir de láminas de Mo con pulido espejo.

– Ψ obtenidos para el crecimiento del espesor de la película de MoS₂ en el rango de 50 a 300 nm. Se observa que, para espesores superiores a 200 nm, los perfiles convergen en un espectro único lo cual representa la transición del modelo de tres fases al modelo de dos fases.

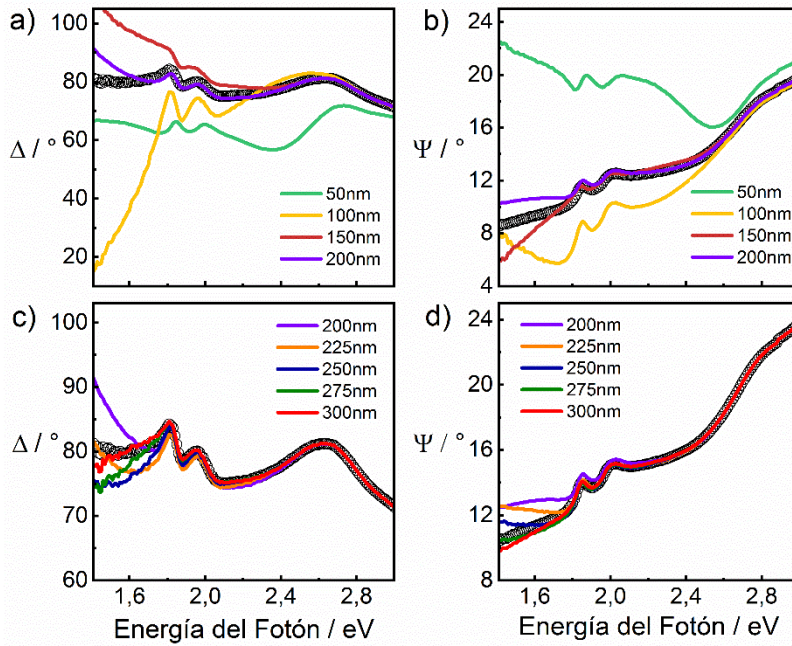


Figura 5.9 Simulación de los espectros $\Delta - \Psi$ para el crecimiento de los espesores de la película de MoS₂ utilizando el modelo de tres fases. Los círculos vacíos corresponden a los espectros experimentales $\Delta - \Psi$ de una película de MoS₂ a 1000 °C. Espectros simulados de a) Δ y b) Ψ desde 50 a 200 nm. En c) y d) espectros simulados de Δ , Ψ en el rango de espesores de 200 a 300 nm respectivamente

5.3.1.1 Estructura Excitónica de la Función Dieléctrica

En la Figura 5.10 se muestra la función dieléctrica para las películas de MoS₂ sintetizadas a partir de la sulfurización de láminas de Mo a las distintas temperaturas. Estas funciones dieléctricas se obtuvieron a partir de los espectros experimentales de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ mostrados en la Figura 5.8, mediante la inversión de las ecuaciones elipsométricas correspondientes al modelo de dos fases.³⁵ Se observa que la parte imaginaria de la función dieléctrica contiene tres picos principales, los cuales se asignan a las transiciones excitónicas A, B y C (de menor a mayor energía), donde el pico C presenta la mayor amplitud. Los picos excitónicos A y B están relacionados con la transición directa desde las bandas de valencia que se desdobra por efectos de espín-órbita a la banda de conducción más baja en los puntos K y K' en la primera zona de Brillouin.^{44-46,50-52} Por otro lado, el pico resonante C se asocia con la transición de la banda de valencia a la banda de conducción en la parte de la zona de Brillouin entre los puntos Λ y Γ .^{46,50}

En la Figura 5.10 también se observa que los picos excitónicos A y B se definen mejor a medida que aumenta la temperatura, lo que se atribuye al aumento de la

cristalinidad con la temperatura. Este resultado se corresponde con los obtenidos por las técnicas de caracterización de Raman, SEM y AFM estudiadas en el capítulo anterior. La estructura de los picos excitónicos de las funciones dieléctricas es similar a la reportada en trabajos previos.^{37-39,41,47,48,53-56} Sin embargo, la amplitud de los picos A, B y C en ϵ_i es mucho menor que en el caso de las monocapas de MoS₂ de gran área^{39,48,53,55,57,58} y de pocas capas.^{37-39,43,47,54} La amplitud de ϵ_i muestra un comportamiento complejo con el crecimiento del número de capas y exhibe un perfil tipo “W” como consecuencia de los diferentes pesos de los efectos excitónicos, el

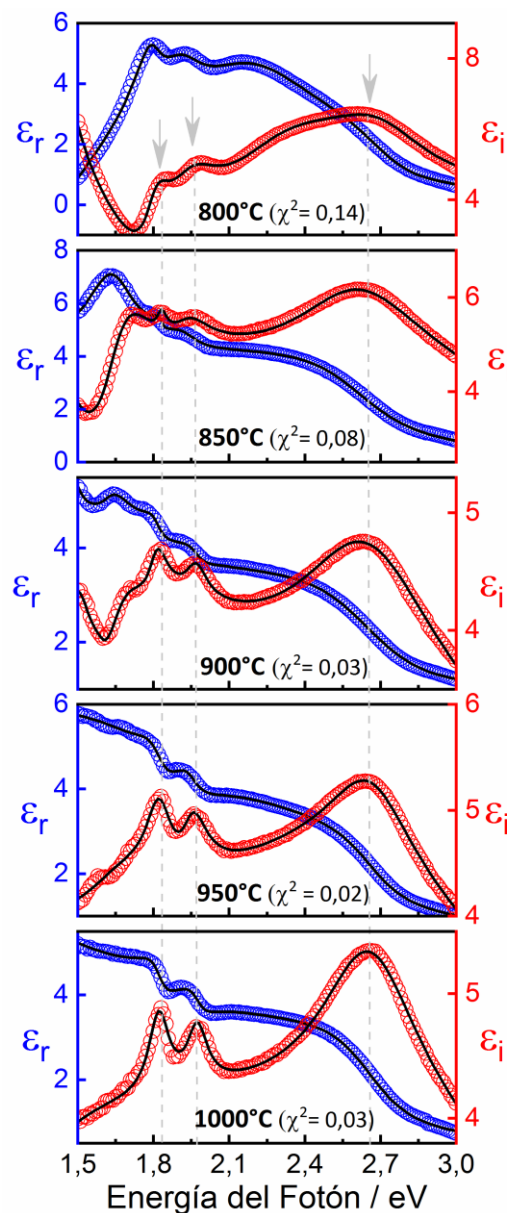


Figura 5.10 Funciones dieléctricas para las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperaturas de 800 – 1000 °C sobre láminas de Mo. La línea sólida corresponde al ajuste realizado según el modelo de dos fases, la desviación cuadrática media χ^2 se indica en cada gráfico.

aumento de la densidad conjunta de los estados y el aumento de la densidad de masa en el MoS₂ relativamente grueso.^{37,39}

La contribución de la densidad de masa juega el papel más importante en el aumento de la función dieléctrica para películas de más de diez capas.³⁹ En este sentido, se esperarían valores más altos en la ϵ_i para las muestras sintetizadas en este trabajo teniendo en cuenta el gran espesor de las películas. Sin embargo, hay que considerar que las películas gruesas de MoS₂ crecidas sobre láminas de Mo presentan una estructura nanocrystalina con capas verticalmente orientadas dentro de cada grano.^{1,16,24,25} Además, en investigaciones previas se ha encontrado que los materiales semiconductores nanocrystalinos exhiben una reducción significativa de las características de la función dieléctrica en comparación con el material masivo. Esto se ha reportado, por ejemplo, para nanocrystalos de silicio⁵⁹ y de FeS₂.⁶⁰ Para verificar aún más esta tendencia, se hizo la comparación de la parte imaginaria de la función dieléctrica medida para un cristal de MoS₂ recién delaminado (empresa 2D SEMICONDUCTORS) con la función dieléctrica correspondiente a la película de MoS₂ sintetizada a 1000 °C. Esta comparación se muestra en la Figura 5.11 se observa que la intensidad del pico C alcanza un valor de 56,4 para el monocristal, mientras que para la película policristalina de MoS₂ a 1000 °C tiene un valor mucho menor de 5,4. En el

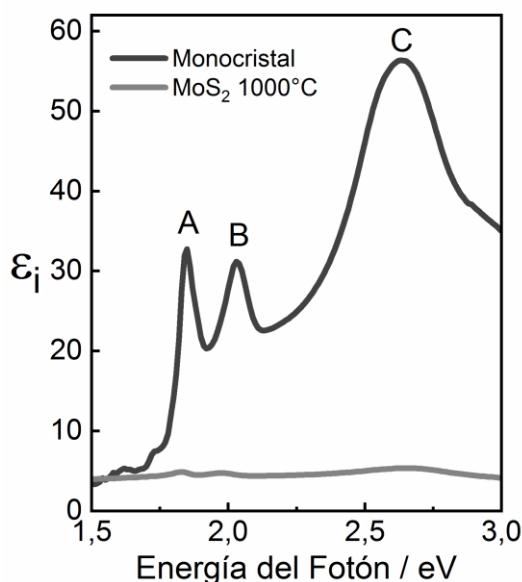


Figura 5.11 Comparación de la función dieléctrica imaginaria del monocristal de MoS₂ (2D SEMICONDUCTORS) y la película de MoS₂ sintetizada a 1000 °C.

caso del monocristal también se utilizó el modelo de dos fases para obtener ε_r y ε_i a partir de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$.³⁵

La función dieléctrica de las películas de MoS₂ en el rango de temperatura estudiado (Figura 5.10) se describió mediante la suma de seis osciladores de TL. En trabajos anteriores para funciones dieléctricas correspondientes a películas de MoS₂ de gran área y de pocas capas realizadas en el rango de energía de 1,5 a 3,0 eV utilizaron un oscilador para cada excitón^{41,42} con un total de cuatro osciladores en la referencia 41 (excitones A, B, C y D) y tres osciladores en la referencia 42 (excitones A, B y C). Sin embargo, el uso de tres o cuatro osciladores de TL produjo grandes errores en el ajuste de los espectros de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ medidos en este trabajo, lo cual podría ser atribuido a la naturaleza policristalina de las películas. En la Figura 5.12 se muestra la energía de los puntos críticos de los osciladores de TL en función de la temperatura de síntesis de MoS₂. Se observa que, entre todas las energías del oscilador, los valores de los excitones A, B y C se pueden identificar claramente y permanecen constantes con la temperatura. Las líneas continuas corresponden a los valores promedio de 1,82, 1,95 y 2,65 eV obtenidos para los excitones A, B y C, respectivamente. Los valores encontrados para las energías de los excitones A y B están muy de acuerdo con reportes previos en la literatura correspondientes a monocapas o pocas capas de MoS₂.^{38,45,47,61} Por ejemplo, en la referencia 47 se muestran valores de 1,88 y 2,03 eV. Por otro lado, la energía del excitón C también está muy de acuerdo con la predicción teórica de 2,69 eV de Qiu et al.⁴⁵ Estos resultados indican que incluso para las películas gruesas de MoS₂ investigadas en este trabajo, los excitones A y B no

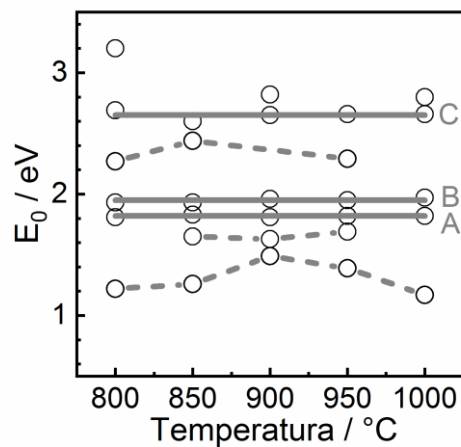


Figura 5.12 Energías centrales E_0 de los osciladores de TL utilizados para describir la función dieléctrica de las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperaturas de 800 a 1000 °C. Las líneas horizontales indican el valor de E_0 promedio para los excitones A, B y C.

muestran una fuerte dependencia del espesor, tal como se ha observado para el MoS₂ de pocas capas.^{44,48} Esto se debe a que la función de onda del excitón A (o B) está confinada dentro del plano de la capa de MoS₂, y la gran distancia entre las capas en la lámina de MoS₂ evita que la función de onda se extienda a otras capas.⁴⁴ La diferencia de energía entre los picos A y B se origina en el desdoblamiento espín – órbita en la parte superior de la banda de valencia en el punto K.⁵¹ En este trabajo se obtuvo un valor de 0,13 eV entre los dos picos, el cual está acorde con las predicciones teóricas^{45,51} y con el valor de 0,13 eV reportado en un reciente estudio experimental para pocas capas de MoS₂ con alta calidad de la película.⁶¹ En la Figura 5.12 también se observa que existe un punto crítico con energías intermedias entre las de los excitones B y C. En este rango de energía, Qiu et al identificaron excitones cuyas funciones de onda son estados excitados de los estados de excitones que forman los picos A y B.⁴⁵

A partir de la función dieléctrica imaginaria ε_i , se puede obtener el coeficiente de absorción y, por tanto, la banda prohibida óptica indirecta se puede calcular a partir de un gráfico de Tauc. Para ello, se usa la relación entre la función dieléctrica compleja ($\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$) y el índice de refracción complejo ($\mathbf{n} = n + ik$), $\varepsilon = \mathbf{n}^2$, para calcular el coeficiente de extinción k . Seguidamente, el coeficiente de absorción α se obtiene como $\alpha = 4\pi k/\lambda$. La relación entre el coeficiente de absorción α y la energía del fotón $E = h\nu$, se puede expresar como $\alpha E = K(E - E_g)^2$ para una transición indirecta, donde K es una constante.³⁵ Por lo tanto, la banda prohibida óptica E_g se puede obtener de graficar $(\alpha E)^{1/2}$ vs E . En la Figura 5.13 se muestra el gráfico de Tauc obtenido desde el ajuste de la función dieléctrica compleja de MoS₂ sintetizado a 1000 °C. Según las medidas de Raman y AFM esta es la muestra más cristalina. Luego de la extrapolación de la línea roja en el gráfico se obtuvo un valor de E_g de 1,29 eV, el cual está de acuerdo con el valor de la banda prohibida indirecta de 1,29 eV⁵² para el MoS₂ masivo y las bandas prohibidas de 1,29 eV³⁶ y 1,42 eV⁵³ reportadas para muchas capas de MoS₂. A medida que aumenta el número de capas para el MoS₂ de pocas capas, la banda prohibida disminuye desde un valor directo de $\sim 1,8$ eV⁶² para la monocapa hasta el valor del material masivo. Para las películas sintetizadas entre 800 y 950 °C, se obtuvo una banda prohibida promedio de 1,06 eV que es ligeramente menor que el esperado para el MoS₂ masivo. Sin embargo, existen reportes en la literatura que muestran que varios tipos de defectos y desórdenes en los bordes de grano inducen estados de

intervalo medio que disminuyen el valor de la banda prohibida.^{63,64} En este sentido, se puede decir que el valor de banda prohibida inferior para estas muestras puede estar asociado a tales efectos de los bordes de grano.

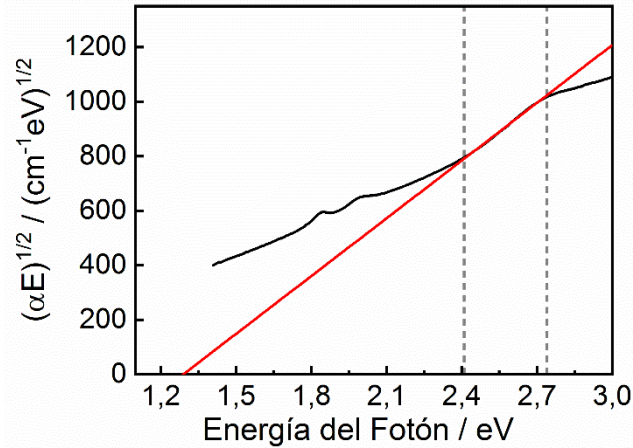


Figura 5.13 Gráfico de Tauc de $(\alpha E)^{1/2}$ vs E obtenido a partir de la parte imaginaria de la función dieléctrica de MoS₂ obtenido a 1000 °C. El valor de E_g es extrapolado a partir de la línea roja.

Por otra parte, en los ajustes de las funciones dieléctricas mostradas en la Figura 5.10, se observan sistemáticamente procesos de absorción a energías inferiores a las del excitón A. Las energías de tales características se muestran en la Figura 5.12 y oscilan en el rango de 1,2 a 1,7 eV. En la Figura 5.10 se observa, además, que los procesos de absorción son más evidentes en las funciones dieléctricas imaginarias de las películas formadas a 850 y 900 °C, donde se puede observar un pico de baja energía. Tales absorciones no se han observado experimentalmente en películas de MoS₂ de pocas capas.^{37-39,43,47,54} En este trabajo se llegó a la conclusión de que estos picos se originan a partir de la estructura nanocrystalina de las películas gruesas de MoS₂ crecidas sobre láminas de Mo, que contienen una gran área de bordes en los límites de los granos de MoS₂. Los defectos en los límites del grano como son dipolos de borde, impurezas o vacancias, podrían generar estados localizados de los excitones y, por tanto, crear inhomogeneidades en la energía de enlace del excitón.⁶⁵ En un estudio reciente de las propiedades ópticas y electrónicas de nanocintas de MoS₂ se encontró la presencia de características ópticas distintivas de baja energía que están estrictamente conectadas con la aparición de estados de intervalo medio localizados en los bordes, con un pico excitónico alrededor de 1,5 eV en el espectro de absorción óptica,⁶⁶ el cual está por debajo de los excitones A y B. Teniendo en cuenta esto, se puede decir que estos procesos podrían ser los responsables de los picos a bajas

energías observados de las funciones dieléctricas de las películas gruesas de MoS₂ (Figura 5.10). En la Tabla 5.2 se muestran los parámetros de los osciladores de TL utilizados para describir las funciones dieléctricas de MoS₂ sintetizado en este trabajo. Se observa que para ajustar la función dieléctrica de la película de MoS₂ a 1000 °C solo se utilizaron cinco osciladores de TL.

Tabla 5.2 Parámetros de TL de los osciladores obtenidos desde el ajuste con un modelo de dos fases para las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperaturas de 800 a 1000 °C.

Osciladores		Temperatura (°C)				
N°	Param. TL	800	850	900	950	1000
	ϵ_{∞}	2,52	1,77	1,96	1,91	1,61
1	E_g/eV	0,83	0,37	1,17	0,37	0,69
	A	44,89	4,48	1,93	14,23	31,52
	E/eV	1,22	1,26	1,49	1,39	1,17
	C	0,26	0,37	0,12	2,08	1,79
2	E_g/eV	1,65	1,50	1,59	0,67	0,72
	A	25,20	52,26	40,33	1,48	0,18
	E/eV	1,81	1,65	1,63	1,69	1,82
	C	0,12	0,24	0,15	0,56	0,10
3	E_g/eV	1,65	1,72	1,67	0,73	1,02
	A	19,68	5,38	4,76	0,25	0,19
	E/eV	1,93	1,83	1,81	1,82	1,97
	C	0,26	0,04	0,08	0,13	0,10
4	E_g	1,64	1,72	1,30	1,76	0,95
	A	36,15	7,18	0,25	6,15	1,48
	E/eV	2,27	1,93	1,96	1,95	2,66
	C	0,84	0,18	0,10	0,12	0,47
5	E_g/eV	1,15	0,96	1,05	1,49	1,03
	A	2,85	30,66	2,72	39,26	16,23
	E/eV	2,69	2,44	2,65	2,29	2,80
	C	0,54	3,07	0,69	2,11	2,76
6	E_g/eV	1,26	1,55	0,20	0,58	
	A	4,12	6,33	21,64	0,64	
	E/eV	3,20	2,60	2,82	2,66	
	C	0,85	0,63	6,54	0,43	

Esto se debe a que es la muestra que tiene los picos más agudos y definidos de la Figura 5.10, además, como ya se dijo es la película más cristalina. Para todas las demás películas, se requirieron seis osciladores. En el caso de MoS₂ altamente cristalino y de

pocas capas, se puede utilizar el mismo valor de E_g para todos los osciladores, con un valor de 1,65 eV para una hexacapa, por ejemplo.³⁸ En el caso de las películas obtenidas en este trabajo, excepto para el oscilador de energía más baja, los valores de E_g debieron variar entre 1,0 y 2,0 eV para un ajuste adecuado de los espectros de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$. Sin embargo, los valores de E_g para el primer oscilador, que se asignó a las transiciones excitónicas de borde, presentan valores mucho más bajos, en el rango de 0,4 a 0,8 eV (Tabla 5.2), los cuales son consistentes con la naturaleza metálica de los estados de borde.⁶⁶

Las funciones dieléctricas obtenidas demostraron ser sensibles a los cambios de homogeneidad y cristalinidad de las películas gruesas de MoS₂. En la Figura 5.14 se comparan las funciones dieléctricas medidas en diferentes puntos para cada película de MoS₂ sintetizada a partir de la sulfurización de láminas de Mo en el rango de temperatura de 800 a 1000 °C. Se observa que la tendencia general es una disminución en la dispersión de las curvas a medida que aumenta la temperatura, lo que indica que hay una mayor homogeneidad en las propiedades ópticas de la película a las temperaturas más altas.

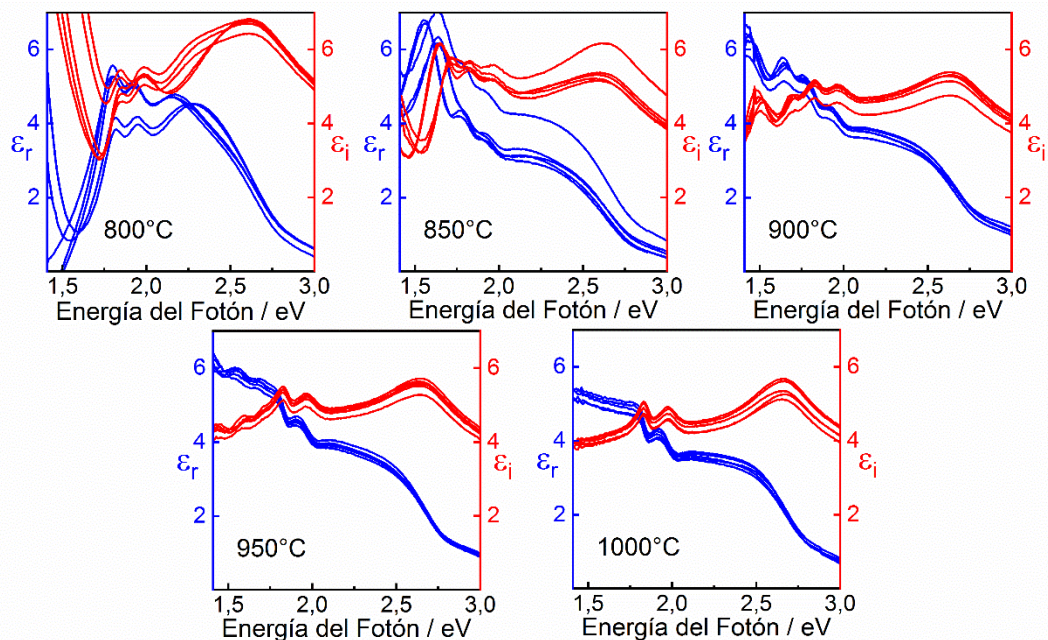


Figura 5.14 Componentes real e imaginaria de las funciones dieléctricas obtenidas en diferentes puntos de la película para las películas de MoS₂ sintetizadas en el rango de temperaturas de 800 a 1000 °C.

Teniendo en cuenta los resultados de Elipsometría anteriormente discutidos, se puede decir que las películas gruesas de MoS₂ sintetizadas bajo las condiciones de

síntesis realizadas en este trabajo de Tesis presentan mayor cristalinidad a medida que aumenta la temperatura. Este resultado se corresponde con los obtenidos mediante las técnicas de caracterización de Raman, SEM y AFM en el capítulo 4 de esta Tesis. A continuación, se corrobora la sensibilidad de la Elipsometría espectroscópica a los cambios de cristalinidad en las películas de MoS₂ mediante el recocido a 800 °C de una película de MoS₂ sintetizada a 650 °C.

5.3.2 Aumento de la Cristalinidad de MoS₂ Evidenciado por Cambios en la Función Dieléctrica

Como ya se dijo, el estudio de la función dieléctrica obtenida a partir de los ajustes de los datos elipsométricos, permitió obtener información sobre la cristalinidad de las películas gruesas de MoS₂ sintetizadas en este trabajo. Para investigar la sensibilidad de la Elipsometría espectroscópica a los cambios en la cristalinidad de la película, se realizó el recocido o “annealing” (nombre en inglés) a 800 °C de una película de MoS₂ que había sido sintetizada previamente a partir de la sulfurización a 650 °C por 10 min de una lámina de Mo. El recocido se hizo en atmósfera únicamente de Argón. Para evitar la oxidación de la muestra de MoS₂ con las trazas de oxígeno que están presente en el gas Argón, las cuales se hacen importante a altas temperaturas si hay ausencia de azufre, se colocó una lámina de Mo con pulido espejo encima de la lámina de Mo sulfurizada. Esta estructura tipo “sándwich” demostró ser muy eficiente para prevenir la oxidación de la película de MoS₂, ya que las trazas de oxígeno que eventualmente se difundieron en el sándwich fueron capturadas por la lámina de Mo limpia, cuyo perímetro externo adquirió un color parduzco, mientras que la parte interna mantuvo su color metálico. Para verificar la calidad y la textura de la película de MoS₂ inicialmente se realizaron medidas de Raman. En la Figura 5.15 se muestran los espectros Raman antes y después del recocido a 800 °C de la película de MoS₂ sintetizada a 650 °C. En ambos espectros se observan los dos picos E_{2g}^1 y A_{1g} que son los modos Raman característicos de MoS₂³¹ y adicionalmente se observa el pico E_{1g} que ha sido asignado a películas de MoS₂ con capas verticalmente alineadas.¹⁶ La diferencia

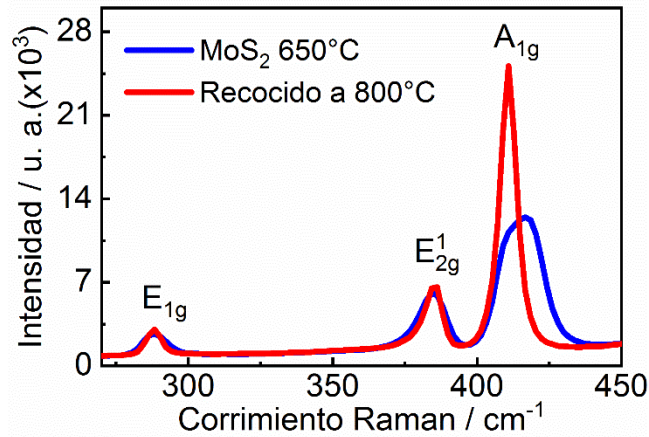


Figura 5.15 Espectros Raman de la película de MoS₂ crecida a 650 °C antes y después del recocido a 800 °C durante 10 min en Ar puro.

más importante que se encuentra en los espectros Raman es que el recocido afecta principalmente a la forma del pico A_{1g}, el cual se vuelve más delgado y de mayor intensidad. Este resultado indica que hay un aumento en la cristalinidad de la película de MoS₂ luego del recocido.

En la Figura 5.16 se muestran los espectros de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ antes y después del recocido de la película de MoS₂ crecida a 650 °C. Se observa que los espectros elipsométricos son muy sensibles al recocido. Para ajustar los espectros $\Delta - \Psi$ antes y después del recocido se utilizó el modelo de tres fases, Mo/MoS₂/aire (mostrado en la sección 5.2.1). La línea continua que se muestra en la Figura 5.16 corresponde a los ajustes realizados. Los pequeños valores de χ^2 mostrados en cada gráfico indican que la estructura de la película es compatible con el modelo de tres fases de una sola capa que presenta interfaces nítidas como las que se observan en las imágenes de las películas fracturadas mostradas en el capítulo 4. El espesor obtenido

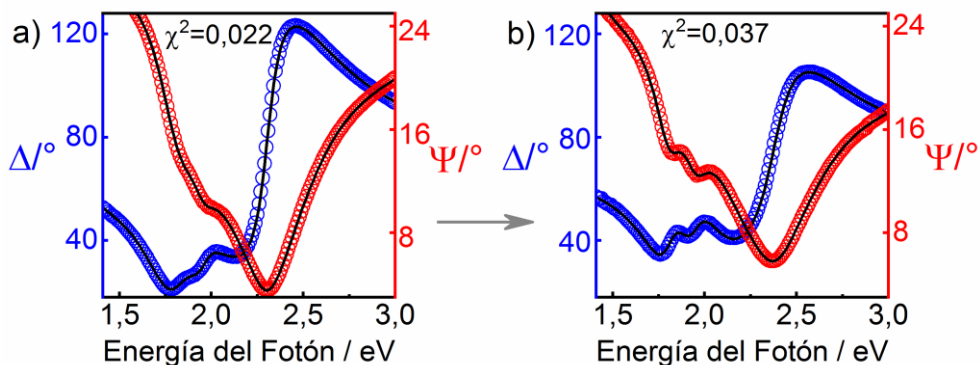


Figura 5.16 Espectros elipsométricos de los ángulos $\Delta - \Psi$ de la película de MoS₂ crecida a 650 °C a) antes y b) después del recocido a 800 °C por 10 min en argón puro. La línea continua corresponde al ajuste realizado con un modelo de tres fases. La desviación cuadrática media χ^2 se indica en cada gráfico.

para la película de MoS₂ a 650 °C fue de 40,0 nm y después del recocido a 800 °C por 10 min en atmósfera de Argón, el espesor aumentó ligeramente a 43,3 nm. Estos valores están en excelente acuerdo con el valor de 41 nm obtenido para la película fracturada de MoS₂ a 650 °C. En un trabajo previo se informó que la conversión de MoS₂ amorfo a una estructura en capas implica una expansión de volumen.⁶⁷ Por lo tanto, el pequeño aumento en el espesor es consistente con un proceso de cristalización de la película, el cual también se observó en el análisis de los espectros Raman.

El proceso de cristalización de la película de MoS₂ después del recocido también se pudo verificar mediante las respectivas funciones dieléctricas. En la Figura 5.17 se muestra la comparación de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica obtenida para la película de MoS₂ a 650 °C antes y después del recocido. Se encontró que la función dieléctrica de la película de MoS₂ se ve afectada por el recocido. Se observa una pequeña pérdida de intensidad en los espectros, y los picos excitónicos A y B en la parte imaginaria de la función dieléctrica se definen mejor después del recocido (Figura 5.17b). Teniendo en cuenta esto, se puede decir que la definición de los picos excitónicos después del recocido indica que la película presenta una mejoría en sus propiedades ópticas y una mayor cristalinidad. La disminución de la intensidad espectral de la función dieléctrica podría estar relacionada probablemente con la formación de nanocristales de MoS₂ luego del recocido. Este resultado, de sensibilidad de las medidas elipsométricas a los cambios de cristalinidad de las películas de MoS₂ le da valor agregado a la Elipsometría espectroscópica en la caracterización de este material bidimensional.

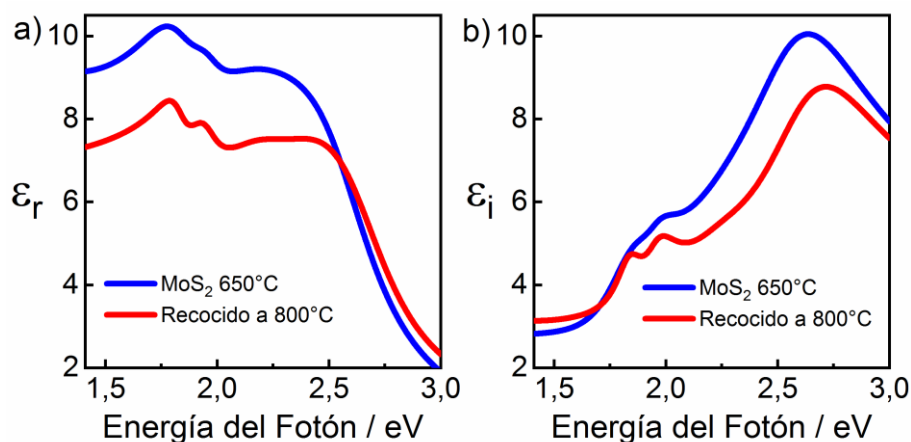


Figura 5.17 Comparación de la parte a) real y b) imaginaria de la función dieléctrica de la película de MoS₂ antes y después del recocido.

5.4 Conclusiones Parciales

Se utilizó la Elipsometría espectroscópica para estudiar las propiedades ópticas de las películas de MoS₂ en un amplio rango de temperaturas. Inicialmente, se utilizó el modelo óptico de tres fases, Mo/MoS₂/aire, para ajustar los espectros de los ángulos elipsométricos en el rango de temperatura de 400 a 750 °C. La función dieléctrica de MoS₂ se describió como la suma de cinco osciladores de TL. Se encontraron valores promedios para los excitones A, B y C de 1,76, 2,08 y 2,67 respectivamente, los cuales se acercaron a los reportados en la literatura.^{38,45,47} Se observó que hubo un aumento en la intensidad de los picos excitónicos, que se encontraron mejor definidos y con mayor resolución a medida que se aumentó la temperatura, lo cual se correspondió con los resultados obtenidos por Raman y las otras técnicas de caracterización analizadas en el capítulo 4. Los espesores obtenidos a partir de los ajustes elipsométricos tuvieron una alta concordancia con los extraídos desde las imágenes SEM de sección transversal a temperaturas bajas. Se analizaron las propiedades ópticas de MoS₂ sintetizado a 500 °C en función del tiempo y se encontró que, a tiempos cortos de síntesis, el sustrato metálico influyó en la descripción de la función dieléctrica. Además, no se observó una mejoría en las propiedades ópticas a medida que se aumentó el tiempo de síntesis, lo cual se debe probablemente a las tensiones generadas en la estructura del material a esta temperatura.

Las películas de MoS₂ a temperaturas altas (de 800 a 1000 °C) fueron modeladas con el modelo de dos fases (MoS₂/aire), ya que la luz no puede penetrar en el sustrato en estas películas gruesas (espesores mayores de 200 nm). Esto permitió obtener fácilmente las partes real e imaginaria de la función dieléctrica a cada longitud de onda a partir de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$. La función dieléctrica de estas películas se expresó como la suma de seis osciladores de TL y los parámetros de cada oscilador se obtuvieron a partir de la minimización de χ^2 . La parte imaginaria de la función dieléctrica mostró la estructura excitónica típica de MoS₂ con las energías de pico en 1,82, 1,95 y 2,65 eV para los excitones A, B y C, respectivamente. Se observó que los picos A y B se definieron mejor a medida que aumentó la temperatura de síntesis, lo que se atribuyó al aumento de la cristalinidad con la temperatura que se demostró en los resultados obtenidos por Raman y las imágenes de AFM (capítulo 4). La diferencia de energía de 0,13 entre estos dos picos es consistente con el desdoblamiento de espín-

órbita en la parte superior de la banda de valencia en el punto K.⁵¹ Para todas las muestras, se observaron puntos críticos de baja energía entre 1,2 y 1,7 eV que se atribuyeron a posibles estados de borde en los límites del grano de MoS₂. Se encontró que la intensidad de la función dieléctrica compleja fue aproximadamente un orden de magnitud menor que la de un monocristal de MoS₂, lo cual se atribuyó a la estructura nanocristalina de la película de MoS₂ que siguió la misma tendencia en la reducción de la función dieléctrica que para otros semiconductores nanocristalinos.

Finalmente se puede decir, que la elipsometría espectroscópica es una herramienta relevante en la caracterización óptica de MoS₂. Además, se encontró que la función dieléctrica es sensible a los cambios en la cristalinidad de la película de MoS₂, lo cual se verificó con un experimento adicional, que consistió en utilizar una película de MoS₂ a 650 °C y recalentarla a 800 °C por 10 min. Se observó una mayor definición de los picos excitónicos en la parte imaginaria de la función dieléctrica de la película de MoS₂ después del recocido a 800 °C.

5.5 Referencias Bibliográficas

- (1) Shokhen, V.; Miroshnikov, Y.; Gershinsky, G.; Gotlib, N.; Stern, C.; Naveh, D.; Zitoun, D. On the Impact of Vertical Alignment of MoS₂ for Efficient Lithium Storage. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 3280. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03453-x>.
- (2) Chao, D.; Liang, P.; Chen, Z.; Bai, L.; Shen, H.; Liu, X.; Xia, X.; Zhao, Y.; Savilov, S. V.; Lin, J.; Shen, Z. X. Pseudocapacitive Na-Ion Storage Boosts High Rate and Areal Capacity of Self-Branched 2D Layered Metal Chalcogenide Nanoarrays. *ACS Nano* **2016**, *10*, 10211–10219. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05566>.
- (3) Xie, K.; Yuan, K.; Li, X.; Lu, W.; Shen, C.; Liang, C.; Vajtai, R.; Ajayan, P.; Wei, B. Superior Potassium Ion Storage via Vertical MoS₂ “Nano-Rose” with Expanded Interlayers on Graphene. *Small* **2017**, *13*, 1701471. <https://doi.org/10.1002/sml.201701471>.
- (4) Kong, D.; Wang, H.; Cha, J. J.; Pasta, M.; Koski, K. J.; Yao, J.; Cui, Y. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1341–1347. <https://doi.org/10.1021/nl400258t>.

- (5) Li, H.; Wu, H.; Yuan, S.; Qian, H. Synthesis and Characterization of Vertically Standing MoS₂ Nanosheets. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 21171. <https://doi.org/10.1038/srep21171>.
- (6) Gnanasekar, P.; Periyanaounder, D.; Kulandaivel, J. Vertically Aligned MoS₂ Nanosheets on Graphene for Highly-Stable Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Nanoscale* **2019**, *11*, 2439. <https://doi.org/10.1039/C8NR10092F>.
- (7) Jaramillo, T. F.; Jørgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science* **2007**, *317*, 100–103. <https://doi.org/10.1126/science.1141483>.
- (8) Zhang, Y.; Yu, Y.; Mi, L.; Wang, H.; Zhu, Z.; Wu, Q.; Zhang, Y.; Jiang, Y. In Situ Fabrication of Vertical Multilayered MoS₂/Si Homotype Heterojunction for High-Speed Visible–Near Infrared Photodetectors. *Small* **2016**, *12*, 1062–1071. <https://doi.org/10.1002/sml.201502923>.
- (9) Kim, H.-S.; Kumar, M. D.; Kim, J.; Lim, D. Vertical Growth of MoS₂ Layers by Sputtering Method for Efficient Photoelectric Application. *Sensors Actuators A Phys.* **2018**, *269*, 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.11.050>.
- (10) Hao, L. Z.; Gao, W.; Liu, Y. J.; Liu, Y. M.; Han, Z. D.; Xue, Q. Z.; Zhu, J. Self-Powered Broadband, High-Detectivity and Ultrafast Photodetectors Based on Pd-MoS₂/Si Heterojunctions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *18*, 1131–1139. <https://doi.org/10.1039/C5CP05642J>.
- (11) Wang, L.; Jie, J.; Shao, Z.; Zhang, Q.; Zhang, X.; Wang, Y.; Sun, Z.; Lee, S.-T. MoS₂/Si Heterojunction with Vertically Standing Layered Structure for Ultrafast, High-Detectivity, Self-Driven Visible/near Infrared Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2910–2919. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500216>.
- (12) Gaur, A. P. S.; Sahoo, S.; Ahmadi, M.; Guinel, M. J.-F.; Gupta, S. K.; Pandey, R.; Dey, S. K.; Katiyar, R. S. Optical and Vibrational Studies of Partially Edge-Terminated Vertically Aligned Nanocrystalline MoS₂ Thin Films. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 26262–26268. <https://doi.org/10.1021/jp407377g>.
- (13) Choudhary, N.; Chung, H.-S.; Kim, J. H.; Noh, C.; Islam, M. A.; Oh, K. H.; Coffey, K.;

- Jung, Y.; Jung, Y. Strain-Driven and Layer-Number-Dependent Crossover of Growth Mode in van Der Waals Heterostructures. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1800382–1800392. <https://doi.org/10.1002/admi.201800382>.
- (14) Sojková, M.; Vegso, K.; Mrkyvkova, N.; Hagara, J.; Hutár, P.; Rosová, A.; Čaplovičová, M.; Ludacka, U.; Skákalová, V.; Majková, E.; Siffalovic, P.; Hulman, M. Tuning the Orientation of Few-Layers MoS₂ Films Using One-Zone Sulfurization. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 29645. <https://doi.org/10.1039/C9RA06770A>.
- (15) Cichocka, M. O.; Bolhuis, M.; Van Heijst, S. E.; Conesa-Boj, S. Robust Sample Preparation of Large-Area In- and Out-of-Plane Cross Sections of Layered Materials with Ultramicrotomy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 15867–15874. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22586>.
- (16) Bolhuis, M.; Hernandez-Rueda, J.; van Heijst, S. E.; Tinoco Rivas, M.; Kuipers, L.; Conesa-Boj, S. Vertically-Oriented MoS₂ Nanosheets for Nonlinear Optical Devices. *Nanoscale* **2020**, *12*, 10491–10497. <https://doi.org/10.1039/D0NR00755B>.
- (17) Gatensby, R.; McEvoy, N.; Lee, K.; Hallam, T.; Berner, N. C.; Rezvani, E.; Winters, S.; O'Brien, M.; Duesberg, G. S. Controlled Synthesis of Transition Metal Dichalcogenide Thin Films for Electronic Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *297*, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.103>.
- (18) Jung, Y.; Shen, J.; Liu, Y.; Woods, J. M.; Sun, Y.; Cha, J. J. Metal Seed Layer Thickness-Induced Transition from Vertical to Horizontal Growth of MoS₂ and WS₂. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6842–6849. <https://doi.org/10.1021/nl502570f>.
- (19) Park, J.; Choudhary, N.; Smith, J.; Lee, G.; Kim, M.; Choi, W. Thickness Modulated MoS₂ Grown by Chemical Vapor Deposition for Transparent and Flexible Electronic Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 012104. <https://doi.org/10.1063/1.4905476>.
- (20) Cho, S.-Y.; Kim, S. J.; Lee, Y.; Kim, J.-S.; Jung, W.-B.; Yoo, H.-W.; Kim, J.; Jung, H.-T. Highly Enhanced Gas Adsorption Properties in Vertically Aligned MoS₂ Layers. *ACS Nano* **2015**, *9*, 9314–9321. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b04504>.
- (21) Liu, C.; Kong, D.; Hsu, P.-C.; Yuan, H.; Lee, H.-W.; Liu, Y.; Wang, H.; Wang, S.; Yan,

- K.; Lin, D.; Maraccini, P. A.; Parker, K. M.; Boehm, A. B.; Cui, Y. Rapid Water Disinfection Using Vertically Aligned MoS₂ Nanofilms and Visible Light. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 1098–1104. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.138>.
- (22) Kondekar, N. P.; Boebinger, M. G.; Woods, E. V.; McDowell, M. T. In Situ XPS Investigation of Transformations at Crystallographically Oriented MoS₂ Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 32394–32404. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10230>.
- (23) Sledzinska, M.; Quey, R.; Mortazavi, B.; Graczykowski, B.; Placidi, M.; Saleta Reig, D.; Navarro-Urrios, D.; Alzina, F.; Colombo, L.; Roche, S.; Sotomayor Torres, C. M. Record Low Thermal Conductivity of Polycrystalline MoS₂ Films: Tuning the Thermal Conductivity by Grain Orientation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 37905–37911. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08811>.
- (24) Stern, C.; Grinvald, S.; Kirshner, M.; Sinai, O.; Oksman, M.; Alon, H.; Meiron, O. E.; Bar-Sadan, M.; Houben, L.; Naveh, D. Growth Mechanisms and Electronic Properties of Vertically Aligned MoS₂. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 16480. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34222-z>.
- (25) Lee, B. S.; Rapp, R. A. Gaseous Sulfidation of Pure Molybdenum at 700°- 950°C. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2998–3006. <https://doi.org/10.1149/1.2115456>.
- (26) Potoczek, M.; Przybylski, K.; Rekas, M. Chemical Diffusion in Molybdenum Disulphide. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 564–569. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.029>.
- (27) Yang, Y.; Fei, H.; Ruan, G.; Xiang, C.; Tour, J. M. Edge-Oriented MoS₂ Nanoporous Films as Flexible Electrodes for Hydrogen Evolution Reactions and Supercapacitor Devices. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 8163–8168. <https://doi.org/10.1002/adma.201402847>.
- (28) Krishnamoorthy, K.; Veerasubramani, G. K.; Pazhamalai, P.; Kim, S. J. Designing Two Dimensional Nanoarchitected MoS₂ Sheets Grown on Mo Foil as a Binder Free Electrode for Supercapacitors. *Electrochim. Acta* **2016**, *190*, 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.148>.
- (29) Tai, G.; Zeng, T.; Yu, J.; Zhou, J.; You, Y.; Wang, X.; Wu, H.; Sun, X.; Hu, T.; Guo, W.

Fast and Large-Area Growth of Uniform MoS₂ Monolayers on Molybdenum Foils. *Nanoscale* **2016**, *8*, 2234–2241. <https://doi.org/10.1039/C5NR07226C>.

- (30) Bai, H.; Ma, J.; Wang, F.; Zhou, B.; Li, Y.; Yuan, Y.; Zhang, K. Effect of Growth Temperature on Large Surface Area, Ultrathin MoS₂ Nanofilms Fabrication and Photovoltaic Efficiency. *Sol. Energy* **2018**, *159*, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.10.048>.
- (31) Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Ryu, S. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2695–2700. <https://doi.org/10.1021/nn1003937>.
- (32) Zhan, Y.; Liu, Z.; Najmaei, S.; Ajayan, P. M.; Lou, J. Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS₂ Atomic Layers on a SiO₂ Substrate. *Small* **2012**, *8*, 966–971. <https://doi.org/10.1002/sml.201102654>.
- (33) Gouadec, G.; Colombari, P. Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53*, 1–56. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001>.
- (34) Zhang, X.; Zhang, S.; Chen, B.; Wang, H.; Wu, K.; Chen, Y.; Fan, J.; Qi, S.; Cui, X.; Zhang, L.; Wang, J. Direct Synthesis of Large-Scale Hierarchical MoS₂ Films Nanostructured with Orthogonally Oriented Vertically and Horizontally Aligned Layers. *Nanoscale* **2016**, *8*, 431–439. <https://doi.org/10.1039/C5NR05938K>.
- (35) Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd: New York, 2007; Vol. 53.
- (36) Yim, C.; O'Brien, M.; McEvoy, N.; Winters, S.; Mirza, I.; Lunney, J. G.; Duesberg, G. S. Investigation of the Optical Properties of MoS₂ Thin Films Using Spectroscopic Ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 103114. <https://doi.org/10.1063/1.4868108>.
- (37) Yu, Y.; Yu, Y.; Cai, Y.; Li, W.; Gurarslan, A.; Peelaers, H.; Aspnes, D. E.; Van de Walle, C. G.; Nguyen, N. V.; Zhang, Y.-W.; Cao, L. Exciton-Dominated Dielectric Function of Atomically Thin MoS₂ Films. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 16996. <https://doi.org/10.1038/srep16996>.

- (38) Diware, M. S.; Park, K.; Mun, J.; Park, H. G.; Chegal, W.; Cho, Y. J.; Cho, H. M.; Park, J.; Kim, H.; Kang, S.-W.; Kim, Y. D. Characterization of Wafer-Scale MoS₂ and WSe₂ 2D Films by Spectroscopic Ellipsometry. *Curr. Appl. Phys.* **2017**, *17*, 1329–1334. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.07.001>.
- (39) Song, B.; Gu, H.; Fang, M.; Chen, X.; Jiang, H.; Wang, R.; Zhai, T.; Ho, Y.-T.; Liu, S. Layer-Dependent Dielectric Function of Wafer-Scale 2D MoS₂. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1801250. <https://doi.org/10.1002/adom.201801250>.
- (40) Jellison, G. E.; Modine, F. A. Parameterization of the Optical Functions of Amorphous Materials in the Interband Region. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69* (3), 371–373. <https://doi.org/10.1063/1.118064>.
- (41) Ermolaev, G. A.; Yakubovsky, D. I.; Stebunov, Y. V.; Arsenin, A. V.; Volkov, V. S. Spectral Ellipsometry of Monolayer Transition Metal Dichalcogenides: Analysis of Excitonic Peaks in Dispersion. *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **2020**, *38*, 014002. <https://doi.org/10.1116/1.5122683>.
- (42) Alkabsh, A.; Samassekou, H.; Mazumdar, D. A Simple Approach to Analyze Layer Dependent Optical Properties of Few-Layer Transition Metal Dichalcogenide Thin Films. *Nanotechnology* **2019**, *30*, 03LT02. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaeaff>.
- (43) Li, D.; Song, X.; Xu, J.; Wang, Z.; Zhang, R.; Zhou, P.; Zhang, H.; Huang, R.; Wang, S.; Zheng, Y.; Zhang, D. W.; Chen, L. Optical Properties of Thickness-Controlled MoS₂ Thin Films Studied by Spectroscopic Ellipsometry. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *421*, 884–890. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.069>.
- (44) Molina-Sánchez, A.; Sangalli, D.; Hummer, K.; Marini, A.; Wirtz, L. Effect of Spin-Orbit Interaction on the Optical Spectra of Single-Layer, Double-Layer, and Bulk MoS₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *88*, 045412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.045412>.
- (45) Qiu, D. Y.; da Jornada, F. H.; Louie, S. G. Erratum: Optical Spectrum of MoS₂: Many-Body Effects and Diversity of Exciton States (Vol 111, 216805, 2013). *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 119901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.119901>.

- (46) Kozawa, D.; Kumar, R.; Carvalho, A.; Kumar Amara, K.; Zhao, W.; Wang, S.; Toh, M.; Ribeiro, R. M.; Castro Neto, A. H.; Matsuda, K.; Eda, G. Photocarrier Relaxation Pathway in Two-Dimensional Semiconducting Transition Metal Dichalcogenides. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4543. <https://doi.org/10.1038/ncomms5543>.
- (47) Zhu, X.; Li, D.; Zhang, R.; Zhang, H.; Cong, C.; Zhu, M.; Shi, Y.; Wu, Y.; Wang, S.; Zheng, Y.; Chen, L. Probing Quantum Confinement Effects on the Excitonic Property and Electronic Band Structures of MoS₂. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *519*, 146262. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146262>.
- (48) Li, Y.; Chernikov, A.; Zhang, X.; Rigosi, A.; Hill, H. M.; van der Zande, A. M.; Chenet, D. A.; Shih, E.-M.; Hone, J.; Heinz, T. F. Measurement of the Optical Dielectric Function of Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides: MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *90*, 205422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.205422>.
- (49) Navarro-Gamarra, K. E.; Paoli, J. M. De; Patrino, E. M. Ellipsometric Investigation of Thick Vertically Oriented MoS₂ Films Grown on Mo Foil at High Temperatures. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 2005–2014. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07223>.
- (50) Shi, H. L.; Pan, H.; Zhang, Y. W.; Yakobson, B. I. Quasiparticle Band Structures and Optical Properties of Strained Monolayer MoS₂ and WS₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 155304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.155304>.
- (51) Ramasubramaniam, A. Large Excitonic Effects in Monolayers of Molybdenum and Tungsten Dichalcogenides. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 115409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115409>.
- (52) Komsa, H.-P.; Krasheninnikov, A. V. Effects of Confinement and Environment on the Electronic Structure and Exciton Binding Energy of MoS₂ from First Principles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 241201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.241201>.
- (53) Li, W.; Birdwell, A. G.; Amani, M.; Burke, R. A.; Ling, X.; Lee, Y. H.; Liang, X.; Peng,

- L.; Richter, C. A.; Kong, J.; Gundlach, D. J.; Nguyen, N. V. Broadband Optical Properties of Large-Area Monolayer CVD Molybdenum Disulfide. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *90*, 195434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.195434>.
- (54) Park, J. W.; So, H. S.; Kim, S.; Choi, S.-H.; Lee, H.; Lee, J.; Lee, C.; Kim, Y. Optical Properties of Large-Area Ultrathin MoS₂ Films: Evolution from a Single Layer to Multilayers. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 183509. <https://doi.org/10.1063/1.4901464>.
- (55) Gogoi, P. K.; Hu, Z.; Wang, Q.; Carvalho, A.; Schmidt, D.; Yin, X.; Chang, Y.-H.; Li, L.-J.; Sow, C. H.; Neto, A. H. C.; Breese, M. B. H.; Rusydi, A.; Wee, A. T. S. Oxygen Passivation Mediated Tunability of Trion and Excitons in MoS₂. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.077402>.
- (56) Park, H. G.; Kim, T. J.; Kim, H. S.; Yoo, C. H.; Barange, N. S.; Le, V. L.; Kim, H. U.; Senthilkumar, V.; Le, C. T.; Kim, Y. S.; Seong, M.-J.; Kim, Y. D. Temperature Dependence of the Critical Points of Monolayer MoS₂ by Ellipsometry. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2016**, *51*, 621–635. <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1166436>.
- (57) Funke, S.; Miller, B.; Parzinger, E.; Thiesen, P.; Holleitner, A. W.; Wurstbauer, U. Imaging Spectroscopic Ellipsometry of MoS₂. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28*, 385301. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/38/385301>.
- (58) Le, V. L.; Kim, T. J.; Park, H. G.; Nguyen, H. T.; Nguyen, X. A.; Kim, Y. D. Temperature Dependence of the Dielectric Function of Monolayer MoS₂. *Curr. Appl. Phys.* **2019**, *19*, 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.10.007>.
- (59) Zhang, R.-J.; Chen, Y.-M.; Lu, W.-J.; Cai, Q.-Y.; Zheng, Y.-X.; Chen, L.-Y. Influence of Nanocrystal Size on Dielectric Functions of Si Nanocrystals Embedded in SiO₂ Matrix. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 161109. <https://doi.org/10.1063/1.3254183>.
- (60) Subedi, I.; Bhandari, K. P.; Ellingson, R. J.; Podraza, N. J. Near Infrared to Ultraviolet Optical Properties of Single Crystal and Nanocrystal Thin Film Iron Pyrite. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 295702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/29/295702>.

- (61) Song, B.; Gu, H.; Fang, M.; Ho, Y.-T.; Chen, X.; Jiang, H.; Liu, S. Complex Optical Conductivity of Two-Dimensional MoS₂: A Striking Layer Dependency. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 6246–6252. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02111>.
- (62) Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- (63) Huang, Y. L.; Chen, Y.; Zhang, W.; Quek, S. Y.; Chen, C.-H.; Li, L.-J.; Hsu, W.-T.; Chang, W.-H.; Zheng, Y. J.; Chen, W.; Wee, A. T. S. Bandgap Tunability at Single-Layer Molybdenum Disulphide Grain Boundaries. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6298. <https://doi.org/10.1038/ncomms7298>.
- (64) Precner, M.; Polakovic, T.; Qiao, Q.; Trainer, D. J.; Putilov, A. V.; Di Giorgio, C.; Cone, I.; Zhu, Y.; Xi, X. X.; Lavarone, M.; Karapetrov, G. Evolution of Metastable Defects and Its Effect on the Electronic Properties of MoS₂ Films. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 6724. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24913-y>.
- (65) Gutiérrez, H. R.; Perea-López, N.; Elías, A. L.; Berkdemir, A.; Wang, B.; Lv, R.; López-Urías, F.; Crespi, V. H.; Terrones, H.; Terrones, M. Extraordinary Room-Temperature Photoluminescence in Triangular WS₂ Monolayers. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3447–3454. <https://doi.org/10.1021/nl3026357>.
- (66) D’Amico, P.; Gibertini, M.; Prezzi, D.; Varsano, D.; Ferretti, A.; Marzari, N.; Molinari, E. Intrinsic Edge Excitons in Two-Dimensional MoS₂. *Phys. Rev. B* **2020**, *101*, 161410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.161410>.
- (67) Letourneau, S.; Young, M. J.; Bedford, N. M.; Ren, Y.; Yanguas-Gil, A.; Mane, A. U.; Elam, J. W.; Graugnard, E. Structural Evolution of Molybdenum Disulfide Prepared by Atomic Layer Deposition for Realization of Large Scale Films in Microelectronic Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 4028–4037. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00798>.

6 Estudio de las Propiedades Ópticas y de la Actividad Catalítica de Películas de MoS₂ sobre Carbono Vítreo

6.1 Introducción

El hidrógeno es un vector energético que tiene prometedoras ventajas ambientales. Este puede obtenerse tanto de fuentes renovables como no renovables. Cuando se quema con aire es un combustible limpio gracias a que las emisiones que produce no son contaminantes¹. Para obtener el hidrógeno se deben realizar transformaciones térmicas, químicas o electroquímicas y se puede generar a partir de aguas, biomasa, gas natural, hidrocarburos, entre otros. Los métodos más comunes son el reformado del gas natural, la electrólisis del agua y la gasificación de carbón o biomasa. De estas tres metodologías, la electrólisis del agua es la que representa el proceso más limpio.¹⁻⁴

Las investigaciones para producir hidrógeno de una manera sustentable y amigable con el medio ambiente han venido aumentando, ya que durante muchos años e incluso en la actualidad la mayor cantidad de hidrógeno producido a nivel mundial es originado principalmente por el reformado de gas natural, lo que implica la emisión de CO₂ al utilizar materia prima de origen fósil.⁵⁻⁷ Como ya se mencionó la electrólisis del agua es una tecnología limpia y eficiente para la generación de hidrógeno, sin embargo, los electrocatalizadores más eficientes para la reacción de desprendimiento

de hidrógeno (RDH) son los metales del grupo del platino (Pt), los cuales son altamente costosos lo que dificulta su aplicación práctica.⁸ Teniendo en cuenta lo anterior se puede decir que las investigaciones en este campo apuntan a sintetizar materiales que sean menos costosos a fines prácticos y que presenten una eficiencia lo más cercana a la del Pt.

Por otro lado, el MoS₂ como bien se ha mencionado en capítulos anteriores, presenta diversas aplicaciones gracias a sus excelentes propiedades electrónicas y estructurales.⁹ Este material ha sido ampliamente estudiado para su uso en batería de iones litio,¹⁰ en fotocatalisis,¹¹ en aplicaciones fotovoltaicas¹² y optoelectrónicas,¹³ en fotodetectores,¹⁴ entre otras. Las aplicaciones de MoS₂ como electrocatalizador en la RDH también han sido reportadas y de gran interés reciente,¹⁵⁻¹⁸ tanto estudios experimentales como teóricos han demostrado una significativa actividad catalítica de este material en la RDH.¹⁹⁻²¹ Sin embargo, estos estudios muestran que el MoS₂ con mayor exposición de sitios o bordes activos presenta actividad catalítica, mientras que los planos basales del mismo material son catalíticamente inertes.^{19,22,23} En este sentido, las películas de MoS₂ con orientación vertical presentan mayor exposición de bordes y por tanto podrían presentar mayor actividad catalítica que las películas de MoS₂ horizontales y planas.

Como se detalló en los capítulos 4 y 5 de esta Tesis, las películas de MoS₂ sintetizadas a partir de Mo metálico a altas temperaturas con la metodología de síntesis desarrollada en este trabajo, se obtienen con orientación vertical preferentemente. Sin embargo, las películas sintetizadas presentan espesores altos debido a la gran cantidad de Mo presente en el sustrato. Por otra parte, la actividad catalítica de MoS₂ además de estar relacionada con la morfología del material, también está sujeta a la cantidad de capas y a los defectos.^{15,23} En un trabajo previo se ha estudiado el uso de monocapas o pocas capas de MoS₂ como catalizador de la RDH obteniendo muy buenos resultados.²⁴ Sin embargo, en muchos casos es necesario generar defectos sobre este tipo de materiales para aumentar la eficiencia electroquímica.²³ Para esto se ha reportado la técnica de decapado por oxidación térmica parcial que favorece la generación de defectos y permite la eliminación de capas del material bidimensional.^{25,26} Teniendo en cuenta esto, se utilizaron depósitos nanométricos de Mo como fuente del metal para realizar la síntesis de MoS₂ y así obtener espesores

menores del material para realizar el estudio de la actividad catalítica de MoS₂. Estos depósitos se realizan sobre el mismo electrodo de trabajo con el fin de evitar procesos de transferencia de la película de MoS₂ que puedan afectar las mediciones electroquímicas. Adicionalmente, se utilizó la técnica de decapado para eliminar capas del material bidimensional y aumentar la exposición de bordes mediante la generación de defectos.

Para realizar estudios electroquímicos, generalmente se utilizan materiales basados en carbono debido a la estabilidad química, las amplias ventanas de potencial operable, el polimorfismo de carbono y su electroquímica relativamente inerte.⁶ En este trabajo se utilizó carbono vítreo como electrodo soporte sobre el cual se depositó determinada película nanométrica de Mo y luego de la sulfurización en atmósfera de argón se obtuvo el MoS₂ directamente sobre el electrodo. El material obtenido fue caracterizado mediante Raman, AFM y SEM para confirmar la formación de éste y estudiar sus propiedades morfológicas. Es importante mencionar que la formación de la película de MoS₂ sobre el electrodo de trabajo para investigar sus propiedades catalíticas, evita un proceso adicional de transferencia del material y posibles problemas de adherencia que suelen generar resistencia de contacto^{27,28} y eventualmente causar sobrepotenciales. Los procesos de transferencia por lo general involucran dos pasos: el desprendimiento del material bidimensional del sustrato original de síntesis y la transferencia del material sobre el nuevo sustrato.²⁹ Para este proceso comúnmente se utiliza el recubrimiento de la película con una capa de polímero que actúa como polímero portador y ayuda a manipular materiales atómicamente delgados. En investigaciones previas se ha utilizado esta metodología para preparar electrodos de trabajo de MoS₂, por ejemplo, Ye et al²³ sintetizaron una monocapa de MoS₂ sobre un sustrato de Si/SiO₂ y luego hicieron una transferencia del material usando polimetilmetacrilato (PMMA) como polímero portador para transferir el MoS₂ a un sustrato de carbono vítreo y estudiar sus propiedades electroquímicas. Li et al³⁰ sintetizaron MoS₂ sobre un sustrato de zafiro mediante una deposición química en fase vapor, luego depositaron una capa de poliestireno (PE) sobre el material formado y utilizaron agua para la delaminación del conjunto PE-MoS₂. Por último, realizaron la transferencia del PE-MoS₂ al sustrato de carbono vítreo, eliminaron el PE con lavados de tolueno y utilizaron el MoS₂ como catalizador en la RDH.

En este capítulo se muestra un estudio de las propiedades ópticas y electrocatalíticas de MoS₂ obtenido a partir de depósitos nanométricos de Mo sobre carbono vítreo. Se utiliza la Elipsometría espectroscópica como herramienta para verificar el cambio de espesor y estudiar las propiedades ópticas de MoS₂ luego de someterse a un proceso de decapado en atmósfera de Ar con trazas de O₂ para aumentar su actividad catalítica. Este procedimiento se hizo mediante el recalentamiento de las películas de MoS₂ a 500 °C en atmósfera de argón y ausencia de azufre. Finalmente, se muestran los resultados obtenidos para la actividad catalítica de MoS₂ en la RDH antes y después del decapado.

6.2 Caracterización de las Películas de MoS₂ Obtenidas sobre Carbono Vítreo

Para usar el MoS₂ como catalizador en la RDH se sintetizó la película de MoS₂ sobre carbono vítreo mediante la metodología de deposición química en fase de vapor (CVD por sus siglas en inglés), esta metodología fue detallada en la sección 2.3.4 del capítulo 2 de esta Tesis. Se utilizó azufre en polvo, el cual fue calentado a 200 °C (en el tubo de vidrio de 8 mm de diámetro) en un horno construido de forma casera. El flujo del gas transportador (argón) fue entre 150 sccm y 200 sccm, el sustrato metálico fue calentado a 15 °C/min en el horno tubular hasta la temperatura deseada (se utilizaron varias temperaturas de síntesis) y luego del tiempo de reacción (10 y 30 min) se apagó el horno para realizar el enfriamiento en atmósfera de argón.

En este caso, se utilizó como sustrato metálico depósitos nanométricos de Mo sobre carbono vítreo, esto se hizo con el fin de obtener menor cantidad de capas del material bidimensional que las que se obtienen a partir de una lámina de metal (Mo masivo) y poder utilizar el MoS₂ sintetizado como electrodo de trabajo en los ensayos electroquímicos para la actividad catalítica de MoS₂ en la RDH (sección 2.3.1.1). Además, como ya se dijo, la ventaja de usar depósitos metálicos directamente sobre el carbono vítreo es que se evitan procesos adicionales de transferencia que aumentan la resistencia entre la película de MoS₂ y el electrodo. Las películas obtenidas en este trabajo presentaron una alta adherencia al sustrato, la cual se evidenció al usar cintas adhesivas comunes como la Scotch para desprender la película de MoS₂ sin poder

lograrlo. Solo fue posible desprender parcialmente la película cuando se sacaba la cinta aislante utilizada para delimitar el área geométrica del electrodo de trabajo para realizar las medidas electroquímicas (mostrada en la sección 2.6.2).

El MoS₂ obtenido fue caracterizado mediante Raman para verificar la formación del material bidimensional y mediante las técnicas de AFM y SEM para estudiar sus propiedades morfológicas antes de ser sometido a los experimentos en electroquímica. A continuación, se presentarán los resultados obtenidos con las técnicas de caracterización mencionadas.

6.2.1 Espectroscopía Raman

Como ya se ha informado en esta Tesis y en varios trabajos de investigación,³¹⁻³³ la espectroscopía Raman es una herramienta importante en la caracterización de MoS₂. Esta técnica se utilizó para verificar la formación de MoS₂ bidimensional. Además, permitió analizar la influencia de la temperatura de síntesis y del espesor del Mo en el crecimiento de MoS₂ sobre el carbono vítreo. Como ya se mencionó, las capas de MoS₂ con orientación vertical exponen una mayor cantidad de bordes o sitios activos que las películas planas, lo cual resulta interesante en la eficiencia catalítica de este material bidimensional.^{19,22} El crecimiento de MoS₂ con capas verticalmente alineadas se ve favorecido con el aumento de la temperatura y cuando se obtiene a partir del metal masivo o altos espesores de depósitos de Mo metálico.³⁴ Sin embargo, también hay reportes de la formación de capas verticales de MoS₂ a partir de la sulfurización rápida de películas ultra delgadas de Mo depositadas sobre distintos sustratos para ser usadas en la RDH.³⁵ Teniendo en cuenta esto, se exploraron varias temperaturas de síntesis y distintos espesores de Mo para estudiar el crecimiento de MoS₂ mediante espectroscopía Raman, con el fin de encontrar las condiciones de síntesis adecuadas para obtener la mayor cantidad de MoS₂ con capas verticales a partir del menor espesor posible de molibdeno.

Inicialmente se sintetizó el MoS₂ a partir de la sulfurización a 500 y 800 °C de 10 nm de Mo sobre carbono vítreo, usando 10 min como tiempo de reacción. En la Figura 6.1 se muestran los espectros Raman obtenidos a cada temperatura, en ambos espectros se observa la presencia de los modos vibracionales principales E_{2g}¹ y A_{1g} a los 383 y 408 cm⁻¹ respectivamente, que confirman la presencia del material

bidimensional.³⁶ También se observa el modo vibracional E_{1g} a los 285 cm^{-1} que indica que las capas de MoS_2 se encuentran verticalmente alineadas.³⁴ Por otro lado, se puede ver que la relación de intensidad E_{2g}^1/A_{1g} es menor para el espectro de MoS_2 sintetizado a 800 °C que para el obtenido a 500 °C , lo que sugiere que hay mayor cantidad de capas verticales a la temperatura más alta.^{31,35} Dada la baja intensidad de los picos Raman, se puede decir que a 500 °C se obtuvo menor cantidad de material bidimensional.

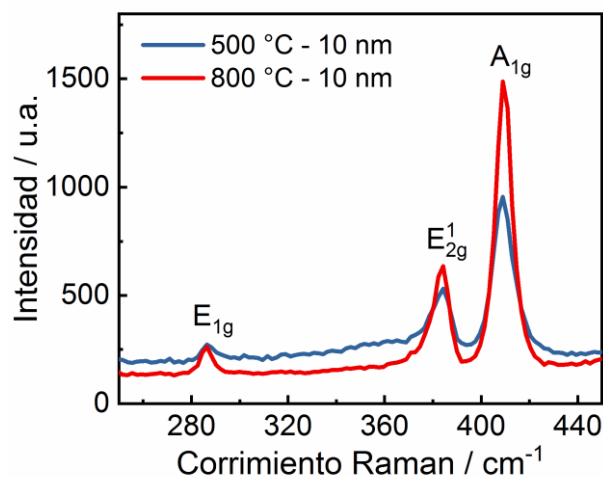


Figura 6.1 Espectros Raman obtenidos después de la sulfurización a 500 °C (línea azul) y 800 °C (línea roja) de 10 nm de Mo depositados sobre carbono vítreo con tiempo de reacción de 10 min .

A pesar de obtener MoS_2 con orientación vertical con ambas temperaturas, se variaron las condiciones de síntesis con el fin de aumentar la cantidad del material bidimensional y mantener la orientación de las capas. Se usaron 600 y 900 °C como temperatura de síntesis y el tiempo de reacción se aumentó de 10 min a 30 min . Por otro lado, para estudiar el efecto del espesor de Mo (a partir del cual se realiza la sulfurización) sobre el crecimiento de MoS_2 se utilizaron tres depósitos de Mo sobre el carbono vítreo: 10 nm , 5 nm y 1 nm . En la Figura 6.2 se muestran los espectros Raman de MoS_2 obtenido a partir de los depósitos de 10 , 5 y 1 nm de Mo sobre carbono vítreo utilizando las temperaturas de 600 y 900 °C . Se observa que todas las síntesis realizadas dieron como resultado la formación de MoS_2 , lo cual se verificó con la presencia de los dos modos vibracionales característicos del material bidimensional ($E_{2g}^1 \approx 383\text{ cm}^{-1}$, $A_{1g} \approx 409\text{ cm}^{-1}$).³⁶ Además, se observa una mayor intensidad de los picos Raman usando estas condiciones de síntesis. Por otro lado, se encontró que el modo vibracional, $E_{1g} \approx 286\text{ cm}^{-1}$, aparece en los espectros Raman de MoS_2 obtenido

a partir de 10 nm y 5 nm de Mo (Figura 6.2 a y b), el cual tiene mayor intensidad en las muestras a la temperatura más alta. Como ya se ha mencionado la presencia de este modo vibracional (E_{1g}) indica que las capas del material bidimensional se encuentran verticalmente orientadas.³⁴ La relación de intensidad E_{2g}^1/A_{1g} para el MoS₂ sintetizado a partir de estos espesores de Mo (Figura 6.2 a y b) tiene un valor entre 0,29 y 0,39 que se corresponde con los valores reportados en la literatura para capas verticales de este material bidimensional.^{31,35} En el caso de la sulfurización de los depósitos de 1 nm de Mo a 600 y 900 °C (Figura 6.2c) no se observa el pico Raman E_{1g} , con lo que se puede decir que el MoS₂ sintetizado bajo estas condiciones carece de capas verticales. Adicionalmente a esto, se tiene que la relación de intensidad E_{2g}^1/A_{1g} para estas muestras sintetizadas a partir de 1 nm de Mo a 600 y 900 °C es de 0,63 y 0,60 respectivamente, es decir, que la intensidad del pico E_{2g}^1 es aproximadamente el 60 % de la intensidad del pico A_{1g} , lo cual se correlaciona en este caso con la ausencia de capas de MoS₂ verticalmente alineadas.²⁹

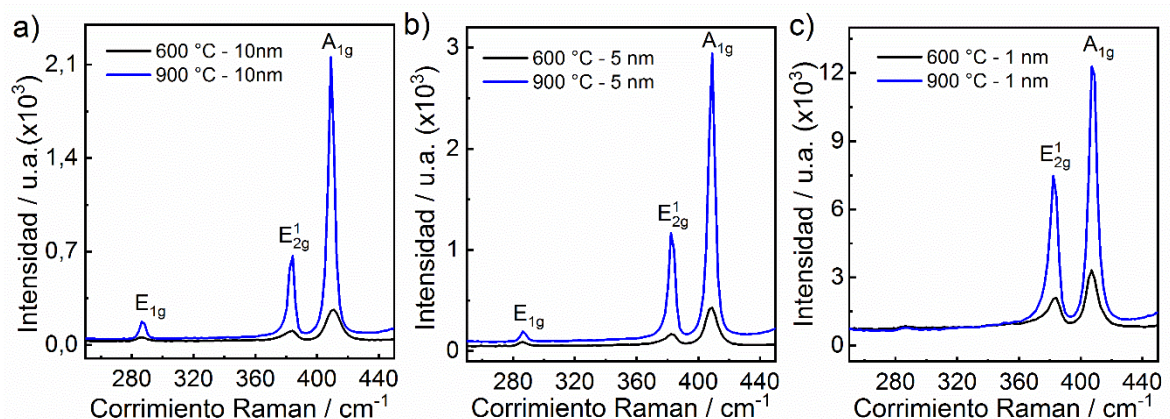


Figura 6.2 Espectros Raman de MoS₂ obtenido a partir de la sulfurización a 600 °C y 900 °C de depósitos de a) 10 nm, b) 5 nm y c) 1 nm de Mo sobre carbono vítreo. El tiempo de reacción fue de 30 min.

En la Figura 6.3 se comparan los espectros Raman de MoS₂ obtenido a partir de los depósitos de 10, 5 y 1 nm de Mo sobre carbono vítreo a una misma temperatura (600 y 900 °C). Esto se hizo con el fin de observar con mayor detalle el efecto de la cantidad de Mo a partir de la cual se realiza la sulfurización sobre la formación de MoS₂ a cada temperatura. Según el trabajo realizado por Jung et al³¹ a medida que disminuye el espesor del metal sobre el substrato a partir del cual se obtiene el MoS₂, se suprime la formación de capas verticales de este material. Este efecto se logró verificar con las muestras de MoS₂ sintetizado a partir de 1 nm de Mo a las dos temperaturas de síntesis

utilizadas, donde no se obtuvieron capas verticales. Sin embargo, para los espesores de 10 y 5 nm de Mo tanto a 600 °C (Figura 6.3a) como a 900 °C (Figura 6.3b) se observó una mayor intensidad de los picos Raman a 5 nm, indicando que hay mayor cantidad del material bidimensional y de capas verticales. Teniendo en cuenta esto, las muestras utilizadas para el estudio Elipsométrico y los experimentos de la actividad catalítica de MoS₂ fueron las obtenidas a partir del depósito de 5 nm de Mo sobre carbono vítreo a las temperaturas de 600 °C y 900 °C.

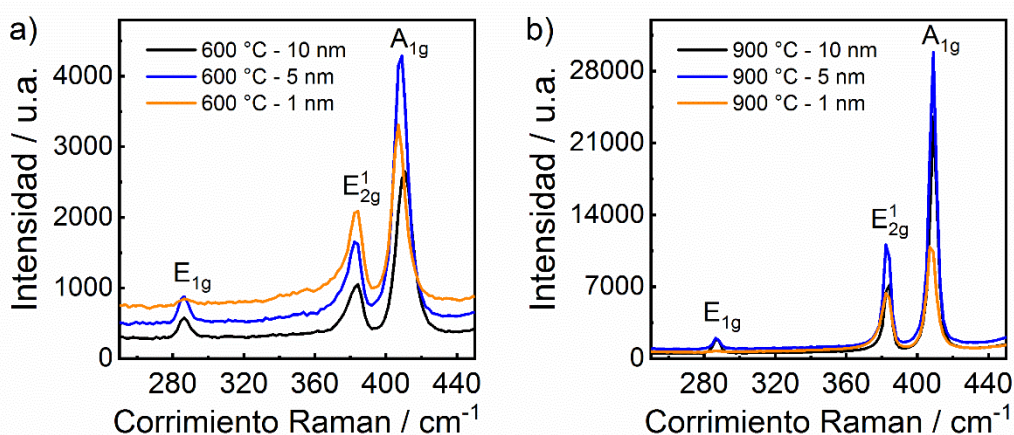


Figura 6.3 Comparación de los espectros Raman de MoS₂ obtenido a partir de la sulfurización a las temperaturas de a) 600 °C y b) 900 °C de 10 nm, 5 nm y 1 nm de Mo depositados sobre carbono vítreo. El tiempo de reacción fue de 30 min.

6.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Inicialmente, se hicieron medidas de AFM a las muestras de MoS₂ sintetizadas a 900 °C a partir de los depósitos de 10, 5 y 1 nm de Mo sobre carbono vítreo para comparar la morfología de la superficie de cada muestra y corroborar la información obtenida con la técnica de espectroscopía Raman. En la Figura 6.4 se muestran las imágenes de AFM obtenidas para el MoS₂ sintetizado a partir de los depósitos de 10, 5 y 1 nm de Mo. En las imágenes de baja magnificación (2,5 μm x 2,5 μm) para el MoS₂ obtenido a 900 °C a partir de 10 y 5 nm de Mo (Figura 6.4a y b) se muestra la naturaleza policristalina del material bidimensional y se observa que la superficie de las muestras está compuesta por una gran cantidad de granos del material orientados de forma perpendicular al plano basal. Por el contrario, el MoS₂ obtenido a partir de la sulfurización a 900 °C de 1 nm de Mo (Figura 6.4c) presenta una textura suave y no se observan granos de forma definida por lo que se podría decir que no hay formación de

MoS₂ con capas verticales. Este resultado se corresponde con el espectro Raman de MoS₂ obtenido a partir de depósitos de 1 nm de Mo sobre carbono vítreo (Figura 6.2c), donde se concluyó que no había capas verticales del material bidimensional debido a la ausencia del modo vibracional E_{1g}. En las Figura 6.4c – f también se observa que hay un cubrimiento parcial de sustrato, el promedio de los perfiles medidos alrededor de estos huecos fue de 3 nm aprox., el cual se corresponde con el espesor de la película de MoS₂ formado.

Por otro lado, en las imágenes de AFM de alta magnificación (1,0 μm x 1,0 μm) para el MoS₂ obtenido a 900 °C a partir de 10 y 5 nm de Mo (Figura 6.4d y e) se observa una pequeña diferencia en el tamaño y forma de los granos. En la imagen de AFM de la Figura 6.4d que corresponde al MoS₂ sintetizado a partir de 10 nm de Mo se observa que el material está compuesto por granos de distinto tamaño: los más grandes presentan un valor promedio de 78 nm y los de menor tamaño de 50 nm aproximadamente. Contrario a esto, en la muestra de MoS₂ obtenida a partir de 5 nm de Mo (Figura 6.4e) la forma de los granos presenta una mayor homogeneidad y un tamaño promedio de 106 nm. Además, se obtuvo un valor de rugosidad cuadrática media de 1,08 nm para el MoS₂ sintetizado a partir de 10 nm de Mo y de 2,06 nm para

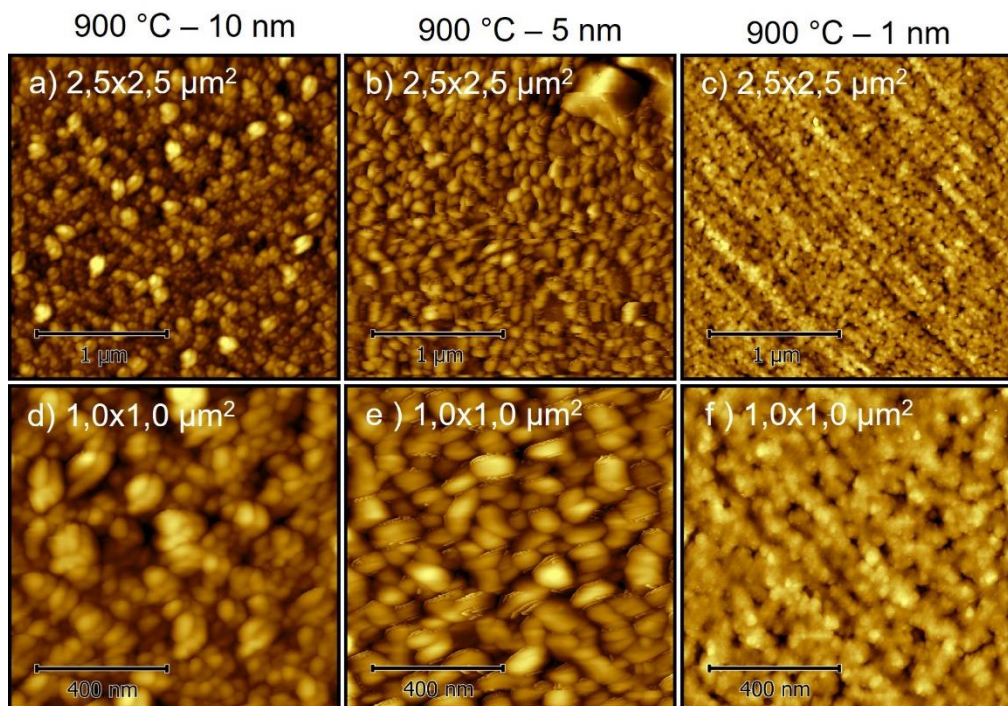


Figura 6.4 Comparación de las imágenes de AFM de MoS₂ sintetizado a 900 °C a partir de 10 nm, 5 nm y 1 nm de Mo depositado sobre carbono vítreo. El área de barrido de las imágenes de AFM en a), b) y c) es de 2,5 x 2,5 μm². El área de barrido de las imágenes de AFM en d), e) y f) es de 1,0 x 1,0 μm².

el MoS₂ sintetizado a partir de 5 nm de Mo en un área de escaneo de 1,0 μm x 1,0 μm (Figura 6.4d y e), con lo cual se puede decir que el MoS₂ obtenido a partir de 5 nm de Mo presenta mayor cantidad de capas verticalmente alineadas.^{37,38} Este resultado también se corresponde con los resultados obtenidos en la espectroscopía Raman. Teniendo en cuenta este análisis, se puede decir que la cantidad depositada de Mo sobre el carbono vítreo para su posterior sulfurización, influye en la formación y en la morfología de MoS₂.

Luego de comparar la topografía de la superficie de MoS₂ obtenido a partir de los distintos espesores de Mo, se confirmó que la muestra de MoS₂ sintetizada a 900 °C a partir de 5 nm de Mo es la más adecuada para realizar los experimentos en electroquímica. Sin embargo, se utilizó otra muestra de MoS₂ sintetizada a 600 °C a partir del mismo espesor de Mo para estudiar la influencia de la temperatura en las propiedades morfológicas de MoS₂. En la Figura 6.5 se muestran las imágenes de AFM de MoS₂ sintetizado a 600 y 900 °C a partir de 5 nm de Mo depositados sobre carbono

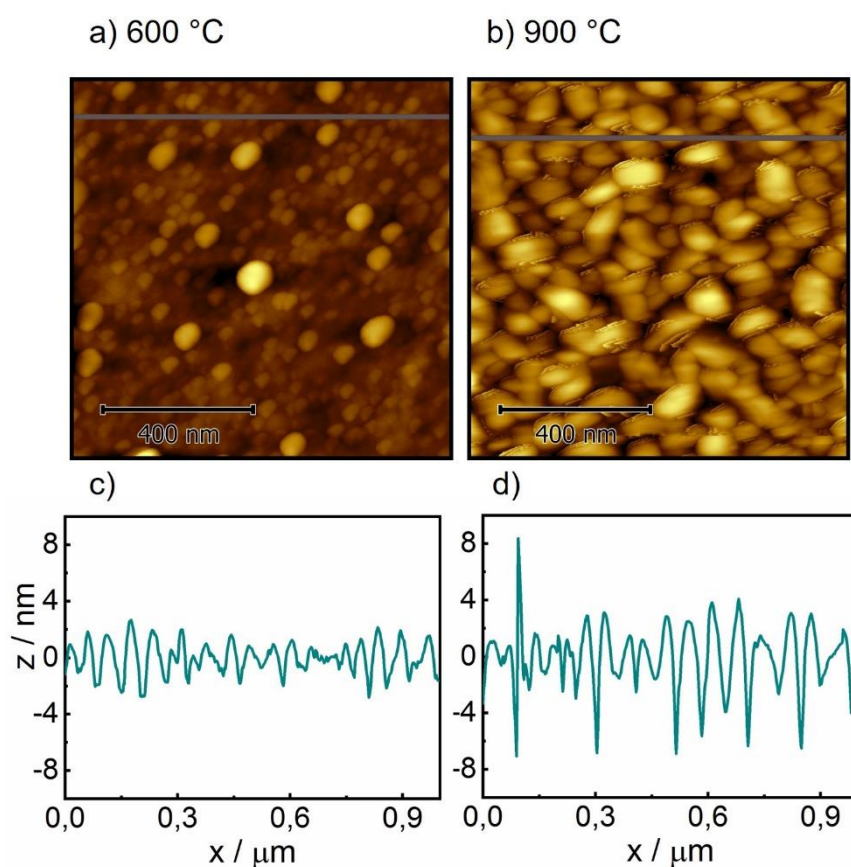


Figura 6.5 Imágenes de AFM con área de escaneo de 1,0 μm x 1,0 μm de MoS₂ sintetizado a partir de 5 nm de Mo depositado sobre carbono vítreo a las temperaturas de a) 600 °C y b) 900 °C. En c) y d) se muestra el perfil de rugosidad de las líneas trazadas en las imágenes de AFM en a y b respectivamente.

vítreo. En la imagen de AFM de MoS₂ a 600 °C (Figura 6.5a) se observan granos del material bidimensional con tamaños entre 40 y 60 nm. Además, se ve una marcada diferencia en la topografía de esta muestra comparada con la imagen de AFM de MoS₂ obtenido a 900 °C (Figura 6.5b). Por otra parte, en las Figura 6.5c y d se muestra el perfil de rugosidad de las líneas marcadas en las imágenes de AFM de MoS₂ sintetizada a 600 y 900 °C respectivamente. El perfil de rugosidad de la muestra de 600 °C (Figura 6.5c) es más suave que el obtenido para la muestra de 900 °C (Figura 6.5d). El valor de rugosidad cuadrática media que se calculó en un área de escaneo de 1,0 μm x 1,0 μm para el MoS₂ sintetizado a 600 °C fue de 0,98 nm mientras que, el MoS₂ sintetizado a 900 °C tiene un valor de 2,06 nm. Estos resultados indican que se obtuvo mayor cantidad de capas verticales y de material bidimensional a 900 °C, lo cual se corresponde con lo observado en la comparación de la intensidad de los picos Raman para estas muestras (Figura 6.2b). Finalmente, se puede decir que la topografía de la superficie de MoS₂ se ve afectada por la temperatura a la que se realiza la sulfurización del depósito de Mo sobre el carbono vítreo.

6.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 6.6 se muestran las imágenes de SEM de vista superior de MoS₂ obtenido a partir de la sulfurización a 600 y 900 °C de 5 nm de Mo depositados sobre carbono vítreo. Se observa que la textura de la superficie de MoS₂ sintetizado a 600 °C (Figura 6.6a) es uniforme, suave y no presenta a simple vista capas verticales del material bidimensional, lo cual se debe probablemente a la poca cantidad de material sintetizado. Sin embargo, la morfología de MoS₂ sintetizado a 900 °C (Figura 6.6b) es

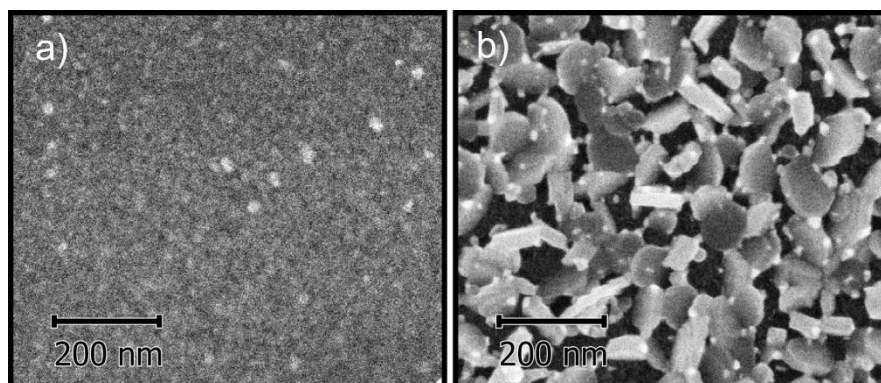


Figura 6.6 Imágenes SEM de MoS₂ sintetizado a partir de la sulfurización a las temperaturas de a) 600 °C y b) 900 °C de 5 nm de Mo depositados sobre carbono vítreo. El tiempo de reacción fue de 30 min.

totalmente distinta, se observan “bloques” de distintos tamaños compuestos por la acumulación ordenada de capas del material bidimensional con orientación vertical. El crecimiento de las capas verticales del material bidimensional es uniforme sobre el substrato y se observan huecos entre las capas verticales de MoS₂ que se encuentran distribuidos alrededor de toda la superficie, formando una estructura abierta. Esta morfología indica el importante transporte de masa que tiene lugar durante el crecimiento a temperaturas altas³⁸, el cual conlleva a un alto valor de rugosidad y al aumento del espesor de la película. Este tipo de estructuras abiertas presentan mayor exposición de bordes que favorecen las propiedades electrocatalíticas del material.

Por otro lado, se hicieron medidas de SEM de sección transversal para ambas muestras de MoS₂ con el fin de medir el espesor de la película formada utilizando esta técnica de caracterización. Para realizar las mediciones, cada muestra fue sometida a un leve pulido en el borde de esta con la ayuda de una lija #600 al agua, esto se hizo con el fin de destruir un poco la película para observar la superficie desde la dirección transversal. Las imágenes SEM de sección transversal obtenidas para el MoS₂ a 600 y 900 °C se muestran en la Figura 6.7. En las imágenes SEM obtenidas para el MoS₂

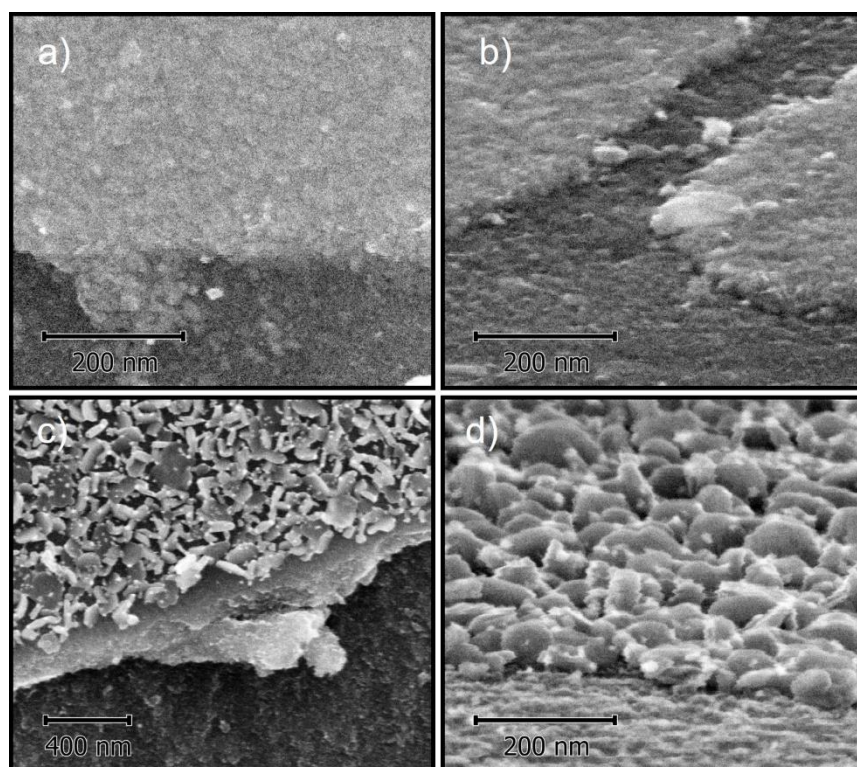


Figura 6.7 Imágenes SEM de sección transversal de MoS₂ sintetizado a partir de 5 nm de Mo depositado sobre carbono vítreo. a) y b) 600 °C - c) y d) 900 °C. El tiempo de reacción fue de 30 min.

sintetizado a 600 °C a partir de 5 nm de Mo (Figura 6.7a y b) se observan dos zonas de distinta naturaleza. La zona más oscura pertenece al sustrato y la más clara es el recubrimiento de la película de MoS₂, la cual presenta una textura levemente rugosa. El espesor promedio encontrado para esta película fue de 13,4 nm.

En las Figura 6.7c y d se muestran dos imágenes SEM de MoS₂ obtenido a 900 °C a partir de 5 nm de Mo, en la primera imagen se observa la zona del sustrato y la película del material bidimensional levantada. En la Figura 6.7d se observan también dos zonas, pero esta imagen fue medida con el porta-muestra inclinado, por lo que la película puede verse de costado, en esta imagen, se observan granos del material bidimensional parecidos a los observados en AFM (Figura 6.5b). En ambas imágenes puede verse que la película de MoS₂ está perpendicular al sustrato. Es probable que el origen de las capas verticales esté dado por la formación inicial de islas y luego por la interacción entre ellas, como se ha sido informado en otras investigaciones.^{39,40} En este caso el espesor promedio de la película fue de 26,3 nm. Los resultados obtenidos por SEM se corresponden con los resultados de espectroscopía Raman y de AFM detallados anteriormente.

6.3 Estudio de las Propiedades Ópticas de la Película de MoS₂ sobre Carbono Vítreo mediante Elipsometría Espectroscópica

La Elipsometría espectroscópica es una técnica no destructiva que se usa para determinar espesores y la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de una película delgada. En este capítulo se utilizó esta técnica para estudiar las propiedades ópticas y el espesor de la película de MoS₂ obtenida sobre el carbono vítreo. Además, se utilizó para verificar si hay un cambio en la función dieléctrica y/o en el espesor de la película del material bidimensional cuando es sometido a decapado mediante el recocido en atmósfera de argón y ausencia de azufre.

La película de MoS₂ sobre carbono vítreo puede ser analizada con un modelo óptico de cuatro fases para realizar el ajuste de los espectros experimentales de $\Delta - \Psi$, debido a que el material bidimensional es obtenido a partir de espesores nanométricos

de Mo depositados sobre carbono vítreo. Las cuatro fases consideradas en este modelo son el carbono vítreo, la película de MoS₂, rugosidad de la superficie y el ambiente (aire). Los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ están relacionados con la relación compleja de reflectancia ρ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (6.1)$$

La expresión para ρ se puede obtener en términos de los coeficientes de reflexión de Fresnel en cada interfaz y depende del número de fases en el modelo.⁴¹ En este caso, ya que el modelo consta de cuatro fases, ρ está en función de las funciones dieléctricas complejas de carbono vítreo (ϵ_{cv}), de MoS₂ (ϵ_{MoS_2}), del aire (ϵ_{aire}), del espesor de la película de rugosidad (d_R) y del espesor de la película de MoS₂ (d_{MoS_2}) tal como se muestra a continuación:

$$\rho = \rho (\epsilon_{cv}, \epsilon_{MoS_2}, \epsilon_{aire}, d_R, d_{MoS_2}, \varphi) \quad (6.2)$$

donde φ , es el ángulo con el que incide la luz sobre la superficie. Para describir la dependencia de la función dieléctrica compleja $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$ de la energía del fotón E, se utilizó el modelo de osciladores de Tauc-Lorentz (TL).⁴² Como ya se mencionó en el capítulo 5, se necesitan varios osciladores de TL para describir una función dieléctrica y el número de estos depende del rango de energía y del rango espectral en el que se hizo la medida experimental.^{43,44} En el modelo de cuatro fases, el cual fue utilizado para describir la película de MoS₂ sintetizada sobre el carbono vítreo, los parámetros de ajuste son el espesor de la película de MoS₂, el espesor de la película de rugosidad y los parámetros de TL para cada oscilador. La capa de rugosidad se modeló utilizando la aproximación media efectiva (EMA por sus siglas en inglés) de Bruggeman, donde se considera la superficie de rugosidad como una mezcla de 50 % de MoS₂ y 50 % de aire.⁴¹

Por otro lado, es importante mencionar que el carbono vítreo recién pulido fue medido mediante Elipsometría espectroscópica antes de hacer el respectivo depósito de Mo. En este caso el modelo óptico que debe ser considerado para el carbono vítreo

es el de dos fases, el cual consta de dos medios semiinfinitos: el carbono vítreo y el ambiente (aire). Para este modelo, se pueden invertir las ecuaciones elipsométricas directamente, por lo que las partes real e imaginaria de la función dieléctrica se pueden obtener a cada longitud de onda a partir de los ángulos Elipsométrico $\Delta - \Psi$ medidos utilizando la ecuación (2.9) obtenida en la sección 2.5.3.1 del capítulo 2 de esta Tesis. Teniendo en cuenta esto, en el modelo de cuatro fases utilizado para el ajuste de la película de MoS₂ sobre carbono vítreo, se utilizó la función dieléctrica obtenida a partir de la medida experimental de este substrato (carbono vítreo) para realizar el ajuste y posteriormente obtener el espesor y la función dieléctrica del material bidimensional. A continuación, se muestra el análisis de los resultados obtenidos en los ajustes de la película de MoS₂ obtenida a partir de la sulfurización a 600 °C y 900 °C de 5 nm de Mo depositados sobre carbono vítreo. Seguidamente, se realiza una comparación de la función dieléctrica y el espesor de la película de MoS₂ antes y después de ser sometida a un calentamiento a 500 °C durante 15 min en atmósfera de argón. Este procedimiento se realizó con el fin de aumentar los sitios activos del material bidimensional para favorecer su actividad catalítica en la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

6.3.1 Crecimiento de Películas de MoS₂ a partir de Depósitos nanométricos de Mo sobre Carbono Vítreo

Como ya se detalló en la sección 2.5.3 de esta Tesis, las medidas de Elipsometría espectroscópica se realizaron en un elipsómetro UVISEL de la marca HORIBA JOBIN YVON, el rango espectral de la medida fue de 1,5 a 5 eV con una resolución de 0,01 eV, y el ángulo de incidencia fue de 65 °. Sin embargo, para determinar el espesor y las propiedades ópticas de la película de MoS₂ se utilizó el rango espectral entre 1,5 y 3,0 eV, ya que estas propiedades son más sensibles en este rango de energía. En la Figura 6.8 se muestran los espectros de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ y de la función dieléctrica de carbono vítreo recién pulido. Como ya se mencionó el modelo óptico utilizado para el ajuste de carbono vítreo es el modelo de dos fases, por lo que a partir del espectro experimental de los ángulos $\Delta - \Psi$ (Figura 6.8a) se puede obtener directamente la función dieléctrica de este material (Figura 6.8b). Teniendo en cuenta esto, para realizar el ajuste de los espectros elipsométricos de la película de MoS₂ y del

depósito de Mo sobre carbono vítreo se usó como sustrato la medida experimental de carbono vítreo.

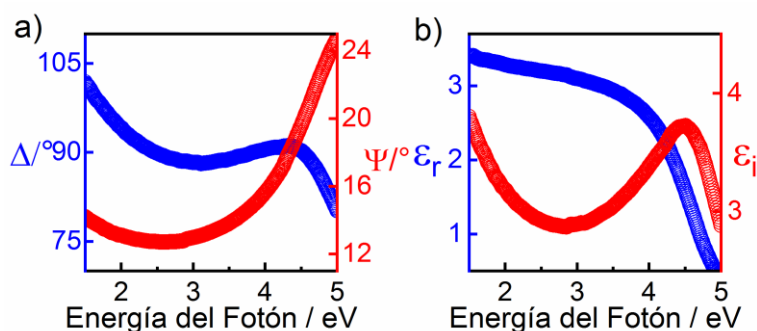


Figura 6.8 Espectros de a) ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ experimentales y b) parte real e imaginaria de la función dieléctrica de carbono vítreo recién pulido.

En la Figura 6.9 se muestran los espectros experimentales de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ (círculos de color azul y rojo respectivamente) y los ajustes realizados con el modelo óptico correspondiente (línea continua) para el depósito de 5 nm de Mo y las películas de MoS₂ formadas luego de la sulfurización del depósito del metal a 600 y 900 °C. El depósito de Mo se ajustó utilizando un modelo óptico de tres fases, carbono vítreo/depósito de Mo/aire (Figura 6.9a), mientras que la película de MoS₂ obtenida a 600 °C (Figura 6.9b) y 900 °C (Figura 6.9c) se ajustó con un modelo de cuatro fases, carbono vítreo/película de MoS₂/película de rugosidad/aire. Se observa una marcada diferencia entre el espectro de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ del sustrato que contiene el Mo metálico y el espectro de MoS₂ formado después de la sulfurización. En las Figura 6.9b y c, se observa la presencia de dos picos en el rango de

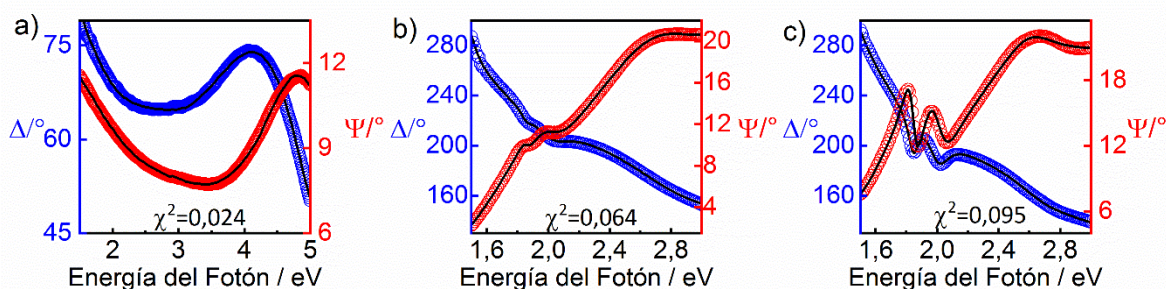


Figura 6.9 a) Espectros de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ de 5 nm de Mo depositados sobre carbono vítreo. En b) y c) espectros de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ de la película de MoS₂ sobre carbono vítreo sintetizado a 600 °C y 900 °C respectivamente. La línea sólida corresponde al ajuste realizado usando el modelo de tres fases en el caso del depósito de Mo y de cuatro fases para la película de MoS₂, la desviación cuadrática media se indica en cada gráfico.

energía entre 1,5 y 2 eV, los cuales no están presentes en el espectro del Mo depositado sobre el carbono vítreo (Figura 6.9a). Se puede decir que bajo estas condiciones de síntesis la presencia de estos picos en el espectro experimental de los ángulos elipsométricos es indicativa de la formación de MoS₂ bidimensional. Esta observación le da valor agregado a la Elipsometría espectroscópica en la caracterización de este material. El ajuste de los espectros experimentales de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ (línea continua en Figura 6.9) presentó valores pequeños en la desviación cuadrática media para las tres muestras analizadas, indicando que el modelo óptico utilizado en cada caso fue el adecuado.

En las Figura 6.10a y b se esquematiza el modelo óptico de tres fases utilizado para interpretar los datos elipsométricos del depósito de 5 nm de Mo y el modelo de cuatro fases utilizado para ajustar los datos elipsométricos de la película de MoS₂ sobre carbono vítreo. Además, en la Figura 6.10c se muestra una foto antes y después de la sulfurización a 900 °C del depósito de 5 nm de Mo sobre carbono vítreo, donde se observa el cambio de color de la película luego de la formación de MoS₂. La película de MoS₂ formada a 600 °C también presentó una coloración similar. Para ajustar el depósito de Mo sobre carbono vítreo se usó el modelo de Drude-Lorentz⁴¹ (con cuatro osciladores Lorentz) y el resultado obtenido luego del ajuste para el espesor fue de 4,8 nm. Este valor de espesor de Mo se corresponde con la cantidad de metal depositado mediante la técnica de pulverización catódica que se utilizó para realizar los depósitos de Mo, tal como se detalló en la sección 2.3.1.1. Por otro lado, para los ajustes de la película de MoS₂ sobre carbono vítreo se utilizaron cuatro osciladores de Tauc-Lorentz

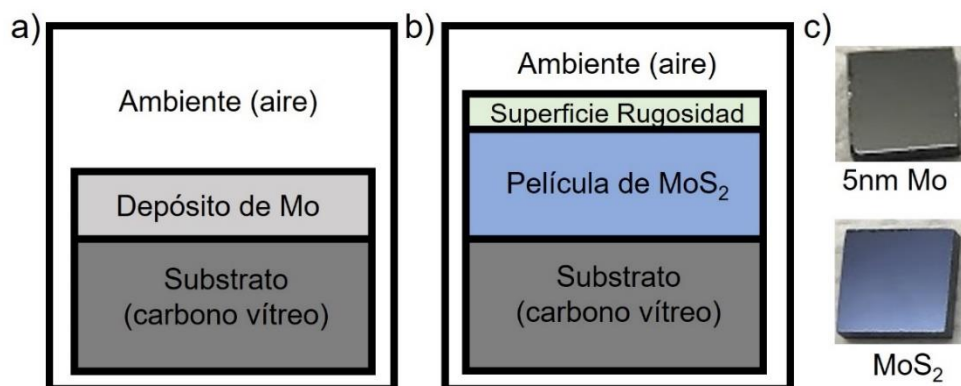


Figura 6.10 Modelo óptico considerado para la interpretación y el ajuste de los datos elipsométricos de a) depósito de 5 nm de Mo y b) película de MoS₂ sobre carbono vítreo. En c) se muestra una foto del depósito de Mo sobre carbono vítreo antes y después de la sulfurización a 900 °C

para describir la función dieléctrica de la película. El espesor de la película de MoS₂ a 600 y 900 °C fue de 11,02 y de 20,38 nm respectivamente. Estos valores se aproximan a los espesores promedio encontrados en el análisis de las imágenes SEM de sección transversal informados anteriormente (13,4 y 26,3 nm). Teniendo en cuenta estos resultados se puede decir que la temperatura influye en el crecimiento del material bidimensional: a 600 °C se obtuvo el doble de espesor de MoS₂ respecto a la cantidad inicial de Mo, mientras que a 900 °C se obtuvo cuatro veces más. Se ha informado en un trabajo previo⁴³ que la relación entre el espesor del depósito de Mo y de la película de MoS₂ formada es de 4,1 cuando se usa una misma temperatura de síntesis para distintos espesores de Mo, sin embargo, con el resultado obtenido en este trabajo se puede decir que esa relación podría variar cuando se parte de la sulfurización de un mismo depósito de Mo a distintas temperaturas, como en el caso de MoS₂ formado a 600 °C. Por otro lado, el espesor de la película de rugosidad obtenido para el MoS₂ a 600 °C fue de 0,17 nm y para el MoS₂ a 900 °C fue de 1,04 nm. Si bien estos valores de rugosidad no son exactamente iguales a los encontrados en el análisis de las imágenes de AFM (Rq=0,98 nm para el MoS₂ a 600 °C y Rq=2,06 nm para el MoS₂ a 900 °C), también presentan una diferencia marcada entre ellos, que puede estar relacionada con la obtención de mayor cantidad de capas verticales a 900 °C.

En la Figura 6.11a se compara la parte real y en la Figura 6.11b la parte imaginaria de la función dieléctrica obtenida para las películas de MoS₂ sintetizadas a 600 y 900 °C a partir de 5 nm de Mo depositados sobre carbono vítreo. Se puede notar que hay una diferencia significativa entre las dos muestras que puede estar relacionada a los cambios en el comportamiento de Ψ^{41} y a su vez a la temperatura con la que se obtuvo cada película del material bidimensional. Se observa la presencia de tres picos principales que se asignan a las transiciones excitónicas A, B y C (en orden creciente de energía) en el espectro de la parte imaginaria de la función dieléctrica (Figura 6.11b), el cual se corresponde con reportes en la literatura para la formación de películas de MoS₂ con espesor de pocos nanómetros.^{43,44} La muestra obtenida a 900 °C presenta mayor definición de los picos excitónicos que la muestra obtenida a 600 °C. Adicionalmente, el pico C se encuentra desplazado a valores de mayor energía en el espectro de MoS₂ a 600 °C. Esto indica probablemente que la película de MoS₂ a 900 °C

tiene mayor cristalinidad, por lo que, el MoS₂ a 600 °C podría tener defectos estructurales que se podrían asociar a la función dieléctrica obtenida.⁴³

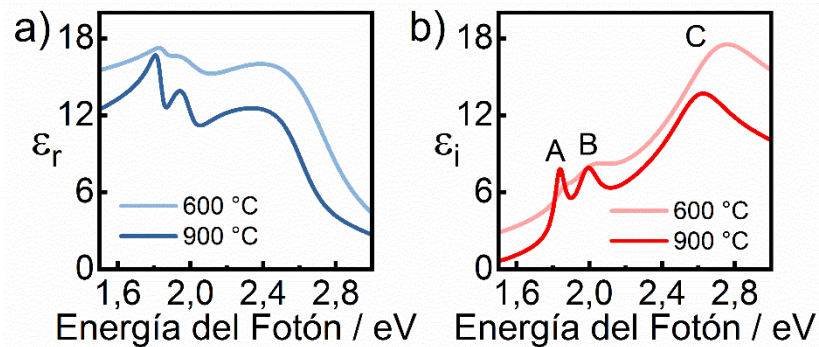


Figura 6.11 Parte real e imaginaria de la función dieléctrica de MoS₂ sintetizado a partir de 5 nm de Mo depositados sobre carbono vítreo a las temperaturas de 600 y 900 °C. Se compara en a) la parte real y en b) parte imaginaria de la función dieléctrica para las dos temperaturas de síntesis.

Este resultado se corresponde con los obtenidos mediante Raman, AFM y SEM para estas muestras, con lo cual se puede decir que el MoS₂ a 900 °C presenta mayor homogeneidad y cristalinidad de las capas verticales que el MoS₂ sintetizado a 600 °C. Sin embargo, podría llamar la atención que el MoS₂ a 900 °C que es más cristalino, presente una menor intensidad de la función dieléctrica que el MoS₂ a 600 °C (Figura 6.11), pero como se observa en la imagen SEM a 900 °C, la película de MoS₂ presenta huecos en su morfología (Figura 6.6b), es decir no es una capa compacta, por lo que la función dieléctrica que se muestra en la Figura 6.11 es una función dieléctrica efectiva. En consecuencia, se hizo un ajuste considerando un modelo de película simple que posee espacio vacío, para ello se usó la aproximación media efectiva (EMA) de Bruggeman,⁴¹ donde se ajustó la fracción de volumen de la película como una mezcla de 64,35 % de MoS₂ y 35,65 % de aire. En la Figura 6.12 se muestra la comparación de la función dieléctrica obtenida con el modelo de capa compacta y el modelo de capa con huecos para el MoS₂ a 900 °C. Se observa un aumento considerable en la intensidad con el modelo de película simple cuando se consideran los huecos, lo cual corrobora la mayor cristalinidad de MoS₂ a 900 °C. Adicionalmente, se encontró que los parámetros de TL y el espesor ajustados a partir de la función dieléctrica con este modelo no cambiaron significativamente, por lo que se siguió utilizando la función dieléctrica de la capa compacta para el análisis posterior de los parámetros de TL. Se puede decir que

la Elipsometría espectroscópica presenta una sensibilidad en este caso, para detectar películas de MoS₂ no compactas.

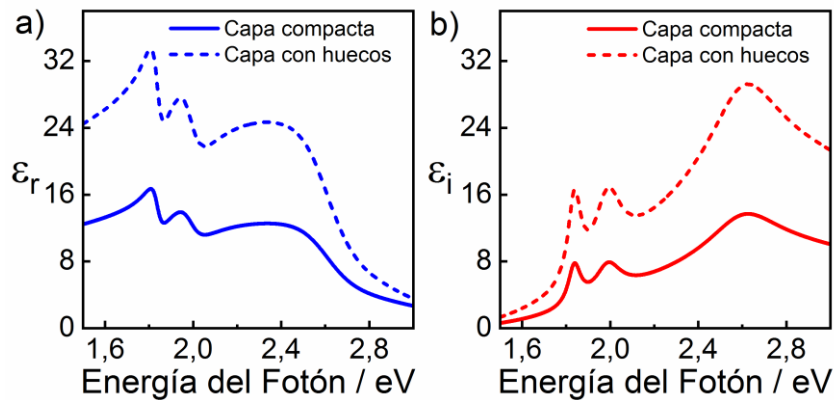


Figura 6.12 comparación en a) parte real y en b) parte imaginaria de la función dieléctrica obtenida con los modelos de película compacta (línea sólida) y película con huecos (línea punteada) para el MoS₂ a 900 °C.

En investigaciones previas que corresponden a pocas capas de MoS₂ de gran área realizadas en el rango de energía de 1,5 a 3,0 eV se ha utilizado para describir la función dieléctrica del material bidimensional un oscilador para cada excitón.^{45,46} En este trabajo se utilizaron cuatro osciladores de TL para describir la función dieléctrica de MoS₂ sintetizado, los tres primeros fueron usados para describir los tres picos excitónicos (A, B y C). Debido al ensanchamiento del pico C que se observa en la parte imaginaria de la función dieléctrica para ambas muestras (Figura 6.11b), fue necesario un cuarto oscilador en el rango de energía de 2,8 y 3,2 eV, que podría corresponder al excitón D que se reporta en la bibliografía.^{43,46-48} Para el MoS₂ a 600 °C se encontraron valores de 1,85 eV, 2,01 eV y 2,72 eV para los picos excitónicos A, B y C respectivamente, mientras que, el MoS₂ a 900 °C presentó valores de A=1,84 eV, B=1,98 eV y C=2,61 eV. Estos valores son muy similares a los reportados en la literatura para el MoS₂ de pocas capas.^{43,44,46} Por ejemplo, Li et al⁴³ informaron para películas de MoS₂ obtenidas a partir de depósitos nanométricos de Mo sobre un sustrato de silicio, valores para los picos excitónicos A/B en el rango de 1,8-2,1 eV y para los picos C/D en el rango de 2,7-3,2 eV respectivamente. En la Tabla 6.1 se presenta el espesor obtenido para la película de MoS₂, la película de rugosidad y los parámetros ajustados para los osciladores de TL utilizados para describir la función dieléctrica de MoS₂ a 600 y 900 °C.

Tabla 6.1 Espesor de la película de MoS₂, de la película de rugosidad y los parámetros de Tauc-Lorentz ajustados para los cuatro osciladores utilizados para analizar los datos elipsométricos de MoS₂ sintetizado a partir de la sulfurización de 5 nm de Mo a 600 y 900 °C.

Parámetros de Ajuste		Temperatura (°C)	
Espesor		600	900
Rugosidad (d_R)		0,17 nm	1,04 nm
Película MoS ₂ (d_{MoS_2})		11,02 nm	20,38 nm
Osciladores		Temperatura (°C)	
N°	parámetros TL	600	900
	ϵ_∞	4,72	3,07
	E_g/eV	1,32	1,46
1	A	0,09	2,10
	E/eV	1,85	1,84
	C	0,09	0,07
2	A	0,88	2,42
	E/eV	2,01	1,98
	C	0,29	0,14
3	A	4,64	4,51
	E/eV	2,72	2,61
	C	0,58	0,41
4	A	25,78	47,52
	E/eV	3,18	2,84
	C	1,87	2,18

Por otro lado, se ha informado que el valor de banda prohibida de MoS₂ puede variar de acuerdo con el número de capas del material bidimensional obtenido.^{49,50} Se tiene que hay un aumento en la banda prohibida con la disminución del número de capas de MoS₂, en este sentido se informa un valor de $E_g = 1,3$ eV (transición indirecta) para el MoS₂ masivo y de $E_g = 1,8$ eV (transición directa) para una monocapa o pocas capas del material bidimensional.^{50,51} Esta transición de banda prohibida indirecta a directa le ofrece versatilidad al MoS₂ en distintas aplicaciones electrónicas.¹³ En la Tabla 6.1 se muestran el valor de E_g obtenido para los cuatro osciladores de TL utilizados en el ajuste de los datos elipsométricos, el cual se encuentra en el rango de energía de 1,3 y 1,5 eV. Para muestras de MoS₂ de seis capas, se ha reportado un valor de E_g para osciladores de TL de 1,65 eV.³⁸ Teniendo en cuenta esto, se puede decir que las energías de E_g ajustadas para las muestras de MoS₂ a 600 y 900 °C son coherentes,

debido a que en este caso se tienen multicapas del material bidimensional, y por consiguiente se debe tener un valor menor de E_g .

Se realizaron estudios de la banda prohibida óptica de la película de MoS_2 sintetizada a 600 y 900 °C, con el fin de calcular el valor de E_g utilizando la parte imaginaria de la función dieléctrica (ϵ_i). A partir de la relación entre la función dieléctrica compleja ($\epsilon = \epsilon_r + i \epsilon_i$) y el índice de refracción complejo ($\mathbf{n} = n + ik$), $\epsilon = \mathbf{n}^2$, se puede calcular el coeficiente de extinción k . Luego, el coeficiente de absorción óptica (α) de la película de MoS_2 se puede calcular a través de la relación entre el coeficiente de extinción k y la longitud de onda λ , por medio de $\alpha = 4\pi k/\lambda$. Por último, la relación entre el coeficiente de absorción (α) y la energía del fotón ($E = h\nu$) se puede expresar mediante la ecuación (6.3):

$$\alpha = \frac{K(E - E_g)^m}{E} \quad (6.3)$$

donde K es una constante, E es la energía del fotón incidente y m depende del tipo de transición, ya sea directa ($m = 1/2$) o indirecta ($m = 2$).⁴¹ Como ya se mencionó, las películas de MoS_2 a 600 °C y 900 °C presentan multicapas, por lo cual deberían tener transición de banda prohibida principalmente indirecta. Por lo tanto, la variación de α con E puede ser determinada utilizando la relación de $(\alpha E)^{1/2} = K(E - E_g)$ y la banda prohibida óptica E_g se puede obtener extrapolando la región lineal del gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ vs E , cuando $(\alpha E)^{1/2} = 0$. En la Figura 6.13 se muestra el gráfico de Tauc ($(\alpha E)^{1/2}$ vs E) obtenido para las películas de MoS_2 a las dos temperaturas de síntesis. Los valores de E_g extraídos luego de la extrapolación (línea roja) para las películas de MoS_2 a 600 y 900 °C fueron de 1,70 y 1,68 eV respectivamente. Estos valores de E_g son más altos que los esperados para multicapas, sin embargo, hay que tener en cuenta que el material bidimensional formado en este caso, es de naturaleza policristalina y que la función dieléctrica obtenida se corresponde con las informadas en investigaciones previas para películas de MoS_2 de espesor nanométrico.^{43,44,46,51,52} Finalmente, con estos resultados, se puede decir que el material bidimensional formado bajo estas

condiciones, especialmente a la temperatura más alta, presenta excelentes propiedades ópticas y estructurales.

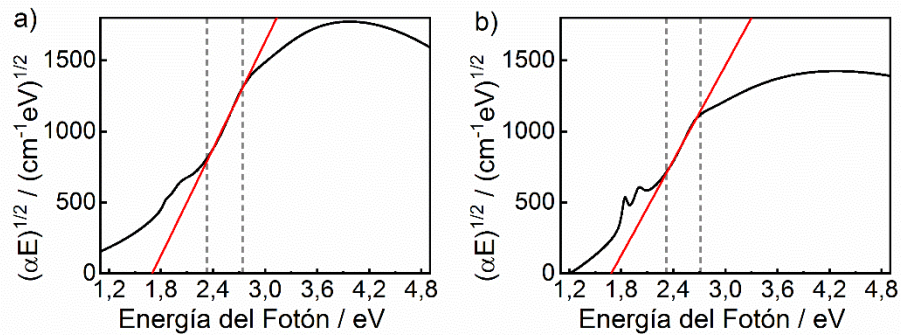


Figura 6.13 Gráfico de Tauc de $(\alpha E)^{1/2}$ vs E para las películas de MoS₂ sintetizadas a partir de 5 nm de Mo a las temperaturas de a) 600 °C y b) 900 °C. El valor de E_g es extrapolado a partir de la línea roja en cada gráfico.

6.3.2 Disminución del Espesor de la Película de MoS₂ por Oxidación Controlada.

Luego de realizar el análisis de los datos elipsométricos y determinar la función dieléctrica y el espesor de las películas de MoS₂ sintetizadas a partir de 5 nm de Mo a 600 y 900 °C, las muestras fueron sometidas a un procedimiento de decapado por oxidación térmica parcial, que produce una disminución del espesor de la película de MoS₂ de manera homogénea y en algunos casos genera defectos en su superficie. Esta técnica se ha utilizado en trabajos previos para la eliminación controlada capa por capa de películas de MoS₂ monocristalino y la posterior obtención de una monocapa del material bidimensional.^{53,54} La técnica de decapado ha sido implementada de diversas formas, hay reportes de adelgazamiento de la película de MoS₂ inducida por un láser,⁵⁵ en donde la película inicial tiene pocas capas y se obtiene una monocapa luego de descomponer el área expuesta usando la irradiación con láser. En otro trabajo se usa el plasma de oxígeno para oxidar la capa superficial de MoS₂ seguido de la eliminación del óxido con ácido clorhídrico.⁵⁴ Otras investigaciones han reportado el uso de plasma de argón⁵⁶ o de difluoruro de xenón⁵⁷ como una forma innovadora de realizar el decapado de MoS₂. En todas las investigaciones mencionadas no se registró una degradación de la calidad de la película luego de realizar el respectivo procedimiento al tratarse de monocapas acostadas. Por otro lado, también se ha informado el recocido

en aire a 650°C durante varias horas de la película de MoS₂ para la eliminación capa por capa del material bidimensional, mostrando igualmente la conservación de la calidad de la película y un considerable aumento de la rugosidad.²⁶

Si bien los procedimientos de adelgazamiento descritos anteriormente fueron utilizados para la formación de monocapa o pocas capas de MoS₂, el decapado también ha sido usado para activar catalizadores de MoS₂ en la RDH.^{23,25} En este trabajo el decapado se utilizó con el fin de disminuir el espesor de la película y mantener las propiedades ópticas y electrónicas del material bidimensional. Además, se utilizó para evaluar si este proceso influye en la actividad catalítica de MoS₂ en la RDH, ya que es posible que se generen defectos con la eliminación de las capas verticales. El procedimiento de decapado se realizó mediante el recalentamiento a 500 °C durante 15 min de la película de MoS₂ en atmósfera únicamente de argón. El Ar 5N (Linde – alta pureza) contiene impurezas de O₂ (≤ 2 ppm/v), H₂O (≤ 3 ppm/v), C_nH_m ($\leq 0,2$ ppm/v) y N₂ (≤ 5 ppm/v).

La técnica de Elipsometría espectroscópica fue utilizada para verificar la disminución del espesor y estudiar las propiedades ópticas del material después de realizado el decapado. En la Figura 6.14 se muestra la comparación de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ obtenidos antes (círculos grandes) y después (círculos pequeños) del decapado de películas de MoS₂ previamente sintetizadas a 600 y 900 °C. Se observa que hay un cambio significativo en el espectro de $\Delta - \Psi$ de MoS₂ a 600 °C luego del decapado con una eliminación de los picos en el rango de energía de 1,5 y 2 eV (Figura 6.14a), lo que indica que se eliminó completamente el material bidimensional. Contrario a esto, en el caso del espectro de MoS₂ a 900 °C se observa que hay una

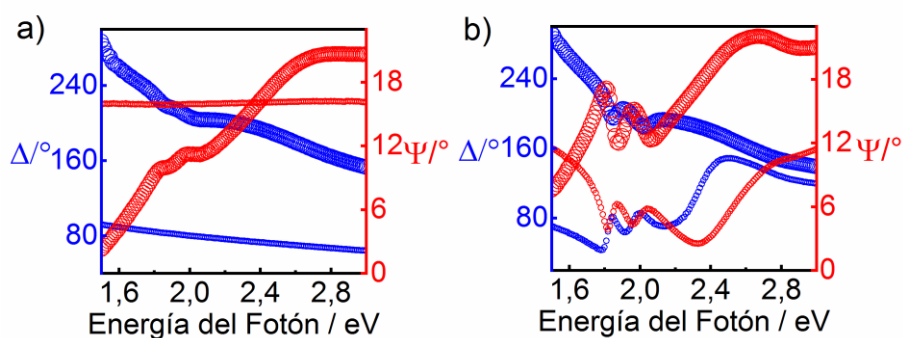


Figura 6.14 Espectro de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ antes (círculos grandes) y después (círculos pequeños) del decapado de la película de MoS₂ sintetizada a las temperaturas de a) 600 °C y b) 900 °C.

disminución en la intensidad del espectro después del decapado, pero se conserva el comportamiento de los ángulos de $\Delta - \Psi$ (Figura 6.14b). Probablemente, la disminución de la intensidad del espectro se relaciona con la disminución del espesor de la película de MoS₂. Para obtener el espesor de la película y la función dieléctrica del material bidimensional se realizó el ajuste de los ángulos elipsométricos utilizando el modelo óptico de cuatro fases descrito anteriormente (carbono vítreo/película de MoS₂/película de rugosidad/aire).

En la Figura 6.15 se muestra el ajuste realizado a los datos experimentales $\Delta - \Psi$ (línea continua) y se compara la función dieléctrica obtenida para el MoS₂ a 900 °C antes y después del decapado. Se observa un buen acuerdo entre los datos experimentales y el ajuste realizado, además presentan un valor pequeño de desviación cuadrática media para ambos ajustes (Figura 6.15a y b). Por otra parte, en las Figura 6.15c y d se observa que tanto la parte real como la imaginaria de la función dieléctrica de MoS₂ a 900 °C tienen menor intensidad en el espectro obtenido después del decapado, lo que podría estar relacionado con la disminución de la cristalinidad de la película.⁴¹ Además de la disminución en el espectro de la función dieléctrica imaginaria, se observa que se mantiene la definición de los picos excitónicos (Figura 6.15d), lo cual indica que se obtuvo una disminución en el espesor de MoS₂ según se

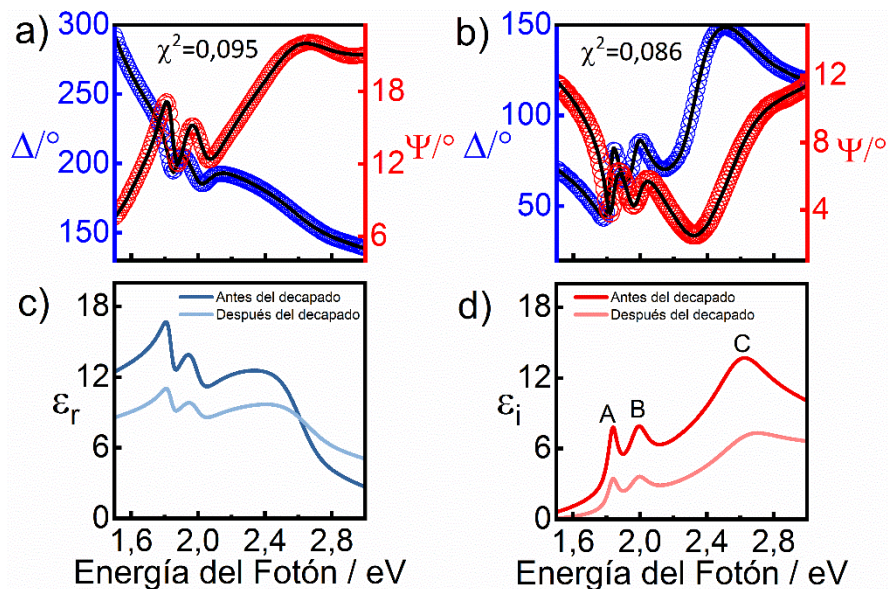


Figura 6.15 Espectros experimentales y ajuste (línea continua) de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ de la película de MoS₂ a 900 °C a) antes y b) después del decapado. Se compara en c) la parte real y en d) parte imaginaria de la función dieléctrica de la película antes y después del decapado. En a) y b) se indica la desviación cuadrática media de cada ajuste.

reporta en un trabajo previo.⁴⁶ Se utilizaron cuatro osciladores de TL para describir la función dieléctrica de las muestras, los valores de las energías de los osciladores para el MoS₂ después del dekapado fueron 1,84, 1,99, 2,64 y 2,99 eV que se corresponden con los picos excitónicos A, B, C y D respectivamente. Estos valores son similares a los mostrados en la Tabla 6.1 para las películas de MoS₂ obtenidas a 600 y 900 °C. El espesor de la película de MoS₂ a 900 °C antes del dekapado fue de 20,38 nm y después del dekapado se obtuvo un valor de 9,26 nm. Este resultado indica que se logró disminuir el espesor de la película sin alterar las propiedades ópticas del material.

Por otro lado, se observó un aumento en la rugosidad de la película luego de someterse al calentamiento en atmósfera de argón. El espesor de la capa rugosa para el MoS₂ a 900 °C fue de 1,04 nm y luego del dekapado se obtuvo un valor de 3,18 nm. Este aumento en la rugosidad podría probablemente aumentar la exposición de bordes del material y favorecer su actividad catalítica. Finalmente, se realizó el gráfico de Tauc para calcular el ancho de banda prohibida para la película de MoS₂ después del dekapado que se muestra en la Figura 6.16. El valor de banda prohibida extraído de la extrapolación de gráfico fue de 1,78 eV, el cual es un poco mayor al obtenido para el MoS₂ a 900 °C (1,68 eV). Este aumento en el valor de la banda prohibida óptica se debe a la disminución del espesor del material bidimensional. Ya que se ha reportado en la literatura que entre menos capas de MoS₂ se obtengan, más alto es el valor de la banda prohibida.⁴⁴

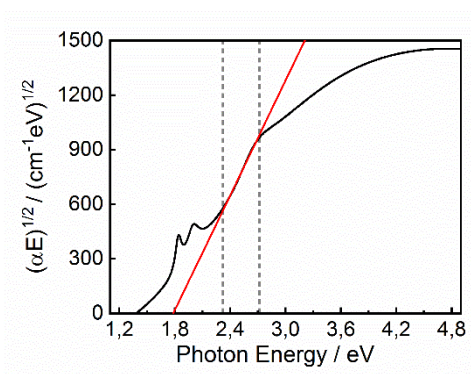


Figura 6.16 Gráfico de Tauc de $(\alpha E)^{1/2}$ vs E para la película de MoS₂ a 900 °C después del dekapado. El valor de E_g es extrapolado a partir de la línea roja.

6.4 Estudio de la Actividad Catalítica de las Películas de MoS₂ sobre Carbono Vítreo mediante la Reacción de Desprendimiento de Hidrógeno

Para evaluar la actividad catalítica de las películas de MoS₂ sobre carbono vítreo se utilizó una configuración de tres electrodos y se realizaron medidas de voltamperometría cíclica con una velocidad de barrido de 5 mV/s en una solución de H₂SO₄ 0,5 M utilizando un electrodo de Ag/AgCl (en solución de NaCl 3M) como referencia, tal como se mencionó en la sección 2.6.1. En todos los experimentos se utilizó N₂ de alta pureza para purgar el electrolito durante 15 min antes de realizar las mediciones y así eliminar el oxígeno. El área geométrica expuesta utilizada para estimar la densidad de corriente del electrodo de trabajo fue de 0,196 cm² y todos los potenciales fueron convertidos a la escala del electrodo de hidrógeno reversible (RHE por sus siglas en inglés) sumando 0,228 V a los potenciales medidos respecto del electrodo de Ag/AgCl.

En la Figura 6.17a se muestran las curvas de polarización para la RDH obtenidas para el carbono vítreo recién pulido y para las películas de MoS₂ a 600 y 900 °C sobre carbono vítreo antes y después del decapado. Se observa que la película de MoS₂ a 900 °C mejora considerablemente la actividad catalítica para la RDH después del decapado (flecha indicada en Figura 6.17a), mientras que la película de MoS₂ a 600 °C antes del decapado muestra poca actividad catalítica y luego de ser sometida al decapado se obtiene una curva de polarización similar a la de carbono vítreo recién pulido (curvas

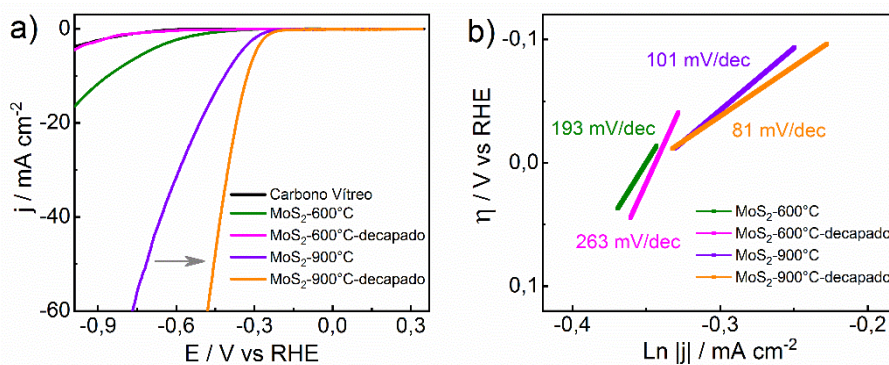


Figura 6.17 a) Curvas de polarización para la RDH medidas para el carbono vítreo recién pulido y para las películas de MoS₂ a 600 °C y 900 °C antes y después del decapado. b) Gráficos de Tafel correspondientes a las curvas de voltamperometría cíclica de las películas de MoS₂ mostradas en a.

de color verde, rosa y negra en Figura 6.17a). Este resultado de la actividad catalítica para la RDH de la película de MoS₂ a 600 °C antes y después del decapado se corresponde con el obtenido por Elipsometría espectroscópica, donde se observó la eliminación completa del material bidimensional a través del espectro de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$ (Figura 6.14a). Por otro lado, en la Figura 6.17b se muestran los gráficos de Tafel obtenidos a partir de los voltamperogramas de las películas de MoS₂ a 600 y 900 °C antes y después del decapado (Figura 6.17a). Las ecuaciones y parámetros de los gráficos de Tafel se presentaron en la sección 2.6.2 de esta Tesis, en la ecuación (2.42) se mostró una expresión reorganizada de la ecuación de Tafel, de la cual se tiene que, si se grafica el logaritmo natural de la densidad de corriente en función del sobrepotencial, se puede obtener la pendiente de Tafel “ b ” y la densidad de corriente de intercambio “ j_0 ”.

La pendiente de Tafel es una propiedad inherente de la superficie del catalizador que está determinada por el paso limitante de la velocidad de la RDH y se utiliza para caracterizar las propiedades catalíticas y los mecanismos de la RDH.^{25,58} La pendiente de Tafel con menor valor se obtuvo para la película de MoS₂ a 900 °C después del decapado (Figura 6.17b) lo que indica la mejora de la actividad electrocatalítica. Como ya se dijo el valor de la pendiente de Tafel también está relacionado con el mecanismo de reducción de hidrógeno, en medio ácido la reacción puede ocurrir mediante la reacción de Volmer – Heyrovsky o la reacción de Volmer – Tafel, los tres posibles pasos de reacción se mostraron en las ecuaciones (2.36), (2.37) y (2.38) de la sección 2.6.2. Para electrocatalizadores de MoS₂ se han reportado pendientes de Tafel que difieren significativamente entre 40 y 200 mV/dec,^{8,25,59} en este trabajo se encontraron valores de 101 y 81 mV/dec para las películas de MoS₂ a 900 °C antes y después del decapado respectivamente, con lo cual se podría decir que el mecanismo de la reacción en este caso, se da principalmente por la reacción Volmer – Heyrovsky. En la Tabla 6.2 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste de los gráficos de Tafel para las distintas muestras de MoS₂ sobre carbono vítreo.

Tabla 6.2 Parámetros cinéticos obtenidos desde el ajuste de los gráficos de Tafel para las películas de MoS₂ a 600 °C y 900 °C antes y después del decapado.

Catalizador	E _r (mV vs RHE)	b (mV/dec)	j ₀ (mA/cm ²)
MoS ₂ – 600 °C	-371,0	-193,1	0,3492
MoS ₂ – 600 °C decapado	-607,8	-262,9	0,000305
MoS ₂ – 900 °C	-227,1	-100,9	0,3794
MoS ₂ – 900 °C decapado	-200,4	-81,0	0,3981

Como ya se mencionó, se observó una disminución en los valores de la pendiente de Tafel en las películas de MoS₂ a 900 °C antes y después del decapado respectivamente (Tabla 6.2). Adicionalmente, se encontró que la película de MoS₂ a 900 °C después del decapado, presentó la mayor actividad electrocatalítica, dado que se obtuvo el valor más alto de densidad de corriente de intercambio (j₀) y el menor potencial de reacción (E_r) cuando se utilizó esta muestra en la RDH. El pequeño valor de corriente de intercambio para la película de MoS₂ a 600 °C después del decapado y el alto valor de la pendiente de Tafel, corroboró la pérdida del material en esta muestra luego del calentamiento en atmósfera de argón. En la Figura 6.18 se muestra gráficamente el potencial de reacción de las películas de MoS₂ en función del valor de la pendiente de Tafel. Se observa que el MoS₂ a la temperatura más alta presentan el menor potencial de reacción y por tanto el mayor rendimiento electroquímico. Teniendo en cuenta estos resultados, se puede decir que las películas de MoS₂

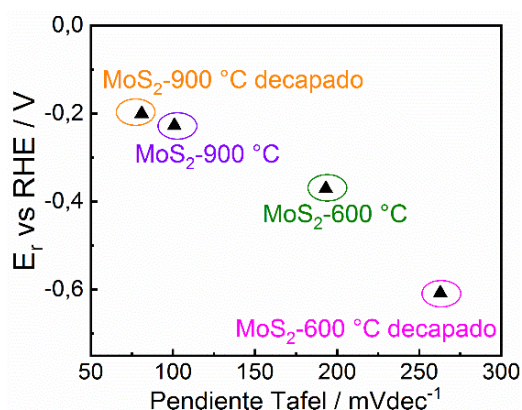


Figura 6.18 Comparación del rendimiento electroquímico de las películas de MoS₂ sintetizadas a 600 °C y 900 °C antes y después del decapado.

obtenidas bajo estas condiciones de síntesis a 900 °C presentaron mayor actividad catalítica que a 600 °C. Además, el procedimiento de decapado en la película de MoS₂ a 900 °C influyó considerablemente en la mejoría de la respuesta electroquímica del material bidimensional. Este resultado se corresponde con el obtenido en el estudio Elipsométrico, donde se encontró que la película de MoS₂ además de disminuir el espesor luego del decapado también disminuye su cristalinidad y por tanto aumenta la exposición de sitios activos. Los resultados obtenidos para la actividad catalítica de MoS₂ a 900 °C antes y después del decapado son comparables con algunos reportes de la literatura, en la Tabla 6.3 se muestran algunos valores de la pendiente de Tafel y de la densidad de corriente de intercambio de distintos electrocatalizadores de MoS₂.

Tabla 6.3 Pendiente de Tafel (*b*) y densidad de corriente extraída (*j*₀) para distintos electrocatalizadores de MoS₂ en medio ácido.

Catalizador	Medio	b (mV/dec)	j ₀ (mA/cm ²)	Referencia
MoS ₂ – 900 °C	H ₂ SO ₄ 0,5 M	101	0,379	Esta Tesis
MoS ₂ – 900 °C decapado	H ₂ SO ₄ 0,5 M	81	0,398	Esta Tesis
Defectos diseñados sobre monocapa de MoS ₂	H ₂ SO ₄ 0,5 M	117	-	Ye G. et al ²³
Monocapa de MoS ₂ rica en vacancias de azufre	H ₂ SO ₄ 0,5 M	65-85	0,040	Li G. et al ⁶⁰
MoS ₂ expuesto en plasma de O ₂ por 15 min	H ₂ SO ₄ 0,5 M	173	0,013	Li S. et al ²⁵
MoS ₂ expuesto en plasma de O ₂ por 30 min	H ₂ SO ₄ 0,5 M	207	0,057	Li S. et al ²⁵
Nanolámina de MoS ₂ orientada verticalmente sobre carbono	H ₂ SO ₄ 0,5 M	50	86	Yan Y. et al ⁶¹
Monocapa de MoS ₂ con vacancias de azufre tensionadas	H ₂ SO ₄ 0,5 M	82	~ 0,050	Li H. et al ⁶²

Por otro lado, se obtuvo una excelente correlación entre los resultados electrocatalíticos y la morfología mostrada en las imágenes SEM. La morfología de la película de MoS₂ a 900 °C consta de plaquetas verticales con espacios vacíos o huecos entre ellas (estructura abierta), lo cual favoreció la exposición de sitios activos para la RDH, mientras que a 600 °C se observaron capas más compactas. Con respecto a la activación de MoS₂ a 900 °C luego del decapado, se puede decir según reportes en la

literatura⁶³ que los bordes de MoS₂ tienden a oxidarse más rápido que el plano basal, debido a la menor coordinación de los átomos de Mo del borde, lo cual hace que el decapado oxidativo empiece en los defectos de los planos basales y en los bordes. A temperaturas superiores de 280 °C se considera que el mecanismo de oxidación ocurre por el intercambio de átomos de azufre por oxígeno, lo que probablemente activa la superficie y promueve la RDH.^{64,65} En este sentido, se puede decir que la película de MoS₂ a 900 °C presentó mayor activación debido a que tenía predominantemente capas verticales que exponían mayor cantidad de bordes que las obtenidas a 600 °C.

6.5 Conclusiones Parciales

Se sintetizó MoS₂ a 600 y 900 °C a partir de la sulfurización de 5 nm de Mo depositados sobre carbono vítreo y se utilizaron las técnicas de caracterización de Raman, AFM y SEM para verificar la formación del material y estudiar sus propiedades morfológicas. Se obtuvieron capas verticalmente alineadas para las películas de MoS₂ a 600 y 900 °C, sin embargo, la temperatura influyó significativamente en la morfología (a temperaturas altas se obtuvieron capas verticales con una estructura abierta, mientras que a temperaturas bajas se observaron capas más compactas) y el espesor del material bidimensional. Se obtuvo mediante las imágenes de AFM un valor de rugosidad para el MoS₂ a 900 °C de 2,06 nm mientras que a 600 °C de 0,98 nm para la sulfurización de 5 nm de Mo. A partir de las imágenes de SEM de sección transversal de MoS₂ a 600 y 900 °C se obtuvieron espesores para la película de 13,4 y 26,3 nm respectivamente.

La Elipsometría espectroscópica permitió obtener la función dieléctrica y el espesor del material bidimensional a las temperaturas de 600 y 900 °C, para ello se utilizó un modelo óptico de cuatro fases, carbono vítreo/película de MoS₂/rugosidad/aire. Se utilizaron cuatro osciladores de TL para describir las funciones dieléctricas, en ambos casos los valores de los picos excitónicos de MoS₂ se correspondieron con los reportados en la literatura para películas nanométricas del material bidimensional. Los espesores de la película de MoS₂ a 600 y 900 °C obtenidos a partir de los ajustes fueron de 11,02 y 20,38 nm respectivamente, los cuales fueron

similares a los obtenidos a partir del SEM de sección transversal. La película de rugosidad de MoS₂ a 600 °C fue de 0,17 nm y a 900 °C de 1,04 nm.

Se realizó el decapado por oxidación térmica parcial para disminuir el espesor de las películas de MoS₂ y, se evaluó la influencia del decapado sobre las propiedades catalíticas de MoS₂. Los ajustes de los ángulos elipsométricos después del decapado, indicaron que el espesor en la película de MoS₂ a 900 °C disminuyó de 20,38 a 9,26 nm. Además, se observó la disminución de la intensidad de la función dieléctrica, lo que indicó que probablemente hay una disminución en la cristalinidad de la película de MoS₂. Por otro lado, se encontró que la rugosidad aumentó de 1,04 a 3,18 nm, lo cual podría indicar un aumento de exposición de bordes del material. Contrario a esto, se obtuvo una eliminación completa de la película de MoS₂ a 600 °C después del decapado.

Se encontró que la actividad catalítica de la película de MoS₂ a 900 °C después del decapado mejoró considerablemente, mientras que la película de MoS₂ a 600 °C después del decapado desapareció. Esto se corroboró con la obtención de la pendiente de Tafel y la densidad de corriente de intercambio de las muestras a partir de los gráficos de Tafel. La pendiente de menor valor (81 mV/dec) y la corriente de intercambio más alta (0,3981 mA/cm²) se obtuvo para la película de MoS₂ a 900 °C después del decapado, lo cual indicó que esta muestra presentó la mejor eficiencia electrocatalítica. Estos resultados se corresponden con los obtenidos mediante Elipsometría espectroscópica.

Se puede decir que el decapado realizado en esta Tesis mediante el recocido a 500 °C por 15 min permitió mejorar la respuesta electroquímica de la película de MoS₂ a 900 °C. La Elipsometría espectroscópica permitió verificar las propiedades ópticas, la rugosidad y el espesor de la película antes y después del decapado, dando valor agregado a esta técnica en la caracterización de MoS₂ bidimensional. Además, la morfología observada en las imágenes SEM para las películas de MoS₂ se correspondió con los resultados de electrocátalisis, donde el MoS₂ a 900 °C con morfología de estructura abierta, tuvo la mayor actividad electrocatalítica gracias a la gran cantidad de huecos observados entre las capas que presentaron la mayor exposición de bordes o sitios activos.

6.6 Referencias Bibliográficas

- (1) Morales-Ramos, A. C.; Pérez-Figueroa, M.; Pérez-Gallardo, J. R.; De León-Almaraz, S. Energías Renovables y El Hidrógeno: Un Par Prometedor En La Transición Energética de México. *Investig. y Cienc. la Univ. Autónoma Aguascalientes* **2017**, *70*, 92–101.
- (2) Turner, J. A. Sustainable Hydrogen Production. *Science* **2004**, *305* (5686), 972–974. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>.
- (3) Gao, M. R.; Chan, M. K. Y.; Sun, Y. Edge-Terminated Molybdenum Disulfide with a 9.4-Å Interlayer Spacing for Electrochemical Hydrogen Production. *Nat. Commun.* **2015**, *6*. <https://doi.org/10.1038/ncomms8493>.
- (4) Dresselhaus, M. S.; Thomas, I. L. Alternative Energy Technologies. *Nature* **2001**, *414*, 332–337.
- (5) Kalamaras, C. M.; Efstathiou, A. M. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conf. Pap. Energy* **2013**, *2013*, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/690627>.
- (6) Rowley-Neale, S. J.; Brownson, D. A. C.; Smith, G. C.; Sawtell, D. A. G.; Kelly, P. J.; Banks, C. E. 2D Nanosheet Molybdenum Disulphide MoS₂ Modified Electrodes Explored towards the Hydrogen Evolution Reaction. *Nanoscale* **2015**, *7* (43), 18152–18168. <https://doi.org/10.1039/c5nr05164a>.
- (7) Department of Energy US. Enabling A Low-Carbon Economy. *Washington, DC 20585* **2020**, 24.
- (8) Zhang, N.; Ma, W.; Wu, T.; Wang, H.; Han, D.; Niu, L. Edge-Rich MoS₂ Nanosheets Rooting into Polyaniline Nanofibers as Effective Catalyst for Electrochemical Hydrogen Evolution. *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.108>.
- (9) Velický, M.; Toth, P. S. From Two-Dimensional Materials to Their Heterostructures: An Electrochemist's Perspective. *Appl. Mater. Today* **2017**, *8*, 68–103. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.05.003>.
- (10) Feng, C.; Ma, J.; Li, H.; Zeng, R.; Guo, Z.; Liu, H. Synthesis of Molybdenum Disulfide

MoS₂ for Lithium Ion Battery Applications. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44* (9), 1811–1815. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.05.018>.

- (11) Wen, M. Q.; Xiong, T.; Zang, Z. G.; Wei, W.; Tang, X. S.; Dong, F. Synthesis of MoS₂/g-C₃N₄ Nanocomposites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity for the Removal of Nitric Oxide (NO). *Opt. Express* **2016**, *24* (10), 10205. <https://doi.org/10.1364/oe.24.010205>.
- (12) Pezeshki, A.; Hossein, S.; Shokouh, H.; Nazari, T.; Oh, K. Electric and Photovoltaic Behavior of a Few-Layer α -MoTe₂ / MoS₂ Dichalcogenide Heterojunction. *Advanced Materials* **2016**, *28* (16), 3216–3222. <https://doi.org/10.1002/adma.201504090>.
- (13) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*(11), 699–712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>.
- (14) Lopez-Sanchez, O.; Lembke, D.; Kayci, M.; Radenovic, A.; Kis, A. Ultrasensitive Photodetectors Based on Monolayer MoS₂. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (7), 497–501. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.100>.
- (15) Wang, X.; Zhang, Y.; Si, H.; Zhang, Q.; Wu, J.; Gao, L.; Wei, X.; Sun, Y.; Liao, Q.; Zhang, Z.; Ammarah, K.; Gu, L.; Kang, Z.; Zhang, Y. Single-Atom Vacancy Defect to Trigger High-Efficiency Hydrogen Evolution of MoS₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (9), 4298–4308. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12113>.
- (16) Laursen, A. B.; Kegnaes, S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I. Molybdenum Sulfides - Efficient and Viable Materials for Electro - And Photoelectrocatalytic Hydrogen Evolution. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (2), 5577–5591. <https://doi.org/10.1039/c2ee02618j>.
- (17) Voiry, D.; Salehi, M.; Silva, R.; Fujita, T.; Chen, M.; Asefa, T.; Shenoy, V. B.; Eda, G.; Chhowalla, M. Conducting MoS₂ Nanosheets as Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Lett.* **2013**, *13* (12), 6222–6227. <https://doi.org/10.1021/nl403661s>.
- (18) Tsai, C.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K. Tuning the MoS₂ Edge-Site Activity for Hydrogen Evolution via Support Interactions. *Nano Lett.* **2014**, *14* (3), 1381–

1387. <https://doi.org/10.1021/nl404444k>.

- (19) Jaramillo, T. F.; Jørgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science* **2007**, *317* (5834), 100–102. <https://doi.org/10.1126/science.1141483>.
- (20) Hinnemann, B.; Moses, P. G.; Bonde, J.; Jørgensen, K. P.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (15), 5308–5309. <https://doi.org/10.1021/ja0504690>.
- (21) Yu, Y.; Huang, S. Y.; Li, Y.; Steinmann, S. N.; Yang, W.; Cao, L. Layer-Dependent Electrocatalysis of MoS₂ for Hydrogen Evolution. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 553–558. <https://doi.org/10.1021/nl403620g>.
- (22) Sun, H.; Ji, X.; Qiu, Y.; Zhang, Y.; Ma, Z.; Gao, G. gang; Hu, P. A. Poor Crystalline MoS₂ with Highly Exposed Active Sites for the Improved Hydrogen Evolution Reaction Performance. *J. Alloys Compd.* **2019**, *777*, 514–523. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.364>.
- (23) Ye, G.; Gong, Y.; Lin, J.; Li, B.; He, Y.; Pantelides, S. T.; Zhou, W.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. Defects Engineered Monolayer MoS₂ for Improved Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Lett.* **2016**, *16* (2), 1097–1103. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04331>.
- (24) Hu, C.; Jiang, Z.; Zhou, W.; Guo, M.; Yu, T.; Luo, X.; Yuan, C. Wafer-Scale Sulfur Vacancy-Rich Monolayer MoS₂ for Massive Hydrogen Production. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (16), 4763–4768. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01399>.
- (25) Li, S.; Zhou, S.; Wang, X.; Tang, P.; Pasta, M.; Warner, J. H. Increasing the Electrochemical Activity of Basal Plane Sites in Porous 3D Edge Rich MoS₂ Thin Films for the Hydrogen Evolution Reaction. *Mater. Today Energy* **2019**, *13*, 134–144. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.05.002>.
- (26) Lu, X.; Utama, M. I. B.; Zhang, J.; Zhao, Y.; Xiong, Q. Layer-by-Layer Thinning of MoS₂ by Thermal Annealing. *Nanoscale* **2013**, *5* (19), 8904–8908. <https://doi.org/10.1039/c3nr03101b>.

- (27) Lin, Y. K.; Chen, R. S.; Chou, T. C.; Lee, Y. H.; Chen, Y. F.; Chen, K. H.; Chen, L. C. Thickness-Dependent Binding Energy Shift in Few-Layer MoS₂ Grown by Chemical Vapor Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (34), 22637–22646. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06615>.
- (28) Kaindl, R.; Bayer, B. C.; Resel, R.; Müller, T.; Skakalova, V.; Habler, G.; Abart, R.; Cherevan, A. S.; Eder, D.; Blatter, M.; Fischer, F.; Meyer, J. C.; Polyushkin, D. K.; Waldhauser, W. Growth, Structure and Stability of Sputter-Deposited MoS₂ Thin Films. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8* (1), 1115–1126. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.113>.
- (29) Gurarlan, A.; Yu, Y.; Su, L.; Yu, Y.; Suarez, F.; Yao, S.; Zhu, Y.; Ozturk, M.; Zhang, Y.; Cao, L. Surface-Energy-Assisted Perfect Transfer of Centimeter-Scale Monolayer and Few-Layer MoS₂ Films onto Arbitrary Substrates. *ACS Nano* **2014**, *8* (11), 11522–11528. <https://doi.org/10.1021/nn5057673>.
- (30) Li, G.; Zhang, D.; Yu, Y.; Huang, S.; Yang, W.; Cao, L. Activating MoS₂ for PH-Universal Hydrogen Evolution Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (45), 16194–16200. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07450>.
- (31) Jung, Y.; Shen, J.; Liu, Y.; Woods, J. M.; Sun, Y.; Cha, J. J. Metal Seed Layer Thickness-Induced Transition From Vertical to Horizontal Growth of MoS₂ and WS₂. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6842–6849. <https://doi.org/10.1021/nl502570f>.
- (32) Lin, Z.; Liu, W.; Tian, S.; Zhu, K.; Huang, Y.; Yang, Y. Thermal Expansion Coefficient of Few-Layer MoS₂ Studied by Temperature-Dependent Raman Spectroscopy. *Sci. Rep.* **2021**, *11* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86479-6>.
- (33) Inguva, S.; Cai, J.; Hu, C.; Wu, J.; Lu, Y.; Liu, X. Effect of Substrate Angle on the Growth of MoS₂ Vertical Nanosheets Using a One-Step Chemical Vapor Deposition. *Mater. Res. Express* **2018**, *5* (7), 75026. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad0d7>.
- (34) Bolhuis, M.; Heijst, S. E. Van; Rivas, M. T.; Kuipers, L. Vertically-Oriented MoS₂ Nanosheets for Nonlinear Optical Devices. *Nanoscale* **2020**, *12*, 10491–10497. <https://doi.org/10.1039/d0nr00755b>.
- (35) Kong, D.; Wang, H.; Cha, J. J.; Pasta, M.; Koski, K. J.; Yao, J.; Cui, Y. Synthesis of MoS₂

- and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers. *Nano Lett.* **2013**, *13* (3), 1341–1347. <https://doi.org/10.1021/nl400258t>.
- (36) Singh, E.; Kim, K. S.; Yeom, G. Y.; Nalwa, H. S. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide-Based Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.* **2017**, *7*(45), 28234–28290. <https://doi.org/10.1039/c7ra03599c>.
- (37) Shahzad, R.; Kim, T. W.; Kang, S. W. Effects of Temperature and Pressure on Sulfurization of Molybdenum Nano-Sheets for MoS₂ Synthesis. *Thin Solid Films* **2017**, *641*, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.041>.
- (38) Laskar, M. R.; Ma, L.; Kannappan, S.; Sung Park, P.; Krishnamoorthy, S.; Nath, D. N.; Lu, W.; Wu, Y.; Rajan, S. Large Area Single Crystal (0001) Oriented MoS₂. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (25). <https://doi.org/10.1063/1.4811410>.
- (39) Li, H.; Wu, H.; Yuan, S.; Qian, H. Synthesis and Characterization of Vertically Standing MoS₂ Nanosheets. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep21171>.
- (40) Rahmati, B.; Hajzadeh, I.; Karimzadeh, R.; Mohseni, S. M. Facile, Scalable and Transfer Free Vertical-MoS₂ Nanostructures Grown on Au/SiO₂ Patterned Electrode for Photodetector Application. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *455*, 876–882. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.052>.
- (41) Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd: New York, **2007**; Vol. 53.
- (42) Jellison, G. E.; Modine, F. A. Parameterization of the Optical Functions of Amorphous Materials in the Interband Region. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69* (3), 371–373. <https://doi.org/10.1063/1.118064>.
- (43) Li, D.; Song, X.; Xu, J.; Wang, Z.; Zhang, R.; Zhou, P.; Zhang, H.; Huang, R.; Wang, S.; Zheng, Y.; Zhang, D. W.; Chen, L. Optical Properties of Thickness-Controlled MoS₂ Thin Films Studied by Spectroscopic Ellipsometry. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *421*, 884–890. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.069>.
- (44) Diware, M. S.; Park, K.; Mun, J.; Park, H. G.; Chegal, W.; Cho, Y. J.; Cho, H. M.; Park, J.; Kim, H.; Kang, S. W.; Kim, Y. D. Characterization of Wafer-Scale MoS₂ and WSe₂ 2D Films by Spectroscopic Ellipsometry. *Curr. Appl. Phys.* **2017**, *17*(10), 1329–

1334. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.07.001>.

- (45) Ermolaev, G. A.; Yakubovsky, D. I.; Stebunov, Y. V.; Arsenin, A. V.; Volkov, V. S. Spectral Ellipsometry of Monolayer Transition Metal Dichalcogenides: Analysis of Excitonic Peaks in Dispersion. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2020**, *38* (1), 014002. <https://doi.org/10.1116/1.5122683>.
- (46) Alkabsh, A.; Samassekou, H.; Mazumdar, D. A Simple Approach to Analyze Layer-Dependent Optical Properties of Few-Layer Transition Metal Dichalcogenide Thin Films. *Nanotechnology* **2019**, *30* (3). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaeaff>.
- (47) Park, J. W.; So, H. S.; Kim, S.; Choi, S. H.; Lee, H.; Lee, J.; Lee, C.; Kim, Y. Optical Properties of Large-Area Ultrathin MoS₂ Films: Evolution from a Single Layer to Multilayers. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116* (18). <https://doi.org/10.1063/1.4901464>.
- (48) Li, Y.; Chernikov, A.; Zhang, X.; Rigosi, A.; Hill, H. M.; Van Der Zande, A. M.; Chenet, D. A.; Shih, E. M.; Hone, J.; Heinz, T. F. Measurement of the Optical Dielectric Function of Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides: MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *90* (20), 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.205422>.
- (49) Ramasubramaniam, A. Large Excitonic Effects in Monolayers of Molybdenum and Tungsten Dichalcogenides. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86* (11), 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115409>.
- (50) Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105* (13), 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- (51) Yim, C.; O'Brien, M.; McEvoy, N.; Winters, S.; Mirza, I.; Lunney, J. G.; Duesberg, G. S. Investigation of the Optical Properties of MoS₂ Thin Films Using Spectroscopic Ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (10). <https://doi.org/10.1063/1.4868108>.
- (52) Yu, Y.; Yu, Y.; Cai, Y.; Li, W.; Gurarslan, A.; Peelaers, H.; Aspnes, D. E.; Van De Walle, C. G.; Nguyen, N. V.; Zhang, Y. W.; Cao, L. Exciton-Dominated Dielectric Function of Atomically Thin MoS₂ Films. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–7.

<https://doi.org/10.1038/srep16996>.

- (53) Kim, K. S.; Kim, K. H.; Nam, Y.; Jeon, J.; Yim, S.; Singh, E.; Lee, J. Y.; Lee, S. J.; Jung, Y. S.; Yeom, G. Y.; Kim, D. W. Atomic Layer Etching Mechanism of MoS₂ for Nanodevices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (13), 11967–11976. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15886>.
- (54) Lee, C. H.; Lee, E. W.; Mcculloch, W.; Jamal-eddine, Z.; Krishnamoorthy, S.; Newburger, M. J.; Kawakami, R. K.; Wu, Y.; Rajan, S. A Self-Limiting Layer-by-Layer Etching Technique for 2H-MoS₂. *Appl. Phys. Express* **2017**, *10*, 035201.
- (55) Castellanos-Gomez, A.; Barkelid, M.; Goossens, A. M.; Calado, V. E.; Van Der Zant, H. S. J.; Steele, G. A. Laser-Thinning of MoS₂: On Demand Generation of a Single-Layer Semiconductor. *Nano Lett.* **2012**, *12* (6), 3187–3192. <https://doi.org/10.1021/nl301164v>.
- (56) Liu, Y.; Nan, H.; Wu, X.; Pan, W.; Wang, W.; Bai, J.; Zhao, W.; Sun, L.; Wang, X.; Ni, Z. Layer-by-Layer Thinning of MoS₂ by Plasma. *ACS Nano* **2013**, *7* (5), 4202–4209.
- (57) Huang, Y.; Wu, J.; Xu, X.; Ho, Y.; Ni, G.; Zou, Q.; Koon, G. K. W.; Zhao, W.; Castro Neto, A. H.; Eda, G.; Shen, C.; Özyilmaz, B. An Innovative Way of Etching MoS₂: Characterization and Mechanistic Investigation. *Nano Res.* **2013**, *6* (3), 200–207. <https://doi.org/10.1007/s12274-013-0296-8>.
- (58) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 7296–7299.
- (59) Vrubel, H.; Moehl, T.; Gratzel, M.; Hu, X. Revealing and Accelerating Slow Electron Transport in Amorphous Molybdenum Sulphide Particles for Hydrogen Evolution Reaction. *R. Soc. Chem.* **2013**, 2–4. <https://doi.org/10.1039/c3cc45416a>.
- (60) Li, G.; Zhang, D.; Qiao, Q.; Yu, Y.; Peterson, D.; Zafar, A.; Kumar, R.; Curtarolo, S.; Hunte, F.; Shannon, S.; Zhu, Y.; Yang, W.; Cao, L. All The Catalytic Active Sites of MoS₂ for Hydrogen Evolution. **2016**, *138*, 16632–16638. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05940>.

- (61) Yan, Y.; Xia, B.; Li, N.; Xu, Z.; Fisher, A.; Wang, X. Vertically Oriented MoS₂ and WS₂ Nanosheets Directly Grown on Carbon Cloth as Efficient and Stable 3-Dimensional Hydrogen-Evolving Cathodes. *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **2015**, *3*, 131–135. <https://doi.org/10.1039/C4TA04858J>.
- (62) Li, H.; Tsai, C.; Koh, A. L.; Cai, L.; Contryman, A. W.; Fragapane, A. H.; Zhao, J.; Han, H. S.; Manoharan, H. C.; Abild-pedersen, F.; Nørskov, J. K. Activating and Optimizing MoS₂ Basal Planes for Hydrogen Evolution through the Formation of Strained Sulphur Vacancies. *Nat. Publ. Gr.* **2016**, *15* (3), 48–53. <https://doi.org/10.1038/nmat4564>.
- (63) Lv, D.; Wang, H.; Zhu, D.; Lin, J.; Yin, G.; Lin, F.; Zhang, Z.; Jin, C. Atomic Process of Oxidative Etching in Monolayer Molybdenum Disulfide. *Sci. Bull.* **2017**, *62* (12), 846–851. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.05.016>.
- (64) Xie, J.; Zhang, J.; Li, S.; Grote, F.; Zhang, X.; Zhang, H.; Wang, R.; Lei, Y.; Pan, B.; Xie, Y. Controllable Disorder Engineering in Oxygen-Incorporated MoS₂ Ultrathin Nanosheets for Efficient Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (47), 17881–17888. <https://doi.org/10.1021/ja408329q>.
- (65) Farigliano, L. M.; Paredes-Olivera, P. A.; Patrino, E. M. Initial Steps of Oxidative Etching of MoS₂ Basal Plane Induced by O₂. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (24), 13177–13186. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02141>.

7 Conclusiones Generales

La presente Tesis Doctoral se focalizó en el estudio de la formación de películas verticales de MoS₂ sobre distintos sustratos (lámina de Mo y carbono vítreo), dadas las aplicaciones de éstas en la reacción de desprendimiento de hidrógeno (por la actividad catalítica de los bordes que quedan expuestos en la superficie), en dispositivos optoelectrónicos (por la emisión de electrones en bordes que mejoran la propiedad de emisión de campo luego de la iluminación) y en el almacenamiento de iones (que es eficiente debido a la débil interacción entre las capas). Debido a que estas películas con orientación vertical han sido mucho menos estudiadas en la literatura, investigamos sistemáticamente sus características morfológicas y ópticas en función de la temperatura de síntesis, mediante la cual puede controlarse el espesor y la cristalinidad de las películas de MoS₂.

Se obtuvieron películas de MoS₂ a partir de la sulfurización de Mo metálico, tanto masivo (lámina de Mo) como películas nanométricas de Mo (depositadas sobre un sustrato de carbono vítreo). En el primer caso, se sintetizaron películas verticales con espesores que llegaron hasta una micra para la temperatura más alta, lo cual es relevante en el área de incorporación de iones. En el caso de la sulfurización de depósitos nanométricos de Mo, se obtuvieron películas delgadas de MoS₂ que se utilizaron como cátodos en la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Se logró optimizar el procedimiento de síntesis de MoS₂ por CVD mediante la configuración de dos hornos para el calentamiento de la fuente de Mo y azufre de forma independiente. Se encontró que es necesario un alto flujo de azufre para garantizar la sulfurización completa del metal a temperaturas altas. La optimización de los

parámetros de síntesis permitió sintetizar películas de MoS₂ altamente homogéneas en el rango de temperatura de 400 a 1000 °C.

Se evidenció que hay un aumento en la cristalinidad de la película de MoS₂ a medida que aumenta la temperatura de síntesis. Esto se concluyó principalmente a partir del análisis de los valores de FWHM de los picos Raman de MoS₂ ($E_{2g}^1=384\text{ cm}^{-1}$ y $A_{1g}=411\text{ cm}^{-1}$) que mostraron una disminución del ancho medio de pico de 12 a 4 cm^{-1} aproximadamente. A temperaturas bajas, se identificaron dos modos vibracionales adicionales a los picos Raman característicos de MoS₂, que fueron asignados a tensiones estructurales en el material 2D. Las películas de MoS₂ sintetizadas presentaron una morfología columnar con espesores de 36 a 1000 nm en el rango de temperatura de 500 a 1000 °C. La comparación de los gráficos del área de los picos Raman con los espesores obtenidos por SEM evidenció que la espectroscopía Raman puede ajustarse adecuadamente a la tendencia de crecimiento del material solo a temperaturas bajas. Estos resultados obtenidos por Raman fueron corroborados mediante Elipsometría espectroscópica, SEM, AFM, XPS y voltamperometría cíclica.

El análisis en conjunto de los resultados obtenidos por las distintas técnicas de caracterización permitió concluir que probablemente la formación del material 2D a temperaturas bajas ocurre en la superficie del metal y se observó que el pronunciado aumento en los espesores de la película entre 700 – 750 °C se corresponde con la temperatura en que el azufre comienza a difundir hacia el seno del metal. La observación de capas verticales es compatible con un mecanismo en el que los átomos de azufre difunden desde la fase gaseosa hacia el seno del metal a través de los espacios entre capas de MoS₂. Por otro lado, la Elipsometría espectroscópica permitió determinar el espesor de la película de MoS₂ en el rango de 400 a 750 °C. Los espesores obtenidos se correspondieron con los extraídos desde las imágenes SEM a las temperaturas de síntesis iniciales.

Se encontró que la parte imaginaria de la función dieléctrica obtenida para las películas gruesas de MoS₂ en el rango de temperatura de 800 a 1000 °C, presenta la estructura excitónica típica de MoS₂. Los picos excitónicos A y B se definieron mejor con el incremento de la temperatura, lo cual corroboró el aumento de la cristalinidad de la película que se corresponde con los resultados obtenidos por Raman, AFM y SEM. La diferencia de energía de 0,13 eV entre estos dos picos es consistente con el

desdoblamiento de la parte superior de la banda de valencia en el punto K causada por efectos espín-órbita. Además, se observaron puntos críticos de baja energía que se atribuyeron a posibles estados de borde en los límites del grano de MoS₂. Sin embargo, la amplitud de la función dieléctrica es baja en comparación con la reportada en la literatura para películas delgadas de MoS₂ formadas por el apilamiento de capas horizontales, lo cual es compatible con la estructura nanocristalina de MoS₂ sintetizada bajo estas condiciones.

El análisis de los espectros Raman de las películas delgadas de MoS₂ obtenidas a partir de la sulfurización entre 600 y 900 °C de 5 nm de Mo sobre carbono vítreo, mostró que las capas de MoS₂ se encuentran verticalmente alineadas y que la temperatura influye significativamente en la morfología y el espesor de la película formada. Además, se observó que la película de MoS₂ tiene una alta adherencia sobre el sustrato, lo cual se debe a que se usó el depósito del metal directamente sobre el carbono vítreo para evitar procedimientos de transferencia que aumentan la resistencia de contacto entre la película y el electrodo. Se encontró que la película de MoS₂ a 900 °C presentó una estructura de capas abiertas (con espacios vacíos entre ellas), un alto valor de rugosidad y el mayor espesor de la película. Además, el decapado por oxidación parcial realizado permitió verificar mediante Elipsometría espectroscópica, la disminución del espesor de la película (de 20,38 a 9,26 nm) y a partir de la disminución de la intensidad de la función dieléctrica, se concluyó que se produce una disminución en la cristalinidad de ésta. Contrario a esto, se determinó que la película de MoS₂ a 600 °C es eliminada por completo luego de realizado el decapado, lo que se atribuyó a su menor cristalinidad.

Las medidas de voltamperometría cíclica mostraron que la actividad catalítica de la película de MoS₂ a 900 °C mejora considerablemente después del decapado. Bajo estas condiciones de síntesis, se obtuvo la pendiente de Tafel de menor valor y la corriente de intercambio más alta lo cual indica que tiene mayor paso de corriente y mejor respuesta electrocatalítica para la RDH. Los resultados obtenidos en las medidas electroquímicas se correspondieron con la morfología encontrada en las imágenes SEM de las películas de MoS₂ a 600 y 900 °C, donde se observó que a 600 °C se obtuvo una estructura compacta, mientras que a 900 °C la morfología se caracterizó por tener

espacios vacíos entre las capas, es decir, una estructura abierta que presenta mayor cantidad de bordes y sitios activos para la electrocatálisis.

En este trabajo se ha demostrado que las propiedades ópticas y electrocatalíticas de películas de MoS₂ con orientación vertical pueden ser ajustadas mediante factores tales como la temperatura, que influye en la cinética de crecimiento y por consiguiente en la cristalinidad de la película, así como con tratamientos post-síntesis de decapado por oxidación parcial, que permiten sintetizar desde estructuras compactas hasta estructuras abiertas con una importante cantidad de huecos que favorecen las propiedades electrocatalíticas de este material bidimensional. Este resultado permite avanzar en el control de las condiciones de síntesis para obtener películas de MoS₂ vertical de forma sencilla y con las características adecuadas para su uso como posibles catalizadores, lo que contribuye a la investigación en la producción de hidrogeno de manera sustentable.

8 Perspectivas Futuras

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral presentan la posibilidad de nuevas líneas de investigación que pueden ser de interés y que se desprenden como consecuencia del desarrollo del presente trabajo. Un aspecto poco estudiado y que genera sobrepotenciales adicionales en la reacción de desprendimiento de H_2 está dado por la resistencia de contacto que existe entre el material catalíticamente activo (en este caso la película de MoS_2) y el substrato conductor (el electrodo de carbono vítreo). Para minimizar este efecto, y al mismo tiempo para mejorar la adherencia, fue que decidimos sintetizar la película de MoS_2 sobre el mismo electrodo de carbono vítreo a partir de un depósito nanométrico de Mo. Este procedimiento podría optimizarse si previo al depósito de Mo se transfiere a la superficie del electrodo una capa de grafeno, que posee una altísima conductividad eléctrica. A continuación, se puede sintetizar la película de MoS_2 según el procedimiento seguido en esta tesis. Esto dejaría la capa de grafeno entre el electrodo de carbono vítreo y la película de MoS_2 lo cual es de esperar que mejore la resistencia de contacto.

En este trabajo de tesis, la síntesis de MoS_2 sobre carbono vítreo se realizó a partir de la sulfurización de depósitos nanométricos de Mo. Sin embargo, cuando estos depósitos son expuestos al aire, sufren una oxidación parcial formándose en la superficie lo que se conoce como película nativa de óxido, que tiene entre 1 y 2 nm de espesor. Por lo tanto, en lugar de utilizar el precursor metálico de Mo (parcialmente oxidado), se podría oxidar completamente en forma controlada (por oxidación térmica, oxidación electroquímica o bien oxidación química con H_2O_2) para de esta forma realizar la síntesis a partir de un precursor MoO_3 . Es sabido que la topografía de MoS_2 depende fuertemente de la topografía del precursor superficial. Por lo tanto, se podría

utilizar la topografía del precursor de MoO_3 (amorfo vs cristalino, por ejemplo) para manipular la topografía de MoS_2 obtenido luego de la sulfurización.

En los puntos anteriores se han indicado perspectivas relacionadas con el procedimiento de síntesis. Otra línea de investigación está relacionada con la modificación post síntesis de MoS_2 . En este trabajo de tesis hemos realizado el decapado de películas de MoS_2 por oxidación térmica a altas temperaturas en presencia de trazas de O_2 . Este procedimiento podría simplificarse y realizarse a temperatura ambiente utilizando oxidantes químicos tales como soluciones diluidas de H_2O_2 o bien de HNO_3 . Estos procedimientos de decapado tienen la ventaja de que no sólo permiten la disminución del espesor de las películas de MoS_2 (con lo cual se ve favorecida la conducción eléctrica), sino que, bajo condiciones adecuadas, permiten el dopado del plano basal y bordes de MoS_2 con la correspondiente activación catalítica para la reacción de desprendimiento de H_2 . Estos tratamientos post-síntesis de decapado por oxidación parcial, también pueden ser acoplados con otros tratamientos, tales como calentamiento moderado en atmósfera de H_2 para favorecer la generación de defectos sobre el MoS_2 .

Finalmente, se debería explorar la síntesis de MoS_2 en conjunto con otros dicalcogenuros metálicos para aumentar sus propiedades electrocatalíticas. Ya que las heteroestructuras poseen propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas novedosas que resultan del alineamiento de las bandas y de los procesos de transferencia de carga que ocurren cuando se ponen en contacto materiales con distintas funciones trabajo. Se podría sintetizar una heteroestructura de MoS_2/CuS sobre un substrato de carbono vítreo y potencializar la actividad catalítica de MoS_2 con la incorporación del CuS bidimensional. En este caso, se debe realizar la sulfurización de los dos depósitos nanométricos de los metales (Mo/Cu) sobre carbono vítreo, donde se esperaría que la difusión del azufre desde la superficie hacia el interior del substrato favorezca la formación de los respectivos sulfuros de cobre y de molibdeno bidimensionales. Además, los cambios morfológicos, estructurales y ópticos de la heteroestructura formada se pueden analizar mediante las técnicas de caracterización utilizadas en esta Tesis.