

Introducción

Entre los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), el MoS₂ ha revestido especial interés debido a su potencial aplicación en diversas áreas tales como la electrónica y la optoelectrónica.^{1,2} Asimismo, la posibilidad de orientar verticalmente sus capas ha despertado gran atención en aplicaciones como la catálisis, por su alta exposición de bordes.³ En este contexto, sus aplicaciones viables dependerán de sus características, las cuales se asocian fuertemente a las condiciones de síntesis. Por ello, es menester conocer el efecto de los parámetros sintéticos en las propiedades del material. En este trabajo se realizó un estudio sistemático del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas y en el espesor del MoS₂ formado a partir de la sulfurización de películas nanométricas de Mo predepositadas sobre SiO₂, vía elipsometría espectroscópica y espectroscopia Raman.

1-Síntesis de MoS₂

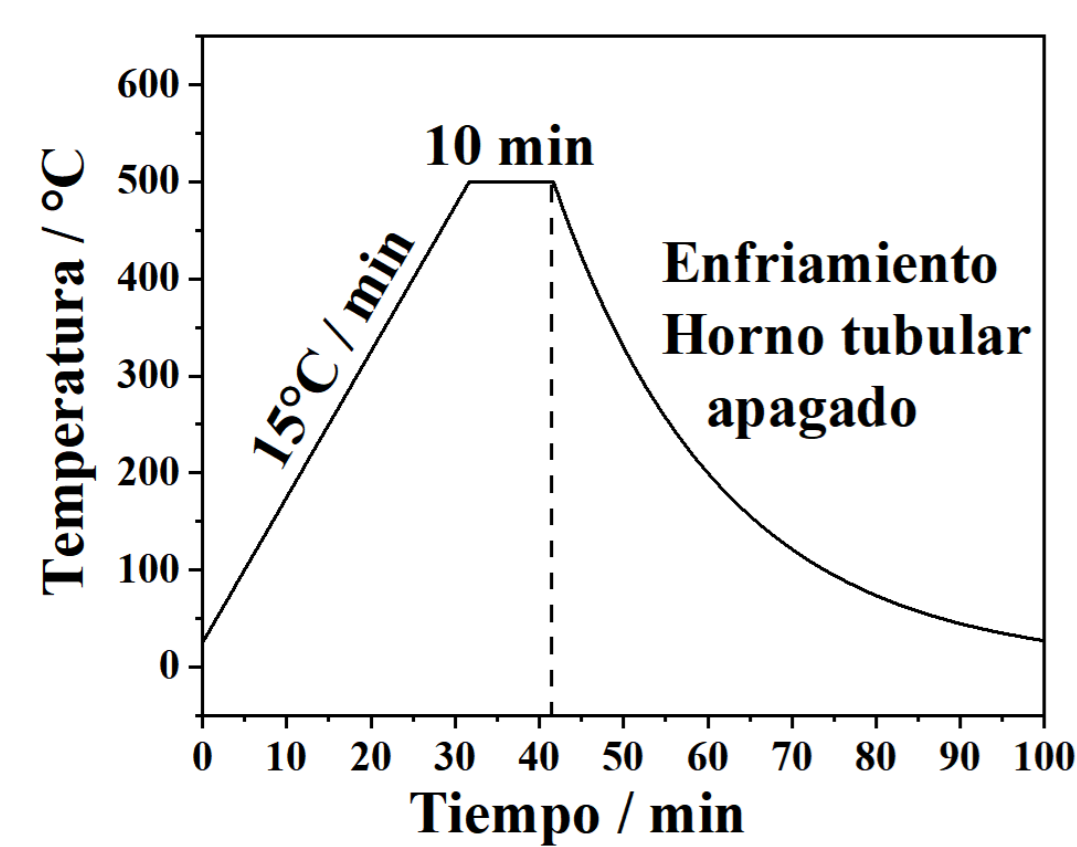


Fig. 1. Esquema de calentamiento utilizado en la síntesis de MoS₂

Se sintetizaron películas de MoS₂ mediante un proceso en dos etapas. Primero se depositaron películas de ~1, ~5 y ~10 nm de Mo sobre un wafer de 300nm SiO₂/Si mediante sputtering. Luego se sulfurizaron las muestras en un horno tubular, cuyo programa se detalla en la **Figura 1**. El rango de temperatura evaluado fue de 400-900°C cada 100°C. Se utilizó vapor de azufre elemental como precursor, el cual era calentado en un horno auxiliar a 200°C. Se empleó Ar 5.0 para transportar el vapor de azufre hacia el horno tubular, con un flujo de 150SCCM

3-Raman y AFM

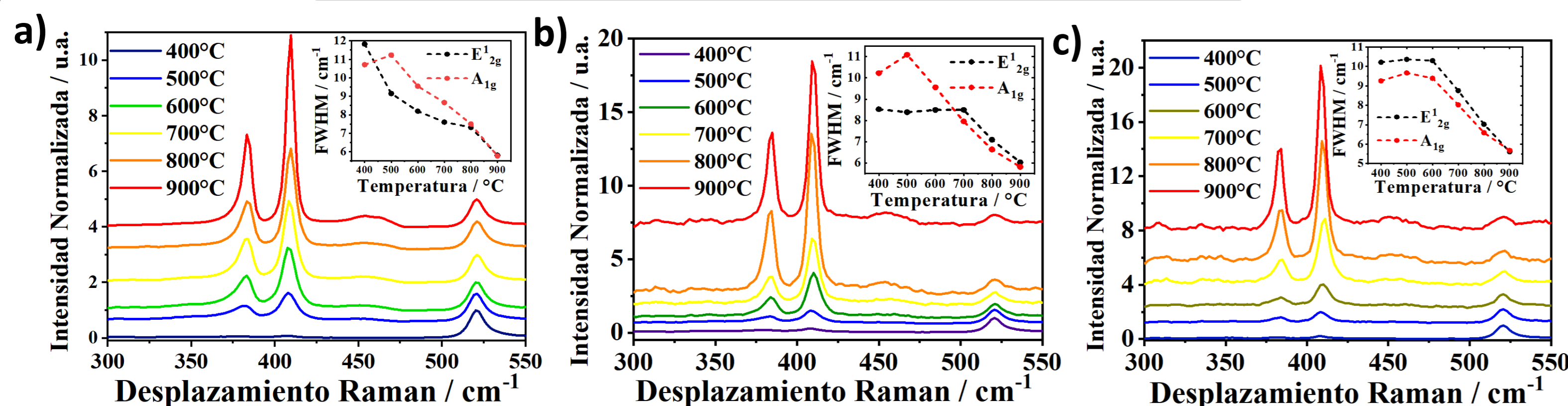


Fig. 5. Espectros Raman de MoS₂ sintetizado en el rango de temperaturas de 400°C a 900°C, para depósitos de 1nm (a), 5nm (b) y 10nm (c) de Mo. En los recuadros se muestran los anchos a la mitad del máximo para los modos E_{12g} y A_{1g} del MoS₂.

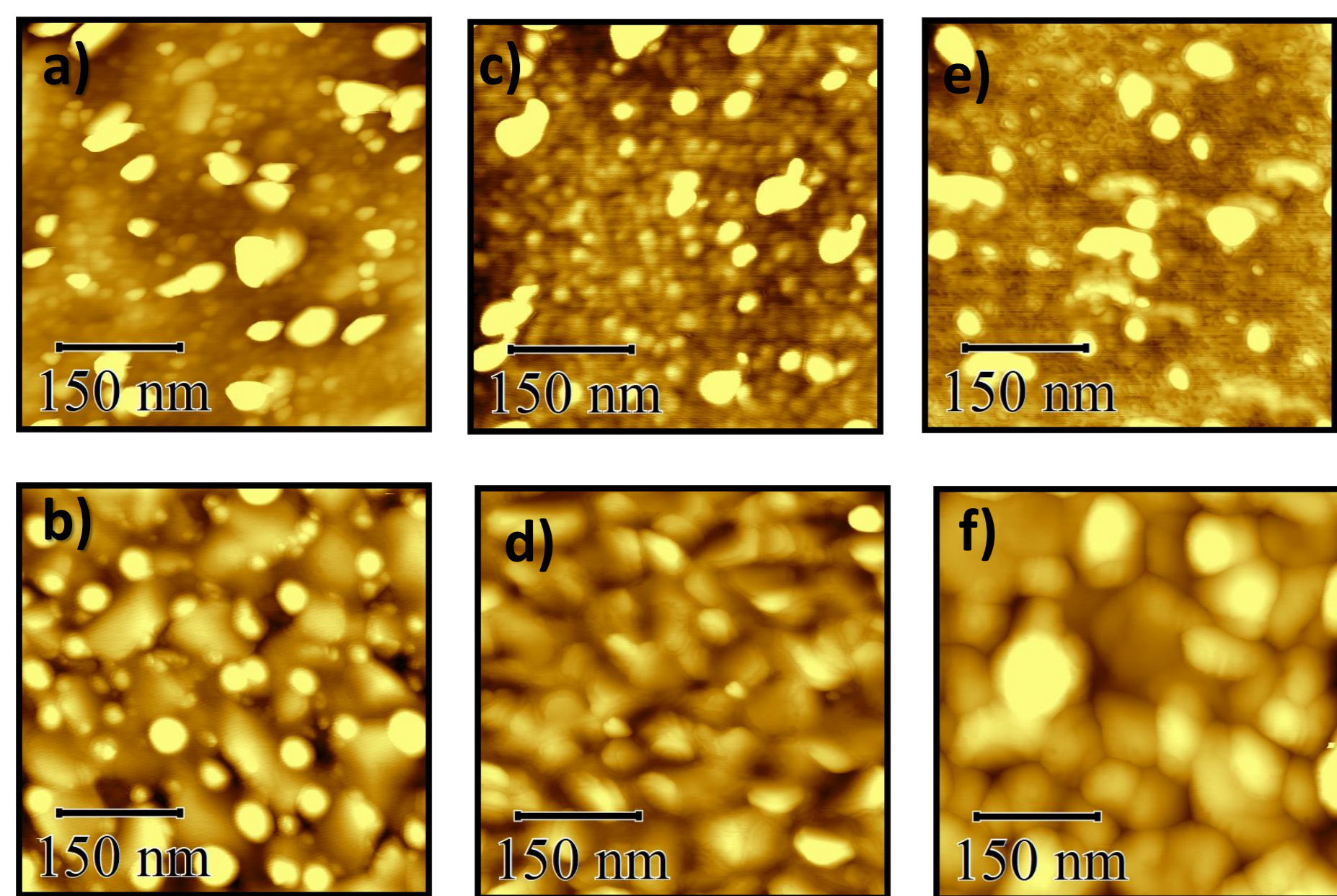


Fig. 6. Imágenes de AFM de 0,5 μm x 0,5 μm, donde se compara la topografía del MoS₂ sintetizado a 400°C (a,c,e) y 900°C (b,d,f) partiendo de 1nm (a,b), 5nm (c,d) y 10nm (e,f) de Mo.

En la **Figura 5** se observa una intensificación de los modos E_{12g} (~380 cm⁻¹) y A_{1g} (~408cm⁻¹), característicos del MoS₂, con la temperatura. Asimismo, se aprecia que el FWHM disminuye con el incremento de la temperatura, lo que se condice con una mejora en la cristalinidad de la película⁴.

La **Figura 6** muestra en forma comparativa las topografías del MoS₂ sintetizado a 400°C y 900°C, donde se observa un crecimiento en el tamaño de los cristales a mayores temperatura, en acuerdo con lo observado en las **Figuras 3** y **5**.

4-SEM

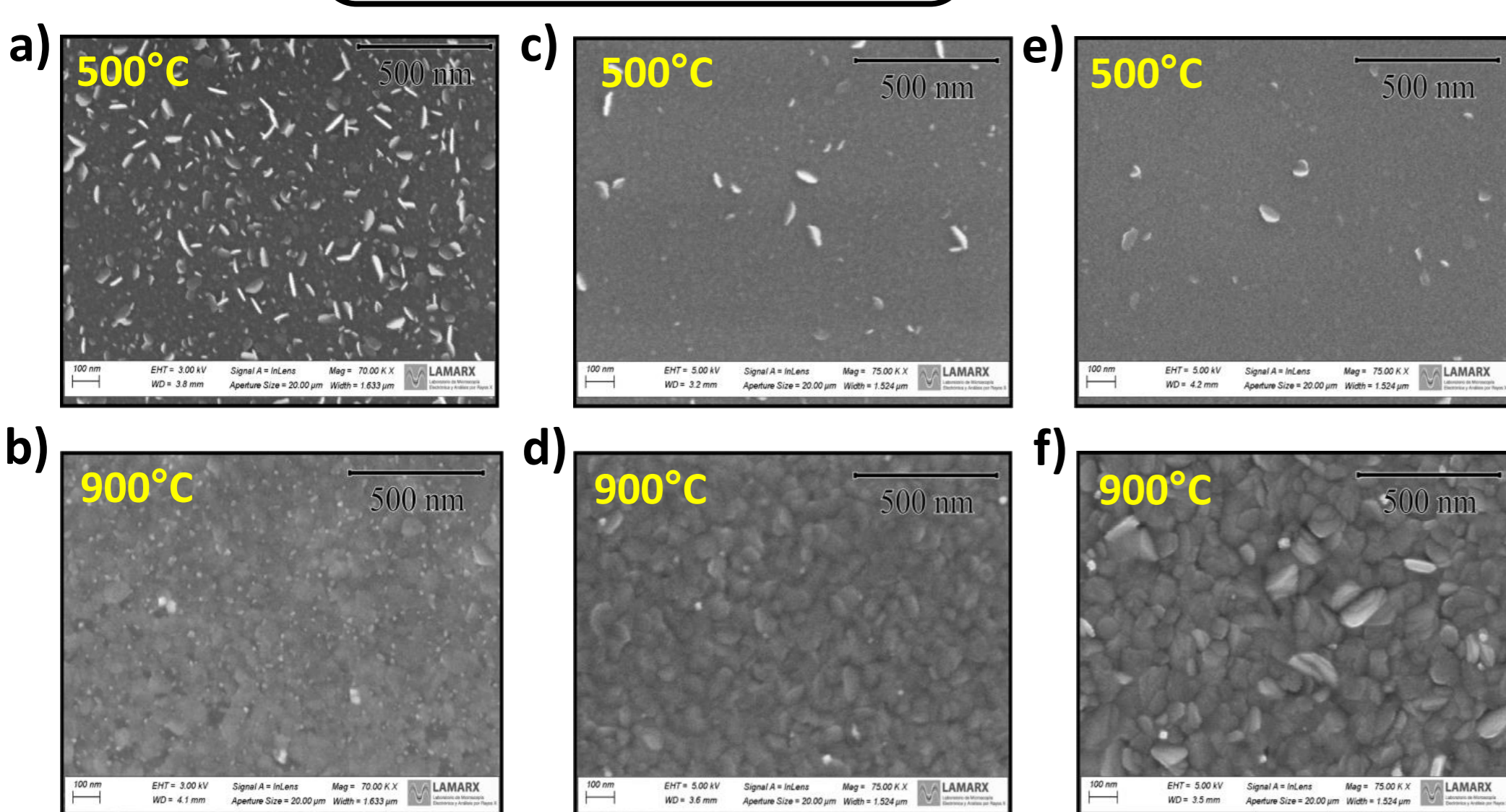


Fig. 7. Imágenes SEM de MoS₂ obtenido a partir de la sulfurización de depósitos de 1nm (a,b), 5nm (c,d) y 10nm (e,f) de Mo, a 500°C y 900°C.

En la **Figura 7** se observa que para depósitos de Mo delgados (~1nm) hay una mayor proporción de cristales verticalmente orientados a bajas temperaturas (**Fig.7.a**), mientras que a temperaturas altas estos cristales se orientan en forma paralela al sustrato (**Fig. 7.b**). Estas observaciones se condicen con los resultados de elipsometría (**Fig.4**).

Por otra parte, para depósitos de Mo mayores (~10nm), a bajas temperaturas se percibe una pequeña proporción de cristales perpendiculares respecto al sustrato (**Fig. 7.e**), mientras que a temperaturas altas esta proporción aumenta (**Fig. 7.f**). Esta misma comparación se realizó en la **Figura 8**, donde a temperaturas altas se puede notar el apilamiento vertical de los cristales forma de moneda (**Fig. 8.a**). Estos efectos se resumen en el esquema de la **Figura 8.c**.

2-Elipsometría espectroscópica

2.1- Ajuste elipsométrico

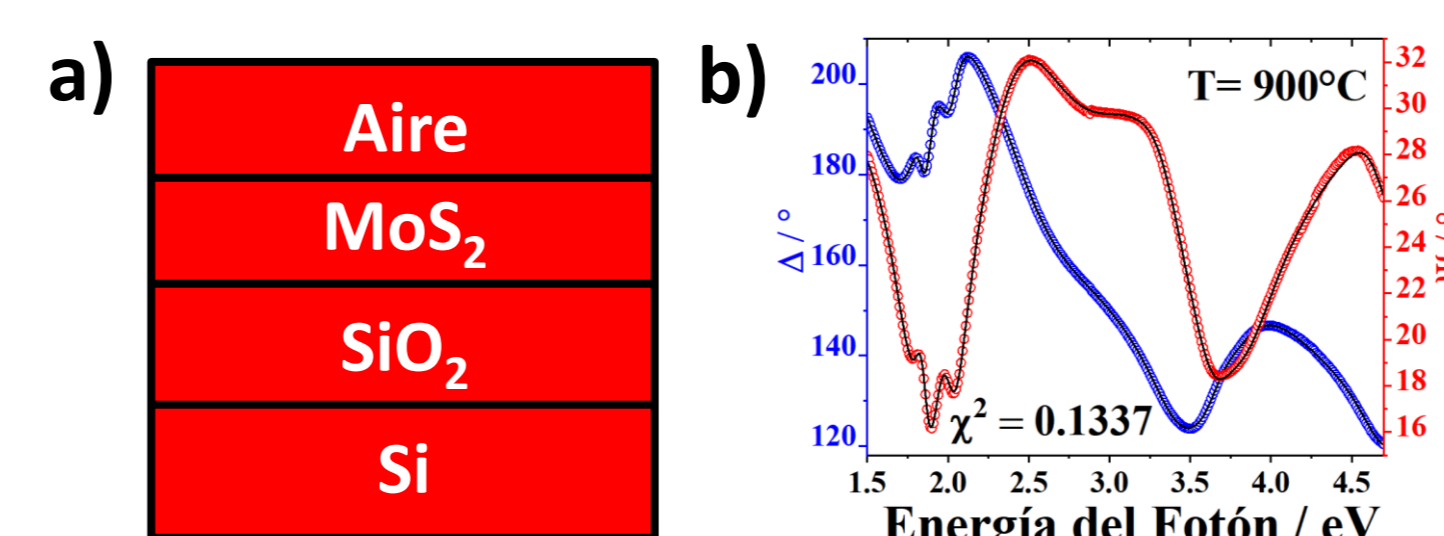


Fig. 2. a) Modelo óptico utilizado en los ajustes elipsométricos. b) Espectro elipsométrico ΔΨ junto con el ajuste y el valor de X² para una muestra sulfurizada a 900°C partiendo de 10nm de Mo.

En la **Figura 2.a** se detalla el modelo óptico utilizado en los ajustes elipsométricos, y en la **Figura 2.b** se muestra el espectro ΔΨ junto con el ajuste obtenido, para una dada muestra.

De estos ajustes, se obtuvieron las función dieléctricas de las películas de MoS₂ (**Figura 3**), y sus espesores (**Figura 4.a**).

En la **Figura 3** se observa, en términos generales, que un incremento en la temperatura de síntesis produce una amplificación y mayor definición de los excitones A y B, ubicados a ~1,8 y ~2 eV. Este efecto se atribuye a un **aumento en la cristalinidad del film**.

2.1- Espesores elipsométricos

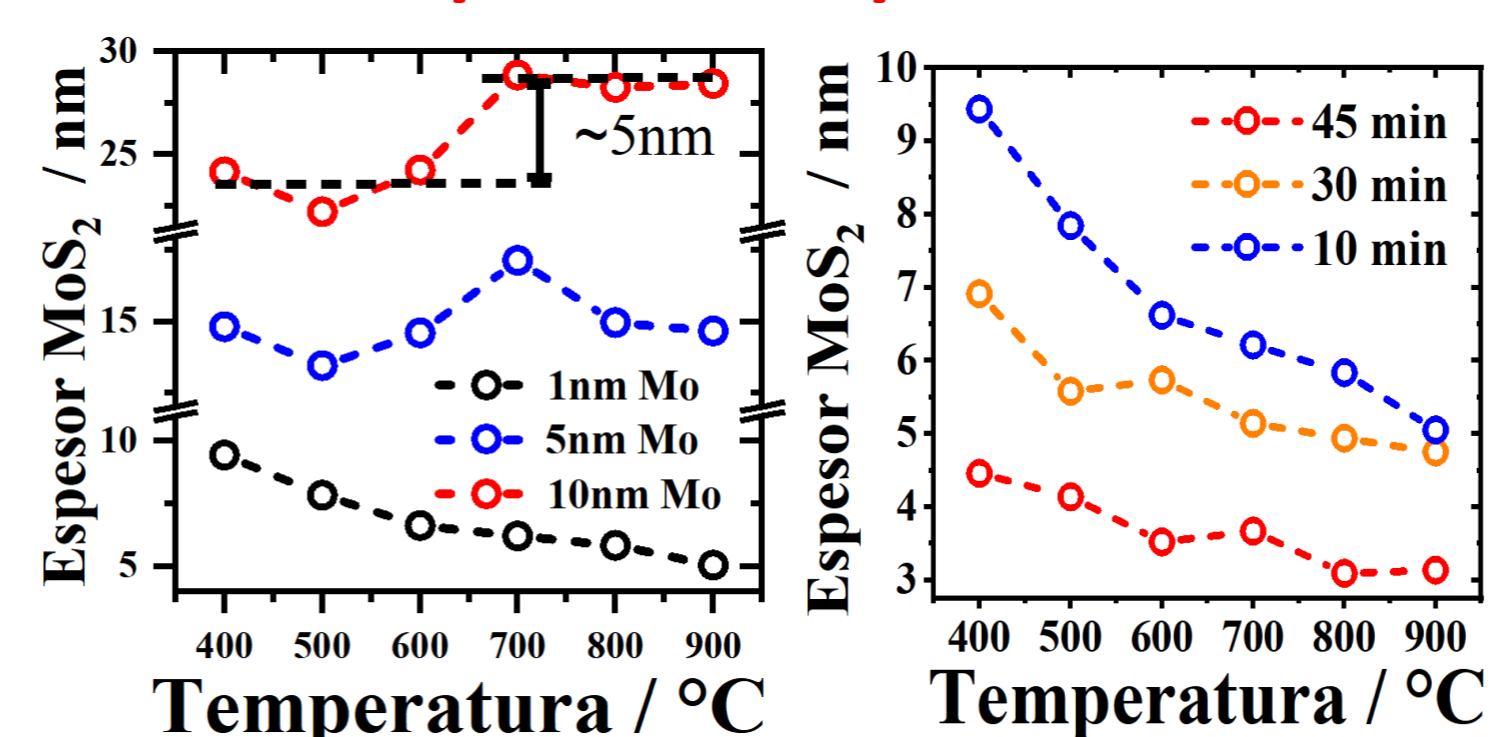


Fig. 4. a) Espesores elipsométricos de MoS₂ en función de la Temperatura de sulfurización, a partir de depósitos de 1 (Negro), 5 (azul) y 10 (Rojo) nm de Mo. b) Dependencia de los Espesores elipsométricos de MoS₂ con la temperatura, a partir de la sulfurización de 1nm de Mo durante 10 (Azul), 30 (verde) y 45 (Rojo) minutos.

2.2-Funciones dieléctricas

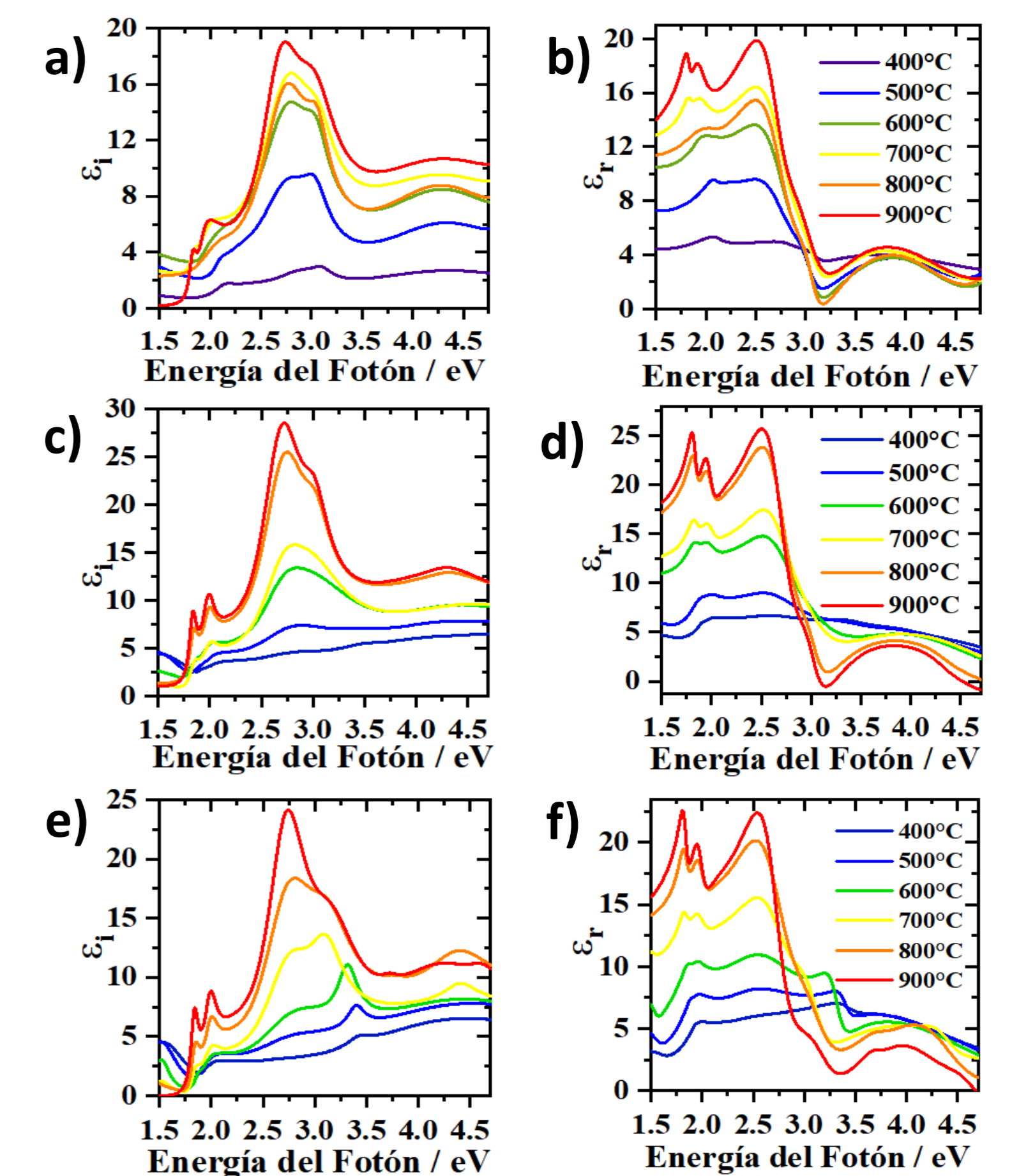


Fig.3. Parte real e imaginaria de funciones dieléctricas de MoS₂ en el rango de temperatura de 400°C-900°C, para 1nm (a, b), 5nm (c, d) y para 10nm (e, f) de Mo.

En la **Figura 4.a** se observa que cuando los depósitos de Mo son delgados (~1nm), al aumentar la temperatura de síntesis disminuye el espesor efectivo de MoS₂. Esto se debe a un **cambio en la orientación de los cristales**, como se revela en la **figura 7.a y 7.b**. A su vez, en la **Figura 4.b** se muestran los espesores de MoS₂ partiendo de 1nm de Mo a diferentes tiempos de síntesis, en donde se observa que a tiempos mayores el espesor de MoS₂ disminuye, lo cual podría indicar que el tiempo de síntesis también interviene en la orientación final de los cristales.

Además, en la **Figura 4.a** se muestra que cuando los depósitos de Mo son mayores (~10nm) se observa un salto en el espesor de MoS₂ a 700°C, lo cual se atribuye a un cambio en la proporción de estructuras verticales /horizontales (**Figura 7.e**, **7.f** y **Figura 8**).

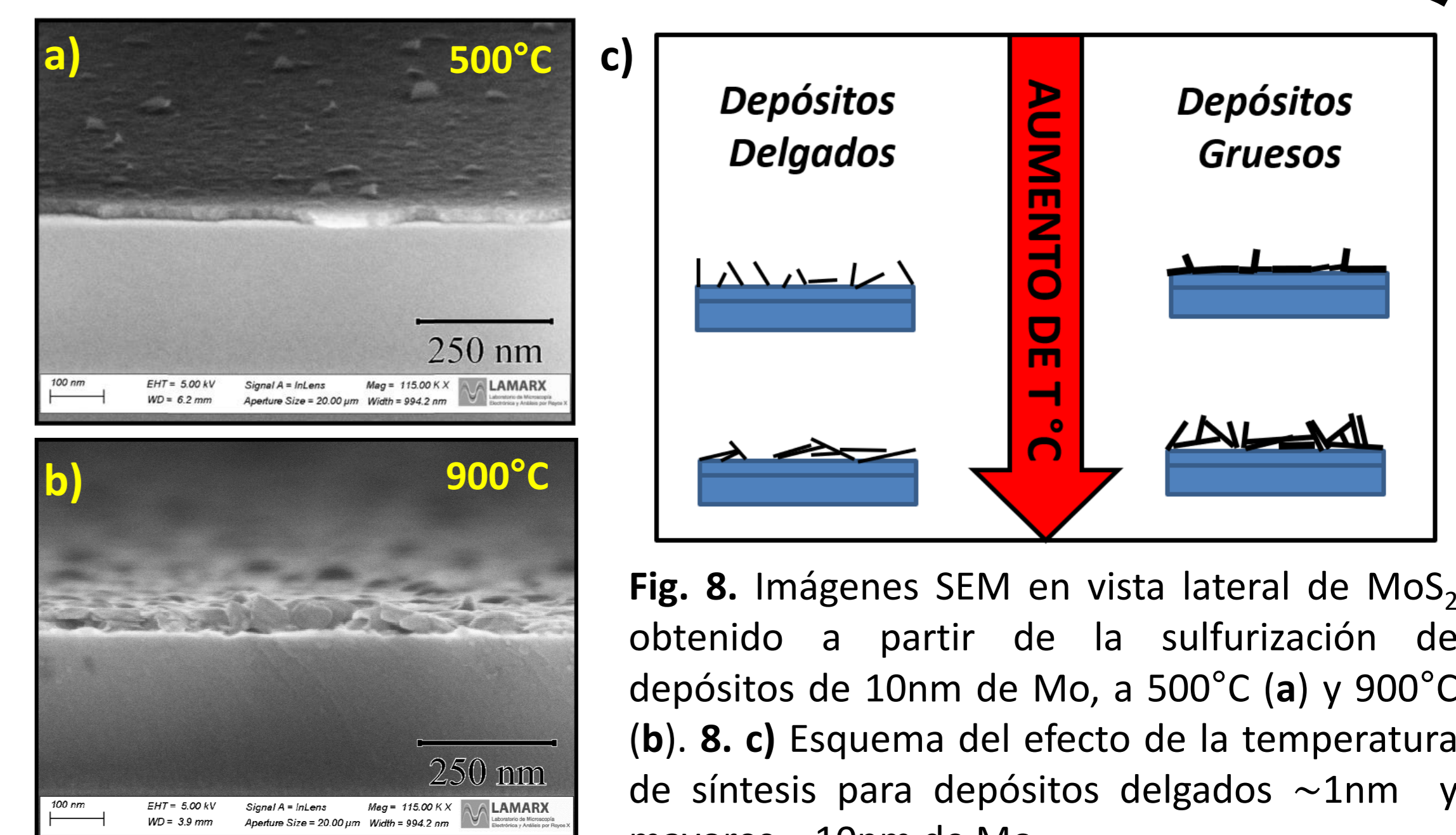


Fig. 8. Imágenes SEM en vista lateral de MoS₂ obtenido a partir de la sulfurización de depósitos de 10nm de Mo, a 500°C (a) y 900°C (b). c) Esquema del efecto de la temperatura de síntesis para depósitos delgados ~1nm y mayores ~10nm de Mo.

Conclusiones

Nuestro trabajo muestra cómo es posible controlar las propiedades ópticas del MoS₂ sintetizado como así también su espesor y la orientación de sus cristales mediante la temperatura y el espesor de Mo predepositado, en un esquema de síntesis sencillo que emerge por su capacidad de implementación a gran escala, y además se contribuye a la utilización de la elipsometría como método de caracterización rápida.

Referencias

[1] Mueller, T., and Malic, E., *npj 2D Materials and Applications*, **2018**, 2(1), 1-12.
[2] Wang, G., Chernikov, A., Glazov, M. M., Heinz, T. F., Marie, X., Amand, T., & Urbaszek, B., *Reviews of Modern Physics*, **2018**, 90, 021001.

[3] Kong D., Wang H., Cha J. J., Pasta M., Koski K. J., Yao J. and Cui Y., *Nano Letters*, **2013**, (3) 1341-1347
[4] Lu, X., Luo, X., Zhang, J., Quek, S. Y., & Xiong, Q., *Nano Research* 9(12), **2016**, 3559-3597.