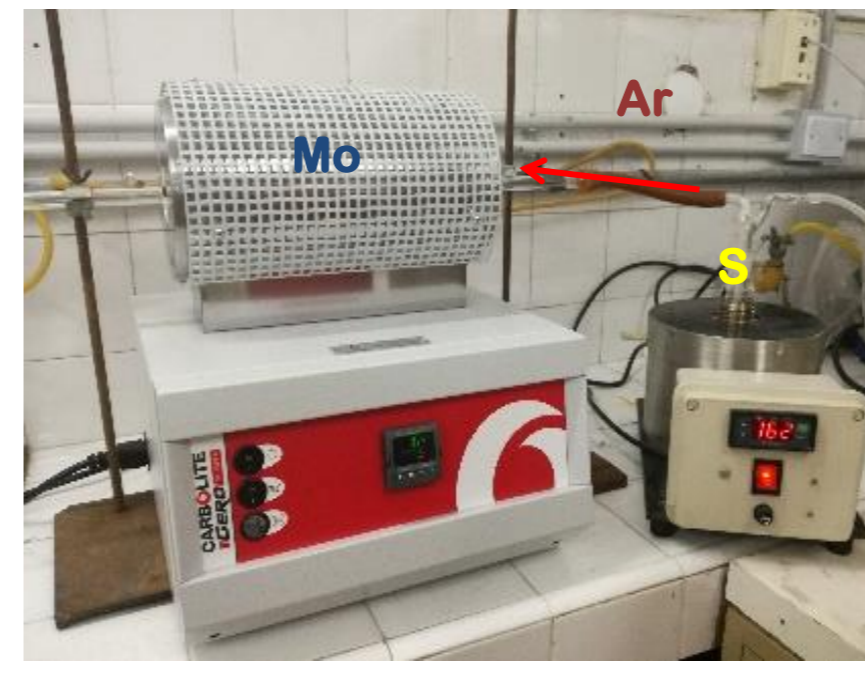


## Introducción

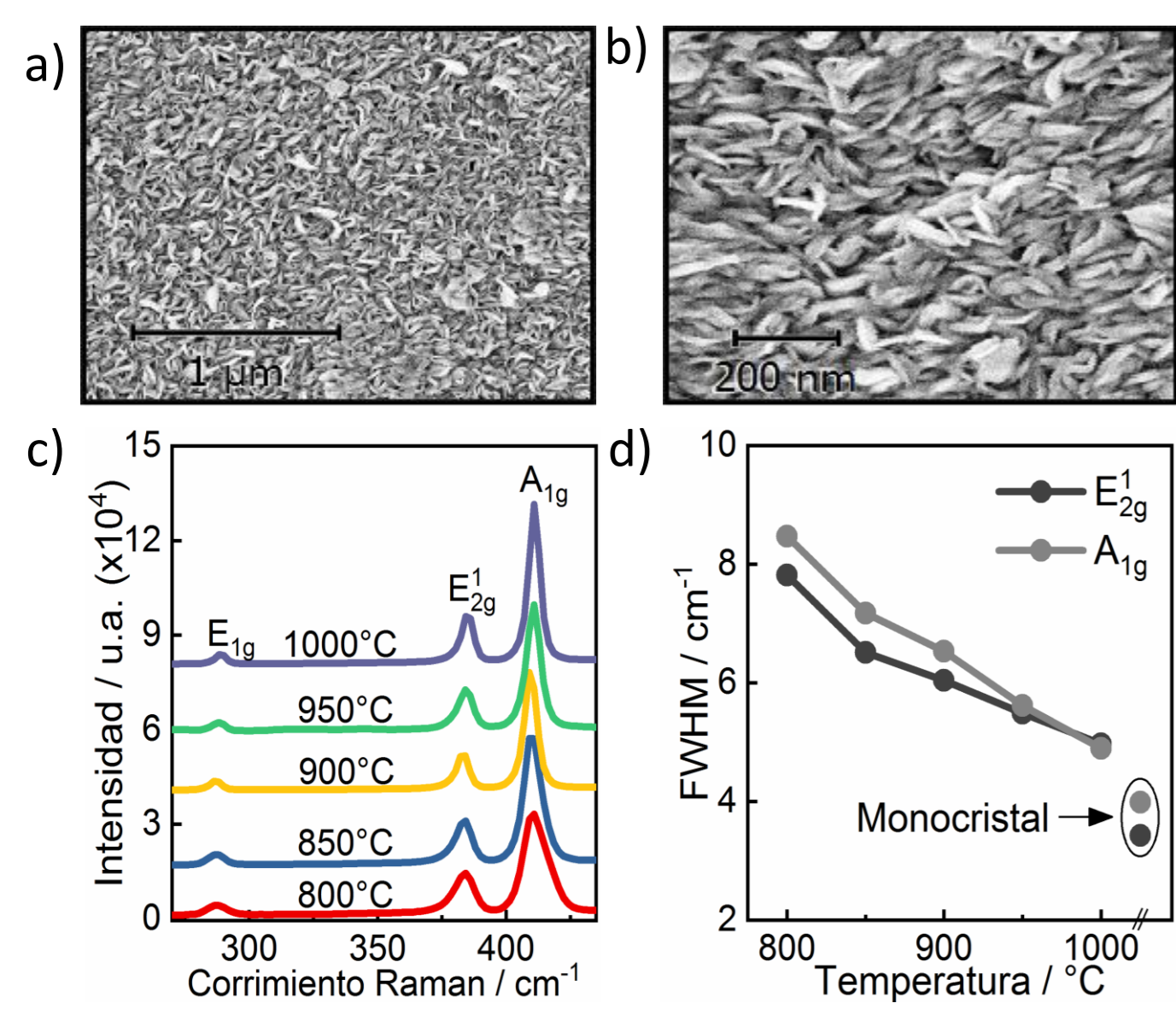
Las diversas aplicaciones de los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) en campos como la ciencia de los materiales, electrónica, almacenamiento de energía y otros, han captado la atención de dichos materiales bidimensionales. El MoS<sub>2</sub> es el mayor representante de los TMDs, para aplicaciones en catálisis y almacenamiento de energía, requiere que sus capas estén verticalmente alineadas para favorecer la exposición de sitios activos. A su vez, en muchas de estas aplicaciones es necesario el control del espesor y la homogeneidad de la película, en este contexto, la elipsometría espectroscópica es una técnica poderosa que permite determinar y evaluar dichas propiedades a partir de las características del espectro de la función dieléctrica<sup>1</sup>. En este trabajo se estudió la morfología, el espesor y las propiedades ópticas de películas gruesas de MoS<sub>2</sub> obtenidas a partir de Mo metálico mediante las técnicas de elipsometría espectroscópica, SEM, AFM y Raman.

## Materiales y Métodos



La síntesis se llevó a cabo usando un horno tubular CARBOLITE GERO – 1200 para calentar el Mo metálico y un horno auxiliar para calentar el azufre. El azufre en polvo se calentó a 200 °C y fue transportado por el horno tubular durante toda la síntesis, con un flujo de argón entre 150 y 200 sccm. La rampa utilizada para el calentamiento del Mo fue de 15 °C/min desde temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura final (en el rango de 800 °C a 1000 °C) la cual fue mantenida por 10 min.

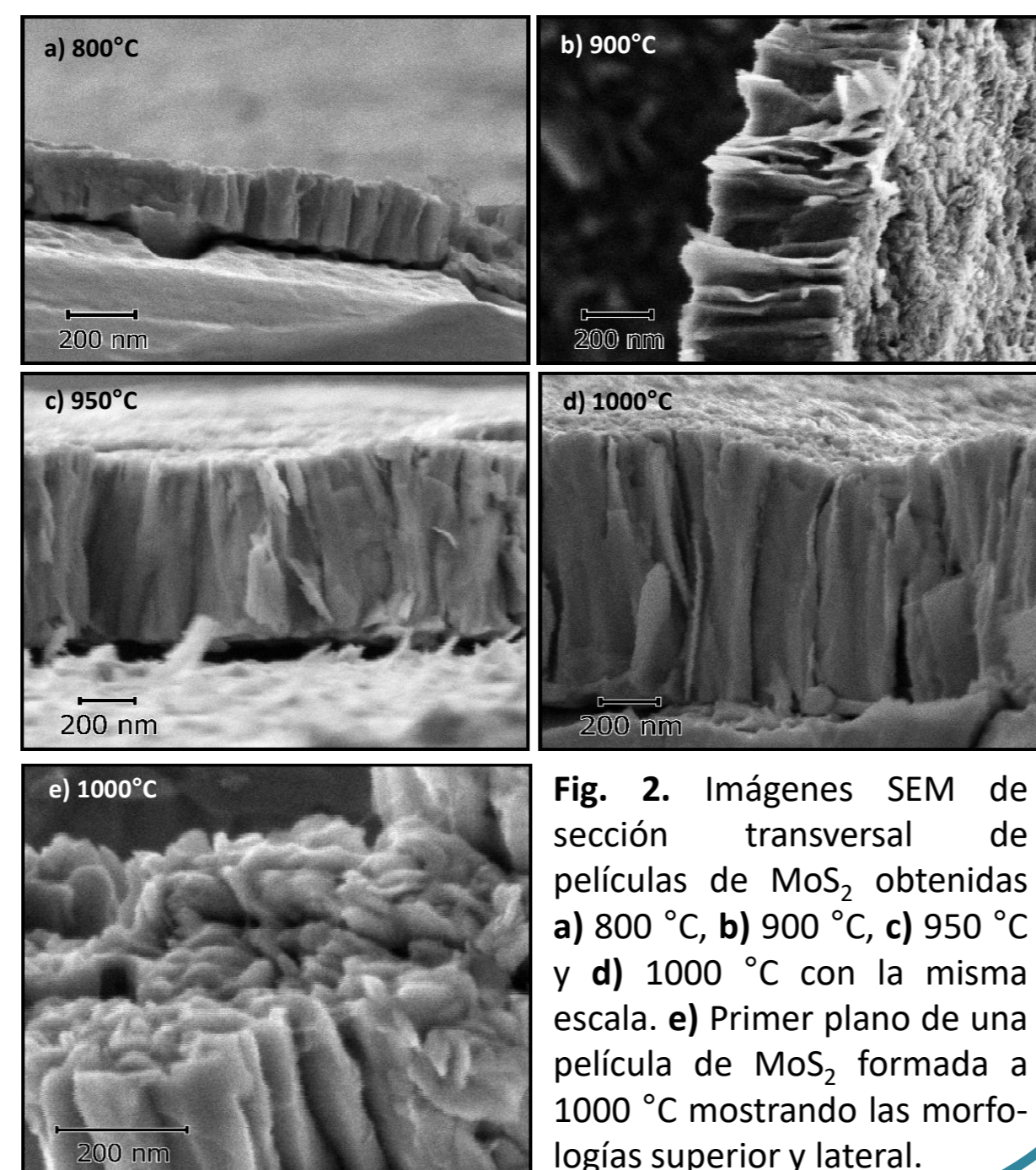
## SEM y Espectroscopía Raman



En la imagen SEM de bajo aumento en la Fig. 1a, se ve que la película es continua y sin poros. En la Fig. 1b se ven densas estructuras verticales con morfología de plaquetas que tienen orientación normal a la superficie. Los espectros Raman en la Figura 1c muestran los modos característicos en el plano, E<sub>2g</sub><sup>1</sup> (388 cm<sup>-1</sup>), y fuera del plano, A<sub>1g</sub> (411 cm<sup>-1</sup>), de MoS<sub>2</sub>.<sup>2</sup> En la Fig. 1d se muestra el ancho a media altura (FWHM) para ambos modos Raman. Se ve que este disminuye con el aumento de la temperatura (mayor cristalinidad).

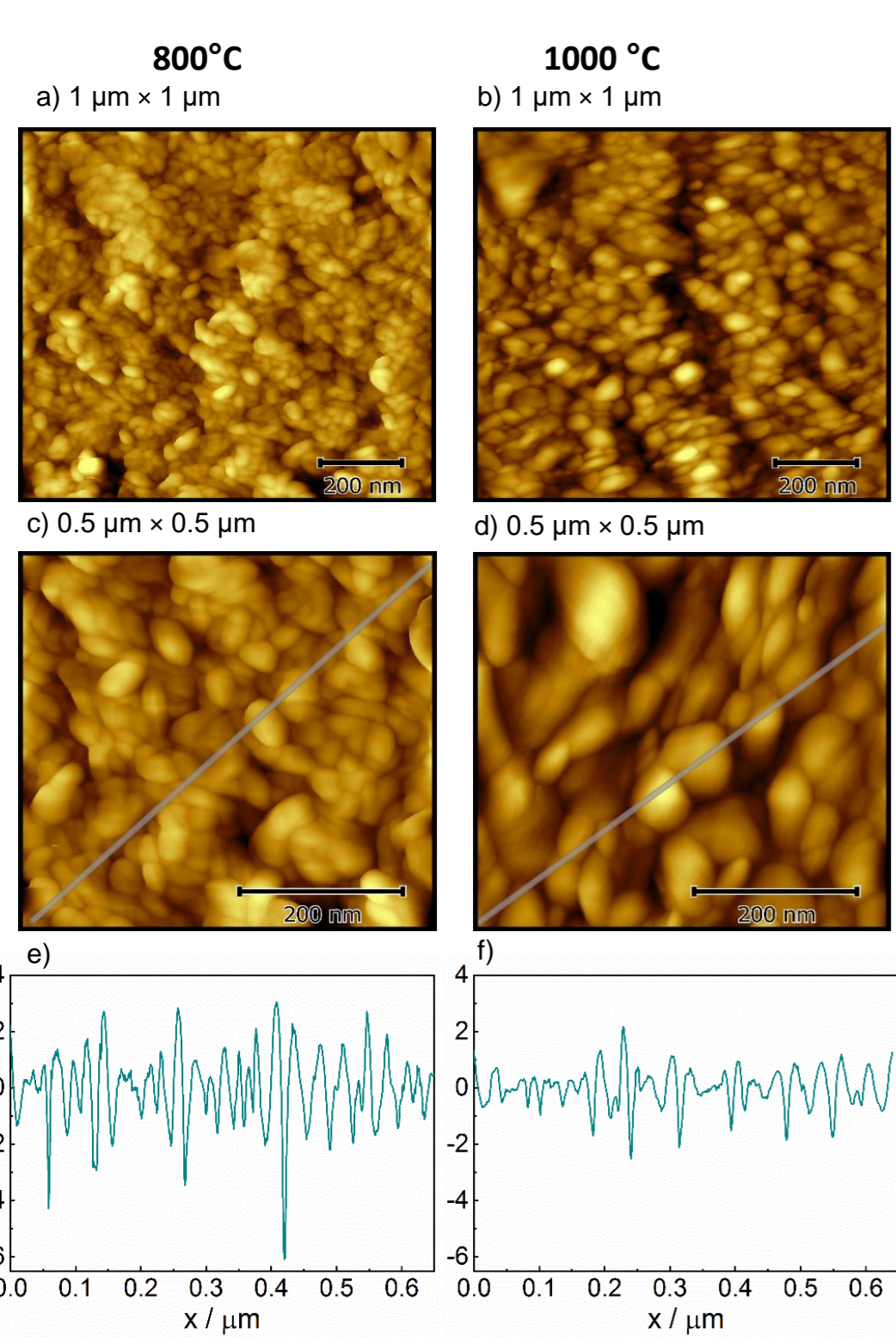
**Fig. 1** Imágenes SEM de a) alta y b) baja magnificación de MoS<sub>2</sub> sintetizadas a 950 °C. c) Espectros Raman para las diferentes temperaturas de crecimiento. d) FWHM de los picos de E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>1g</sub> en función de la temperatura y FWHM para el monocristal de MoS<sub>2</sub>

Fig. 2 muestra secciones transversales fracturadas de láminas de Mo sulfurizadas de 800 °C a 1000 °C. Las películas de MoS<sub>2</sub> se ven compactas de forma columnar y con espesor uniforme. El espesor de la película aumenta con la temperatura de 200 a 1000 nm (Fig. 2a-d). El primer plano de la Fig. 2e muestra morfología columnar lateral y en la parte superior morfología en forma de plaquetas.



**Fig. 2.** Imágenes SEM de sección transversal de películas de MoS<sub>2</sub> obtenidas a) 800 °C, b) 900 °C, c) 950 °C y d) 1000 °C con la misma escala. e) Primer plano de una película de MoS<sub>2</sub> formada a 1000 °C mostrando las morfologías superior y lateral.

## AFM



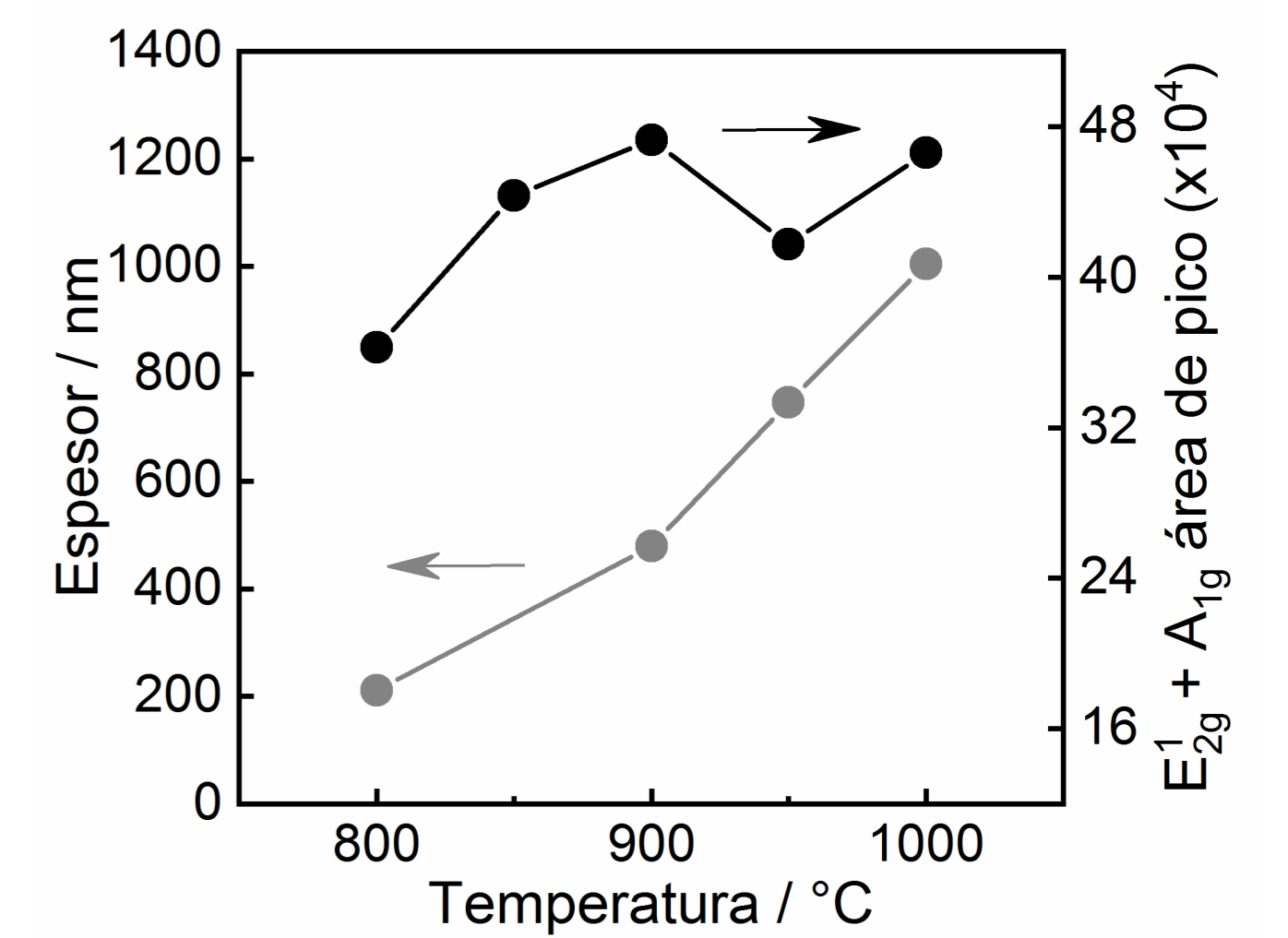
**Fig. 3.** AFM que comparan la topografía de la superficie de películas de MoS<sub>2</sub> a 800 y 1000 °C. Barrido de 1 μm × 1 μm a) 800 °C y b) 1000 °C; barrido de 0,5 μm × 0,5 μm c) 800 °C y d) 1000 °C. En e) y f) se muestran los perfiles de rugosidad a lo largo de las líneas marcadas en c y d.

Las imágenes de AFM en la Fig. 3 comparan la topografía de la superficie para las películas de MoS<sub>2</sub> obtenidas a 800 y 1000 °C para áreas de escaneo de 1 μm × 1 μm (Fig. 2a, b) y 0,5 μm × 0,5 μm (Fig. 3c, d). Las imágenes AFM muestran la naturaleza policristalina de las películas de MoS<sub>2</sub> con tamaños de grano que dependen de la temperatura. A 800 °C, se observa una distribución bastante homogénea de tamaños de grano con forma ovalada y un tamaño promedio de 34 nm, mientras que a 1000 °C, el tamaño de grano aumenta con un valor promedio de 66 nm.

Los perfiles de rugosidad de la superficie (Fig. 3e, f) muestran que la superficie de la película es más suave a 1000 °C que a 800 °C. Obtuvimos valores cuadráticos medios de 6,3 nm (800 °C) y 4,3 nm (1000 °C) en un área de escaneo de 2,5 μm × 2,5 μm. Investigaciones anteriores de AFM han identificado un aumento en el tamaño del grano y la cristalinidad con la temperatura<sup>3</sup>, que es más pronunciada con sustratos cristalinos como el zafiro.

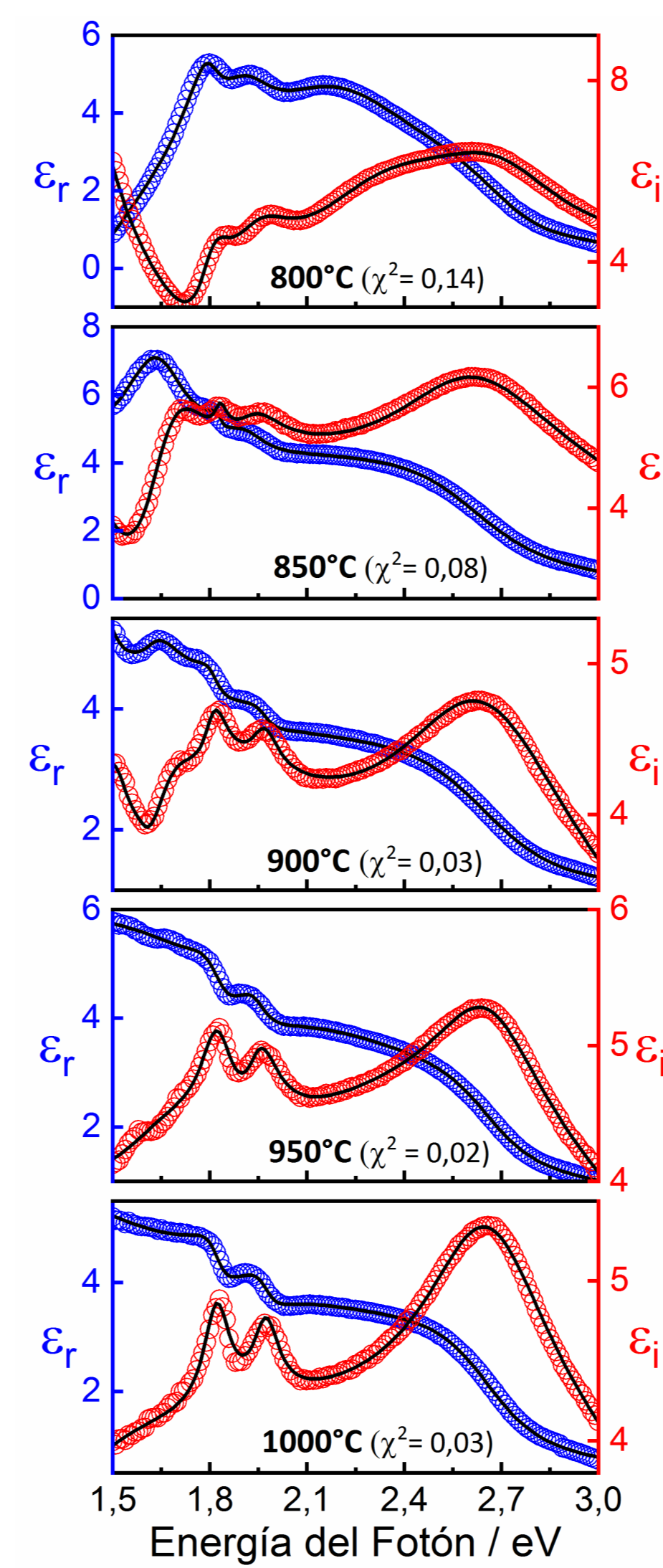
## Elipsometría Espectroscópica

En la Fig. 4 se muestra que los espesores de MoS<sub>2</sub> aumentan de 200 a 1000 nm en el rango de temperatura estudiado. Sin embargo, las áreas de pico de Raman aumentan solo para las temperaturas más bajas. Esto indica que para películas gruesas de MoS<sub>2</sub>, las áreas de los picos Raman no pueden usarse para cuantificar la cantidad de material sintetizado. La Fig. 5 muestra las funciones dieléctricas de las películas de MoS<sub>2</sub> sintetizadas a distintas temperaturas, éstas se obtuvieron de sus respectivos espectros delta-psi, invirtiendo las ecuaciones elipsométricas correspondientes al modelo de dos fases.

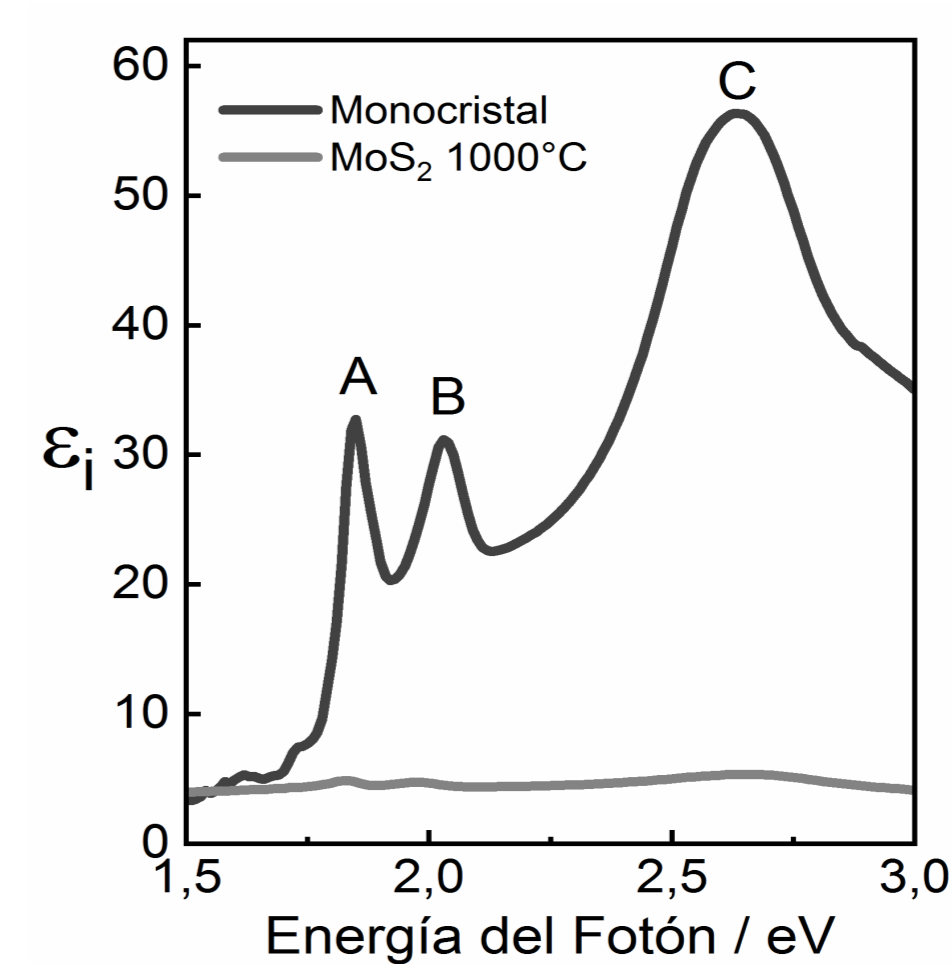


**Fig. 4.** Espesores de MoS<sub>2</sub> determinados a partir de imágenes SEM de sección transversal y área de picos Raman en función de la temperatura de síntesis.

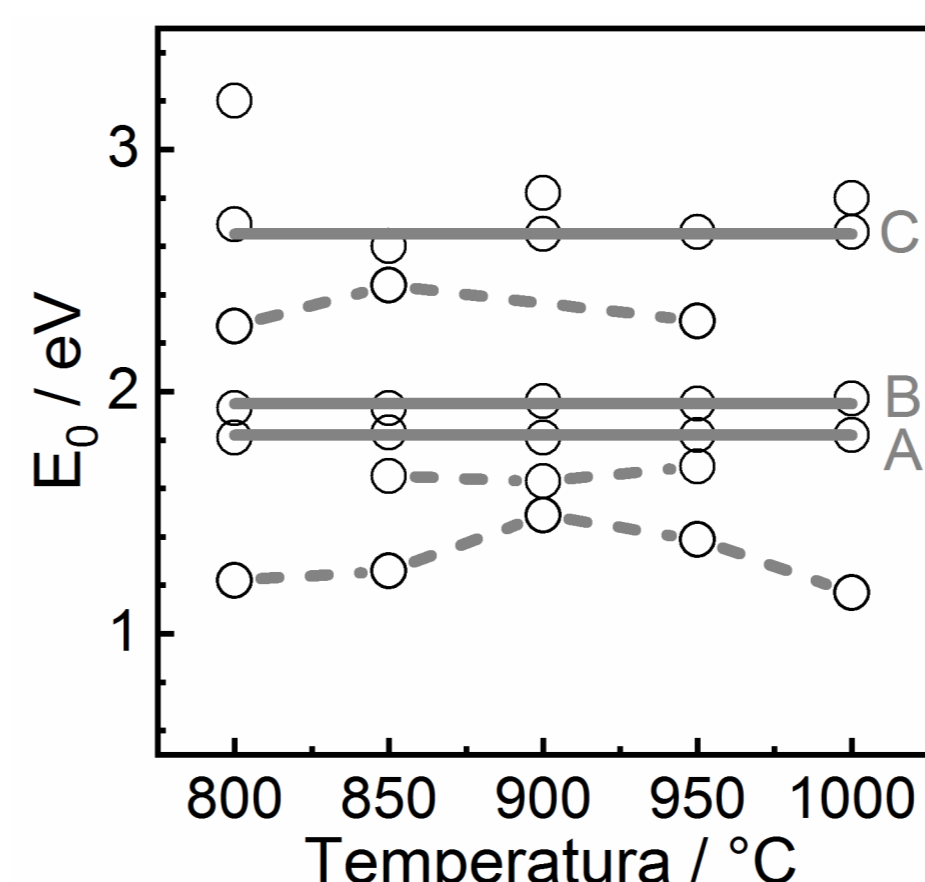
La estructura de los picos excitónicos de las funciones dieléctricas mostradas en la Fig. 5 es similar a la reportada en la literatura.<sup>4</sup> Por otro lado, se tiene que los materiales semiconductores nanocristalinos exhiben una reducción significativa de las características de la función dieléctrica en comparación con el material masivo.<sup>5</sup> En la Fig. 6, se compara la parte imaginaria de la función dieléctrica del monocristal con la del MoS<sub>2</sub> a 1000 °C. Se puede observar que la intensidad del pico C alcanza un valor de 56,4 para el monocristal, mientras que para la película policristalina tiene un valor mucho menor de 5,4.



**Fig. 5.** Funciones dieléctricas para películas de MoS<sub>2</sub> sintetizadas en el rango de temperatura de 800 a 1000 °C.



**Fig. 6.** Comparación de la parte imaginaria de la función dieléctrica del monocristal de MoS<sub>2</sub> (semiconductores 2D) y la película de MoS<sub>2</sub> sintetizada a 1000 °C.



**Fig. 7.** Energías centrales E<sub>0</sub> de osciladores TL para la función dieléctrica de películas de MoS<sub>2</sub> en función de la temperatura.

La Fig. 7 muestra la energía de los puntos críticos en función de la temperatura. Entre todas las energías del oscilador, los valores de los excitones A, B y C están claramente identificados 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. Las energías para los excitones A y B concuerdan muy bien con informes previos en la literatura para monocapas y pocas capas de MoS<sub>2</sub>.<sup>6</sup>

## Conclusiones

- Se utilizaron las técnicas de elipsometría espectroscópica, espectroscopía Raman, SEM y AFM para investigar el crecimiento de películas de MoS<sub>2</sub> obtenidas por sulfurización de láminas de Mo a presión atmosférica en el rango de temperatura de 800-1000 °C.
- La morfología de las películas se caracteriza por tener gran densidad de estructuras en forma de plaquetas orientadas de manera normal a la superficie y con espesor uniforme.
- El tamaño promedio de cristal de las plaquetas observadas en la superficie aumentó con la temperatura, entre 34 nm a 800 °C y 66 nm a 1000 °C.
- El espesor de las películas aumentó de 200 nm a 1000 nm.
- Los valores de FWHM de los modos característicos E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>1g</sub> disminuyeron al aumentar la temperatura, lo que indica un aumento en la cristalinidad de la película.
- Las funciones dieléctricas del MoS<sub>2</sub> en función de la temperatura de síntesis también evidencian el aumento de la cristalinidad con el aumento de la temperatura.

## Referencias

- [1] Fujiwara, H., Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, 2007.  
[2] Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, S. ACS Nano 2010, (4) 2695 – 2700.  
[3] Gatensby, R.; Hallam, T.; Lee, K.; McEvoy, N.; Duesberg, G. S. Solid-State Electron 2016, (125) 39 – 51.

- [4] Yu, Y.; Yu, Y.; Cai, Y.; Li, W.; Gurarslan, A.; Peelaers... y Cao, L. Sci. Rep. 2015, (5) 16996.  
[5] Zhang, R.-J.; Chen, Y.-M... y Chen, L.-Y. App. Phys. Lett, 2009, (95) 161109.  
[6] Diware, M. S.; Park, K.; Mun, J.; Park, H. G... y Kim, Y. D. Curr. Appl. Phys. 2017, (17) 1329–1334.