

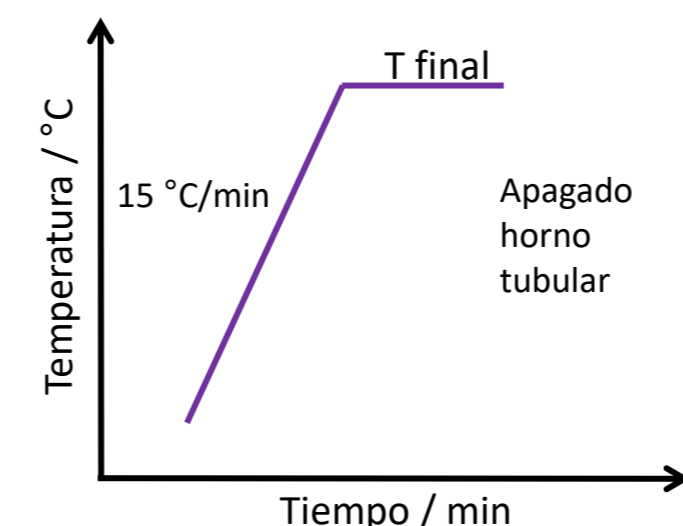
Navarro Karen, Monzón Carlos, De Paoli Juan y Patrino E. Martín

INFIQC (CONICET-UNC) Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, X5000HUA Córdoba, Argentina.  
E-mail: knavarro@fcq.unc.edu.ar

## Introducción

El MoS<sub>2</sub> es el material bidimensional más representativo e investigado de los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs). Este material presenta diversas características y aplicaciones en distintos campos de investigación, las cuales están estrechamente relacionadas con las condiciones de síntesis. Por esto, se hace necesario estudiar las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas del MoS<sub>2</sub> sintetizado. En este contexto, la espectroscopia Raman se presenta como una técnica muy poderosa para evaluar tanto la presencia como la calidad del MoS<sub>2</sub>.<sup>1</sup> En este trabajo se estudió mediante espectroscopia Raman el efecto de la temperatura sobre la textura, morfología y espesor del MoS<sub>2</sub> obtenido por deposición en fase de vapor (CVD). El MoS<sub>2</sub> sintetizado se caracterizó mediante las técnicas de Raman, SEM, AFM, XPS y elipsometría espectroscópica.

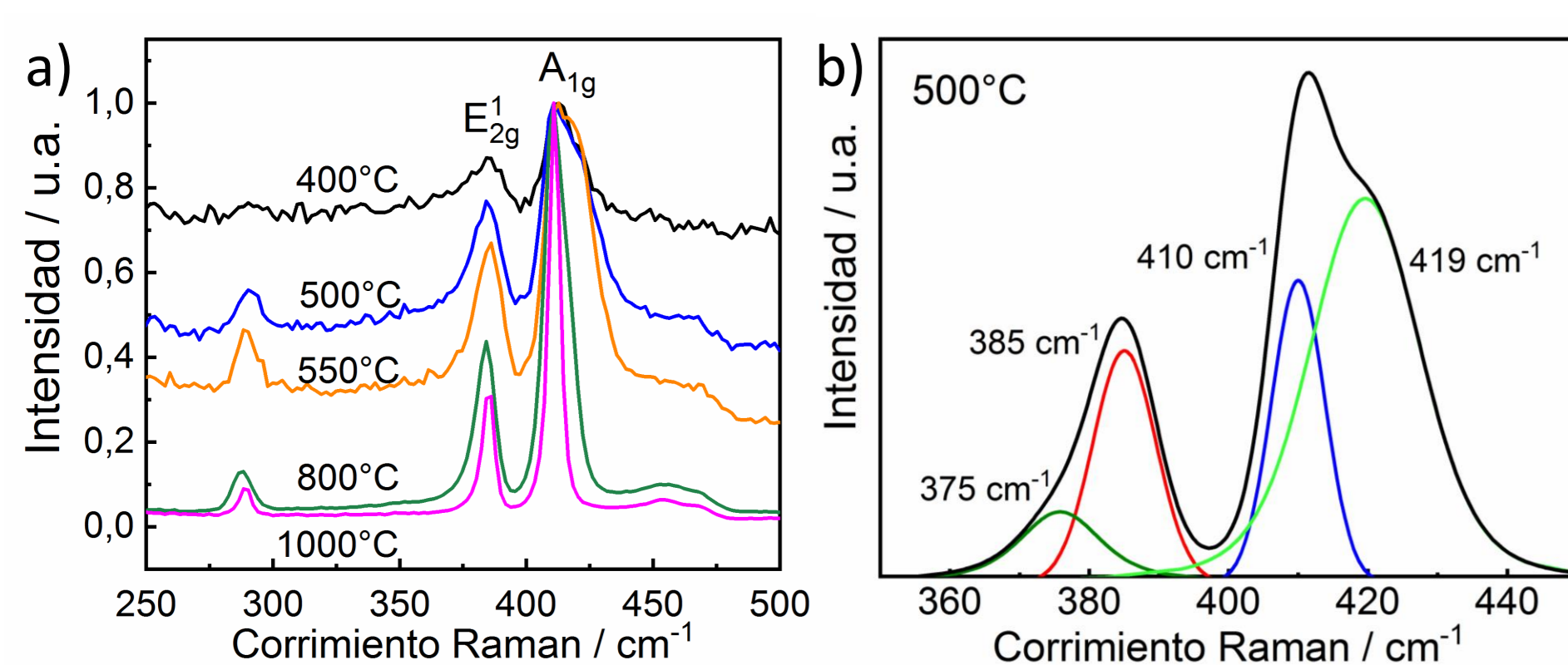
## Materiales y Métodos



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 400 °C a 1000 °C) la cual fue mantenida por 10 min.

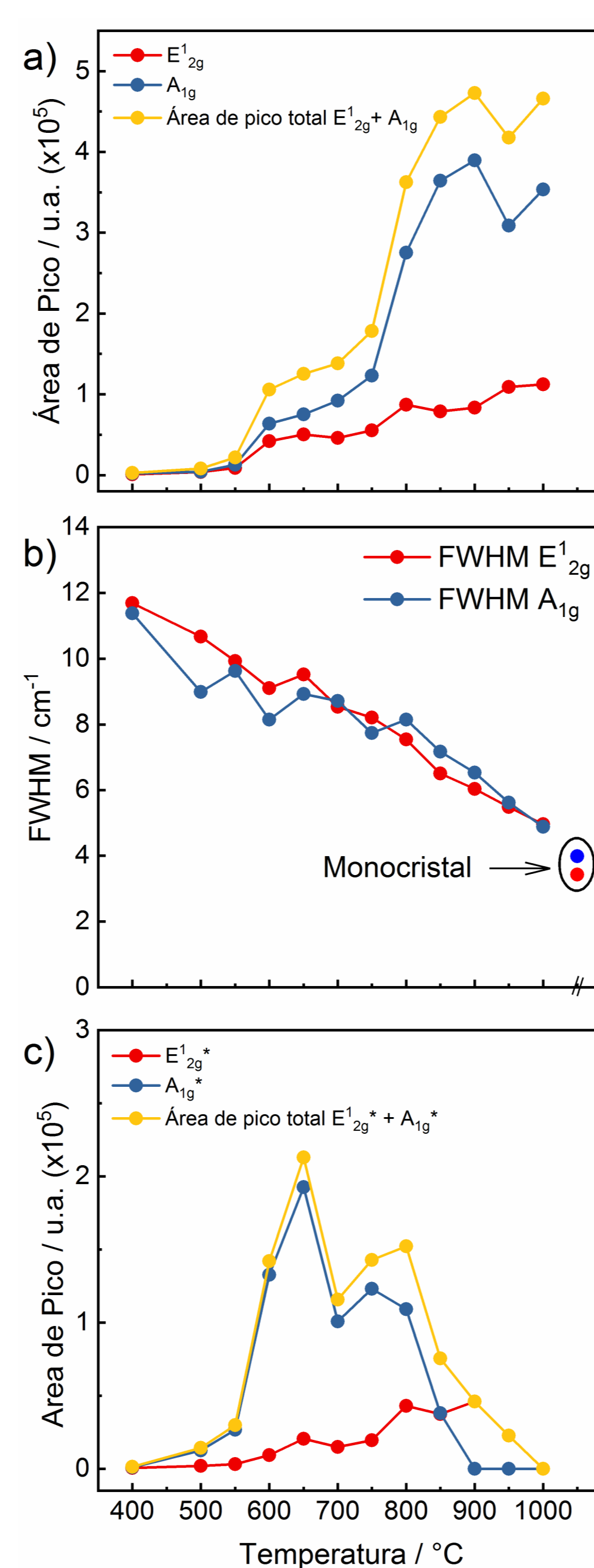
## Resultados y Discusión

### 1. Espectroscopia Raman y Elipsometría Espectroscópica

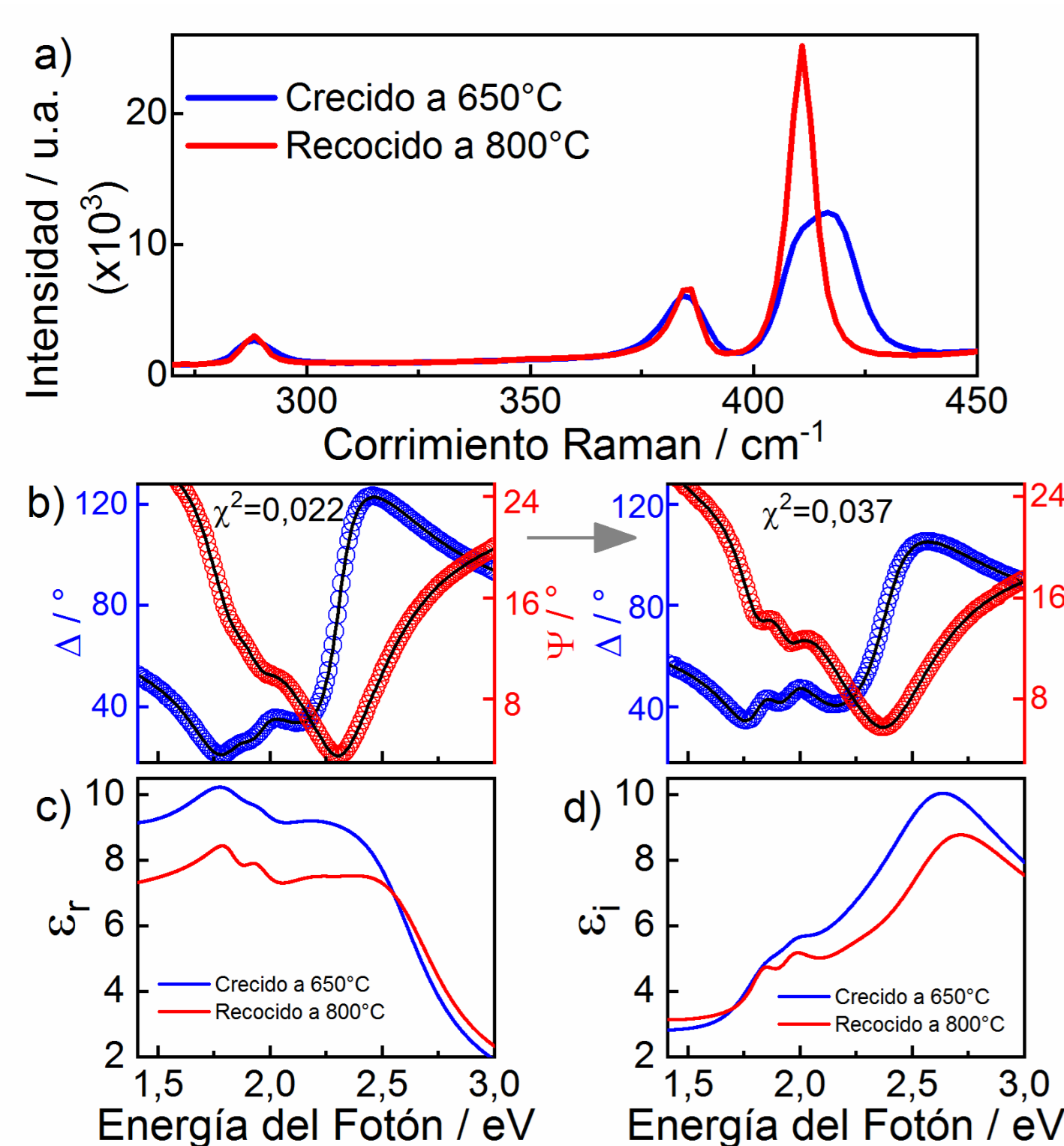


**Figura 1.** a) Espectros Raman del MoS<sub>2</sub> sintetizado a distintas temperaturas. b) Ajuste del espectro de MoS<sub>2</sub>-500 °C usando 4 funciones voigt.

En la Fig. 1a se muestran los espectros Raman del MoS<sub>2</sub> sintetizado a distintas temperaturas. En todos los espectros se observan los modos vibracionales característicos del MoS<sub>2</sub> en el plano (E<sub>12g</sub>) y fuera del plano (A<sub>1g</sub>).<sup>2</sup> Además se puede ver el modo E<sub>1g</sub> a partir de 500 °C, el cual es asociado a películas con orientación vertical. La ausencia de este modo indica que la película ha crecido de forma paralela al sustrato como en el caso del MoS<sub>2</sub> a 400 °C.<sup>3</sup> También se observa un ensanchamiento de los picos Raman a temperaturas bajas, por lo que se utilizaron 4 funciones voigt para ajustar los espectros como se muestra en la Fig. 1b. A temperaturas altas se ajustó con dos funciones voigt. En la Fig. 2 se muestran algunos parámetros de los ajustes en función de la temperatura.



**Figura 2.** a) Área y b) FWHM de los picos Raman E<sub>12g</sub> y A<sub>1g</sub>, c) área de los picos A<sub>1g</sub>\* y E<sub>2g</sub>\* del MoS<sub>2</sub> en función de la temperatura de síntesis.



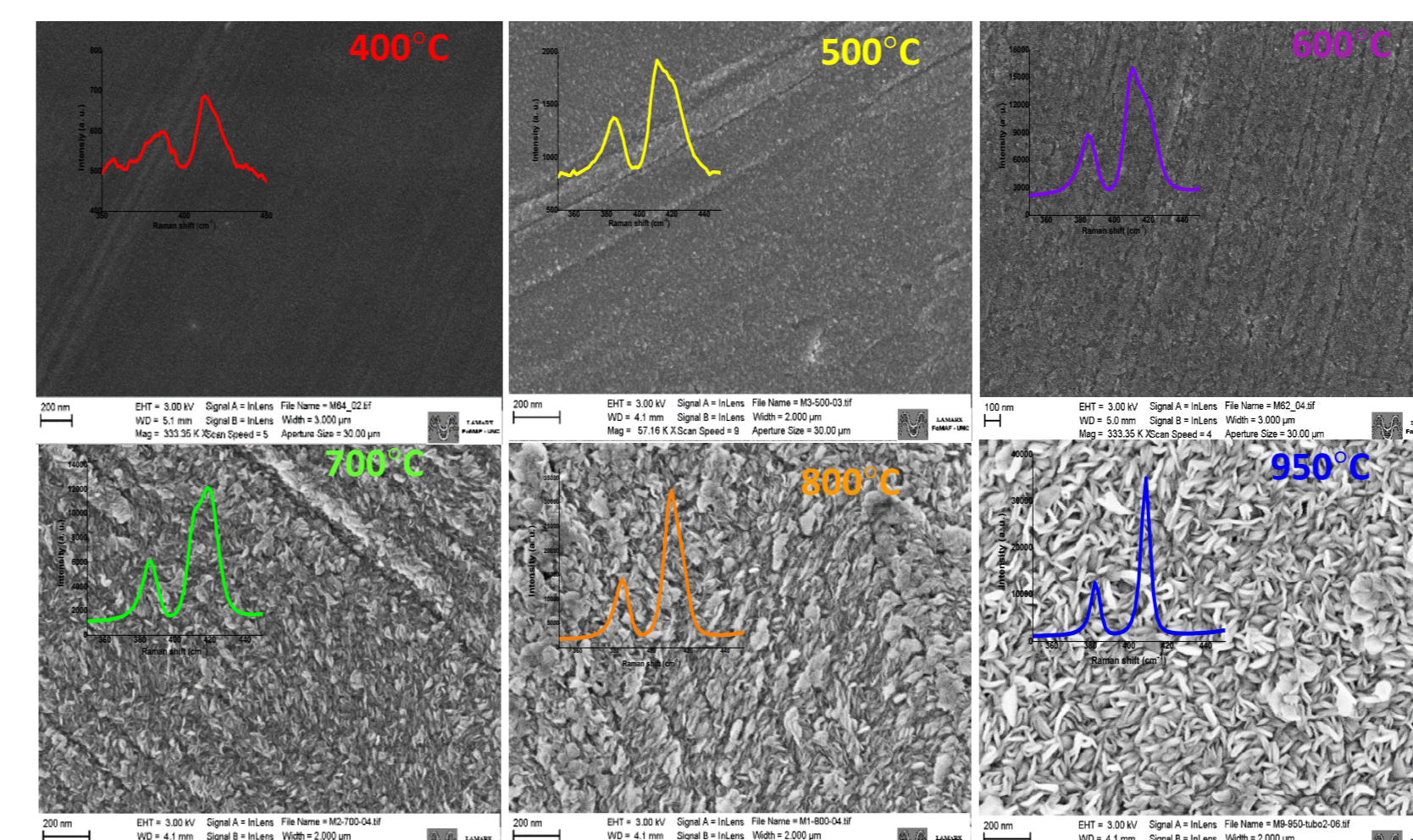
**Figura 3.** a) Espectro Raman de la película de MoS<sub>2</sub> sintetizada a 650 °C y luego recalcada durante 10 min a 800 °C en Ar puro. b) Espectros elipsométricos antes y después del recalcado a 800 °C. Parte real c) e d) imaginaria de la función dieléctrica antes y después del re-cocido.

Se puede ver en la Fig. 2a que el área de los picos Raman E<sub>12g</sub> y A<sub>1g</sub> es baja y con poca variación en ambos picos, pero a partir de 750 °C hay un cambio abrupto en el área del pico A<sub>1g</sub> que podría indicar un aumento en las capas verticales del material. Por otro lado, la disminución del FWHM de los dos picos Raman (Fig. 2b) y la disminución hasta la desaparición total de los picos adicionales (Fig. 2c) indican que a temperaturas altas se obtiene MoS<sub>2</sub> con mayor cristalinidad, libre de defectos y de tensiones entre las capas.<sup>4</sup> También se estudió mediante Raman y Elipsometría el cambio de cristalinidad del MoS<sub>2</sub> sintetizado a 650 °C y luego recalcado a 800 °C en atmosfera de Ar. Los resultados se muestran en la Fig. 3.

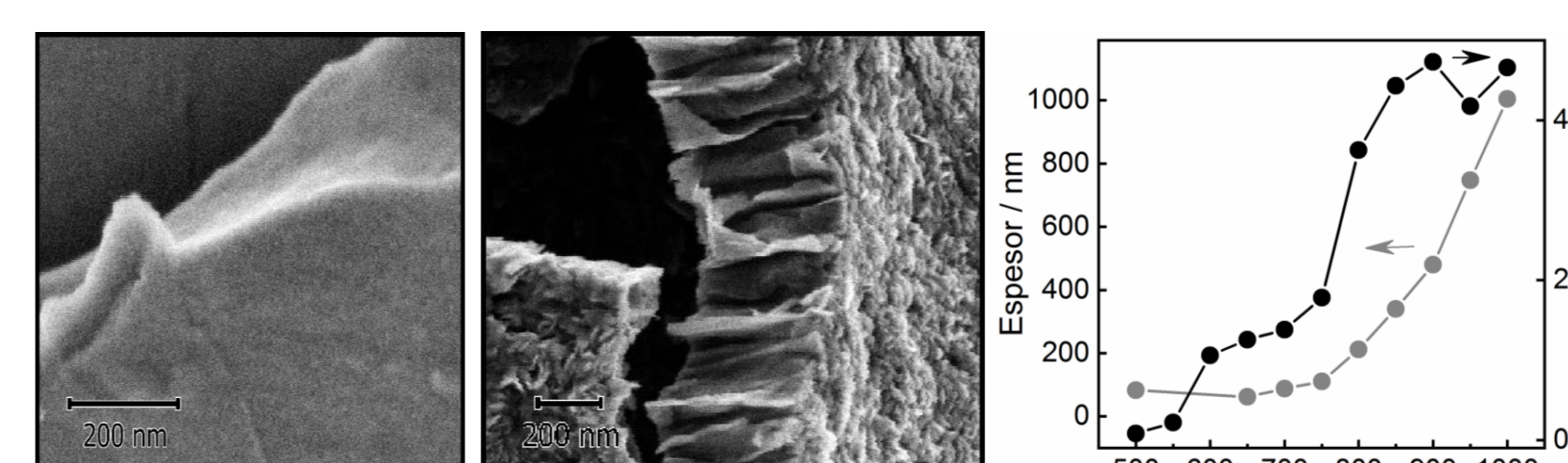
## Referencias

- [1] O'Brien, M., *Scientific Reports*, **2016**, 6 (1), 1-11.
- [2] Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Ryu, S. *ACS Nano* **2010**, (4) 2695–2700.
- [3] Bolhuis, M.; Hernandez-Rueda, J... and Conesa-Boj, S. *Nanoscale* **2020**, (12) 10491–10497.

### 2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)



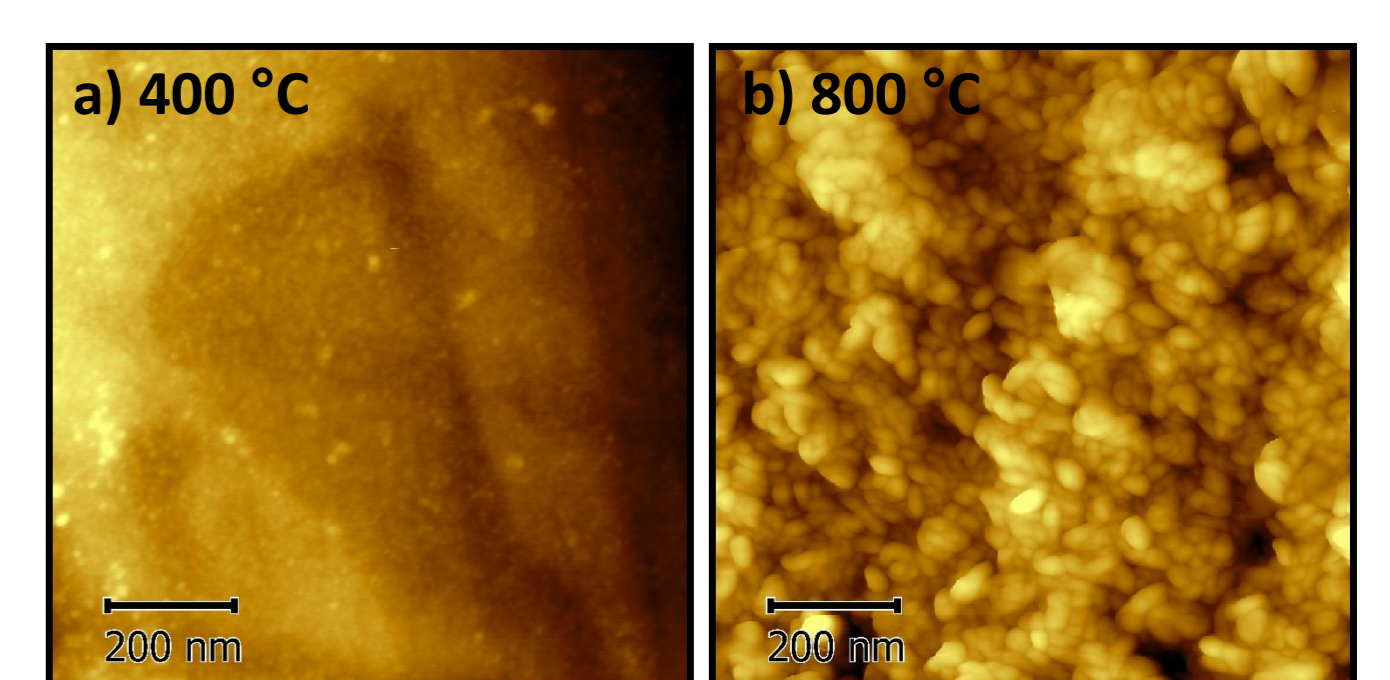
**Figura 4.** Imágenes SEM (Raman en inset) de MoS<sub>2</sub> obtenido a temperaturas de a) 400 °C - b) 500 °C - c) 600 °C - d) 700 °C - e) 800 °C y f) 950 °C



**Figura 5.** Imagen SEM transversal del MoS<sub>2</sub> sintetizado a a) 400 °C y b) 800 °C. c) Espesor determinado por SEM de sección transversal y área total de los picos E<sub>12g</sub> y A<sub>1g</sub> del MoS<sub>2</sub> en función de la temperatura de síntesis.

### 3. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

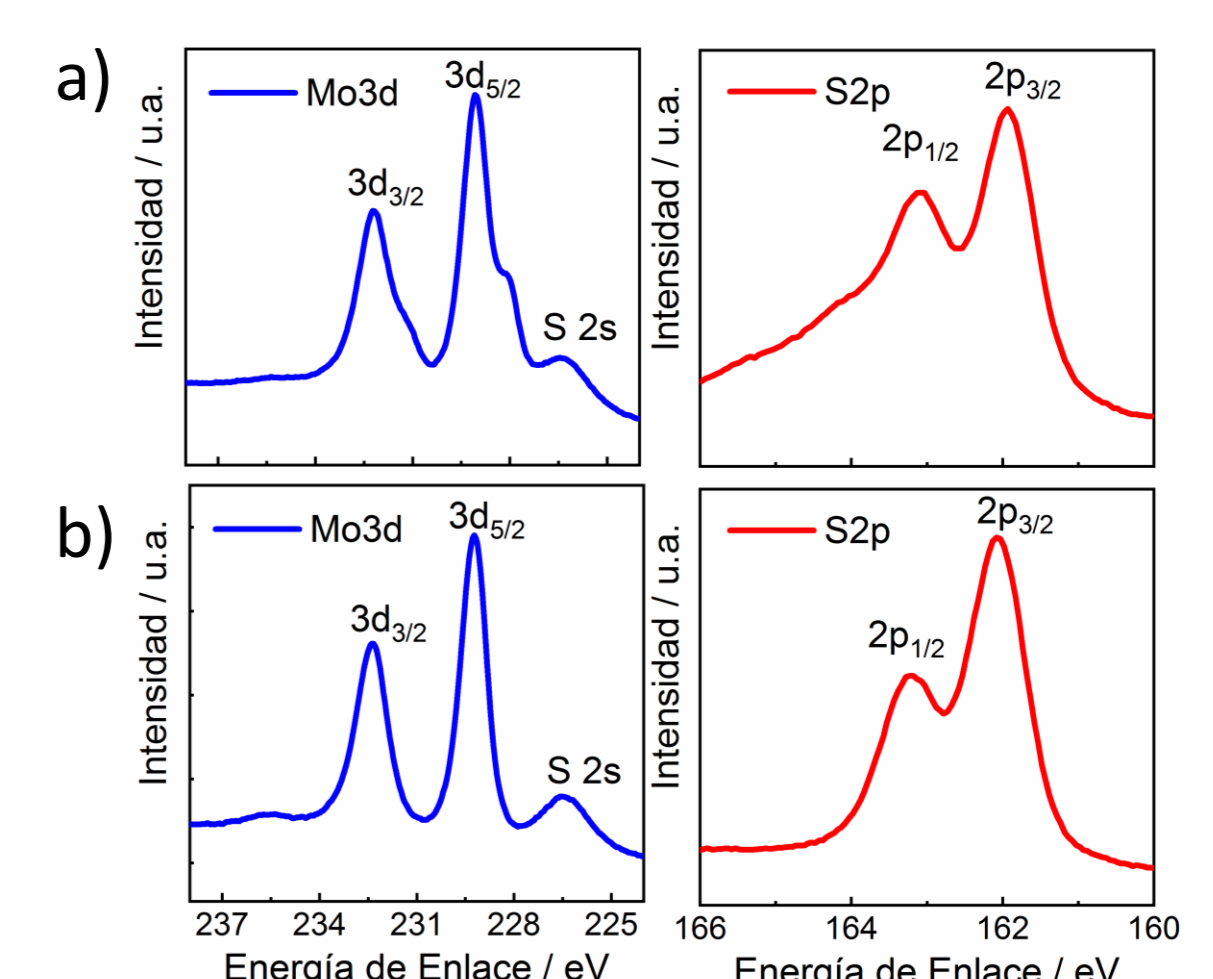
En la Fig. 6 se muestran las imágenes de AFM obtenidas para el MoS<sub>2</sub> sintetizado a 400 °C y 800 °C. Se puede ver que la película de MoS<sub>2</sub> a 400 °C presenta una textura lisa mientras que, a 800 °C se observa una película de naturaleza policristalina con granos de forma ovalada.



**Figura 6.** Imágenes AFM del MoS<sub>2</sub> sintetizado a la temperatura de a) 400 °C y b) 800 °C.

### 4. Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Se hicieron medidas de XPS para las películas de MoS<sub>2</sub> sintetizadas a 400 °C y 800 °C (Fig. 7). Los valores de energías de enlace para Mo3d<sub>5/2</sub> y S2p<sub>3/2</sub> fueron 229,2 eV y 162,2 eV, que están de acuerdo con los reportados para el MoS<sub>2</sub>.<sup>5</sup> Se observa que a 400 °C el Mo3d presenta un pico extra a los 228,3 eV que se atribuye al MoO<sub>2</sub>.<sup>6</sup> Además de esto, se observa una deformación del doblete S2p.



**Figura 7.** Espectros de XPS del MoS<sub>2</sub> sintetizado a) 400 °C y b) 800 °C.

## Conclusiones

Mediante CVD se logró sintetizar sobre el sustrato metálico películas gruesas de MoS<sub>2</sub> a distintas temperaturas. El estudio de los picos Raman evidenció el aumento de la cristalinidad y disminución de tensiones entre las capas del MoS<sub>2</sub> con el incremento de la temperatura. Se observó un cambio en la morfología de las películas de MoS<sub>2</sub> de capas acostadas (T = 400 °C) a verticales (T ≥ 500 °C).

- [4] Lu, X., Luo, X., Zhang, J., Quek, S. Y., & Xiong, Q. *Nano Research*, **2016**, 9 (12), 3559-3597.
- [5] Li D., Song X., Xu J., Wang Z., Zhang R.,... and Chen L., *Applied Surface*, **2017**, (421) 884-890.
- [6] Choi J. G., Thompson L.T., *Applied Surface Science*, **1998**, (93) 143–149.