



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"TRANSPORTE ELECTRÓNICO Y
PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOHOJUELAS
DE MoS_2 Y WS_2 EN EL LÍMITE DE
PERCOLACIÓN"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
(FÍSICA)**

PRESENTA

M. C. SAMANTHA PÉREZ DÍAZ

DIRECTORES DE TESIS

**DR. ENRIQUE QUIROGA GONZÁLEZ
DR. FELIPE PÉREZ RODRÍGUEZ**

No. de CVU: 697852

NOVIEMBRE DE 2023

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”

Transporte electrónico y propiedades ópticas de nanohojuelas de MoS_2 y WS_2 en el límite de percolación

Tesis presentada por
M. C. Samantha Pérez Díaz

para obtener el grado de
Doctor en Ciencias
(Física)

Dirigida por

Dr. Enrique Quiroga González
Dr. Felipe Pérez Rodríguez

Puebla, México

Noviembre de 2023

© 2023 - Samantha Pérez Díaz

Derechos Reservados

*Dedicado a
mi familia, a los que perdimos en el camino y
a mis niños Kobu, Tango, Tucita y Mulder que siempre estará en nuestro corazón.*

Slow down, you're doing fine
You can't be everything you wanna before your time
Billy Joel, Vienna

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada para llevar a cabo mis estudios de doctorado durante el periodo 2019-2022.

Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por la oportunidad de realizar aquí mis estudios de posgrado y por las facilidades otorgadas para el uso de la infraestructura durante todo este proyecto Doctoral.

Al personal administrativo en particular a Ángeles, Lucrecia y Mónica por su amable atención y asistencia durante mi estancia en el IFUAP.

A la Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa, responsable del Laboratorio Central del IFUAP, por la asistencia y apoyo en las mediciones realizadas en este laboratorio. Así como al Ing. Leonel San Román por el apoyo y facilidades a mi paso por el Laboratorio de Química General.

Al comité de seguimiento de tesis: Dr. J. Jesús Arriaga Rodríguez, Dr. César Márquez Beltrán y Dr. José Alberto Luna López.

Agradecimientos personales

Al Doctor Enrique Quiroga González por permitirme trabajar con él durante este proyecto Doctoral sin importar mi falta de experiencia dentro de un laboratorio. Así como por todo el conocimiento y experiencia que compartió conmigo permitiéndome crecer como persona y como profesional.

Al Doctor Felipe Pérez Rodríguez que me ha acompañado durante todo mi camino académico, empezando por la licenciatura y culminando ahora con el Doctorado. Por todo el conocimiento, apoyo y facilidades brindadas durante todo este tiempo. Por todas las experiencias brindadas que sin duda me han ayudado a crecer en todos los aspectos de mi vida.

Al Doctor Francisco Javier Flores Ruiz por brindarme la confianza de entrar a su laboratorio y compartir sus conocimientos en el uso del AFM y por su apoyo y cobijo durante el proceso de escritura de este trabajo de tesis.

A mis hermanos Oscar e Ivan por su apoyo y soporte incondicional.

A mis padres Norma Díaz y Oscar Pérez porque sin ustedes esto no habría sido posible, por creer en mí, por apoyarme y por brindarme un lugar seguro al que siempre pude volver a pesar de los días difíciles.

A Javier González por ser mi *security blanket* durante tantos años, por apoyarme, por ayudarme a no darme por vencida, por creer en mí y por no dejarme caer nunca. Gracias por estar aquí siempre, por soportar mi mal humor cuando las cosas no salían y por alegrarte a mi lado cuando todo marchaba bien. Gracias por todo tu amor y por todos estos años de felicidad.

Transporte electrónico y propiedades ópticas de nanohojuelas de MoS_2 y WS_2 en el límite de percolación

Resumen

Con el descubrimiento del grafeno, los materiales laminares unidos por interacciones de Van der Waals atrajeron fuertemente la atención de la comunidad científica, ya que estos materiales exhiben modificaciones en sus propiedades conforme el número de láminas decrece.

En este proyecto de tesis se estudia el sulfuro de molibdeno y el sulfuro de tungsteno (MoS_2 y WS_2) que pertenecen a los dicalcogenuros de metales de transición, que entran en la clasificación de cristales de Van der Waals. Estos materiales surgen como una alternativa al grafeno por las propiedades que exhiben en bajas dimensiones, sin embargo, estos materiales han sido estudiados en forma aislada y bidimensional. Por esta razón se abre la interrogante del comportamiento de estos materiales en forma de nano-hojuela, es decir, cristales compuestos por algunas láminas en distintos límites de percolación, es decir, sistemas de nano-hojuelas que interactúen entre sí.

El presente trabajo tuvo como finalidad estudiar esta problemática de manera teórico-experimental. En la vertiente experimental, se inició con la síntesis del material, buscando así un método que permitiera la obtención de estas nano-hojuelas a gran escala, en comparación con trabajos previamente reportados. La técnica utilizada fue la *delaminación asistida por pre-tratamiento solvotermal*, siendo esta técnica la que presenta mejores resultados respecto al tamaño de las hojuelas en comparación con técnicas como delaminación por tratamiento ultrasónico. Con la finalidad de estudiar los cambios inducidos en las muestras sintetizadas fue necesaria su caracterización utilizando espectroscopia Raman y microscopía SEM.

Los resultados arrojados por ambas técnicas de caracterización confirman la obtención de nano-hojuelas con la técnica anteriormente mencionada ya que el grosor de los cristales

disminuye en comparación con el material precursor. Simultáneamente los resultados concuerdan con la inserción de defectos en las nano-hojuelas durante la delaminación. Más aún, se logro encontrar la relación entre los defectos inducidos y las condiciones para el pre-tratamiento solvotermal. Por lo tanto con la técnica utilizada en este trabajo es posible obtener muestras de bajas dimensiones y con defectos particulares a gran escala y a menor costo en comparación con técnicas previamente reportadas.

Una vez sentadas las características de las nano-hojuelas fue posible realizar mediciones de corriente-voltaje para las distintas muestras obtenidas. Esta caracterización eléctrica permitió confirmar la presencia y tipo de defectos, así como el efecto de cada defecto en la conductividad del sistema. Adicionalmente se realizaron mediciones con distintas concentración de muestra con la finalidad de estudiar las nano-hojuelas en el límite de percolación.

Por otro lado, las propiedades ópticas fueron estudiadas de forma teórico-experimental. Los espectros de reflectividad, con polarización de la luz S y P, para una película de MoS_2 (WS_2) se obtuvieron mediante simulación numérica a través de un programa computacional desarrollado en Fortran. Por otro lado se obtuvieron los espectros de reflectividad en polarización S y P experimentalmente para películas de nano-hojuelas de MoS_2 y WS_2 con la finalidad de comparar los resultados experimentales con los cálculos numéricos. Confirmando así, que los excitones propios de ambos sulfuros observados para una película de sulfuro también se observan en el sistema experimental compuesto por múltiples nano-hojuelas.

Finalmente se estudió teóricamente la difracción para el sistema de una nanorejilla de MoS_2 a partir de cálculos computacionales desarrollados en Fortran. Donde se observa la potencial aplicación de estos sistemas en dispositivos para la manipulación de la luz.

Electronic transport and optical properties in MoS₂ and WS₂ nanoflakes at the percolation limit

Abstract

With the discovery of graphene, layered materials bonded by Van der Waals interactions strongly attracted the attention of the scientific community, since those materials exhibit modifications in their properties as the number of sheets decreases.

This thesis project studies the molybdenum disulfide and tungsten disulfide (MoS₂ and WS₂) that belong to the Transition Metal Dichalcogenides, which fall into the Van der Waals crystal classification. These materials rise as an alternative to graphene due to their properties in low dimensions, however, those materials have been studied in two dimensional and isolated way. For this reason, the question about the behavior of those materials in the nano-flake form, composed by several layers of material, in diferents percolation limits is open.

The purpose of this work was to study this problematic in a theoretical-experimental way. On the experimental side, it started with the synthesis of the material, by looking for a method that allows to obtaining these nano-flakes on a large scale compared to previously reported works. The technique used was *delamination assisted by solvothermal pre-treatment*, this technique is the one that shows the best results with respect to the size of the flakes compared to other techniques such as delamination by ultrasonic treatment. All samples obtained were characterized using Raman spectroscopy and scanning electron microscopy to analyze the induced changes in each synthesized sample.

The results of the characterization confirm the obtaining of nano-flakes with the previously mentioned experimental technique since the thickness of the crystals decreases compared to the precursor material. Simultaneously, the results agree with the insertion of defects in the nano-flakes during delamination. Furthermore, it was possible to find the relationship between the induced defects and the conditions for the solvothermal pre-

treatment. Therefore, with the technique used in this work it is possible to obtain low-dimensional samples with particular defects on a large scale and at a lower cost compared to previously reported techniques.

Once the morphology characterization finished it was possible to make current-voltage measurements for each synthesized sample. This electrical characterization allowed to confirm the presence and defect type, besides the effect of each defect in the system conductivity. Additionally measurements were made with different nano-flakes concentrations to study the system in the percolation limit.

On the other hand, the optical properties were studied in a theoretical-experimental way. The reflectivity spectra, in both S and P polarization of light, for a MoS₂ (WS₂) film were obtained using a numerical simulation by means of a program developed in Fortran. On the other hand, reflectivity spectra in S and P polarization were obtained experimentally for MoS₂ and WS₂ nano-flake films in order to compare the results. Thus confirming, that the characteristic excitons observed for a film of sulfide are also observed for the system composed of multiple nano-flakes.

Finally, the diffraction for the MoS₂ nanograting system was theoretically studied based on computational calculations developed in Fortran. Where the potential application of these systems in devices for light manipulation is observed.

Artículos publicados en revistas internacionales indexadas

- S. Pérez-Díaz, S. Cortés-López, F. Pérez-Rodríguez, *Light diffraction by a nanograting with bimetallic metamaterial*, *Optical Materials*, **118**, 111231 (2021).

Artículos a ser enviados

- S. Pérez-Díaz, E. Quiroga-González, F. Pérez-Rodríguez, *Controlling type defects by solvothermal-assisted synthesis for MoS₂ and WS₂ nanoflakes*, (en proceso).

Participación en eventos

- *Reflectometría a 45° de hojuelas de MoS₂ sobre sustrato*. S. Pérez-Díaz, E. Quiroga-González, F. Pérez-Rodríguez. Reunión Anual de la División de Estado Sólido (en línea); Puebla, Puebla, México (2021).
- *Transporte electrónico y propiedades ópticas en los sulfuros bidimensionales MoS₂ y WS₂ en el límite de percolación*. S. Pérez-Díaz, E. Quiroga-González, F. Pérez-Rodríguez. Simposio Estudiantil de Posgrado en Ciencia de Materiales BUAP 2021 (en línea); Puebla, Puebla, México (2021).
- *Síntesis física y espectroscopía Raman de hojuelas de MoS₂ y WS₂*. S. Pérez-Díaz, E. Quiroga-González, F. Pérez-Rodríguez. Baja dimensionalidad 2021 (en línea); Puebla, Puebla, México (2021).
- *Correlation of particle size and density of defects with the nature of delamination techniques for producing nanoflakes of MoS₂ and WS₂*. S. Pérez-Díaz, E. Quiroga-González, F. Pérez-Rodríguez. 29st International Materials Research Congress (en línea); Cancún, Quintana Roo, México (2021).
- *Evidencing combined Raman effects of stress and particle size modification of MoS₂ and WS₂ prepared by solvothermal-assited ultrasonic delamination*. S. Pérez-Díaz, E. Quiroga-González, F. Pérez-Rodríguez. 30st International Materials Research Congress; Cancún, Quintana Roo, México (2022).

Índice general

1. Introducción	1
2. Conceptos Generales	6
2.1. Dicalcogenuros de metales de transición	7
2.1.1. Estructura	7
2.1.2. Métodos de síntesis	9
2.1.3. Propiedades ópticas	10
2.1.4. Propiedades eléctricas	11
2.2. Técnicas de Caracterización	12
2.2.1. Espectroscopia Raman	12
2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido	13
2.2.3. Espectroscopia UV-vis	14
2.2.4. Mediciones Corriente-Voltaje	14
3. Detalles experimentales	16
3.1. Delaminación asistida por pre-tratamiento solvotermal	17
3.2. Técnicas de caracterización utilizadas	19

3.2.1.	Microscopía Electrónica de Barrido	19
3.2.2.	Espectroscopia Raman	20
3.2.3.	Mediciones Corriente-Voltaje	20
3.2.4.	Reflectometria UV-vis	21
4.	Estudio experimental de propiedades estructurales y eléctricas de nanohojuelas producidas por delaminación asistida por pre-tratamiento solvotérmico	23
4.1.	Tamaño y morfología de las nanohojuelas preparadas por delaminación asistida por pre-tratamiento solvotérmico	24
4.1.1.	MoS ₂	25
4.1.2.	WS ₂	32
4.2.	Estudio de propiedades estructurales de nanohojuelas por espectroscopía Raman	38
4.2.1.	MoS ₂	41
4.2.2.	WS ₂	47
4.3.	Estudio de propiedades eléctricas de películas de nanohojuelas	51
4.3.1.	MoS ₂	51
4.3.2.	WS ₂	56
5.	Estudio de reflexión visible de películas de MoS₂ y WS₂	62
5.1.	Reflectividad para polarizaciones P y S	63
5.1.1.	Polarización P	66
5.1.2.	Polarización S	67
6.	Difracción de nanorejillas	77

6.1. Formalismo teórico	78
6.1.1. Campo eléctrico paralelo a las capas del metamaterial	80
6.1.2. Campo eléctrico perpendicular a las capas del metamaterial	83
6.2. Resultados	84
6.2.1. Campo eléctrico paralelo a las capas del metamaterial	84
6.2.2. Campo eléctrico perpendicular a las capas del metamaterial	93
6.3. Aplicación al sistema de MoS ₂	96
7. Conclusiones	101

Índice de figuras

2.1. Esquema tridimensional de la estructura laminar típica de un TMDs (a la izquierda). Estructura atómica de una mono-lámina de TMDs, en rosa se representan los átomos de calcogenuros mientras que en morado los átomos de metal de transición (a la derecha).	8
2.2. (a) Comparación entre los diferentes tipos de dispersión relacionados en la espectroscopia Raman. (b) Esquema de la interacción del haz incidente, la molécula del material y los haces dispersados. (Imagen de creación propia.)	13
2.3. (a) Respuesta eléctrica de un material óhmico y (b) Respuesta de un material no-óhmico. (Imagen de creación propia.)	15
3.1. Esquema del proceso de síntesis solvotermal asistida por ultrasonido.	18
3.2. Micrografía de contactos de aluminio.	20
3.3. (a) Contactos con red de cinta para el depósito preciso y (b) proceso de depósito en los contactos.	21
3.4. Muestra depositada entre los contactos.	22
3.5. Muestra depositada para reflectometría UV-vis.	22
4.1. Micrografías SEM del material precursor (a) vista superior y (b) vista lateral de las hojuelas de MoS ₂	25

4.2. Distribución de las mediciones para el grosor de los cristales precursores de MoS_2 . En la parte superior derecha se presenta un histograma de los grosores con mayores cuentas.	26
4.3. Micrografías SEM de las hojuelas de MoS_2 obtenidas con concentración de 1:0 (a) vista superior y (b) vista lateral.	27
4.4. Distribución de los grosores de las hojuelas de MoS_2 obtenidas para la concentración molar 1:0. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el histograma de los grosores en el rango donde se encuentra la mayor distribución.	28
4.5. Micrografías SEM de las hojuelas de Mo_2S_3 obtenidas con concentración de 1:10 (a) vista superior y (b) vista lateral.	28
4.6. Distribución de los grosores de las hojuelas de MoS_2 obtenidas con una concentración molar 1:10. El recuadro de la esquina superior derecha muestra un histograma en el rango donde se encuentra la mayor distribución.	29
4.7. Micrografías SEM de las hojuelas de MoS_2 obtenidas con concentración molar de 1:25 (a) vista superior y (b) vista lateral.	30
4.8. Distribución de los grosores de las hojuelas de MoS_2 obtenidas con una concentración molar 1:25. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el rango donde se encuentra la mayor distribución.	31
4.9. Grosor promedio contra concentración molar para nano-hojuelas de MoS_2	31
4.10. Micrografías SEM del material precursor (a) vista superior y (b) vista lateral de las hojuelas de WS_2	32
4.11. Distribución de los grosores medidos para el WS_2 precursor. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el histograma del rango donde se encuentra la mayor distribución.	33
4.12. Micrografías SEM del material precursor (a) vista superior y (b) vista lateral de las hojuelas de WS_2 obtenidas con concentración molar de 1:0.	34

4.13. Distribución de los grosores de las hojuelas de WS ₂ obtenidas con una concentración molar 1:0. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el histograma en el rango donde se encuentra la mayor distribución.	34
4.14. Micrografías SEM de las muestras de WS ₂ obtenidas con la concentración 1:10 (a) vista superior y (b) vista lateral.	35
4.15. Distribución de los grosores de las hojuelas de WS ₂ obtenidas con una concentración molar 1:10. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el histograma del rango donde se encuentra la mayor distribución. . .	36
4.16. Micrografías SEM del material precursor (a) vista superior y (b) vista lateral de las hojuelas de WS ₂ obtenidas con concentración molar 1:25.	36
4.17. Distribución de los grosores de las hojuelas de WS ₂ obtenidas con una concentración molar 1:25. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el histograma en el rango donde se encuentra la mayor distribución. .	37
4.18. Comparación entre los valores promedio de grosores vs concentración molar durante la síntesis para nano- hojuelas de WS ₂	38
4.19. Modos vibracionales característicos de los sulfuros MoS ₂ y WS ₂	39
4.20. Efecto del número de láminas en la frecuencia del modo A _{1g}	40
4.21. Espectros Raman de las muestras de MoS ₂	42
4.22. (a) Deconvolución de señales correspondientes a las bandas 2LA(M) y A _{2u} . (b) Razón de intensidades de las bandas para el sulfuro MoS ₂	43
4.23. Acercamiento a las bandas características de MoS ₂	44
4.24. (a) Posición de las bandas E _{2g} ¹ y A _{1g} y (b) diferencia en (cm ⁻¹) entre las bandas para las hojuelas de MoS ₂	45
4.25. Esquema de los efectos producidos por las vacancias de (a) azufre y (b) molibdeno.	46
4.26. Espectros Raman de las muestras de WS ₂	48

4.27. (a)Acercamiento a las bandas principales E_{2g}^1 y A_{1g} y (b)Deconvolución de señales correspondientes a las bandas 2LA(M) y E_{2g}^1 para el WS_2	49
4.28. (a) Posición de las bandas principales E_{2g}^1 y A_{1g} , (b) diferencia entre las posiciones de ambas bandas para el sulfuro WS_2	50
4.29. Razón entre las intensidades de los modos 2LA(M) y el modo A_{1g} , $I(2LA(M))/I(A_{1g})$ para WS_2	50
4.30. Mediciones de corriente vs voltaje para nano-hojuelas de MoS_2 obtenidas con distintas concentraciones molares	51
4.31. Curvas I-V y ajustes lineales de nano-hojuelas de MoS_2 obtenidas con distintas concentraciones molares.	52
4.32. Comparación entre la resistencia eléctrica y la concentración utilizada durante la síntesis de nano-hojuelas de MoS_2	53
4.33. Mediciones de corriente vs voltaje para las distintas concentraciones de muestra de MoS_2 preparadas con la proporción 1:0.	54
4.34. Curvas I-V para distintas concentraciones de nano-hojuelas de MoS_2 obtenidas con concentración molar 1:0	55
4.35. Comparación de resistencia contra la cantidad de hojuelas de MoS_2	56
4.36. Mediciones de corriente vs voltaje para las hojuelas de WS_2 obtenidas con distintas concentraciones molares.	57
4.37. Curvas I-V para valores positivos de voltaje de las nano-hojuelas de WS_2 para distintas concentraciones molares.	58
4.38. Comparación de las resistencias obtenidas del ajuste exponencial para las nano-hojuelas de WS_2 obtenidas con diferentes concentraciones molares. . .	58
4.39. Mediciones de corriente vs voltaje para las distintas concentraciones de nano-hojuelas de WS_2	59
4.40. Curvas I-V y ajustes correspondientes para distintas concentraciones de nano-hojuelas de WS_2	60

4.41. Comparación de las resistencias obtenidas del ajuste exponencial para las nano-hojuelas de WS_2 obtenidas con diferentes concentraciones de muestra.	61
5.1. Esquema de onda electromagnética, el campo magnético en rosa mientras que el campo eléctrico se presenta en azul. (Imagen de creación propia.)	64
5.2. Sistema de película de MoS_2 o WS_2 sobre sustrato.	65
5.3. Polarización P para sistema de 3 medios. (Imagen de creación propia.)	66
5.4. Polarización S para sistema de 3 medios.(Imagen de creación propia.)	68
5.5. Componentes paralela y perpendicular de la función dieléctrica de nano-hojuela de MoS_2 [1]	69
5.6. Espectro de reflectividad para una película de 10 nm de MoS_2 .	70
5.7. Espectro de Reflectividad para polarización P película de nano-hojuelas de MoS_2 obtenido experimentalmente.	70
5.8. Espectro de reflectividad para polarización P de una película de MoS_2 con un grosor de 10 nm.	71
5.9. Espectro de R_s experimental para una película de nano-hojuelas de MoS_2 .	72
5.10. Componentes paralela y perpendicular de la función dieléctrica de nano-hojuela de WS_2 [1]	73
5.11. Espectro de Reflectividad para polarización P para una película de WS_2 de grosor de 10 nm.	73
5.12. Espectro R_p medido experimentalmente para una película de nano-hojuelas de WS_2 .	74
5.13. Espectro de Reflectividad para polarización S de unapelícula de WS_2 de grosor 10 nm.	75
5.14. Espectro R_s experimental para una película de nano-hojuelas de WS_2 .	76

6.1.	Diagrama de la nanorejilla metamaterial-dieléctrico sobre un sustrato de vidrio con diferentes orientaciones del metamaterial. (Imagen tomada del artículo <i>Lighth diffraction by a nanograting with bimetallic metamaterial</i>) . . .	78
6.2.	Permitividad paralela $\varepsilon = \varepsilon_{\parallel}$ del metamaterial bimetalico en función de la frecuencia con diferentes fracciones de llenado de Ag, f_{Ag} . La línea continua — (línea punteada - -) corresponde a la parte real (parte imaginaria). . . .	85
6.3.	(a) Espectros de difracción en función de la frecuencia ω de orden 0 ($R_0(\omega)$ y $T_0(\omega)$) y de orden 1 ($R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$) para una fracción de llenado de metamaterial en la nanorejilla de $f = 0.5$. (b) Relaciones de dispersión de las ondas difractadas de orden 0 y 1 en el aire ($q_{z,0}$ y $q_{z,1}$) y en el sustrato de vidrio ($k_{z,0}$ y $k_{z,1}$), respectivamente. La línea sólida — (línea punteada - -) corresponde a la parte real (parte imaginaria) de la componente z del vector de onda.	87
6.4.	Espectros de difracción (a) $R_0(\omega)$, (b) $T_0(\omega)$, (c) $R_1(\omega)$ y (d) $T_1(\omega)$ en función de la frecuencia ω y la fracción de llenado f_{Ag} de Ag del metamaterial bimetalico Al-Ag. La fracción de llenado del metamaterial en la nanorejilla es $f = 0.5$	88
6.5.	Esquemas de las geometrías caso 1 (a) y caso 2 (b) que corresponden a placas metálicas paralelas y perpendiculares a la dirección de la periodicidad de la nanorejilla, respectivamente.	89
6.6.	Espectros de difracción en función de la frecuencia ω (a) de orden 0 ($R_0(\omega)$, $T_0(\omega)$) y (b) de orden 1 ($R_1(\omega)$, $T_1(\omega)$) para una fracción de llenado de metamaterial bimetalico Al-Ag en la nanorejilla de $f = 0.5$. En los paneles (a) y (b) la línea — corresponde a $R_0(\omega)$ y $R_1(\omega)$ y la línea - - a $T_0(\omega)$ y $T_1(\omega)$, respectivamente.	92
6.7.	Permitividad perpendicular $\varepsilon = \varepsilon_{\perp}$ del metamaterial bimetalico en función de la frecuencia con diferentes fracciones de llenado de Ag, f_{Ag} . La línea continua — (línea punteada - -) corresponde a la parte real (parte imaginaria).	94

6.8. Espectros de difracción en función de la frecuencia ω de orden 0 ($R_0(\omega)$ y $T_0(\omega)$) y de orden 1 ($R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$) para una fracción de llenado de metamaterial bimetalico en la nanorejilla de $f = 0.5$	95
6.9. Espectros de difracción (a) $R_0(\omega)$, (b) $T_0(\omega)$, (c) $R_1(\omega)$ y (d) $T_1(\omega)$ en función de la frecuencia ω y la fracción de llenado f_{Ag} de Ag del metamaterial bimetalico Al-Ag. La fracción de llenado del metamaterial en la nanorejilla es $f = 0.5$	96
6.10. Esquema del sistema sustrato-nanorejilla de MoS_2	97
6.11. Espectros especulares (R_0 y T_0) y de difracción de orden 1 (R_1 y T_1) para sistema de mono-capa de MoS_2 con un periodo de $a = 600$ nm.	98
6.12. Esquema del sistema sustrato- nanorejilla de MoS_2 entre dos placas de Silicio.	99
6.13. Espectros especulares (R_0 y T_0) y de difracción de orden 1 (R_1 y T_1) para sistema de mono-capa de MoS_2 entre dos capas de Silicio con un periodo de $a = 600$ nm.	100

Capítulo 1

Introducción

Materiales laminares como el grafito se pueden delaminar provocando una disminución en el grosor del cristal original. Esta característica atrajo fuertemente la atención cuando surgió el primer material bidimensional al disminuir el grosor del grafito hasta llevarlo a niveles atómicos. Este nuevo material llamado grafeno se sintetizó exitosamente en 2004 [2] a partir de la exfoliación mecánica del grafito. Dicho material consta de una capa atómica de carbón cuyos átomos están descritos por una red hexagonal bidimensional.

El grafeno posee propiedades eléctricas, mecánicas y fotónicas, por mencionar algunas, que no se observan en el grafito en bulto. Por ejemplo, presenta una brecha prohibida nula, los electrones se comportan como fermiones de Dirac [3], entre otras. Estos cambios en las propiedades del material lo alzan como alternativa prometedora para futuras aplicaciones como fotodetectores, moduladores ópticos etc. [4]. Gracias a las nuevas propiedades observadas en el grafeno se buscaron materiales que tuvieran una estructura similar a la del grafito para poder así disminuir su grosor pero conservar su morfología laminar.

Por lo anterior surgen como una alternativa natural aquellos materiales intrínsecamente laminares unidos por interacciones débiles. Estos materiales pueden dividirse en orgánicos, inorgánicos e híbridos [5]. El material laminar orgánico más conocido y estudiado es el *grafeno*, pero también existen los *cristales semiconductores orgánicos* que poseen características relevantes para aplicaciones en la fotónica y optoelectrónica [6], *las estructuras orgánicas unidas por hidrógeno* (HOF por sus siglas en inglés) que resultan ser

materiales prometedores en aplicaciones de transporte de medicamentos [7], entre otras.

Dentro de los materiales inorgánicos se encuentra el *fósforo negro* (BP por sus siglas en inglés), los *dicalcogenuros de metales de transición* (TMDs por sus siglas en inglés) y el *nitruro de boro hexagonal* (h-BN). Cada uno de estos materiales poseen características particulares que los hacen candidatos para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, en el caso del fósforo negro se han realizado transistores de efecto de campo con nano-hojuelas de grosores aproximados de 10 nm mostrando que este material resulta prometedor para dispositivos nanoelectrónicos [8]. Mientras que el h-BN resulta prometedor para aplicaciones en fotónica, ya que resulta ser un material hiperbólico natural [9]. Finalmente los TMDs al tratarse de una gran variedad de materiales cuentan con una amplia variedad de posibles aplicaciones, que van desde nanoelectrónica [10], catálisis [11] o dispositivos cuánticos [12] por mencionar algunos ejemplos.

Con la finalidad de estudiar a los TMDs se han desarrollado múltiples técnicas para la síntesis de estos materiales en baja dimensionalidad, dichas técnicas van desde exfoliación mecánica [13], síntesis solvotermal [14,15], exfoliación líquida [16,17], delaminación asistida por inserción de iones [18, 19], depósito químico de vapor [20, 21](CVD por sus siglas en inglés), entre otras.

Dentro de los TMDs se encuentran el sulfuro de molibdeno (MoS_2) y el sulfuro de tungsteno (WS_2) que han exhibido cambios notorios en su estructura de bandas cuando su grosor disminuye llegando a límites bidimensionales. En ambos casos cuando el material se encuentra en bulto tienen una brecha prohibida indirecta con un valor de 1.3 eV y 1.2 eV respectivamente. Mientras que en forma bidimensional tienen una brecha prohibida directa de $1.8 \text{ eV} - 1.9 \text{ eV}$ y 2.3 eV respectivamente. Lo que convierte a estos materiales en una prometedora alternativa para aplicaciones en electrónica, sensores, almacenamiento de energía y optoelectrónica [22, 23].

Por otro lado el estudio y aplicaciones de estos materiales se ha visto frenado por dos principales razones. La primera son las dimensiones de estos materiales, ya que todos los estudios de estos materiales se realizan en una sola mono-lámina y al tratarse de materiales de dimensiones nanométricas el manejo y ensamble resulta complicado. El segundo problema está relacionado con la síntesis de estos materiales, ya que si bien existen

gran cantidad de técnicas para su obtención no es posible tener control del grosor de la muestra a menos que esta se obtenga a partir de técnicas como CVD o PVD, ya que esta técnica permite tener un mayor control del tamaño y grosor de las muestras en comparación con el resto. Por ejemplo en [13] se logró la síntesis de partículas que van desde una hasta varias láminas, incluso excediendo el número de 10 láminas utilizando exfoliación mecánica de cristales de MoS_2 . Por otro lado en [14] utilizando la técnica hidrotermal se obtuvieron muestras de MoS_2 con diferentes morfologías como nano-sábanas o aglomerados con forma de flor, dichos cambios se hicieron a partir de la variación en temperatura y tiempo en el horno. Mientras que en [15] sintetizan nano-sábanas de MoS_2 con grosor de 2 o unas cuantas láminas, en ese trabajo, la cantidad de láminas fue controlada con la concentración molar entre Mo y S. Mientras que en [18] consiguen nano-sábanas con un grosor entre 4 y 6 láminas con la técnica hidrotermal asistida por exfoliación de corte. En resumen es más fácil y eficiente la obtención de nano-hojuelas en comparación con la obtención de mono-láminas.

Afortunadamente, las nano-hojuelas también exhiben propiedades interesantes, por ejemplo, los sulfuros MoS_2 y WS_2 han sido estudiados para su aplicación en baterías de ion de litio, se observó que en bulto exhiben facilidad para la inserción y extracción de iones de litio entre sus láminas, lamentablemente este proceso lleva a una debilitación estructural, mientras que si estos materiales se presentan en forma de nano-hojuelas resultan ser prometedores candidatos para ánodos, ya que la inestabilidad estructural observada en el material en bulto no interfiere en forma de nano-hojuelas [24].

Por otro lado, estos materiales se han estudiado para aplicaciones como sensor de gas, en particular de óxido de nitrógeno (NO) a temperatura ambiente [13], donde encontraron que sensores de MoS_2 con 2-, 3- y 4- láminas exhiben mayor sensibilidad al NO en comparación con el sensor hecho de una mono-lámina de MoS_2 . También se ha estudiado la respuesta de fotodetectores de WS_2 de múltiples capas donde se observa una respuesta y recuperación rápida (de menos de 20 ms), dicha respuesta es mejor en comparación con fotodetectores de mono-láminas MoS_2 [25].

Otra variable a tomar en consideración para el estudio y futura aplicación de los TDMs son aquellos defectos estructurales y contaminación que pueda sufrir dependiendo del método de síntesis y el medio en el que se encuentre. Ya que todos los materiales

pueden tener defectos intrínsecos que modifican sus propiedades así como también los contaminantes pueden tener un efecto positivo o negativo al desempeño del material dependiendo del contaminante. Gracias a estas modificaciones, surge la ingeniería de defectos, es decir, a partir de defectos inducidos en la muestra es posible modificar las propiedades de un material de acuerdo a las necesidades específicas.

Por ejemplo, en [26] a partir de cálculos utilizando Teoría funcional de la densidad (DFT por sus singlas en inglés) analizan el desempeño como catalizador de mono-lámina de MoS_2 con vacancias ordenadas de azufre. Más aún, comparan su desempeño como catalizador con diferentes orientaciones de las vacancias, a saber, columnas y grupos.

Por otro lado en [27] se observó que la fotoluminiscencia de mono-láminas de WS_2 se ve afectada por la densidad de defectos inducidos durante la síntesis. Para aquellas muestras con menos densidad de defectos la fotoluminiscencia es óptima a excitaciones de menor energía, mientras que para aquellas con mayor densidad de defectos la intensidad en la fotoluminiscencia aumenta para excitaciones de mayor energía.

Por todo lo anterior se hace evidente que estos materiales son prometedores para futuras aplicaciones, pero aún es necesario el estudio de los TMDs bajo diferentes consideraciones, ya que estos materiales se han estudiado de forma aislada, es decir, todos los estudios que se han realizado son a partir de una sola lámina, ya sea una mono-lámina aislada o una nano-hojuela de TMDs. Es aquí donde resulta interesante la modificación en las características de estos materiales si ahora se considera un sistema con múltiples nano-hojuelas interactuado entre sí, es decir, estudiar la percolación de estos materiales.

La percolación hace referencia al inicio de la conexión geométrica y conducción eléctrica en un sistema desordenado de varios cuerpos. Ambas conexiones no necesariamente ocurren al mismo tiempo ni bajo las mismas condiciones [28]. En particular, se han estudiado sistemas donde se tienen matrices aislantes con incrustaciones de grafeno con diferentes concentraciones y es aquí donde se puede observar claramente el efecto de percolación, ya que la gráfica de conductividad pasa de no tener medición, a exhibir el flujo de corriente. A este límite, donde pasa de aislante a conductor, se le conoce como límite de percolación y es donde la gráfica de corriente muestra una forma de S [29].

En particular resulta de interés para el objetivo de este trabajo el estudio teórico y

experimental de las propiedades ópticas y eléctricas de nano-hojuelas de los sulfuros MoS₂ y WS₂ en dos diferentes límites de percolación, así como su comportamiento eléctrico y óptico con defectos inducidos durante la síntesis. A continuación se presenta el objetivo general y los objetivos particulares de este trabajo de tesis.

Objetivo General

Estudiar de manera teórico-experimental el transporte eléctrico y propiedades ópticas de películas de nano-hojuelas de los sulfuros MoS₂ y WS₂ en dos límites de percolación diferentes:

- El primer límite corresponde a fronteras discretas, es decir, se depositarán las nano-hojuelas sobre sustrato, pero dichas nano-hojuelas no cubrirán por completo el sustrato.
- El segundo límite es aquel en que el sistema pueda considerarse como un medio efectivo, es decir, las nano-hojuelas depositadas cubren toda la superficie del sustrato.

Objetivos Particulares

- Síntesis de nano-hojuelas de MoS₂ y WS₂ utilizando la técnica de delaminación asistida por pre-tratamiento solvotermal.
- Caracterizar las nano-hojuelas usando las técnicas: espectroscopia Raman, difracción de rayos X, UV-Vis y SEM.
- Depositar las nano-hojuelas sobre sustrato.
- Estudiar los fenómenos de transporte eléctrico (I-V), experimental, para un arreglo discreto de nano-hojuelas de los sulfuros MoS₂ y WS₂.
- Estudiar los fenómenos de transporte eléctrico (I-V), experimental, para una configuración, que se considerará medio efectivo, de nano-hojuelas de los sulfuros MoS₂ y WS₂.
- Estudiar propiedades ópticas de ambos arreglos.
- Estudiar teóricamente las propiedades ópticas de los sulfuros MoS₂ y WS₂.

Capítulo 2

Conceptos Generales

El primer material bidimensional fue descubierto por Novoselov y colaboradores en 2004 con la técnica de “*exfoliación mecánica*” [2]. Este material constaba de una sola capa atómica de grafito y se le dio el nombre de grafeno. La obtención del grafeno fue posible gracias a la estructura atómica del grafito, a saber, el grafito es un material compuesto por láminas que se encuentran una sobre la otra unidas por interacciones de Van der Waals, es decir, se encuentran unidas por interacciones débiles que permiten la separación de las láminas que forman el material. A partir de este descubrimiento surgió el concepto de material bidimensional: aquellos materiales que constan de una o hasta algunas capas atómicas de grosor.

En forma bidimensional el grafeno exhibe modificaciones en sus propiedades físicas como alta movilidad de cargas a temperatura ambiente y efecto Hall cuántico por mencionar algunas [30]. En particular, se ha observado que el grafeno posee una estructura de bandas única, que consiste en una brecha energética (band gap) cero. Esto vuelve al material altamente sensible a señales ópticas. Por lo anterior, el grafeno se alza como un material prometedor para muchas aplicaciones, como nanofotónica.

Las modificaciones en las propiedades del grafito también son notorias cuando se tienen películas de algunos nanómetros de grosor, es decir, en forma de nano-hojuela también exhiben flexibilidad, elasticidad, estabilidad térmica y química [31] por mencionar algunas. Lo que hace a estos materiales prometedores para la industria farmacéutica [32], catálisis,

almacenamiento de energía, sensores entre otras aplicaciones [31].

Gracias al descubrimiento del grafeno y a sus posibles aplicaciones, los materiales laminares con interacción de Van der Waals entre las láminas surgen como alternativas prometedoras de materiales de baja dimensionalidad, ya que es posible disminuir su grosor conservando su estructura laminar. Existen diferentes materiales laminares que pueden reducir su grosor mediante diferentes técnicas, entre estos materiales se encuentran el nitrato de boro hexagonal, fósforo negro, los dicalcogenuros de metales de transición, entre otros [33].

2.1. Dicalcogenuros de metales de transición

2.1.1. Estructura

Los dicalcogenuros laminares de metales de transición (TMDs por sus siglas en inglés Transicional Metal Dichalcogenides), son materiales laminares que poseen una estructura atómica con la fórmula química:



donde M corresponde al metal de transición. Dichos metales pueden ser Mn, Mo, Cr, W, etc. Mientras que X corresponde al calcogenuro, por ejemplo, S, Se o Te. Estos materiales pueden ser desde aislantes, como el caso de HfS_2 , semiconductores como MoS_2 , semi-metálicos como WTe_2 , o hasta metálicos como NbS_2 . Una sola lámina de estos materiales está formada a su vez por tres capas atómicas. Dos de estas capas corresponden al calcogenuro y la capa de en medio al metal de transición [4].

En la figura 2.1 se presenta un esquema de la estructura atómica de TDMS. A la izquierda se muestra el material en bulto, donde se observa que dichos materiales están compuestos por láminas apiladas una sobre otra formando así el cristal macroscópico. A la derecha se presenta un acercamiento de una sola lámina de dicho material en donde se ve que la mono-lámina está formada, por su parte, de tres capas atómicas.

Debido a esta particular estructura atómica estos materiales son extremadamente anisótropos, es decir, su respuesta depende fuertemente de la dirección en que estos

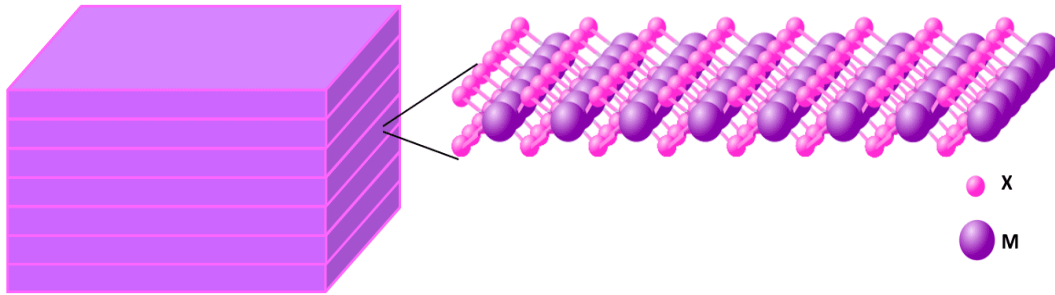


Figura 2.1: Esquema tridimensional de la estructura laminar típica de un TMDs (a la izquierda). Estructura atómica de una mono-lámina de TMDs, en rosa se representan los átomos de calcogenuro mientras que en morado los átomos de metal de transición (a la derecha).

materiales se encuentren orientados. Por ejemplo, la conductividad de MoS_2 en la dirección perpendicular a los planos es más baja por dos órdenes de magnitud en comparación con su respuesta eléctrica en la dirección paralela a sus planos. De igual forma, la conductividad térmica es menor cuando se mide de forma perpendicular a los planos [34].

Como se observa en la figura 2.1 estos materiales tienen una estructura tipo $X - M - X$. La cual se debe a la interacción covalente fuerte entre cada una de las capas atómicas, mientras que la unión entre cada una de las mono-láminas se debe a una interacción de Van der Waals.

Estas características toman mayor relevancia con el surgimiento del primer material bidimensional. Debido a que, al lograr sintetizar un material de tan baja dimensionalidad, se observaron modificaciones en las respuestas eléctrica, mecánica y térmica, por mencionar algunas, en comparación con el material en bulto. De esta manera la comunidad científica se interesó en la física de baja dimensionalidad. Al observar la modificación de las propiedades del material dependiendo de su grosor, surgió la interrogante de si dichas modificaciones podrían observarse en otros materiales, especialmente en aquellos materiales que poseen una estructura laminar. Fue en este punto que la comunidad científica volteó la vista hacia los TDMs.

2.1.2. Métodos de síntesis

Por su particular estructura y gracias a la naturaleza de sus interacciones inter-laminares, se pueden alcanzar especímenes de baja dimensionalidad, desde tener nano-hojuelas, es decir, hojuelas con varios nanómetros de grosor, hasta hojuelas bidimensionales. Por esta razón es que se han buscado diferentes alternativas para la obtención de TMDs de baja dimensionalidad.

Dentro de la bibliografía existen múltiples técnicas para la síntesis de estos materiales [22] [35] [36], como la síntesis *solvothermal* [37,38]. Con esta técnica se obtienen muestras con diferentes características dependiendo de las condiciones de presión y temperatura que se establezcan durante el tratamiento térmico. Por ejemplo, en [37] parten de S y Mo y encuentran la concentración óptima (1:2, Mo:S) para tener muestras con 2 o algunas láminas de grosor. Por otro lado, en [38] al variar la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico la morfología cambia. En este caso se observó que las muestras exhiben transiciones morfológicas, empezando con tener forma de coral, esferas parecidas a flores, hasta nano-sábanas con el aumento en la temperatura y tiempo.

En contraste con la síntesis anterior, existen métodos que permiten la delaminación de estos materiales partiendo directamente del material precursor como la *exfoliación mecánica* y la *exfoliación en fase líquida*. En la *exfoliación mecánica* se parte del material en bulto y se busca separar las láminas usando cinta adhesiva. Por ejemplo en [13] obtienen muestras con diferentes grosores que van desde 1 hasta 4 láminas. Para la *exfoliación en fase líquida* también se parte del material en bulto, pero a diferencia de la exfoliación mecánica los precursores se encuentran en un solvente y posteriormente con el uso de ultrasonido se busca la delaminación de la muestra [39,40]. En [39] exfolian grafito, MoSe₂, h-BN, MoS₂ y WS₂ utilizado como solvente agua desionizada y con un tiempo de ultrasonido de 60 h, en su mayoría se tienen hojuelas de 2-3 láminas mientras que el porcentaje de mono-láminas es aproximadamente de 20% - 30%.

Dentro de la exfoliación líquida existe una técnica que involucra la inserción de iones entre las capas del material para posteriormente delaminarlo, esta técnica es conocida como *delaminación asistida por inserción de iones*. En [18] se obtuvieron nano-hojuelas de MoS₂ compuestas de 4-6 láminas, en este caso la inserción de iones se llevó a cabo

mediante un proceso hidrotermal y la delaminación mediante fuerzas centrífugas.

Finalmente es posible obtener estos materiales laminares de baja dimensionalidad a partir de CVD (chemical vapor deposition), en donde por la precisión de la técnica se puede tener un mayor control en el número de láminas así como los contaminantes en ella [20].

De acuerdo con lo anterior se puede notar que dentro de las técnicas de obtención de estos materiales la única que nos permite tener mayor control de la cantidad de láminas es CVD, pero es una técnica con muchos parámetros de control así como mucho más costosa en comparación con el resto. Por lo que es más accesible la obtención de nano-hojuelas de estos materiales por técnicas como solvotermal y exfoliación líquida, ya que ambos casos permiten la obtención de dichas nano-hojuelas a gran escala.

2.1.3. Propiedades ópticas

La interacción luz-materia posee un rol importante en la ciencia y tecnología, por ejemplo, esta interacción es la base de todas las técnicas de espectroscopia como son espectroscopia Raman, difracción de Rayos X, etc. pero también resulta fundamental en aplicaciones como diodos emisores de luz, celdas solares, entre otras. Dicha interacción puede ser descrita como transiciones cuánticas de electrones que se ligan a la absorción, emisión y dispersión de fotones [41], por lo tanto, la respuesta del material cuando interactúe con la luz dependerá fuertemente de su estructura y composición. En particular, los dicalcogenuros de metales de transición exhiben una respuesta anisotrópica intrínseca al interactuar con la luz. Esto se debe a que estos materiales son naturalmente heterogéneos [42, 43].

Por otro lado, los sulfuros MoS_2 y WS_2 son materiales semiconductores, por lo que una de las principales características durante la interacción de estos materiales con la luz es la formación de excitones. En particular estos materiales exhiben 3 excitones característicos (conocidos como A, B y C) [44, 45] que generan altos índices de refracción en los rangos visible e infrarrojo.

Las propiedades electromagnéticas de estos materiales dependen de su función

dieléctrica. Pero debido a la anisotropía estructural, en estos materiales su función dieléctrica dependerá de su orientación, es decir, la función dieléctrica se describe a partir de un tensor de permitividad que tiene dos componentes principales, a saber, la componente paralela a los planos del cristal y la componente perpendicular a los planos. A su vez, cada una de estas componentes está descrita por una parte real y una parte imaginaria.

Se han hecho diferentes esfuerzos para calcular la función dieléctrica de estos materiales. Por ejemplo, en [44] se calcula la parte imaginaria de la función dieléctrica a partir de la reflectividad, medida experimentalmente, de una mono-capa de MoS₂. Esto se hace modelando la permitividad como un número complejo $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$ y posteriormente utilizan una superposición de osciladores de Lorentz.

Por otro lado, en [46] miden la permitividad de varios TMDs utilizando elipsometría, logrando medir ambas permitividades, es decir, las componentes paralela y perpendicular con sus correspondientes partes reales e imaginarias. El conocimiento de estas funciones resulta importante ya que a partir de ellas es posible conocer la respuesta de estos materiales al interactuar con la luz, más aún, al tener la función para ambas orientaciones es posible conocer la respuesta específica a una orientación dada.

2.1.4. Propiedades eléctricas

El avance en las técnicas de síntesis de los TMDs ha permitido su estudio experimental, evidenciando los cambios que experimentan conforme su grosor disminuye. Uno de los cambios más significativos es el que se presenta en los sulfuros MoS₂ y WS₂. Este cambio consiste en que el material pasa de tener una banda prohibida indirecta, cuando se tiene el material tridimensional, a tener una banda prohibida directa para láminas ultradelgadas [47, 48]. Esta característica resulta interesante para futuras aplicaciones en nanoelectrónica y optoelectrónica.

Por otro lado se ha observado que la movilidad electrónica a baja temperatura es mayor en comparación con la movilidad a temperatura ambiente para mono-láminas de MoS₂ [49]. Algo a tomar en cuenta es que la movilidad eléctrica depende fuertemente de la cantidad de defectos que tenga la muestra estudiada. Por ejemplo, en [50] se observó que

en dicha movilidad disminuye conforme la cantidad de vacancias de S aumenta, indicando que las vacancias de S actúan como dispersores que pueden modular el transporte en mono-láminas de MoS₂.

2.2. Técnicas de Caracterización

2.2.1. Espectroscopia Raman

Una de las técnicas de caracterización más utilizadas es la espectroscopia Raman. Esto porque es una técnica no destructiva que permite el análisis químico, estructural y molecular de una muestra. Esto se debe a que detecta los modos vibracionales específicos de las moléculas que se busca estudiar, para esto se basa en el fenómeno de dispersión inelástica de la luz.

En esta técnica la muestra analizada es irradiada por un láser con longitud de onda en la región UV-visible. El haz incidente interacciona con la muestra y provoca que sus moléculas se exciten desde un estado fundamental a un estado de energía virtual. Posteriormente las moléculas se relajan generando dos tipos de señales: la *dispersión Rayleigh* y la *dispersión Raman* [51]. La dispersión Rayleigh es una señal fuerte con la misma frecuencia que el haz incidente (ν_i). Aquí la molécula se relaja y regresa al estado base desde el que fue excitado. Mientras que, la dispersión Raman corresponde a una señal débil (aproximadamente 10^{-5} del haz incidente) con frecuencias $\nu_i \pm \nu_m$ en donde ν_m es la frecuencia vibracional de la molécula. Las frecuencias $\nu_i - \nu_m$ y $\nu_i + \nu_m$ corresponden a las frecuencias de la dispersión Raman-Stokes y Raman-anti-Stokes, respectivamente. El primer caso se debe a las moléculas que se relajan a un estado energético excitado. Mientras que el segundo se debe a aquellas moléculas que fueron excitadas desde un estado energético excitado provocando que en su posterior relajación vuelvan directamente a su estado fundamental. Lo anterior se ilustra de manera esquemática en la figura 2.2.

De lo anterior se concluye que en espectroscopia Raman las señales que se detectan son las provenientes de la dispersión Stokes y Anti-Stokes ya que son las señales que brindan información adicional a la frecuencia incidente. Más aún, contienen la información particular de la frecuencia vibracional de la molécula, la cuál es diferente para cada

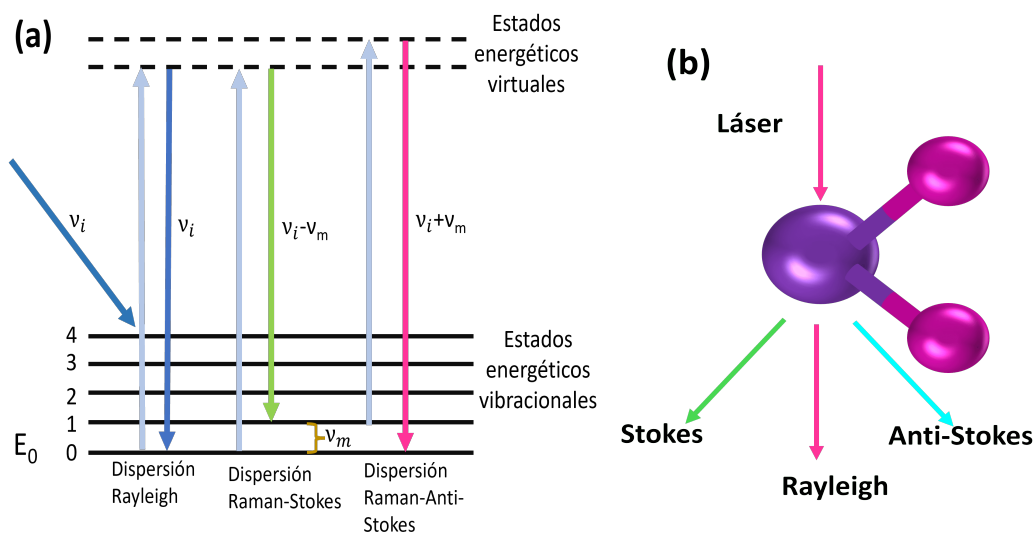


Figura 2.2: (a) Comparación entre los diferentes tipos de dispersión relacionados en la espectroscopia Raman. (b) Esquema de la interacción del haz incidente, la molécula del material y los haces dispersados. (Imagen de creación propia.)

material.

2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una herramienta muy útil en la caracterización de materiales ya que provee mayor resolución en muestras nanométricas en comparación con un microscopio óptico. Un microscopio óptico utiliza luz y lentes para observar un objeto en particular, mientras que un microscopio electrónico utiliza una fuente de electrones que permite tener una mejor definición gráfica de la muestra.

En un SEM la muestra se encuentra a alto vacío mientras es irradiada con un haz de electrones de alta energía. El haz incidente interactúa con la muestra tal que provoca que un electrón salga difractado y es esta señal la que es analizada por el equipo. Con este equipo se obtiene información de la morfología, topografía y composición de la muestra, entre otras características [52] dependiendo de los detectores con los que el equipo cuente.

2.2.3. Espectroscopia UV-vis

La espectroscopia UV-vis es parte de la espectroscopia óptica, se analiza la interacción de una muestra con una onda electromagnética incidente. En particular, cuando se habla de espectroscopia UV-vis la muestra es irradiada con luz en el rango ultravioleta-visible 197 nm - 3300 nm.

En esta técnica un haz de luz incide sobre la muestra y esta refleja, transmite y absorbe parte de la luz incidente.

2.2.4. Mediciones Corriente-Voltaje

Las mediciones eléctricas, particularmente Corriente-Voltaje, son una técnica de caracterización que nos permite conocer la respuesta eléctrica de la muestra. Para semiconductores es una técnica relevante, ya que, en su mayoría se busca la aplicación de estos materiales en dispositivos electrónicos.

Siempre que se habla de corriente y voltaje es inmediato pensar en la ley de Ohm:

$$V = IR,$$

donde tenemos una expresión que nos relaciona la corriente (I), el voltaje (V) y la resistencia (R). Justamente de este comportamiento es que deriva el nombre de los resistores óhmicos. Que son aquellos materiales cuyo comportamiento eléctrico (corriente contra voltaje: I-V) obedece a esta ley y se observa que la corriente incrementa linealmente con el voltaje aplicado. Dicho comportamiento se puede observar en la fig. 2.3(a). Por otra parte, existen también aquellos materiales que no obedecen la ley de Ohm, es decir, la relación entre corriente y voltaje no es lineal. A estos materiales se les conoce como no-óhmicos [véase la fig. 2.3(b)]. Finalmente, una vez que se conoce el comportamiento del material es posible encontrar su resistencia, conductividad y densidad de corriente.

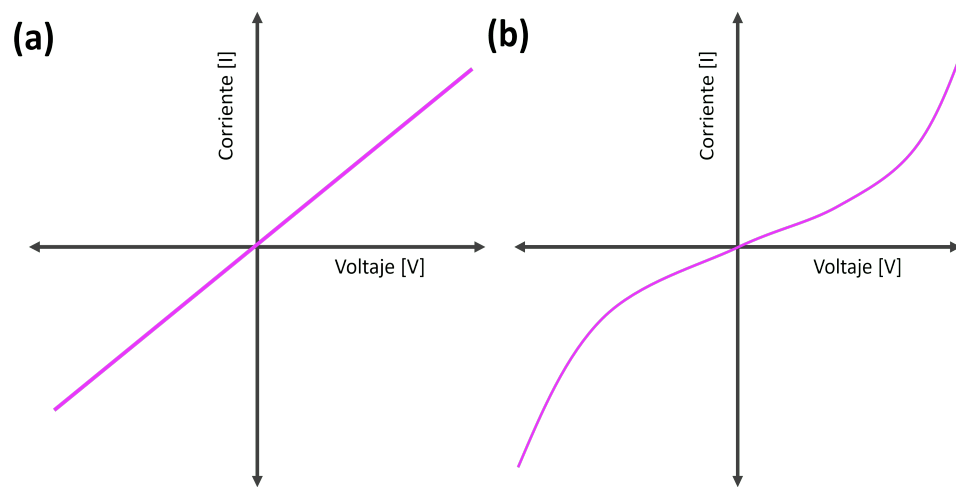


Figura 2.3: (a) Respuesta eléctrica de un material óhmico y (b) Respuesta de un material no-óhmico. (Imagen de creación propia.)

Capítulo 3

Detalles experimentales

En este capítulo se presentan los detalles experimentales para la síntesis de nanohojuelas de los sulfuros MoS_2 y WS_2 . Las muestras se fabricaron utilizando el método de delaminación asistida por pre-tratamiento solvotermal. Para cada sulfuro, MoS_2 y WS_2 , se obtuvieron 4 distintas muestras con diferentes concentraciones molares de materiales precursores. Se presentan los detalles experimentales de depósito de muestra para cada una de las técnicas de caracterización a saber, espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido, mediciones de corriente-voltaje y reflectometría UV-vis. Cada técnica se presenta en subsecciones separadas donde se detallan las características de medición así como los detalles de los equipos.

3.1. Delaminación asistida por pre-tratamiento solvotermal

Esta técnica se divide en dos partes. La primera parte consiste de un proceso *solvotermal* y la segunda de un *tratamiento ultrasónico*. El proceso completo para la obtención de nano-hojuelas se muestra en la figura 3.1.

Durante el proceso solvotermal se busca la inserción de iones de litio entre las láminas del material. Como se mencionó previamente los sulfuros MoS_2 y WS_2 son sólidos de Van der Waals, es decir, se encuentran unidos por interacciones electrostáticas, por lo tanto, la interacción depende de la distancia entre los cuerpos. En el caso de estos materiales, la fuerza de unión entre cada una de las láminas dependerá de igual manera de la distancia entre ellas. Por lo que al insertar iones entre las láminas se busca que la distancia interlaminar aumente provocando así que la fuerza de unión entre ellas disminuya.

Mientras que el proceso de ultrasonido se utiliza para la delaminación de los cristales, logrando así reducir el espesor. Esta delaminación es posible gracias a las fuerzas que se generan en la solución cuando se aplica el ultrasonido, es decir, cuando se aplica ultrasonido a la solución se forman vórtices que provocan fuerzas en todas direcciones. Ya que la fuerza que mantiene unidas a las láminas es débil, se espera que se rompan dichos enlaces provocando un decremento en el número de láminas que forman los cristales.

Para la obtención de las muestras se partió de cristales de MoS_2 así como de WS_2 y como fuente de litio se utilizó nitrato de litio (LiNO_3 , todos los precursores utilizados son de la marca Sigma Aldrich). Se usaron cuatro diferentes concentraciones molares de $\text{WS}_2:\text{LiNO}_3$ y $\text{MoS}_2:\text{LiNO}_3$ para el pre-tratamiento solvotermal, a saber, 1:0, 1:1, 1:10 y 1:25. Primero se realizaron los cálculos para saber la cantidad de LiNO_3 y MoS_2 o WS_2 . Una vez pesados cada uno de los precursores se procedió a transferirlos a su respectiva autoclave de teflón (20 mL). Posteriormente se mezclaron dichos elementos durante 15 min con una agitadora magnética. Todas las muestras se sintetizaron utilizando como solvente etilenglicol.

Todas las muestras fueron sintetizadas utilizando las mismas condiciones de temperatura, 180°C por 24 hrs. Transcurridas las 24 hrs las muestras fueron retiradas del

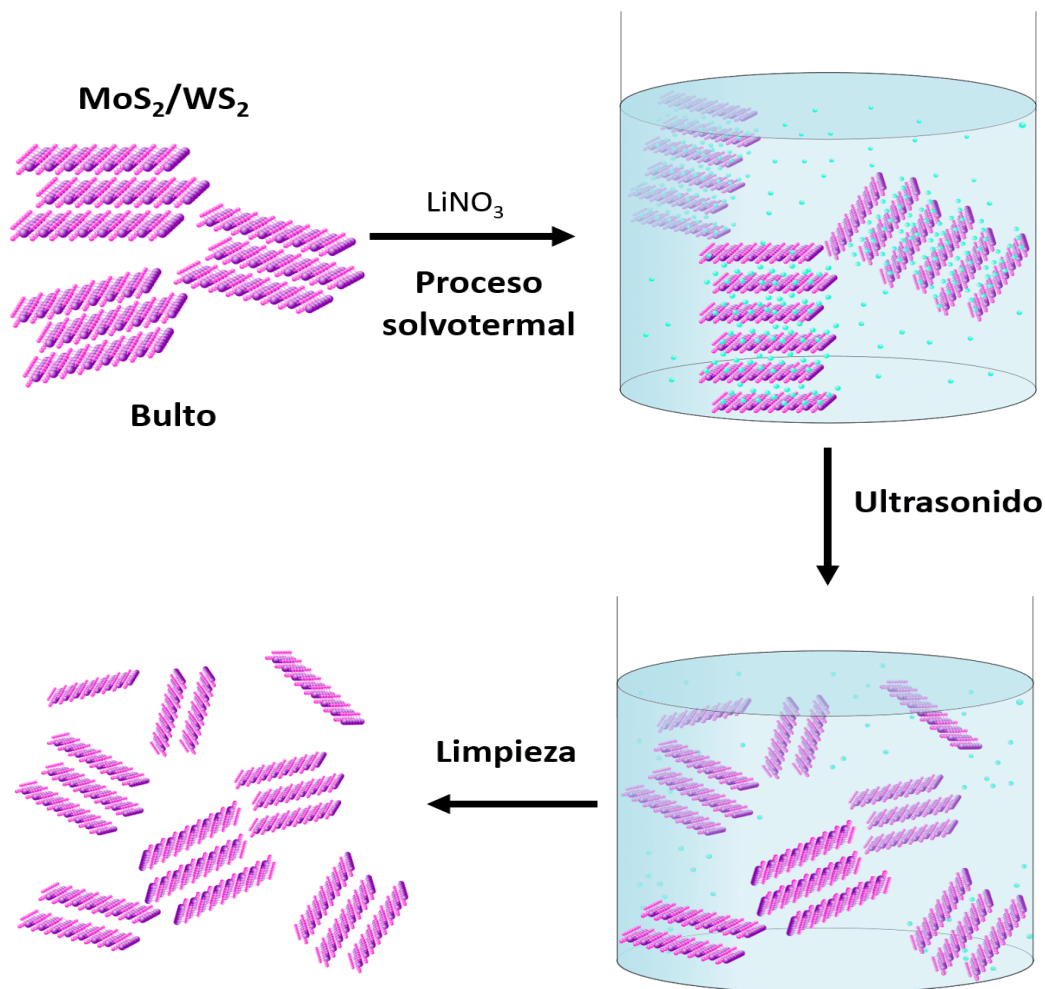


Figura 3.1: Esquema del proceso de síntesis solvotermal asistida por ultrasonido.

horno y se dejaron enfriar. Una vez que llegaron a temperatura ambiente las soluciones se transfirieron a vasos de precipitados para llevarlas al ultrasonido. Para este proceso se utilizó un homogeneizador *U10 ultrasonic homogenizer* marca Across International, ya que este equipo nos permite modular la potencia del ultrasonido, los intervalos de encendido y además de un monitoreo constante en la temperatura de la solución. Todas las muestras estuvieron bajo las mismas condiciones de ultrasonido, 825 W por 45 min. Dichos 45 min estuvieron divididos en 3 rondas de 15 min para evitar que la temperatura de la solución se elevara.

Finalmente las muestras fueron lavadas para retirar los restos de Li y etilenglicol, dicha limpieza se llevó a cabo por centrifugación. Para proceder con el proceso de limpieza la

solución obtenida del proceso ultrasónico se transfiere a un vial eppendorf, posteriormente se lleva a la centrifuga y se deja ahí durante 10 minutos, de esta forma la muestra se sedimenta y se separa del solvente. Una vez que la muestra se encuentra sedimentada es posible retirar el exceso de solvente del vial. Una vez que se retiro la mayor parte del etilenglicol se procedió a hacer un enjuague con acetona. Cada muestra se enjuago 15 veces hasta que el solvente fuese totalmente transparente. Como resultado todas las muestras obtenidas se encontraban como suspensión en acetona.

3.2. Técnicas de caracterización utilizadas

Con la finalidad de corroborar la composición química del material obtenido, así como para estudiar los efectos de cada una de las diferentes concentraciones utilizadas en la síntesis, las muestras obtenidas se estudiaron a través de diferentes técnicas de caracterización: *Espectroscopia Raman*, *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*, mediciones de *Corriente-Voltaje* y finalmente *reflectometría UV-vis*. A continuación se presenta a detalle cada uno de los procesos necesarios para cada una de las técnicas de caracterización.

3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica resulta relevante para conocer la morfología de las muestras sintetizadas y los cambios inducidos dependiendo de las concentraciones utilizadas en su obtención.

Para esta caracterización las muestras fueron depositadas sobre un sustrato de silicio. Dicho sustrato fue previamente lavado utilizando baño ultrasónico; 15 min en agua desionizada, 10 min en acetona y finalmente 15 min en agua desionizada. Una vez seco el sustrato se depositó una gota de 5 μL de cada una de las suspensiones y se procedió a esperar a la evaporación de la acetona para su posterior estudio.

Las micrografías fueron obtenidas con un microscopio de emisión de campo JSM-7800F (Jeol) que se encuentra en el laboratorio de Análisis de superficies localizado en la plata baja del edificio IF2 del Instituto de Física ‘‘Ing. Luis Rivera Terrazas’’ (IFUAP).

3.2.2. Espectroscopia Raman

Para realizar la caracterización Raman fue necesario el depósito de cada una de las muestras sobre un cubre objetos. Dicho cubre objetos fue previamente lavado en el baño ultrasónico. De la misma forma que para el silicio, primero se realizó un lavado con agua desionizada por 15 min, después 15 min en acetona y finalmente 15min en agua desionizada. Cuando los cubre objetos se encontraron secos se procedió al depósito de una gota de de 5 μL de cada una de las muestras obtenidas.

Los espectros fueron obtenidos con un espectrómetro Horiba-LabRAM con un láser de He-Ne (longitud de onda de 632.8 nm) que se encuentra en el Laboratorio Central del IFUAP.

3.2.3. Mediciones Corriente-Voltaje

Para las mediciones eléctricas fue necesario contar con contactos metálicos con una separación dada, de tal manera que fuese posible el depósito de la muestra entre ellos. En particular se utilizaron contactos de aluminio depositados sobre un sustrato de vidrio y la separación entre los contactos es de 149.4 μm . En la figura 3.2 se observa una micrografía de los contactos en donde las líneas negras corresponden al sustrato de vidrio y las partes blancas al aluminio. Si bien se tienen dos diferentes separaciones la muestra se depositó en aquellas con separación de 149.4 μm .

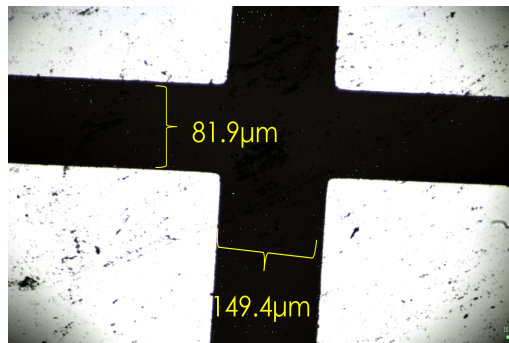


Figura 3.2: Micrografía de contactos de aluminio.

Para depositar de manera precisa la muestra fue necesario realizar una red sobre el

CAPÍTULO 3 DETALLES EXPERIMENTALES
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS

sustrato con los contactos como se muestra en la figura. 3.3(a), dicha red se realizó con la finalidad de delimitar la región donde se depositaría la muestra. Una vez que la red se colocó en todo el vidrio se procedió a depositar la muestra en las regiones rectangulares libres de cinta. Por lo reducido de la región el depósito de la muestra debía ser preciso y ya que la muestra se encuentra en acetona el depósito fue con gotas de $2 \mu\text{L}$ medidas con una micropipeta, como se observa en la figura 3.3(b). Para este depósito se colocó una gota de solución y esperando a que la acetona se evaporará completamente se procede a depositar otra gota. Dependiendo de la cantidad de gotas que se quieran colocar se repitió este proceso, gota-secado-gota. En particular se realizó el depósito de 10, 20, 40 y 80 gotas para las mediciones eléctricas.

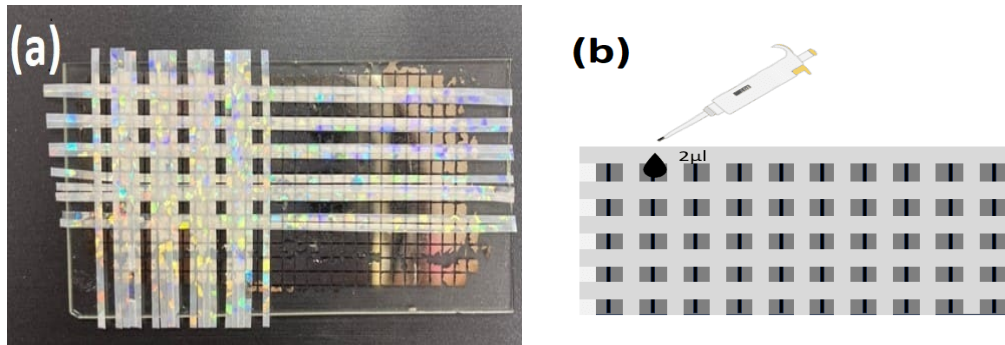


Figura 3.3: (a) Contactos con red de cinta para el depósito preciso y (b) proceso de depósito en los contactos.

Finalmente las cintas que delimitaban la zona de depósito se retiraron y se limpió con acetona la zona que rodea la muestra para garantizar que no quedaran restos de pegamento. La muestra colocada se presenta en la figura 3.4 en donde el cuadro gris opaco corresponde a la muestra seca y depositada.

3.2.4. Reflectometria UV-vis

Para la medición de estas muestras fue necesario depositar las muestras sobre un sustrato, de la misma manera que para la caracterización Raman las muestras se depositaron sobre un cubre objetos, previamente lavado. En este caso el depósito fue de gotas de $5 \mu\text{L}$. De manera similar que para las muestras depositadas entre los contactos se esperó entre gota y gota a que se evaporará previamente la acetona, en este caso se realizó un depósito de 35 gotas en total.

CAPÍTULO 3 DETALLES EXPERIMENTALES
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS

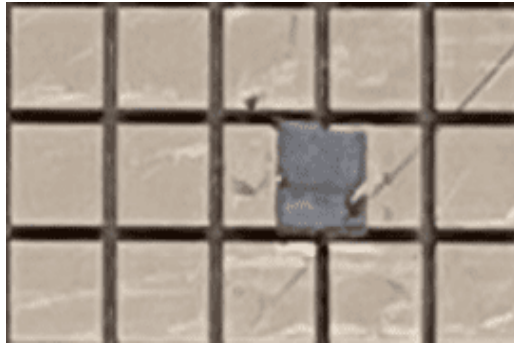


Figura 3.4: Muestra depositada entre los contactos.



Figura 3.5: Muestra depositada para reflectometría UV-vis.

Estas muestras fueron analizadas con el espectrómetro UV-Vis- NIR (Varian-Agilent-Cary 5000) en el rango de 200 nm - 900 nm , dicho espectrómetro se encuentra en el laboratorio central del IFUAP. Para estas mediciones se hizo uso de un aditamento que permite polarizar la luz incidente.

Capítulo 4

Estudio experimental de propiedades estructurales y eléctricas de nanohojuelas producidas por delaminación asistida por pre-tratamiento solvotérmico

En este capítulo se presenta un estudio experimental de las nano-hojuelas de MoS₂ y WS₂ obtenidas a partir de delaminación asistida por pre-tratamiento solvotérmico.

Para el estudio morfológico de las nano-hojuelas de los sulfuros se utilizó un microscopio electrónico de barrido. A partir de las micrográficas obtenidas fue posible observar y comparar la morfología de las nano-hojuelas obtenidas para cada una de las condiciones de síntesis, además se logró realizar un estudio estadístico de los grosores obtenidos, esto con la finalidad de comparar dichos grosores con las condiciones de síntesis y de forma

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

conocer las condiciones de síntesis que permiten obtener nano-hojuelas más delgadas.

Por otro lado, todas las muestras fueron analizadas con espectroscopia Raman, que nos permite hacer un análisis estructural que confirman y complementan los hallazgos obtenidos con SEM.

Finalmente se realizaron mediciones eléctricas de corriente-voltaje (I-V) para cada una de las muestras obtenidas con diferentes condiciones de síntesis, estas mediciones permitieron comparar los desempeños eléctricos y correlacionar los desempeños con los resultados estructurales y morfológicos obtenidos previamente.

4.1. Tamaño y morfología de las nanohojuelas preparadas por delaminación asistida por pre- tratamiento solvotérmico

Para analizar la morfología y los posibles cambios inducidos en los sulfuros MoS_2 y WS_2 se tomaron múltiples micrografías SEM que evidencian la morfología de hojuelas de las muestras obtenidas.

Por otro lado, se realizó un estudio estadístico del cambio en el grosor de las muestras dependiendo de la concentración utilizada entre los sulfuros y LiNO_3 . Para ello se recurrió al análisis de aquellas muestras con mayor concentración molar entre el sulfuro y el LiNO_3 (1:10, 1:25) y aquella muestra cuya concentración molar de LiNO_3 fue cero (1:0). Esto porque observando la tendencia de estas muestras se puede concluir algo análogo para la muestra con concentración 1:1. Con la finalidad de comparar los hallazgos obtenidos para las muestras sintetizadas, también se obtuvieron micrografías del material precursor.

Las micrografías y análisis de cada uno de los sulfuros se presentan a continuación en diferentes secciones.

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

4.1.1. MoS₂

Las micrografías de MoS₂ se presentarán de menor a mayor concentración molar de LiNO₃, por lo que se inicia con las micrografías del precursor, seguida por las micrografías para 1:0, 1:10 y finalmente 1:25. Para el análisis estadísticos se efectuaron 200 mediciones de los grosores de distintas hojuelas y se calculó el promedio y la desviación estándar para cada una de las concentraciones molares incluyendo el material precursor.

Las micrografías del material precursor se presentan en la figura 4.1. En el panel (a) se muestra una vista superior del material en bulto, en general, se observa que se parte de cristales tipo hojuelas de diferentes tamaños es decir que no son homogéneos pero en todos se observa dicha morfología de hojuela.

Por otro lado en el panel (b) de la figura 4.1 se muestra una vista lateral de algunas hojuelas precursoras con la finalidad de observar el grosor del que se parte. Nótese que también se tienen distintas medidas de grosores que van desde los 6 nm hasta los 135 nm por lo que se tienen un amplio rango de valores para dicho grosor.

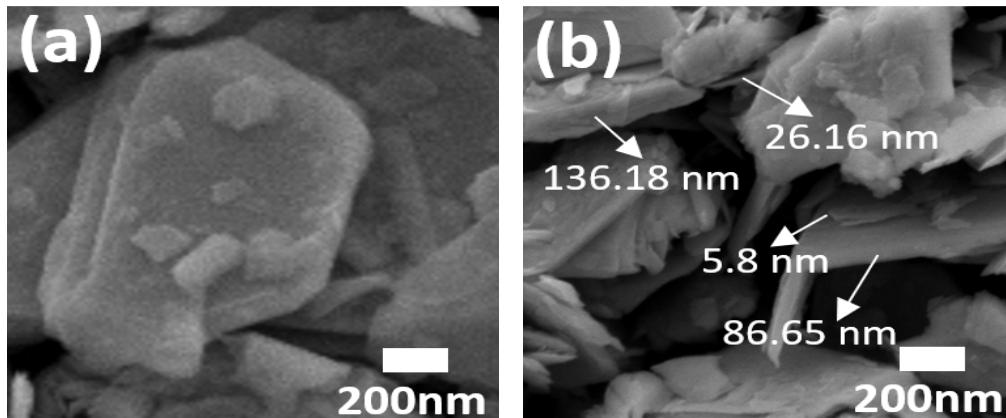


Figura 4.1: Micrografías SEM del material precursor (a) vista superior y (b) vista lateral de las hojuelas de MoS₂.

El grosor promedio del material precursor es de 66.8 nm con una desviación estándar de 54 nm. El alto valor en la desviación estándar confirma lo observado en la micrografía, es decir, se tiene una gran dispersión en los valores del grosor de las hojuelas iniciales. Esto se hace evidente si observamos la figura 4.2 en donde se presenta la distribución de los grosores del material precursor contra las cuentas de hojuelas de esos grosores.

Nótese que la mayoría de las hojuelas poseen un grosor menor a 100 nm, pero existen

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

hojuelas cuyo grosor excede los 300 nm, aunque en menor cantidad. Pero son estos valores los que provocan el aumento del valor de la desviación estándar. Más aún, en la figura 4.2 se presenta un histograma de los grosores contra las cuentas de hojuelas en el rango en donde se localizan la mayoría de las hojuelas que va de 0 a 100 nm donde se observa que no se tiene un valor claramente dominante para el grosor de las hojuelas. Por el contrario, los grosores se encuentran repartidos en el rango de 10 nm a 100 nm, siendo el rango de 10 nm a 60 nm donde se encuentran la mayoría de las hojuelas.

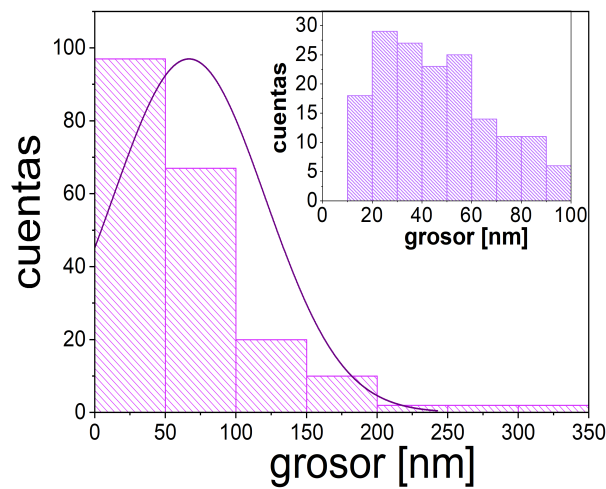


Figura 4.2: Distribución de las mediciones para el grosor de los cristales precursores de MoS_2 . En la parte superior derecha se presenta un histograma de los grosores con mayores cuentas.

Por otro lado en la figura 4.3 se presentan dos micrografías para la muestra obtenida con concentración molar 1:0, es decir, estas hojuelas ya pasaron por un proceso solvotermal y posteriormente la solución se llevó al ultrasonido.

En el panel (a) se muestra una vista superior de las hojuelas donde se evidencia que la morfología de hoja se conserva a pesar de los tratamientos realizados. Además, las hojuelas parecen más delgadas comparadas con el material en bulto. Para corroborar lo anterior en el panel (b) se presentan algunos grosores de esta muestra. En este caso se observan hojuelas cuyos grosores van desde los 3.5 nm hasta los 68 nm. Haciendo una rápida comparación con la figura 4.2(b) se observa una disminución en el grosor de las hojuelas, pero esto se confirmará o no con el análisis estadístico.

Para esta concentración, 1:0, el valor promedio para el grosor de las hojuelas es de

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

27.5 nm con una desviación estándar de 23.5 nm. Es evidente la disminución en el valor promedio del grosor para muestras con 1:0 comparada con el material precursor.

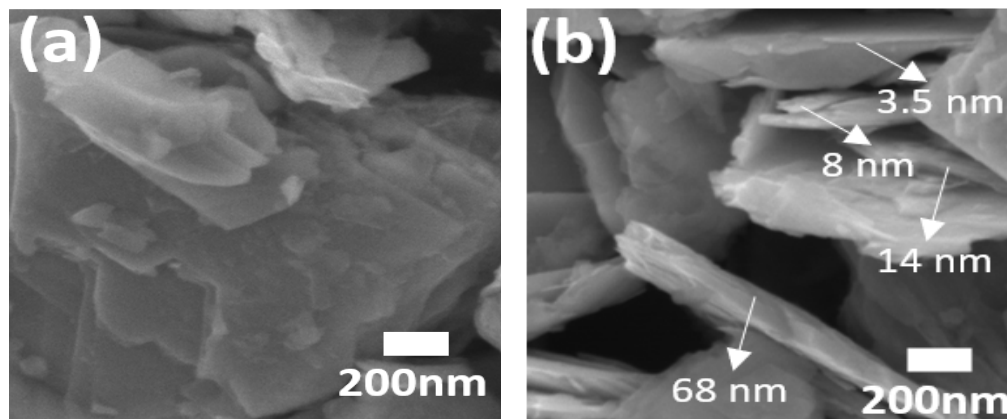


Figura 4.3: Micrografías SEM de las hojuelas de MoS₂ obtenidas con concentración de 1:0 (a) vista superior y (b) vista lateral.

Si bien la desviación estándar aún es grande si se compara con el valor promedio, es menor que la del precursor. Para entender el valor de la desviación estándar en la figura 4.4 se presenta la distribución de los grosores medidos.

En primer lugar se observa que el valor máximo que presentan las muestras es de 130 nm en contraste con el valor máximo para el precursor que fue de 350 nm. También se aprecia que para grosores menores de 50 nm se tiene una mayor cuenta de hojuelas. Para definir mejor el rango en que se encuentra la mayor cuenta de hojuelas se presenta un histograma en el rango de 0 nm a 60 nm ya que para esta distribución se observa mayor cantidad de cuentas en ese rango.

Para estas hojuelas podemos observar que ya se empieza a evidenciar un aumento en las cuentas para un rango más pequeño, de 15 nm a 20 nm, si comparamos el rango con mayor número de cuentas de esta muestra y la del material precursor notaremos que dicho rango disminuyó, por lo que podemos decir que con este proceso se logra homogeneizar un poco el grosor de las hojuelas comparado con el precursor.

Las micrografías de las hojuelas obtenidas de la concentración molar 1:10 se presentan en la figura 4.5. En el panel (a) se puede observar que la morfología de hojuela observada en el material precursor continua invariante a pesar de la incorporación de LiNO₃ previo al tratamiento solvotermal. Por otro lado en el panel (b) se muestran los grosores de algunas

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

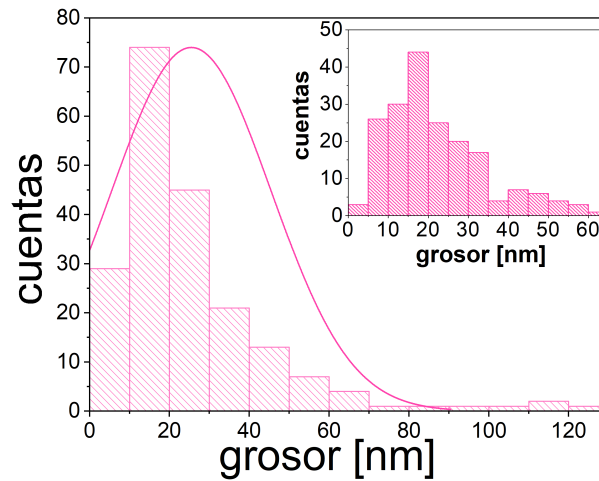


Figura 4.4: Distribución de los grosores de las hojuelas de MoS₂ obtenidas para la concentración molar 1:0. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el histograma de los grosores en el rango donde se encuentra la mayor distribución.

hojuelas, obsérvese que en esta micrografía hay grosores menores a 10 nm que comparados con los grosores observados en la figura 4.3 (b) son menores.

Ahora bien, el valor promedio del grosor de estas hojuelas es 12.07 nm con una desviación estándar de 12.05 nm. Comparando ambos valores con las muestras sintetizadas utilizando la concentración 1:0 se confirma la disminución en el grosor, así como una disminución en la desviación estándar. Pero también resulta evidente que la desviación estándar se aproxima mucho al valor promedio.

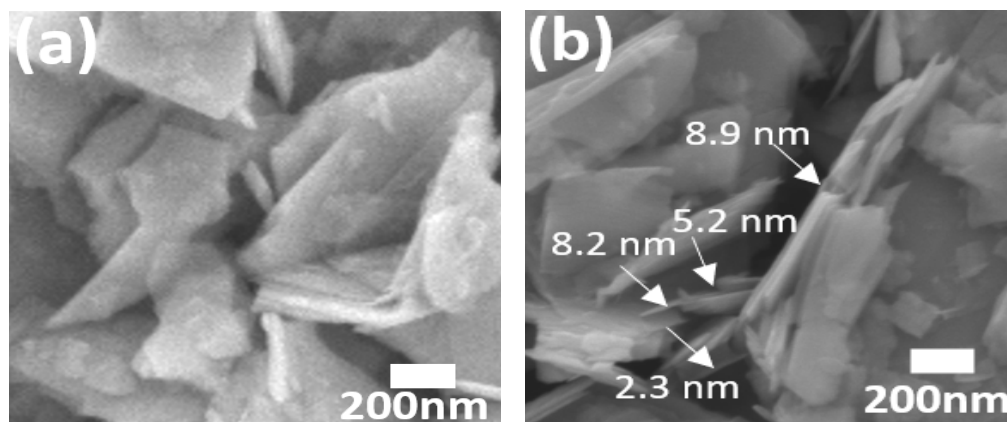


Figura 4.5: Micrografías SEM de las hojuelas de Mo₂ obtenidas con concentración de 1:10 (a) vista superior y (b) vista lateral.

Para entender mejor estos valores es necesario observar la distribución de los grosores

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

medidos. Dicha distribución se presenta en la figura 4.6 en donde se ve que el rango de grosores disminuyó en comparación con el rango para las muestras de 1:0, a saber, para la concentración de 1:10 el valor máximo de espesor de las hojuelas es de 80 nm, mientras que para aquellas hojuelas de 1:0 el grosor máximo es de 130 nm y para el material precursor se tienen valores de hasta 350 nm. También se puede observar que la mayoría de los espesores se encuentran en el rango de 0 a 20 nm. Más aún, en el histograma se muestra que el intervalo en que se encuentran la mayoría de las hojuelas es de 5 nm a 10 nm, es decir, bajo estas condiciones de síntesis se observa una mayor uniformidad en los grosores de las hojuelas..

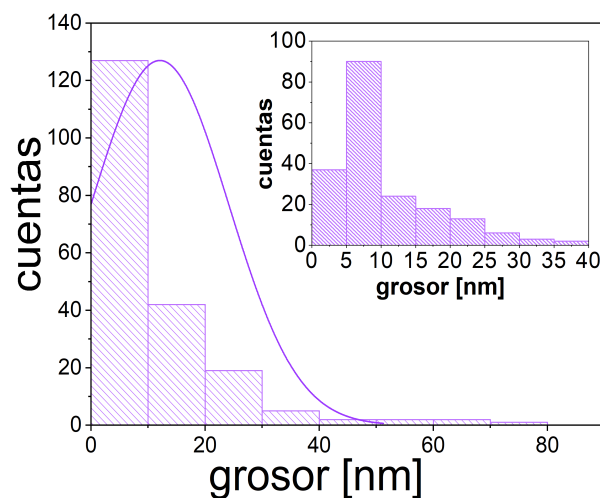


Figura 4.6: Distribución de los grosores de las hojuelas de MoS₂ obtenidas con una concentración molar 1:10. El recuadro de la esquina superior derecha muestra un histograma en el rango donde se encuentra la mayor distribución.

Finalmente en la figura 4.7 se muestran las micrografías para las hojuelas obtenidas con la concentración molar 1:25. En el panel (a) se observa que la morfología de las muestras continúa siendo de hojuelas. Se concluye que ninguna de las diferentes concentraciones molares modifica la morfología. Por otro lado, algunos grosores se observan en el panel (b). Aquí se muestran grosores que van desde 11.8 nm hasta 86 nm. El grosor promedio para estas hojuelas es de 25.5 nm con una desviación estándar de 17.04 nm. Para esta condición (concentración molar de 1:25) el grosor promedio es menor que el obtenido para el material precursor y las muestras obtenidas con la concentración molar 1:0, lo mismo sucede para la desviación estándar, sin embargo, no sucede lo mismo para la muestra con concentración molar 1:10, por el contrario, las muestras con concentración molar 1:10 son

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

las que tienen un grosor promedio menor.

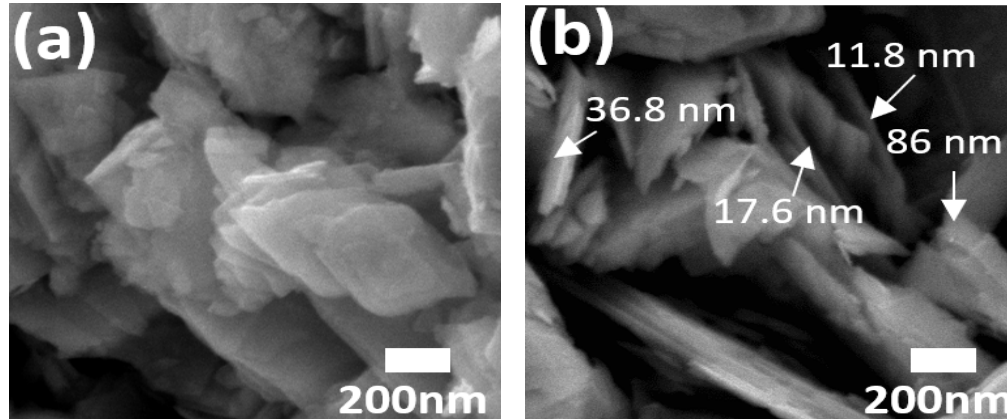


Figura 4.7: Micrografías SEM de las hojuelas de MoS₂ obtenidas con concentración molar de 1:25 (a) vista superior y (b) vista lateral.

En la figura 4.8 se presenta la distribución de los tamaños para esta muestra. Primero se observa que, en comparación con las muestras anteriores se tiene un mayor rango de valores para el grosor de las hojuelas, ya que para esas muestras se llega hasta 160 nm. Este es el rango más grande entre todas las muestras que pasaron por un proceso solvotermal. También ocurre que la mayoría de las hojuelas se encuentran localizadas en el rango de 0 a 40 nm. Si se analiza el histograma presentado el intervalo donde se encuentra la mayor cantidad de hojuelas se observa que el rango en que se tiene la mayor cantidad de grosores es de 10 nm a 30 nm. Cabe resaltar que para estas muestras el conteo de grosores no es tan diferente entre cada uno de los rangos, es decir, se tiene que para el rango de 10 nm a 15 nm se tiene un conteo aproximadamente de 33, mientras que para el rango de 15 nm a 20 nm el conteo es aproximadamente de 40 y para el rango de 20 nm a 25 nm aproximadamente 30, en comparación con aquellas muestras con concentración molar 1:10 donde para el rango de 5 nm a 10 nm el conteo es aproximadamente de 90 y para el resto de valores no pasa de 40. Por lo tanto se tiene que para esta concentración, 1:25, no se tiene un aumento en la uniformidad de los grosores de las hojuelas.

Este comportamiento se puede atribuir a que la concentración de LiNO₃ fue demasiado grande provocando que las hojuelas se partieran en vez de ayudar en la delaminación.

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.9 donde se puede observar el valor promedio para los grosores dependiendo las condiciones de síntesis. Más aún, se llegó a que la concentración 1:10 es la óptima para conseguir las hojuelas de menor grosor bajo

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

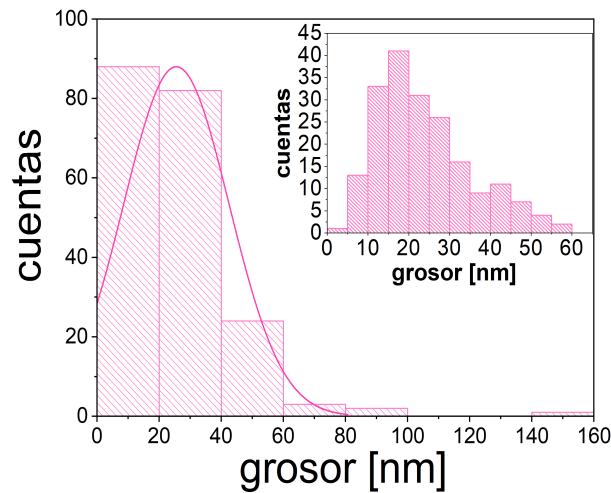


Figura 4.8: Distribución de los grosores de las hojuelas de MoS₂ obtenidas con una concentración molar 1:25. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el rango donde se encuentra la mayor distribución.

las condiciones de temperatura y ultrasonido mencionadas previamente.

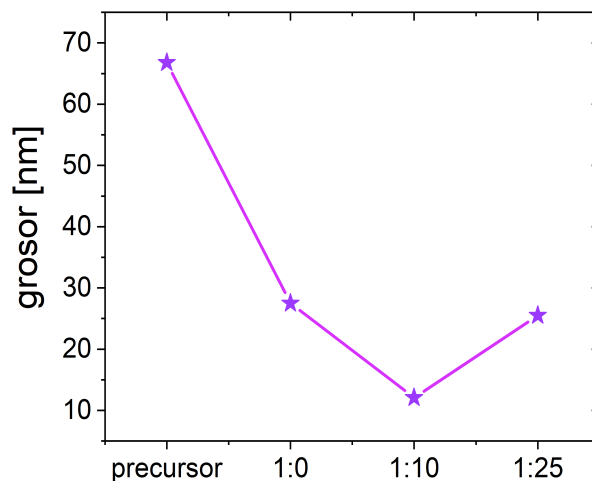


Figura 4.9: Grosor promedio contra concentración molar para nano-hojuelas de MoS₂.

Finalmente se logró observar que la morfología de las hojuelas no cambia a pesar de la concentración molar utilizada en el proceso. También que todas las muestras obtenidas fueron delaminadas, siendo la muestra con concentración 1:10 aquella con un mayor delaminado del cristal. Incluso esta muestra exhibe que la mayoría de los grosores se encuentran en un rango de 5 nm a 10 nm, indicando así un aumento en la homogeneidad de los grosores en comparación con el resto de muestras analizadas. Finalmente es importante

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

resaltar que para todos los casos estudiados se obtuvieron hojuelas de grosores menores a 100 nm, por lo que se puede decir, que en todos los casos se obtuvieron nano-hojuelas de MoS₂.

4.1.2. WS₂

Para las muestras de WS₂ también se tomaron 200 mediciones para el estudio estadístico. Con la finalidad de estudiar el cambio del grosor de las hojuelas dependiendo de las condiciones iniciales en la síntesis se calculó el grosor promedio así como la desviación estándar.

En la figura 4.10 se presentan dos micrografías correspondientes al WS₂ precursor. En el panel (a) se muestra una vista superior que permite observar la morfología del material que corresponde a hojuelas planas. En el panel (b) se presenta una vista lateral de algunas hojuelas donde se observan los diferentes grosores de los que se parte. Para el caso particular de esta figura se ven grosores desde los 4 nm hasta 199 nm, es decir, el material del que se parte tiene un amplio rango de valores de los cristales que lo conforman.

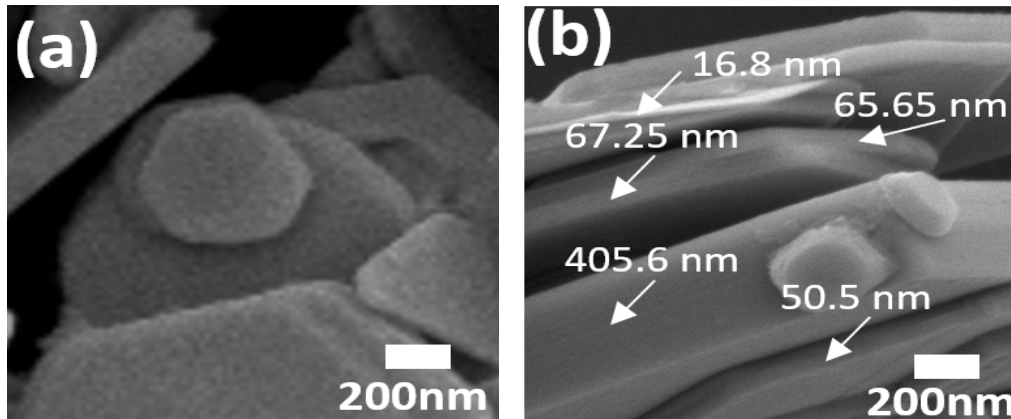


Figura 4.10: Micrografías SEM del material precursor (a) vista superior y (b) vista lateral de las hojuelas de WS₂.

El valor promedio del grosor de estas hojuelas precursoras es de 110.7 nm con una desviación estándar de 70.9 nm. Estos valores indican que partimos de hojuelas gruesas y que se tiene una gran dispersión en grosores de las hojuelas precursoras. Para entender estos valores se presenta la distribución de los grosores en la figura 4.11 donde se observa que los grosores llegan hasta valores de 400 nm mientras que la mayoría de los grosores

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

medidos se encuentran en el rango de 50 nm a 150 nm. Nótese que la mayor cantidad de grosores esta en el rango de 50 nm a 100 nm, más aún se observa que para los rangos 50 nm-60 nm, 60 nm- 70 nm, 70nm - 80nm, 80nm - 90 nm y 90 nm - 100 nm se tienen cantidades de hojuelas dentro del mismo rango, es decir, las cuentas no pasan de 20 pero no son menores de 13.

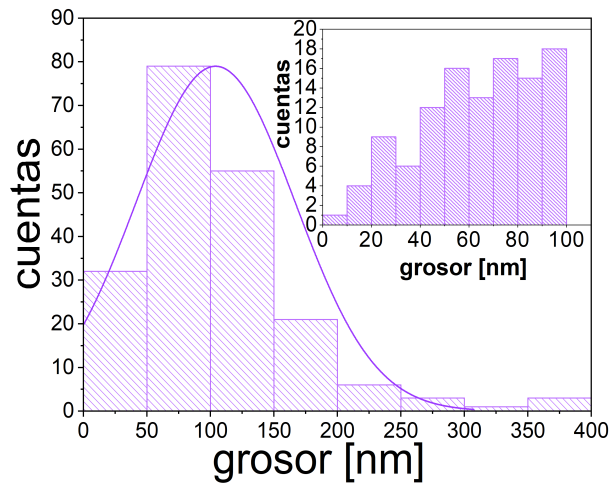


Figura 4.11: Distribución de los grosores medidos para el WS_2 precursor. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el histograma del rango donde se encuentra la mayor distribución.

Es decir, se tienen hojuelas gruesas, con un amplio rango de valores, pero principalmente localizados entre 40 nm y 100 nm.

Por otro lado las micrografías para las muestras delaminadas con concentración 1:0 se muestran en la figura 4.12. De manera similar que para todas las muestras anteriores en el panel (a) se presenta la vista superior de la muestra obtenida con concentración 1:0, donde se observa que posterior al proceso solvotermal y posterior ultrasonido la morfología se conserva. En el panel (b) se muestran algunos de los grosores que se obtienen para esta condición de síntesis, 1:0, que van desde 12 nm hasta 118.5 nm, es decir, nuevamente se tiene un amplio rango de valores observados. Se obtiene que el valor promedio para el grosor es de 62.61 nm con una desviación estándar de 48.88 nm. Comparando con el material precursor el grosor promedio se redujo casi a la mitad y el valor de la desviación estándar también se redujo.

La distribución de las mediciones se presenta en la figura 4.13 donde se observa de

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

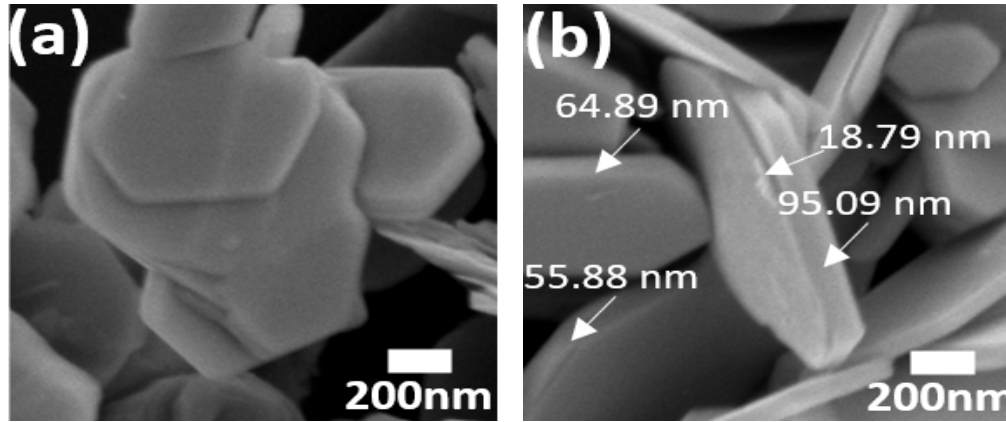


Figura 4.12: Micrográficas SEM del material precursor (a) vista superior y (b) vista lateral de las hojuelas de WS₂ obtenidas con concentración molar de 1:0.

forma clara como se comportan los grosores medidos para la concentración 1:0. En este caso el rango de grosores para estas hojuelas es de 0 nm hasta 350 nm, que a pesar de ser un rango amplio, es un rango menor en comparación con el material precursor. Para identificar cuales son los valores con más contabilizaciones se hará uso tanto de la distribución como del histograma.

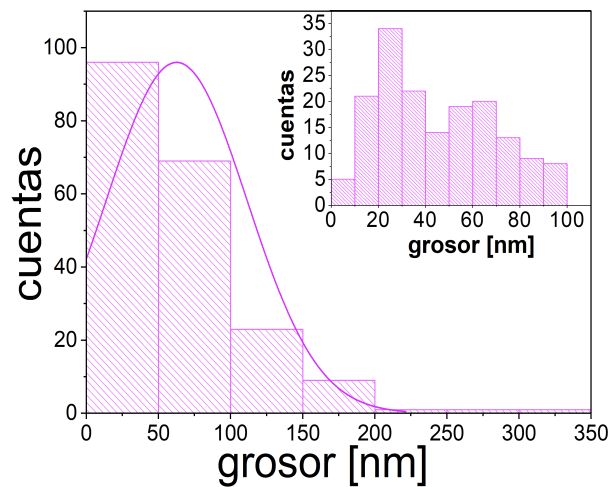


Figura 4.13: Distribución de los grosores de las hojuelas de WS₂ obtenidas con una concentración molar 1:0. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el histograma en el rango donde se encuentra la mayor distribución.

De la distribución se identifica que la mayoría se encuentra en el rango de 0 nm a 100 nm. Pero si se analiza el histograma en el rango de 0 a 100 nm se observa que para el rango de 20 nm a 30 nm hay un incremento en las contabilizaciones en comparación con el resto de los intervalos. Comparando con el material precursor en este rango se tienen

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

contabilizaciones de menos de 10, indicando así un aumento en las hojuelas con mejor grosor.

Por otro lado, las micrografías para la muestra con concentración molar 1:10 se presentan en la figura 4.14. El panel (a) muestra que la morfología de hojuela se conserva a pesar del aumento en la concentración molar, 1:10. En el panel (b) se muestran algunos grosores presentes para esta concentración. Estos grosores van desde 13 nm hasta 262 nm, es decir, también para esta concentración se tiene un rango amplio de valores de los grosores.

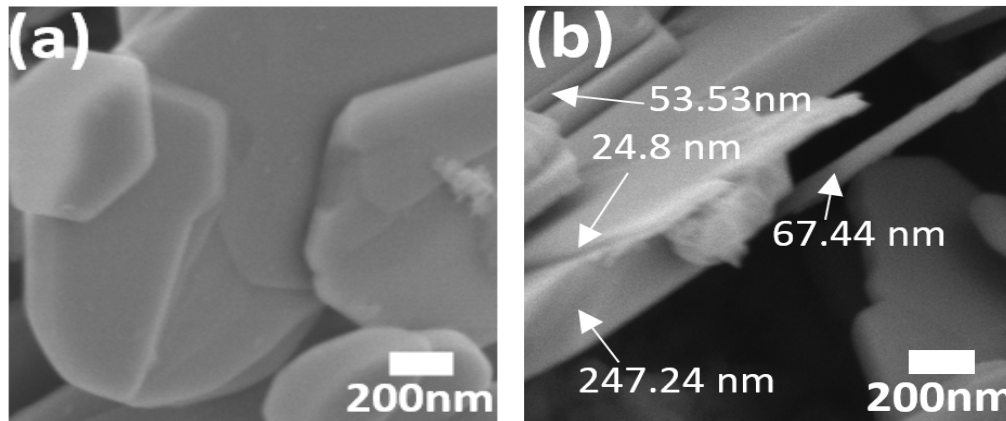


Figura 4.14: Micrografías SEM de las muestras de WS_2 obtenidas con la concentración 1:10 (a) vista superior y (b) vista lateral.

Para esta muestra se tiene que el valor promedio es de 55.3 nm mientras que la desviación estándar es de 47.5 nm. Es claro que el valor promedio disminuyó respecto a la muestra 1:0. Pero notemos que en el caso de la desviación estándar el valor disminuyó pero no de manera considerable. Para entender ambos valores analicemos la distribución de los grosores medidos que se presenta en la figura 4.15. Primero véase que el rango en que se encuentran los grosores es todavía hasta los 350 nm, mientras que la mayoría de los grosores se encuentran en el rango de 0 a 50 nm. Esta diferencia provoca que la desviación estándar sea grande y no difiera tanto de la obtenida anteriormente. Ahora bien, fijando la atención en el rango en que se muestra la mayoría de las hojuelas, con ayuda de histograma, se manifiesta que el mayor conteo de grosores está en el rango de 20 nm a 30 nm y de 40 nm a 50 nm, siendo el rango de 20 nm a 30 nm el que presenta mayor cantidad de cuentas.

Esto nos permite decir que para esta concentración se aumentó la cuenta de grosores

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

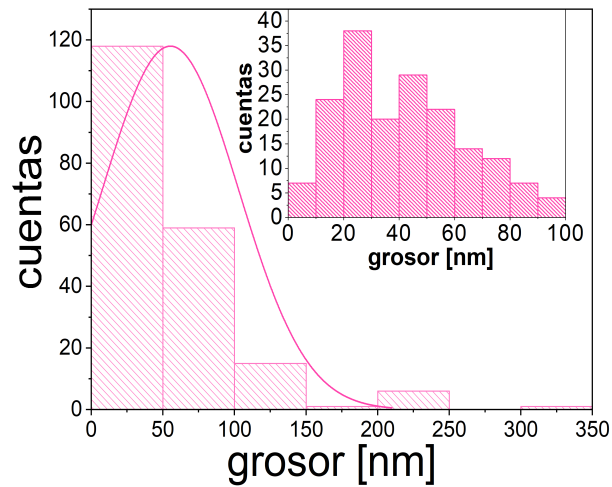


Figura 4.15: Distribución de los grosores de las hojuelas de WS_2 obtenidas con una concentración molar 1:10. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el histograma del rango donde se encuentra la mayor distribución.

en ese rango, en comparación con la muestra con concentración 1:0, mientras que para el material precursor la cuenta en ese rango era menor.

Finalmente las micrografías de la muestra con concentración 1:25 se presenta en la figura 4.16. En el panel (a) se observa la morfología de la muestra y se tiene que esta no se modifica a pesar del incremento en la concentración de $LiNO_3$. En (b) se muestran algunos grosores de estas hojuelas, donde aparecen valores que van desde 42.7 nm hasta 328.6 nm.

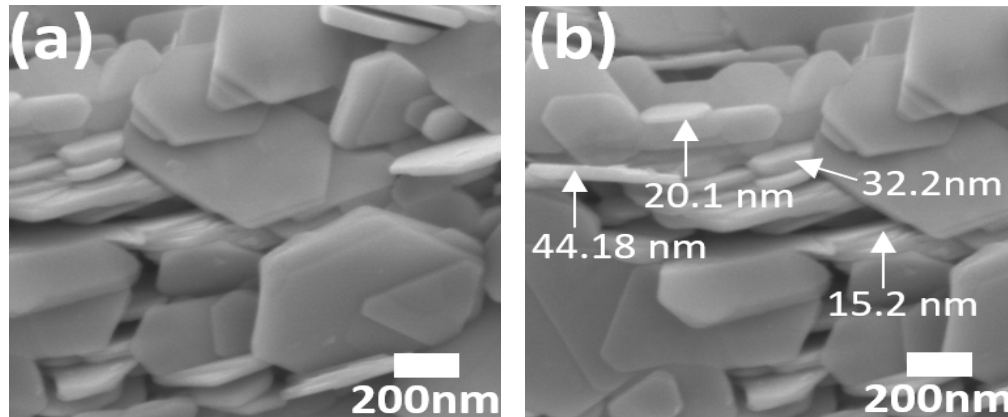


Figura 4.16: Micrografías SEM del material precursor (a) vista superior y (b) vista lateral de las hojuelas de WS_2 obtenidas con concentración molar 1:25.

El valor promedio del grosor para estas muestras es 38.15 nm con una desviación estándar de 47.45 nm. Llama la atención que el grosor disminuyo en comparación con la

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.1 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NANOHOJUELAS PREPARADAS POR
DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

concentración 1:10 pero la desviación estándar se mantiene dentro del mismo rango siendo mayor que el valor promedio.

En la figura 4.17 se observa que el rango en que se encuentran los grosores de nuestras hojuelas es bastante amplio, ya que va desde 0 nm hasta los 400 nm, es decir, se tiene el mismo rango que para el material precursor. No obstante, esta distribución también muestra que el grosor más común para estas condiciones se encuentra en el rango de 0 nm a 50 nm. Es por esta principal diferencia que la desviación estándar es tan grande, incluso mayor que el valor promedio. Además, a partir del histograma salta a la vista que la mayoría de los grosores se encuentra en el rango de 10 nm a 30 nm. Pero no solo eso, se muestra también un aumento en el conteo de hojuelas con grosor menor a los 10 nm.

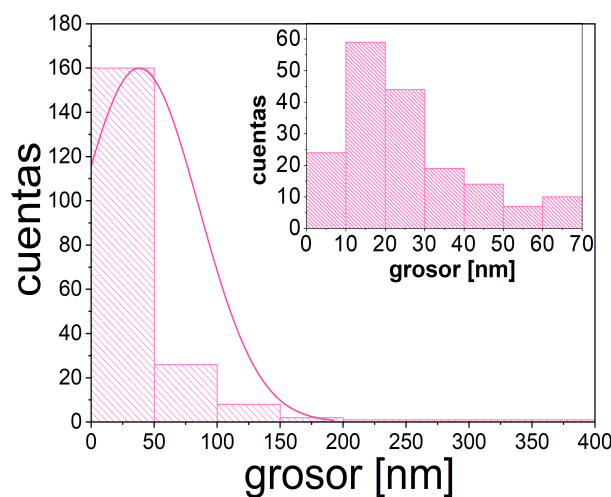


Figura 4.17: Distribución de los grosores de las hojuelas de WS_2 obtenidas con una concentración molar 1:25. El recuadro de la esquina superior derecha muestra el histograma en el rango donde se encuentra la mayor distribución.

En la figura 4.18 se presenta una comparación entre los valores promedio de los grosores y las condiciones de síntesis, donde se puede notar que el grosor disminuye conforme se aumenta la cantidad de litio durante la síntesis.

Luego de todo el análisis previo se llega a que se logran obtener hojuelas con grosores menores a los 100 nm, indicando así que para todos los casos se obtienen nano-hojuelas de WS_2 . Además, que el grosor va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de litio durante la delaminación. También se nota que si bien el grosor disminuye el rango de los grosores continúa siendo amplio.

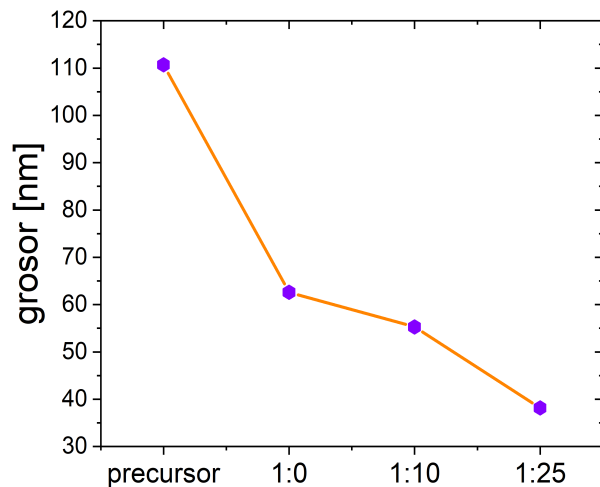


Figura 4.18: Comparación entre los valores promedio de grosores vs concentración molar durante la síntesis para nano- hojuelas de WS_2 .

4.2. Estudio de propiedades estructurales de nano-hojuelas por espectroscopía Raman

Cada una de las muestras fue analizada con espectroscopia Raman para estudiar los efectos en las hojuelas de las distintas concentraciones molares.

En los espectros Raman de ambos materiales, MoS_2 y WS_2 , se observan dos modos vibracionales principales, a saber, E_{2g}^1 y A_{1g} . Estos modos se observan en el espectro como dos picos o bandas que se presentarán a diferentes frecuencias dependiendo del material. El modo E_{2g}^1 corresponde a vibraciones paralelas a los planos atómicos. Mientras que el modo A_{1g} corresponde a vibraciones de los átomos de azufre fuera del plano atómico, es decir, los átomos de azufre se separan uno del otro mientras que el átomo de Mo o W se mantiene en medio de ambos. Estos modos vibracionales están representados de manera esquemática en la figura 4.19.

Estas bandas son importantes por que brindan información del material, pero lo hacen desde la parte molecular ya que la frecuencia en que aparecen los picos corresponde a la frecuencia en que oscilan las moléculas del material. Por ejemplo, analizando las vibraciones fuera del plano, es decir, el modo A_{1g} , si se tiene una sola capa de este material cada molécula vibrará a cierta frecuencia ω^* , pero si se le agrega otra capa, es decir otra molécula

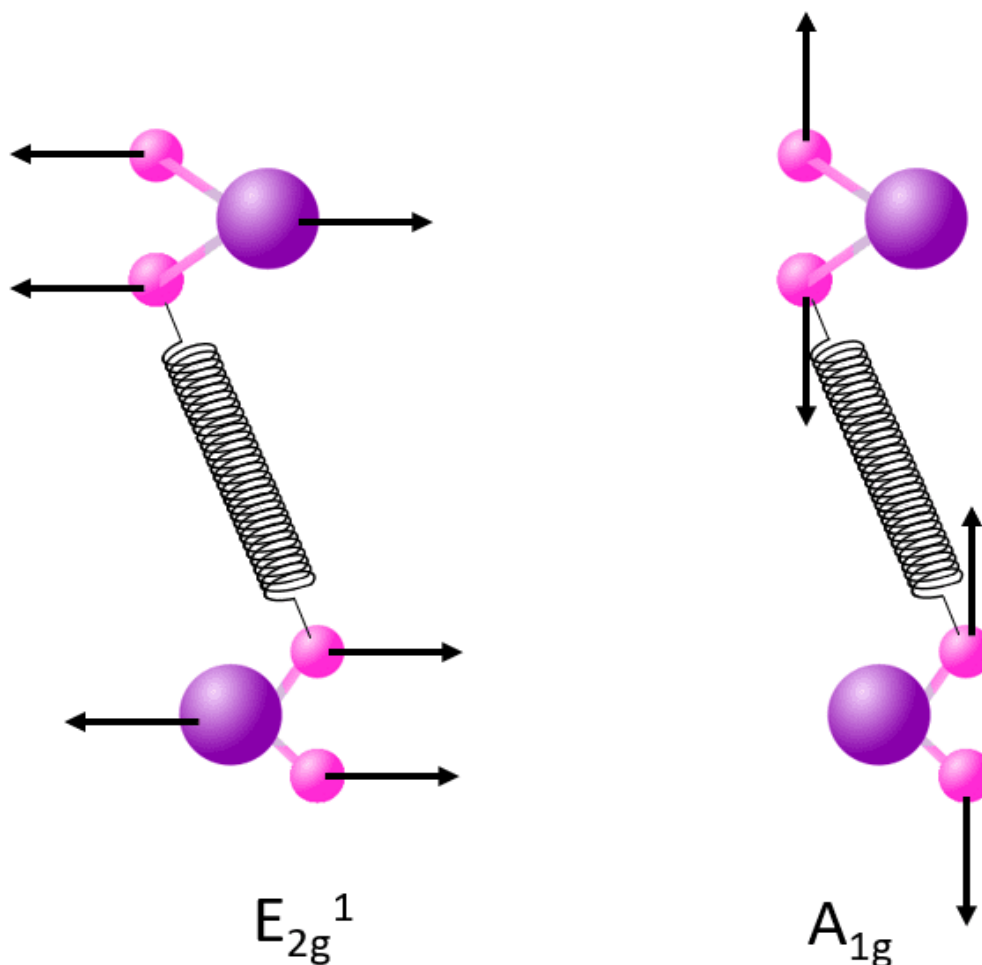


Figura 4.19: Modos vibracionales característicos de los sulfuros MoS₂ y WS₂.

unida a esta, ahora la molécula vibrará a una frecuencia diferente ω . Más aún, dicha frecuencia será mayor debido a la fuerza sustitutiva producida por la interacción entre las moléculas que ahora se encuentran unidas. En la figura 4.20 se ilustra esta situación. De ahí que, el modo A_{1g} exhiba un corrimiento a frecuencias menores conforme se disminuye el número de capas.

El modo E_{2g}¹ también se verá afectado dependiendo de la cantidad de capas presentes en el material. Pero en este caso se ha observado que el comportamiento es opuesto al del modo A_{1g}, es decir, si el número de láminas disminuye la frecuencia de este modo tiene un corrimiento a frecuencias mayores. Este fenómeno se rige por el aumento en el tensor

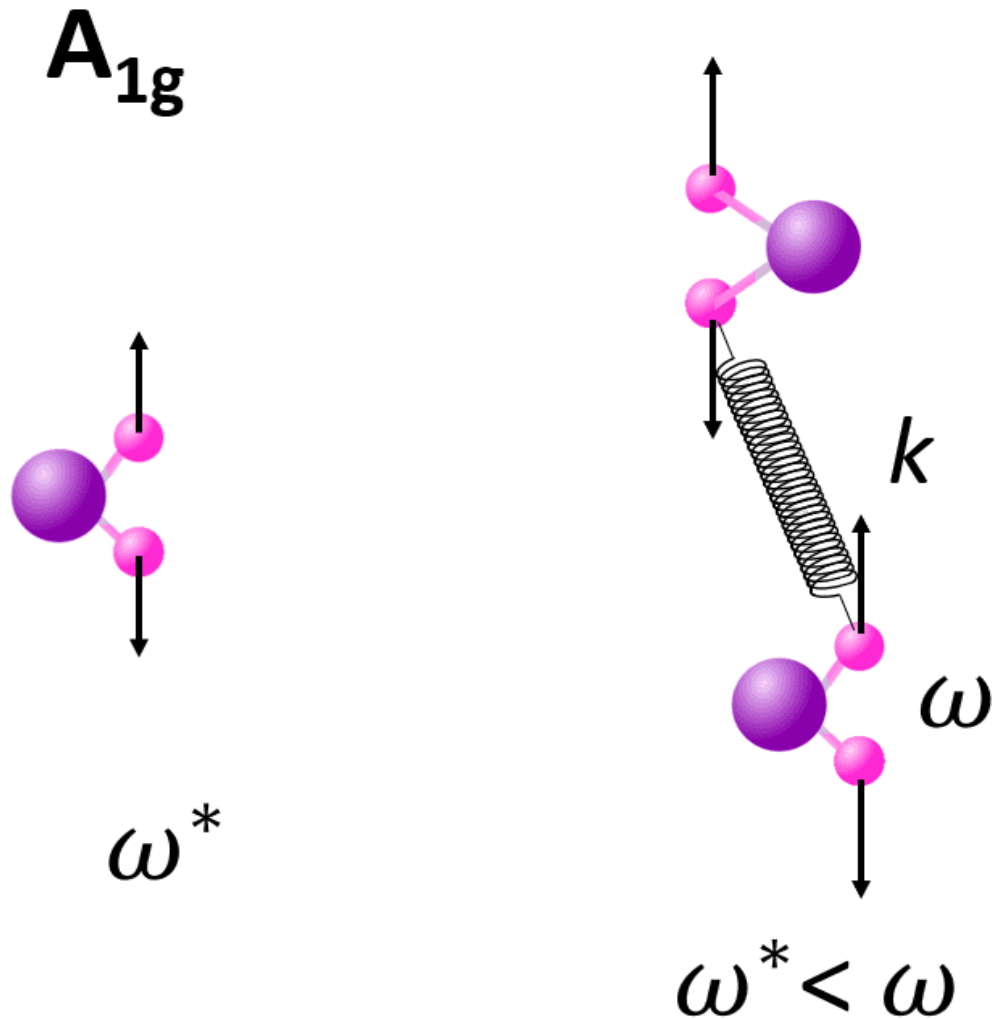


Figura 4.20: Efecto del número de láminas en la frecuencia del modo A_{1g} .

dieléctrico cuando el material pasa de estar formado por una sola lámina a estar en forma de bulto [53]. Por lo tanto, conforme el material disminuye en su número de láminas la diferencia entre las posiciones de ambas bandas disminuirá ya que estas bandas se juntan conforme el número decrece.

De manera análoga estos modos son afectados si la estructura del material experimenta algún tipo de deformación. La deformación puede deberse a inserción de defectos o por aplicación de fuerzas externas. Por ejemplo, si experimenta deformación por tensión ambos modos exhibirán un corrimiento a frecuencias menores. Mientras que si la muestra sufre deformación por compresión los modos exhibirán un corrimiento hacia frecuencias

mayores [54].

A continuación se presentan los espectros Raman obtenidos para cada uno de los sulfuros, con las diferentes concentraciones molares.

4.2.1. MoS₂

Los espectros obtenidos para MoS₂ a diferentes concentraciones molares se presentan en la figura 4.21. Los espectros están ordenados de menor a mayor concentración molar entre MoS₂:LiNO₃ de abajo hacia arriba. Por lo que el primer espectro que se presenta corresponde al material en bulto (MoS₂), etiquetado como precursor mientras que el resto fue etiquetado con su concentración molar. En el primer espectro las bandas que se observan son aquellas correspondientes al material, estas bandas fueron identificadas de acuerdo con lo reportado en [55–57] y etiquetadas con diamantes negros. Nótese que los modos E_{2g}¹ y A_{1g} aparecen al rededor de 379 cm⁻¹ y 405.4 cm⁻¹ respectivamente. Estas posiciones fueron marcadas en todos los espectros para corroborar si existía algún corrimiento de estas bandas para las muestras obtenidas.

En cada espectro se identificaron las bandas provenientes del MoS₂ y fueron etiquetadas con diamantes negros. Esta clasificación evidenció la aparición de picos nuevos no provenientes del MoS₂ en todas las muestras que pasaron por el proceso solvotermal y ultrasonido. De acuerdo con [58, 59] los picos adicionales están asociadas a los óxidos MoO₂ y MoO₃. Indicando que las muestras sufren de oxidación durante el proceso de síntesis. Estas bandas se identifican estrellas lilas y círculos verdes para MoO₂ y MoO₃ respectivamente. Como resultado de esta clasificación se tiene que todas las muestras experimentaron oxidación durante el proceso de delaminación.

Otro cambio que salta a simple vista de estos espectros se da en el rango de 430 cm⁻¹ a los 470 cm⁻¹. En esta región se logra observar la presencia de dos bandas superpuestas, la intensidad y definición de estas dos bandas cambia dependiendo de la concentración utilizada en la síntesis. En la figura 4.22(a) se presenta un acercamiento en esta región, así como la deconvolución realizada para separar estas señales superpuestas, estas señales corresponden a las bandas 2LA(M) y A_{2u}. De acuerdo con [55] la razón entre las intensidades de ambos modos, I(2LA(M))/I(A_{2u}), está relacionada con el grosor

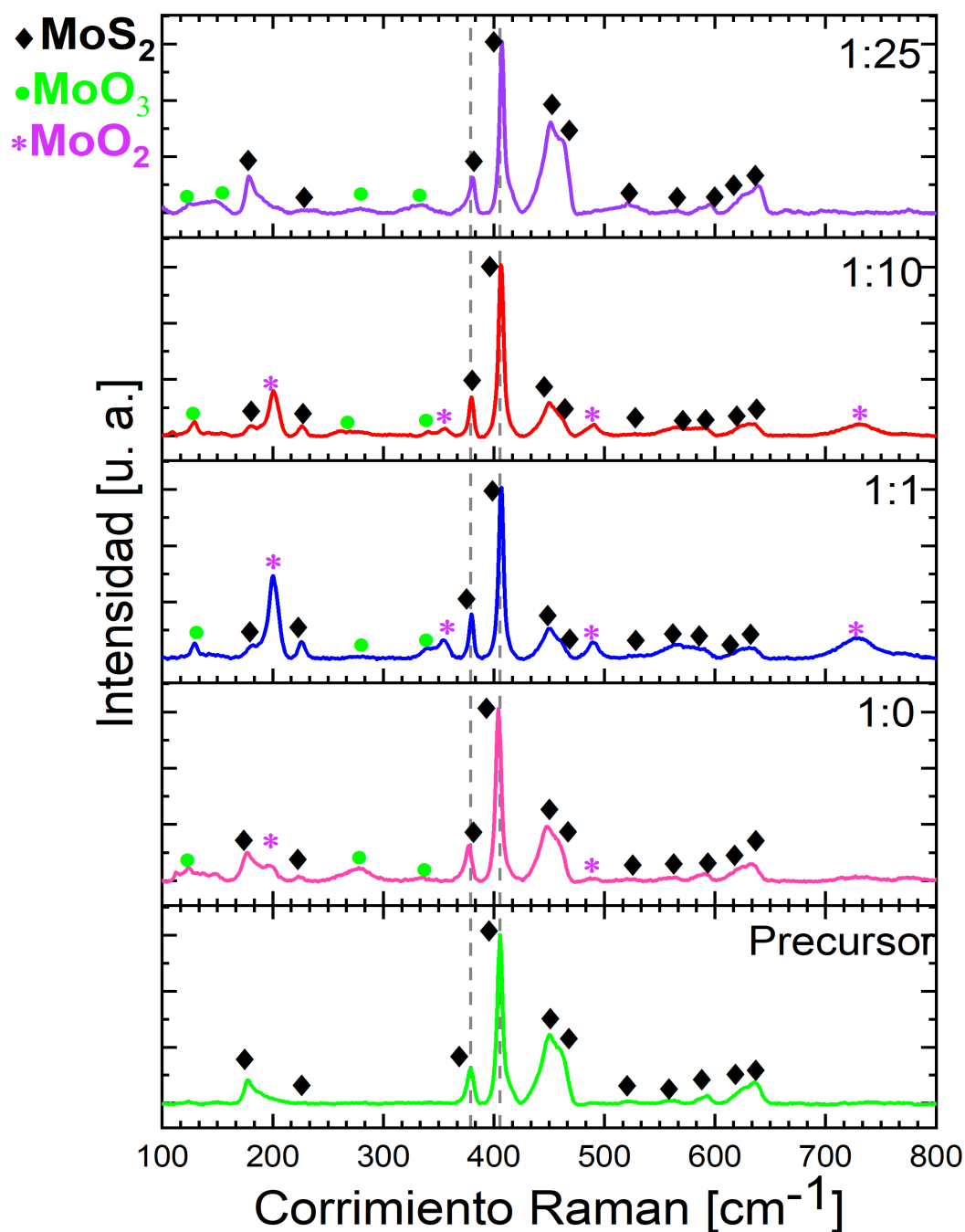


Figura 4.21: Espectros Raman de las muestras de MoS₂.

de las hojuelas obtenidas, si la razón aumenta esto puede indicar que el grosor de las nano-hojuelas disminuye.

La razón entre las señales se presentan en la figura 4.22(b), donde se observa que dicha razón aumenta excepto para la muestra con concentración 1:25. Esto indica que el grosor

CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO

4.2 ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE NANOHOJUELAS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

de muestras hojuelas disminuye, y de hecho esto coincide con lo observado anteriormente en las micrografías SEM.

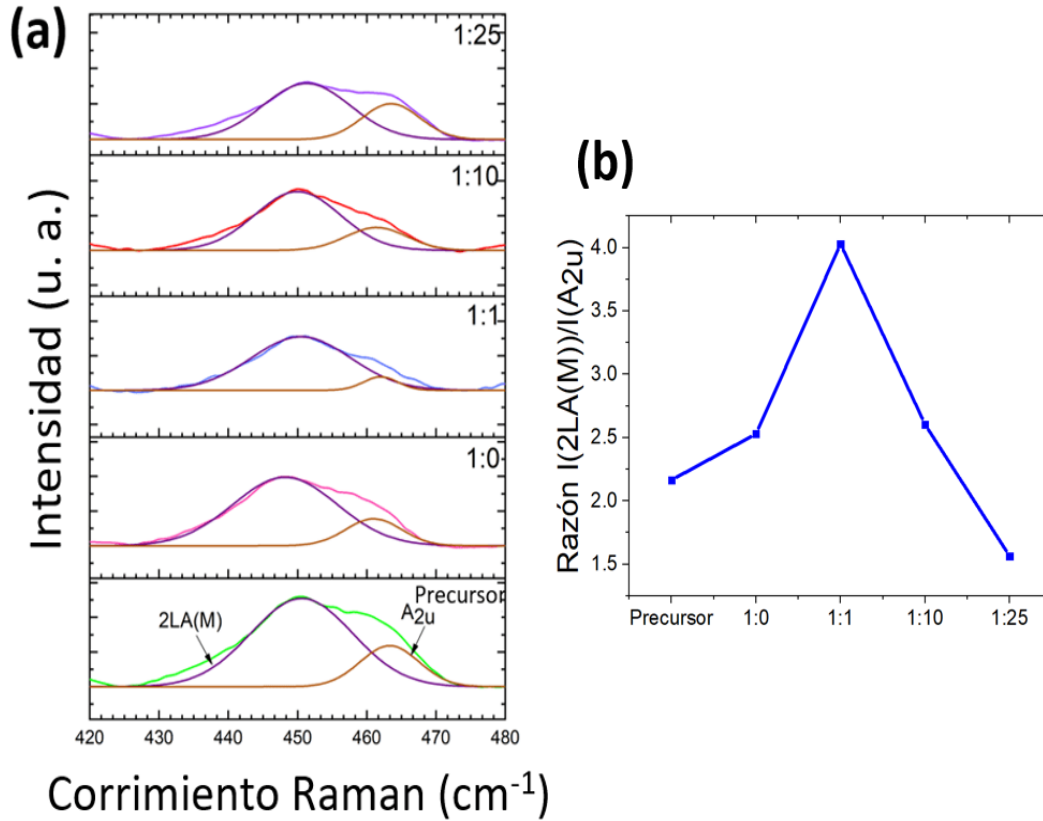


Figura 4.22: (a) Deconvolución de señales correspondientes a las bandas 2LA(M) y A_{2u}. (b) Razón de intensidades de las bandas para el sulfuro MoS₂.

Por otro lado a partir del corrimiento de las bandas E_{2g}¹ y A_{1g} se esta al tanto si la muestra tiene cambios estructurales. Por lo que en la figura 4.23 se presenta un acercamiento de los espectros presentados en la figura anterior. Este acercamiento es en el rango de los 360 cm⁻¹ a los 450 cm⁻¹. En cada uno de los paneles se marcaron las posiciones de los modos E_{2g}¹ y A_{1g} de acuerdo a su aparición en el espectro del material precursor.

En esta figura se hace evidente que para todas las muestras las bandas exhiben corrimiento, pero la dirección en que se mueven depende de la concentración molar utilizada durante su síntesis. Es decir, para aquellas muestras que durante el proceso solvotermal tuvieron alguna concentración de LiNO₃, a saber 1:1, 1:10 o 1:25 el corrimiento

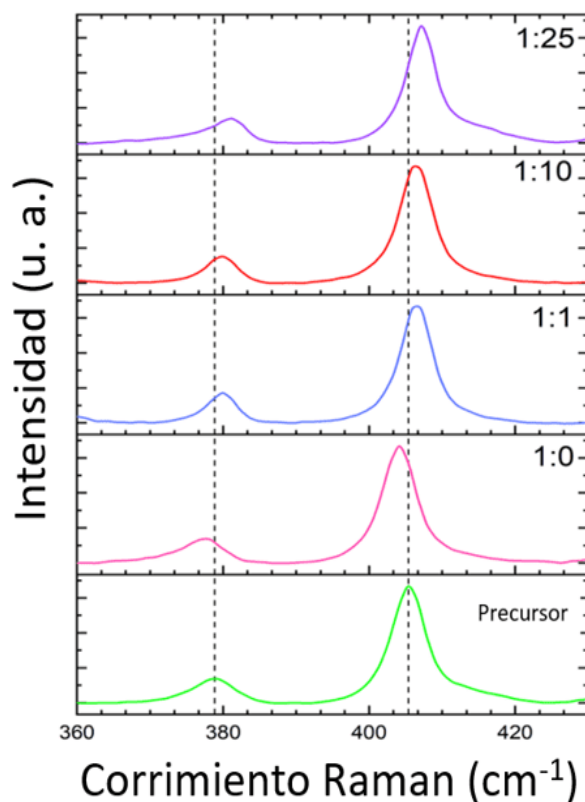


Figura 4.23: Acercamiento a las bandas características de MoS₂.

de ambas bandas es hacia frecuencias mayores, mientras que para la muestra que no tuvo LiNO₃ el corrimiento es hacia frecuencias menores. Esto se evidencia en la figura 4.24 (a) donde se muestran las posiciones de las bandas. En donde se observa que aquellas muestras con LiNO₃ aparecen arriba de la línea de referencia, mientras que para aquella muestra sin litio aparece por debajo.

Por otro lado, en el panel (b) se muestra la diferencia entre las posiciones de las bandas, ya que una disminución en la diferencia de estas bandas indicarían una disminución en el número de láminas. En esta imagen a simple vista parece que existe una disminución en la diferencia entre los picos, pero si se observa cuidadosamente la diferencia se mantiene casi constante ya que no difiere ni por una unidad.

Como resultado del análisis del comportamiento de las bandas E_{2g}¹ y A_{1g} se aprecia que no coincide con el correspondiente al decremento en el grosor de la muestra como se esperaba a partir de los resultados obtenidos de las micrografías SEM. Aunque si

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.2 ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE NANOHOJUELAS POR
ESPECTROSCOPIA RAMAN**

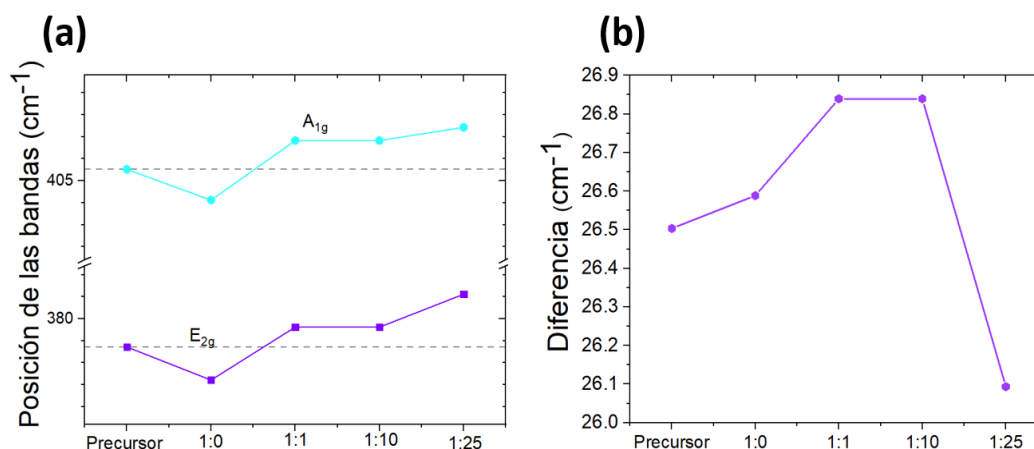


Figura 4.24: (a) Posición de las bandas E_{2g}^1 y A_{1g} y (b) diferencia en (cm^{-1}) entre las bandas para las hojuelas de MoS_2 .

coincide con el comportamiento descrito en [54] donde se realizó un estudio de primeros principios del efecto de la deformación compresiva y por tensión debida a fuerzas externas en las bandas principales de MoS_2 . En dicho estudio se observó que para las muestras que experimentan deformación compresiva las bandas principales exhiben un corrimiento a frecuencias mayores. Mientras que para aquellas bajo deformación por tracción el corrimiento es hacia frecuencias menores. Resulta interesante que en nuestras muestras podemos ver ambos comportamientos dependiendo de las condiciones de síntesis, es decir, para aquellas muestras que tuvieron alguna concentración de LiNO_3 el corrimiento es hacia frecuencias mayores, o bien, estas muestras experimentan deformación por compresión. Mientras que el comportamiento de la muestra que no tuvo LiNO_3 durante la síntesis coincide con el esperado para muestras bajo deformación por tracción.

Lo anterior manifiesta que nuestras muestras están experimentando ambas deformaciones, por tracción y compresión dependiendo de las condiciones de síntesis. No obstante, a diferencia del trabajo [54] nuestras muestras no tienen ningún tipo de fuerza externa, por lo que se puede decir aún más, se inducen defectos que provocan tracción y compresión en la estructura de nuestras muestras y dichos defectos provienen de las condiciones de síntesis.

De acuerdo con [60] la deformación compresiva se debe a vacancias de azufre. Mientras que la deformación por tracción se debe a vacancias de molibdeno. En la figura 4.25 se muestran los esquemas de los efectos de las vacancias en la estructura del cristal.

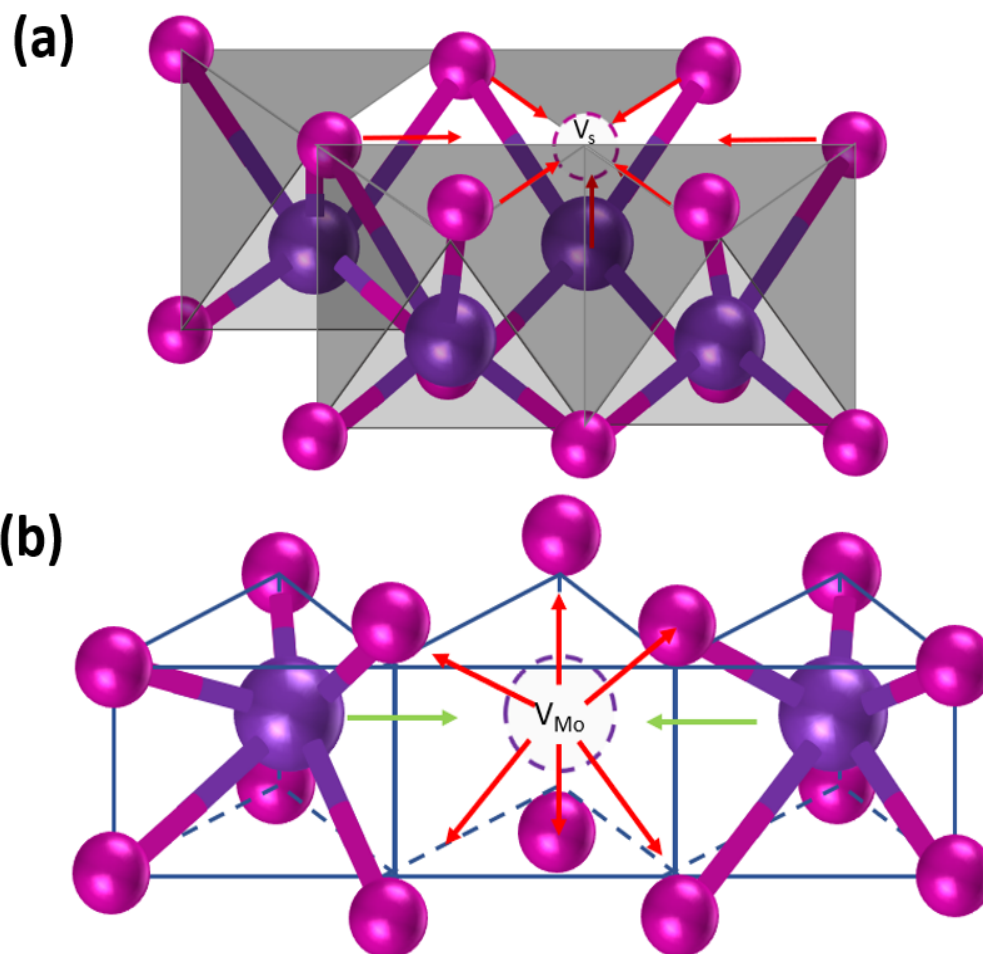


Figura 4.25: Esquema de los efectos producidos por las vacancias de (a) azufre y (b) molibdeno.

Cuando se tienen vacancias de azufre (V_S) figura 4.25 (a) se genera una vacancia positivamente cargada provocando así que los átomos que rodean dicha vacancia se relajen hacia el sitio de la vacancia. Mientras que las vacancias de molibdeno (V_{Mo}) provocan vacancias negativamente cargadas provocando así que los átomos de azufre cercanos tengan una relajación hacia afuera del sitio de la vacancia mientras que los átomos de molibdeno cercanos tengan una relajación hacia dentro. Todos esos efectos son los que están reflejados en las frecuencias de oscilación en el espectro Raman.

Por lo anterior se deduce que dependiendo de las condiciones de síntesis se induce un tipo de defecto en específico. Las muestras con LiNO_3 sufren de vacancias de S mientras que aquella muestra sin LiNO_3 sufre de vacancias de Mo. Esto permite explicar la

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.2 ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE NANOHOJUELAS POR
ESPECTROSCOPIA RAMAN**

presencia de óxidos en los espectros Raman. Las muestras se encuentran en todo momento expuestas a oxígeno, y ya que el oxígeno es isoelectrónico al azufre, es energéticamente más favorable el enlace de átomos o moléculas de oxígeno en las vacancias de azufre. Observando nuevamente la clasificación de los picos se aprecia que aquellas muestras con vacancias de azufre son las que tienen mayores señales de oxígeno.

De acuerdo con los resultados de espectroscopia Raman así como con los resultados del análisis de las micrografías SEM se concluye que las muestras están experimentando dos principales cambios: el tamaño se está reduciendo y se están introduciendo defectos. Más aún, en los espectros Raman se ve la superposición de estos efectos. Se observa la delaminación gracias a los picos secundarios $2LA(M)$ y A_{2u} . El efecto de los defectos se observa con el comportamiento de los picos principales, así como la aparición de bandas debidas al oxígeno.

4.2.2. WS_2

Los espectros Raman de las nano-hojuelas de WS_2 se presentan en la figura 4.26. De la misma forma que para MoS_2 se ilustran de menor a mayor concentración molar entre $WS_2:LiNO_3$. Con la finalidad de comparar los efectos de las condiciones de síntesis el espectro del precursor WS_2 se presenta con la línea verde al fondo.

Cada uno de los espectros se clasificó iniciando con las bandas correspondientes a WS_2 [61] que fueron etiquetadas con diamantes negros. Aquellas bandas que no corresponden al material fueron identificadas de acuerdo con [62, 63], que se deben a señales de WO_3 indicando así un proceso de oxidación. Por lo tanto, el primer cambio que se observa de estos espectros es la introducción de oxígeno en nuestras hojuelas.

Para este sulfuro las bandas principales E_{2g}^1 y A_{1g} aparecen aproximadamente en 351.8 cm^{-1} y 421.6 cm^{-1} , respectivamente. Este valor se marcó en todos los espectros con la finalidad de observar los corrimientos dependiendo de la concentración molar durante la síntesis. Sus posiciones fueron indicadas con una línea punteada en todos los espectros. En la figura 4.26 no es posible notar un gran cambio en la posición de las bandas, por lo que se presenta un acercamiento de ambas bandas en la figura 4.27(a). De esta forma se ve el corrimiento de ambas bandas, más aún, es evidente que surge una nueva banda junto al

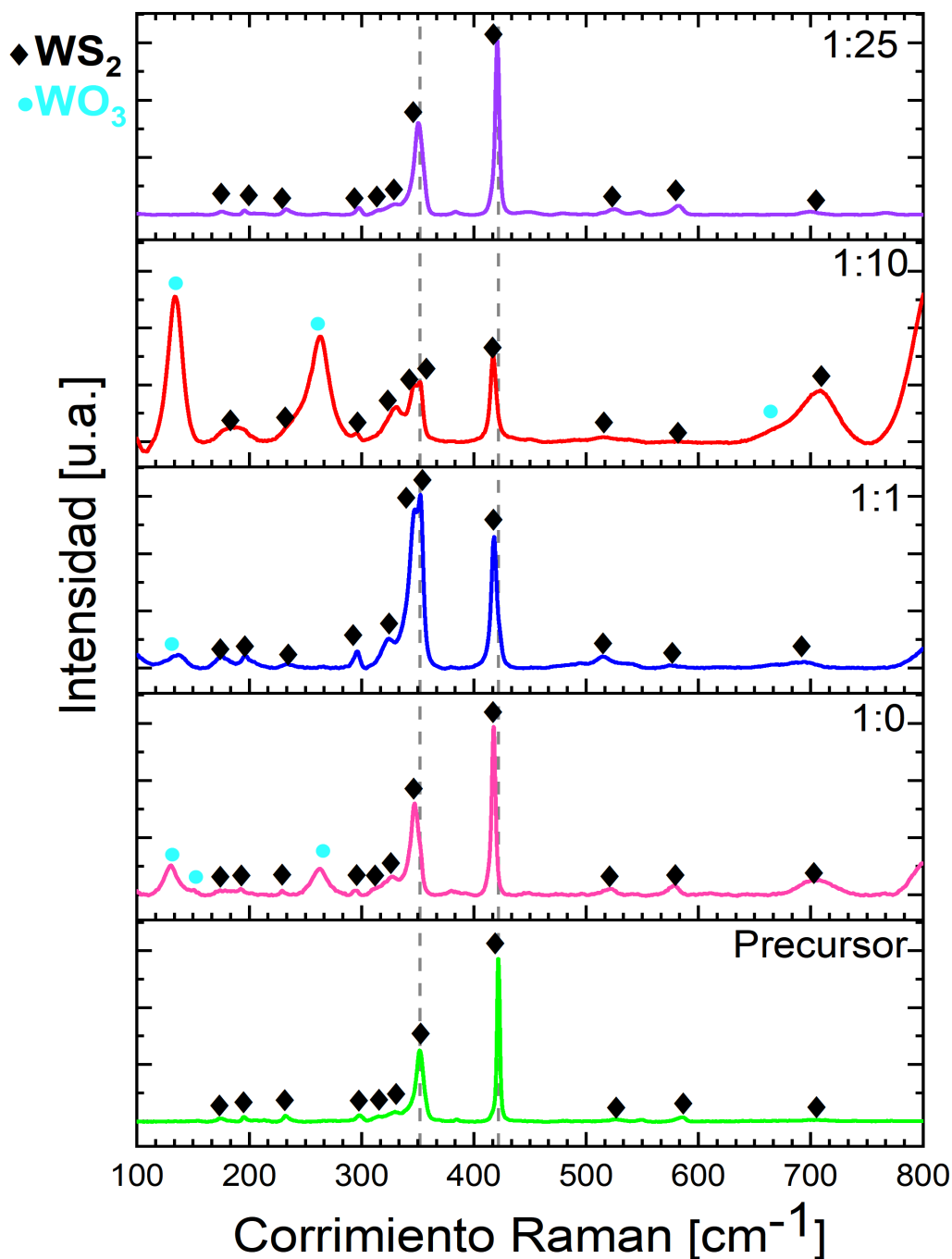


Figura 4.26: Espectros Raman de las muestras de WS₂.

modo E_{2g}^1 correspondiente a la banda 2LA(M). Debido a que tenemos la superposición de dos señales no es posible identificar el comportamiento de una sola banda, por lo que es necesario separar ambas señales. La deconvolución se presenta en la figura 4.27(b) donde se ve claramente la evolución de ambas bandas tanto en intensidad como en posición.

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**

**4.2 ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE NANOHOJUELAS POR
ESPECTROSCOPIA RAMAN**

En esa figura se logra observar que la banda E_{2g}^1 exhibe un corrimiento hacia frecuencias mayores para todas las muestras, incluso para aquella muestra sin LiNO_3 .

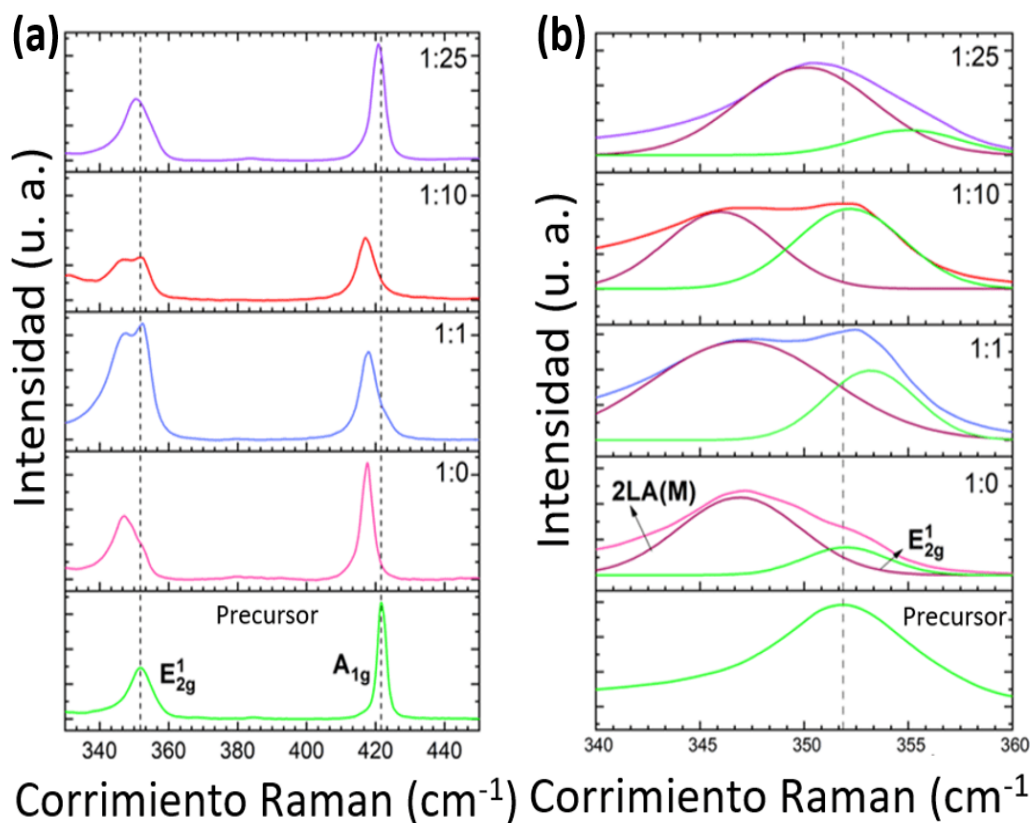


Figura 4.27: (a)Acercamiento a las bandas principales E_{2g}^1 y A_{1g} y (b)Deconvolución de señales correspondientes a las bandas 2LA(M) y E_{2g}^1 para el WS_2 .

Por otro lado si observamos el comportamiento de la banda A_{1g} es posible notar que esta presenta un corrimiento hacia frecuencias menores, de forma opuesta al modo E_{2g}^1 . Lo anterior se expone en detalle en la figura 4.28(a) en donde se presentan las posiciones de ambas bandas y en forma complementaria en la figura 4.28(b) se aprecia la diferencia entre las posiciones del modo A_{1g} y E_{2g}^1 . A partir de ambas figuras se corrobora que las bandas se acercan entre sí para todas las concentraciones molares. De acuerdo con [53, 64] este comportamiento corresponde a que el grosor de las muestras disminuye, es decir, el número de láminas que conforman nuestro cristal es menor en comparación con el precursor.

Para corroborar si realmente las nano-hojuelas experimentan delaminación, se centra la atención en el modo 2LA(M) que se muestra en la Fig. 4.27(b). De acuerdo con [64] cuando la relación entre la intensidad del modo 2LA(M) y el modo A_{1g} aumenta es un

CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO

4.2 ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE NANOHOJUELAS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

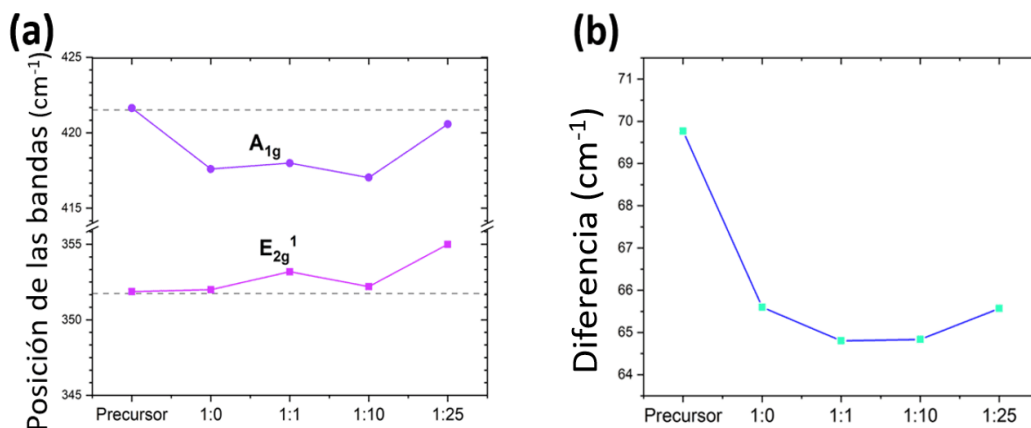


Figura 4.28: (a) Posición de las bandas principales E_{2g}^1 y A_{1g} , (b) diferencia entre las posiciones de ambas bandas para el sulfuro WS_2 .

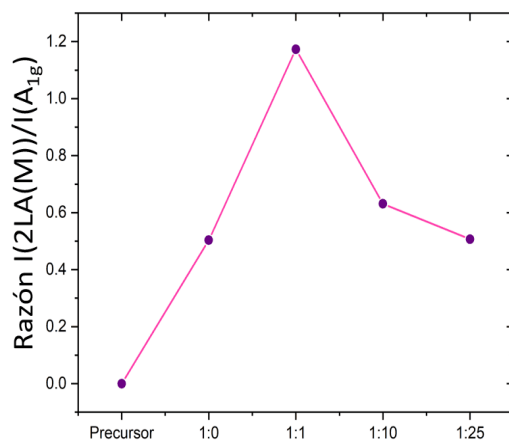


Figura 4.29: Razón entre las intensidades de los modos 2LA(M) y el modo A_{1g} , $I(2LA(M))/I(A_{1g})$ para WS_2 .

indicativo del decremento en el grosor de la nanohojuela. En la figura 4.29 se muestra dicha razón. Es evidente que para todas las concentraciones la razón es mayor en comparación que con el precursor. Por tanto se confirma que el grosor de las hojuelas decrece con esta técnica de delaminación.

En este caso los resultados coinciden completamente con lo observado en las micrografías, es decir, se confirma la delaminación o disminución en el grosor de las hojuelas. Pero los espectros nos dan información adicional, ya que también se observa la presencia de óxidos indicando así la inserción de defectos en las hojuelas, en particular se presentan vacancias de azufre que permiten la inserción de moléculas de oxígeno.

4.3. Estudio de propiedades eléctricas de películas de nanohojuelas

Se realizaron mediciones de corriente en función de voltaje para estudiar el comportamiento de las hojuelas obtenidas y el efecto de las modificaciones estructurales en el transporte eléctrico. Estos materiales se estudian con diferentes concentraciones de muestra para estudiar estos materiales en los diferentes límites de percolación.

A continuación se presentan los resultados.

4.3.1. MoS₂

Para estudiar el comportamiento eléctrico de las nano-hojuelas de MoS₂ se realizaron mediciones I-V. Se compara el efecto de cada una de las condiciones de síntesis de las muestras. Para cada muestra se depositaron 80 gotas entre los contactos. Todos los contactos fueron de aluminio y del mismo tamaño. En la figura 4.30 se presentan las curvas para cada una de las concentraciones molares y cada curva se etiqueta con la concentración molar utilizada.

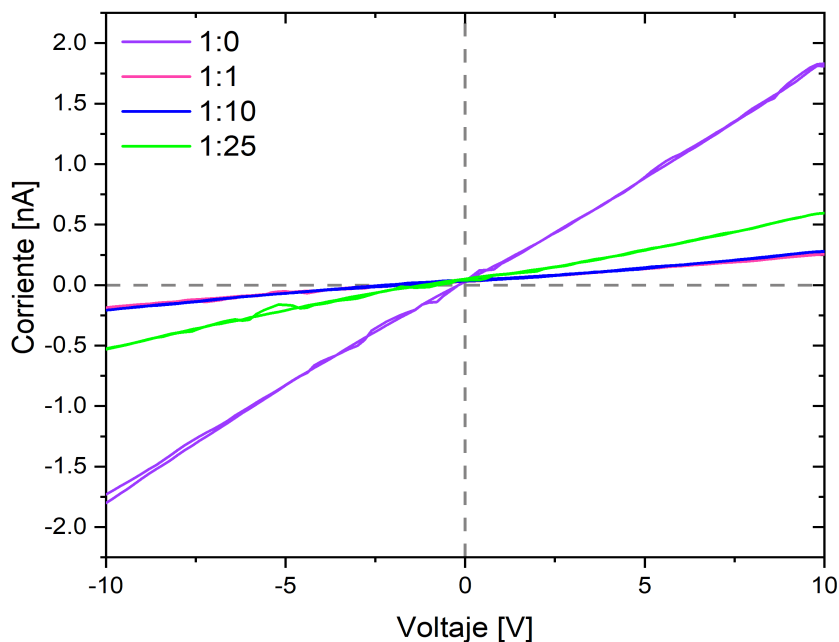


Figura 4.30: Mediciones de corriente vs voltaje para nano-hojuelas de MoS₂ obtenidas con distintas concentraciones molares

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**
4.3 ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DE
NANOHOJUELAS

En primer lugar se observa que la muestra que exhibe mejor conducción de las 4 es aquella con concentración molar 1:0, seguida por la de concentración molar 1:25. Mientras que aquellas con concentración 1:1 y 1:10 son las que presentan menor lectura de corriente. Notemos que todas las curvas exhiben un comportamiento lineal, indicando así que nuestras muestras se comportan como un resistor Óhmico. Por lo tanto es posible calcular la resistencia de cada una de las curvas ya que la pendiente es igual a $\frac{1}{R}$. Así pues basta con encontrar el valor de la pendiente y posteriormente invertirlo.

Para corroborar el comportamiento lineal de cada una de las curvas se presentan en forma individual en la figura 4.31 junto con un ajuste lineal, que se presenta como una línea discontinua para diferenciarla de la curva medida que se presenta como una línea continua. Se aprecia que para cada una de las curvas el ajuste coincide con la curva medida, por lo que se confirma el comportamiento Óhmico de cada una de las muestras. En cada uno de los paneles se presentan los valores de resistencia de cada una de las curvas.

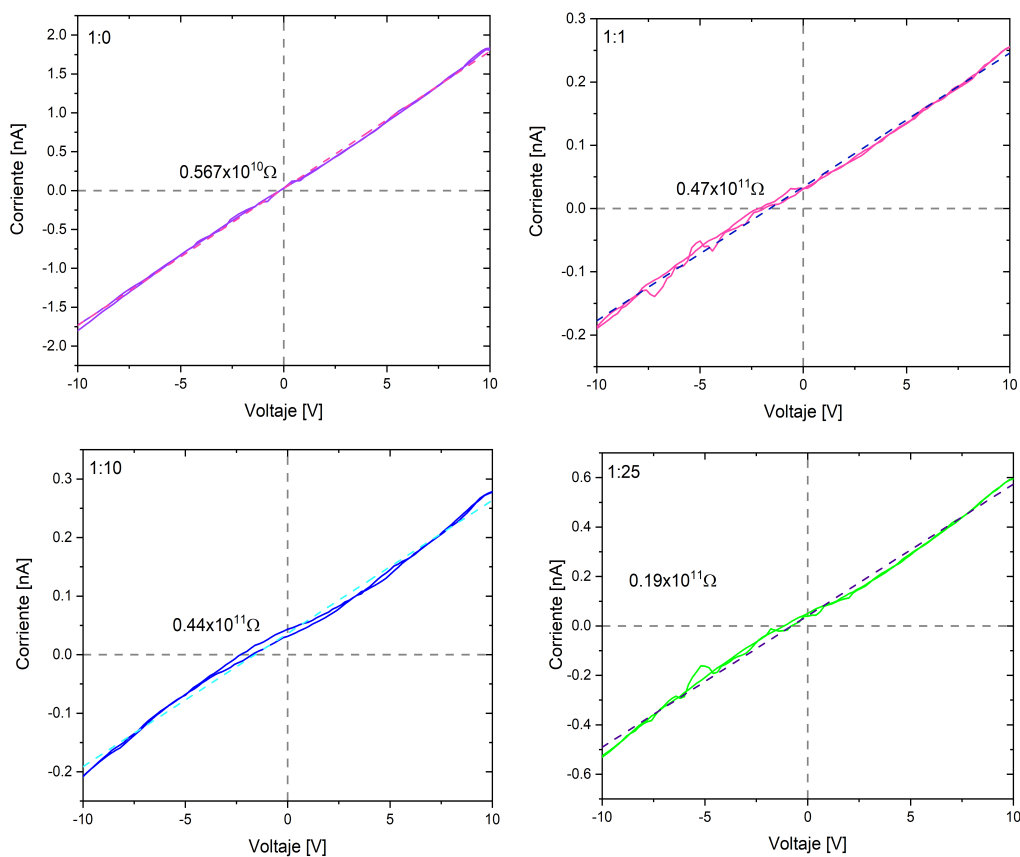


Figura 4.31: Curvas I-V y ajustes lineales de nano-hojuelas de MoS₂ obtenidas con distintas concentraciones molares.

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**
4.3 ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DE
NANOHOJUELAS

En la figura 4.32 se presenta una comparación entre las resistencias medidas contra las condiciones de síntesis. Notemos que aquella muestra que se obtuvo sin LiNO_3 durante el tratamiento solvotermal es aquella que posee menor resistencia mientras que aquella con concentración 1:1 es la que muestra mayor resistencia eléctrica.

Este comportamiento concuerda con lo encontrado en el análisis Raman, ya que de acuerdo con trabajos previos se ha demostrado que la movilidad de cargas disminuye si la cantidad de vacancias de azufre aumenta [65], y de acuerdo con la figura 4.24 aquellas muestras con LiNO_3 son aquellas que exhiben comportamiento relacionado con vacancias de azufre mientras que aquella sin LiNO_3 muestra un comportamiento relacionado con vacancias de Molibdeno. De lo anterior se puede decir que aquellas muestras con vacancias de Molibdeno tiene mejor desempeño eléctrico.

Retomando las muestras con vacancias de azufre, notemos que aquellas muestras que presentan mayor resistencia son aquellas con concentraciones molares 1:1 y 1:10 y estas dos muestras con aquellas que presentan una distancia mayor entre los picos principales de Raman como se muestra en la figura 4.24(b) indicando así que son aquellas con mayor cantidad de vacancias de azufre confirmando así la inserción y el aumento en la densidad de vacancias de azufre dependiendo de la concentración de LiNO_3 .

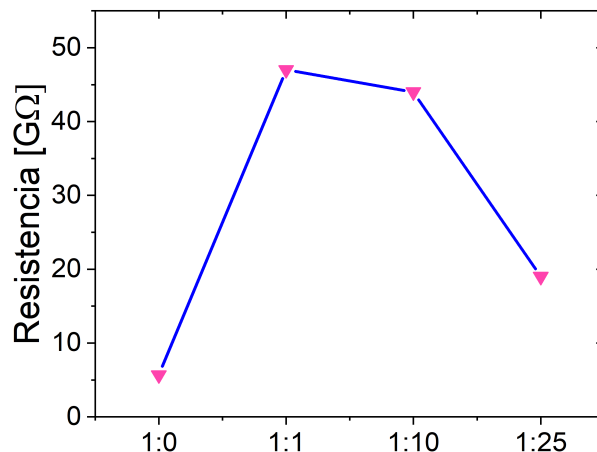


Figura 4.32: Comparación entre la resistencia eléctrica y la concentración utilizada durante la síntesis de nano-hojuelas de MoS_2 .

Por otro lado se realizaron mediciones para distintas concentraciones de muestra entre los contactos, la cantidad de muestra se controló por medio de gotas de un volumen de $2\mu\text{L}$. La primera medición se realizó con 10 gotas, la segunda con 20, la tercera con 40 y la

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**
4.3 ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DE
NANOHOJUELAS

última con 80 gotas. En particular se midieron las muestras obtenidas con la concentración molar 1:0. Las cuatro mediciones se presentan en la figura 4.33 para comparar las entre sí.

En la figura se puede observar que la corriente detectada esta relacionada con la cantidad de muestra depositada, es decir, conforme disminuye la cantidad de muestra la corriente medida disminuye. Esto se debe a los portadores necesitan caminos conductivos que permitan su transporte de un contacto a otro, dichos caminos se van formando mientras más hojuelas se depositen. También se puede observar que el comportamiento Óhmico de las muestras sigue presente para todas las distintas concentraciones.

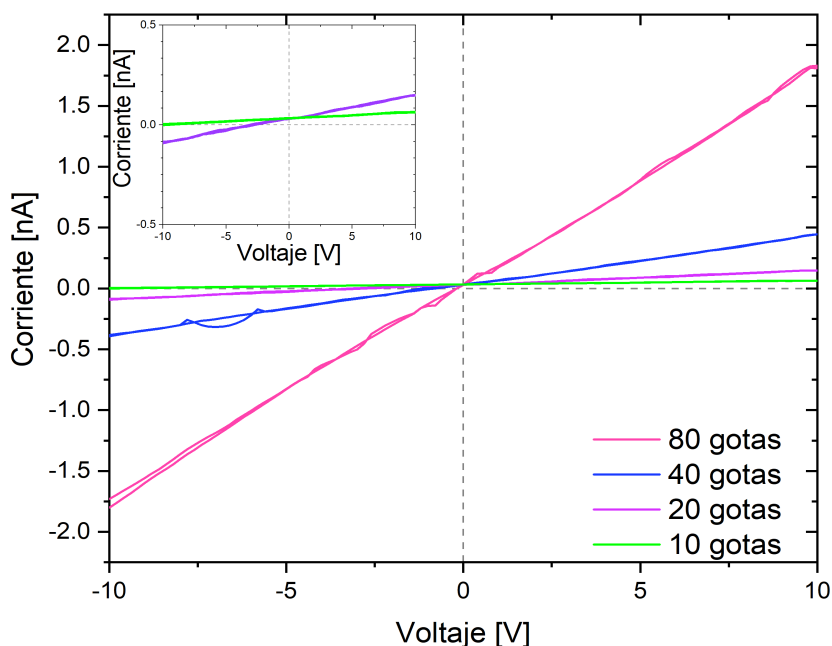


Figura 4.33: Mediciones de corriente vs voltaje para las distintas concentraciones de muestra de MoS₂ preparadas con la proporción 1:0.

Por el comportamiento lineal de las curvas es posible calcular la resistencia para cada sistema medido, así pues en la figura 4.34 se presentan de forma individual cada una de las curvas así como el correspondiente ajuste lineal que permitirá el cálculo de las resistencias presentadas en cada panel. Nótese que para la concentración de 10 gotas la señal detectada se encuentra en el rango de error del equipo, por lo que no se tiene lectura para esta cantidad de muestra.

Por otro lado, para la concentración de 20 gotas ya se tiene detección proveniente de la muestra, notemos que para esta concentración la resistencia aumentó un orden

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**
4.3 ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DE
NANOHOJUELAS

de magnitud en comparación con la medición para 10 gotas. De igual forma para la concentración de 40 gotas el rango de resistencia es $10^{11}\Omega$ pero se observa que es menor comparada con la de 20 gotas.

Finalmente la concentración de 80 gotas exhibe una resistencia menor comparada con el resto de las concentraciones a tal grado de ser menor por un orden de magnitud.

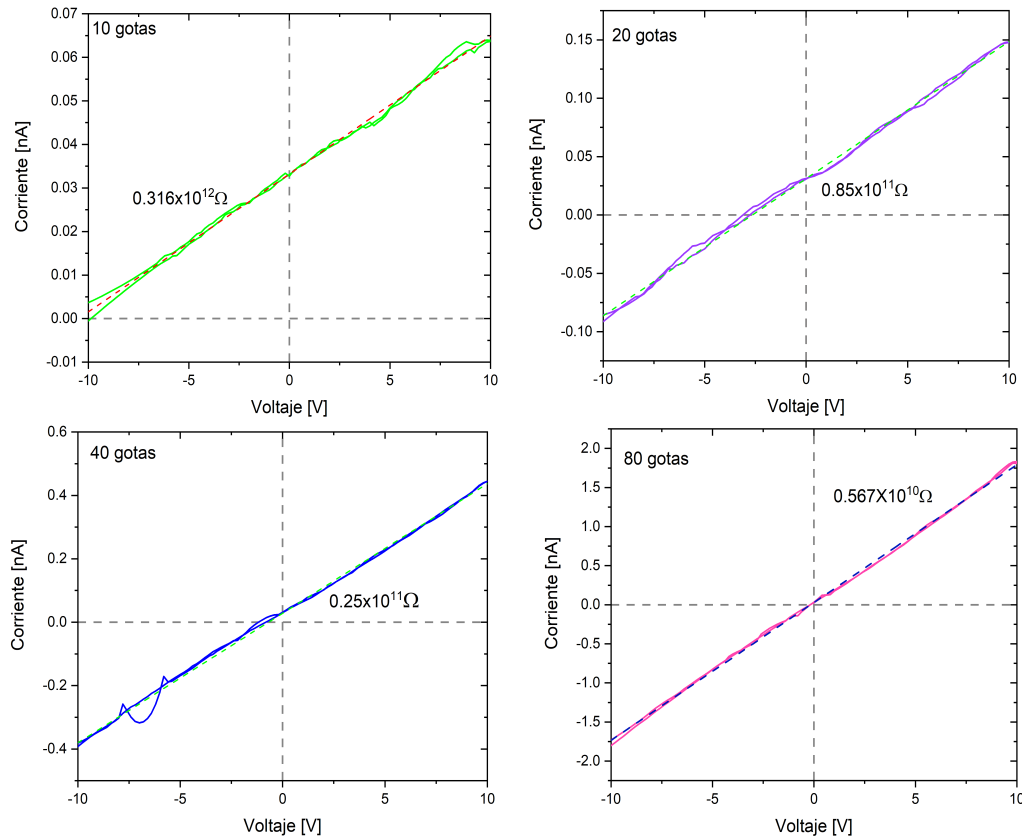


Figura 4.34: Curvas I-V para distintas concentraciones de nano-hojuelas de MoS₂ obtenidas con concentración molar 1:0

En la figura 4.35 se presenta la comparación entre la resistencia de cada sistema medido y la cantidad de muestra depositada donde se evidencia el decremento de la resistencia conforme aumenta la cantidad de muestra, de esta figura se puede observar que para concentraciones menores de 20 gotas la resistencia se seguirá encontrando en el rango de error del equipo por lo que para esta cantidad de muestra, 20 gotas, es donde empieza la conducción. También se puede observar que conforme aumenta la cantidad de muestra la variación en la resistencia disminuye, por lo que se puede concluir que poco a poco tiende a un *valor efectivo* de resistencia.

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**
4.3 ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DE
NANOHOJUELAS

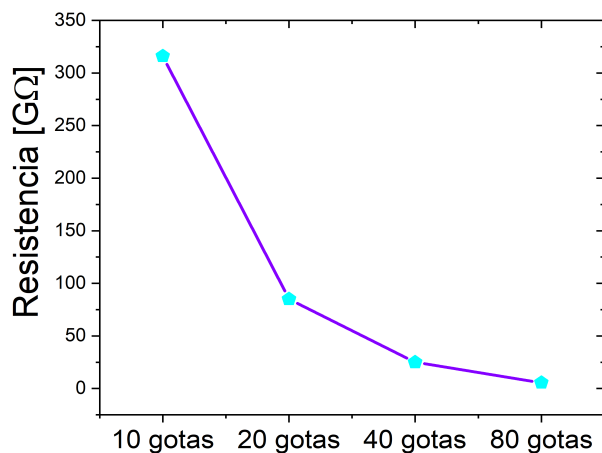


Figura 4.35: Comparación de resistencia contra la cantidad de hojuelas de MoS₂

Por otro lado, si bien las mediciones son pequeñas ya que se encuentran en el rango de los nanoamperes se deben de tener múltiples consideraciones. Primero, el efecto de los defectos inducidos durante la síntesis. Ya que las altas concentraciones de vacancias de azufre provoca una dispersión en de las cargas dentro del material. Adicionalmente se debe de tomar en cuenta los efectos de frontera entre cada una de las hojuelas. Esto porque con este método de depósito no es posible garantizar la orientación de las hojuelas, provocando así que se tengan hojuelas en todas direcciones y gracias a la anisotropía del material la corriente en sentido perpendicular de las capas del material no es la mejor.

4.3.2. WS₂

Todas las muestras de WS₂ fueron medidas para observar el efecto del LiNO₃ en el desempeño eléctrico de las nano-hojuelas obtenidas.

En la figura 4.36 se presenta la comparación de las curvas I-V para las diferentes concentraciones molares, y se presentan en el rango de los nanoamperes. Notése que en comparación con el MoS₂ para este sulfuro se tienen mediciones dos rangos de magnitud mayores. De manera similar, la muestra delaminada con concentración molar 1:0 es la que presenta mediciones mayores en comparación con el resto seguida por aquella de concentración 1:10. Por otro lado, otro cambio evidente es la no linealidad de estas curvas, indicando así que no se tiene contacto Óhmico entre las nano-hojuelas de WS₂ y el contactos. El decremento en la conductividad de las muestras se puede atribuir a

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**
4.3 ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DE
NANOHOJUELAS

defectos, en particular a vacancias de azufre, esto debido a que son aquellas muestras que tuvieron alguna concentración de LiNO_3 durante el proceso solvotermal, es decir, con la adición de LiNO_3 disminuye la conductividad de las nano-hojuelas.

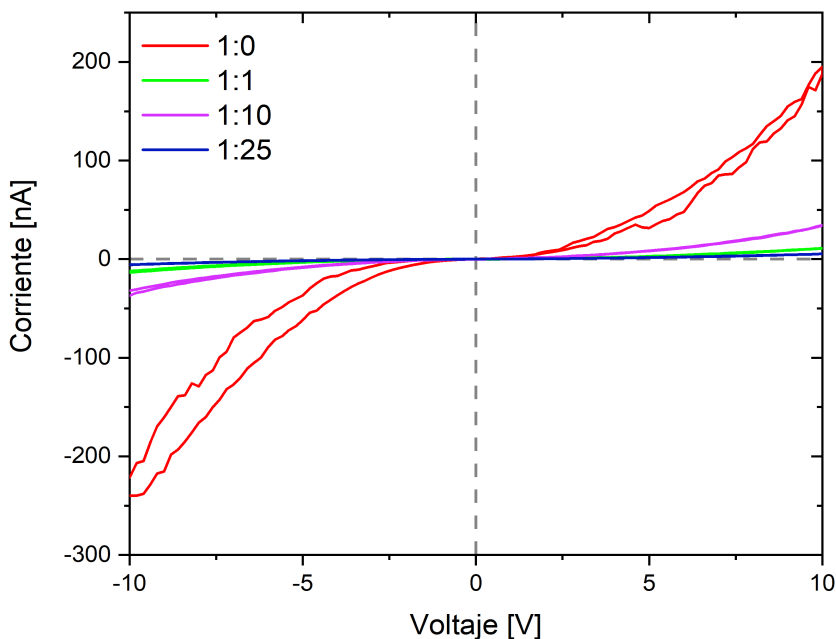


Figura 4.36: Mediciones de corriente vs voltaje para las hojuelas de WS_2 obtenidas con distintas concentraciones molares.

Por las características de las curvas ya no es posible calcular la resistencia a partir de un ajuste lineal, por lo que será necesario utilizar otro ajuste para obtenerla. Por la forma que exhiben las curvas el ajuste será el relacionado con la corriente de un diodo Schottky multiplicada por un factor relacionado con el voltaje y la resistencia. Dicho ajuste será de la forma:

$$I = \frac{V}{R} e^{a(V-b)}$$

En la figura 4.37 se presentan de forma individual las curvas I-V para valores positivos de V, junto con las curvas se presentan los respectivos ajustes exponenciales que nos permitirán encontrar la resistencia de estas nano-hojuelas. El valor de la resistencia se obtendrá del factor que se encuentra multiplicando a la exponencial, ya que la corriente no es lineal, entonces se tendrá que la resistencia no será constante y dependerá de la diferencia de potencial aplicado.

De los ajustes fue posible calcular la resistencia para valores positivos de voltaje [0 V,

CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO
4.3 ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DE NANOHOJUELAS

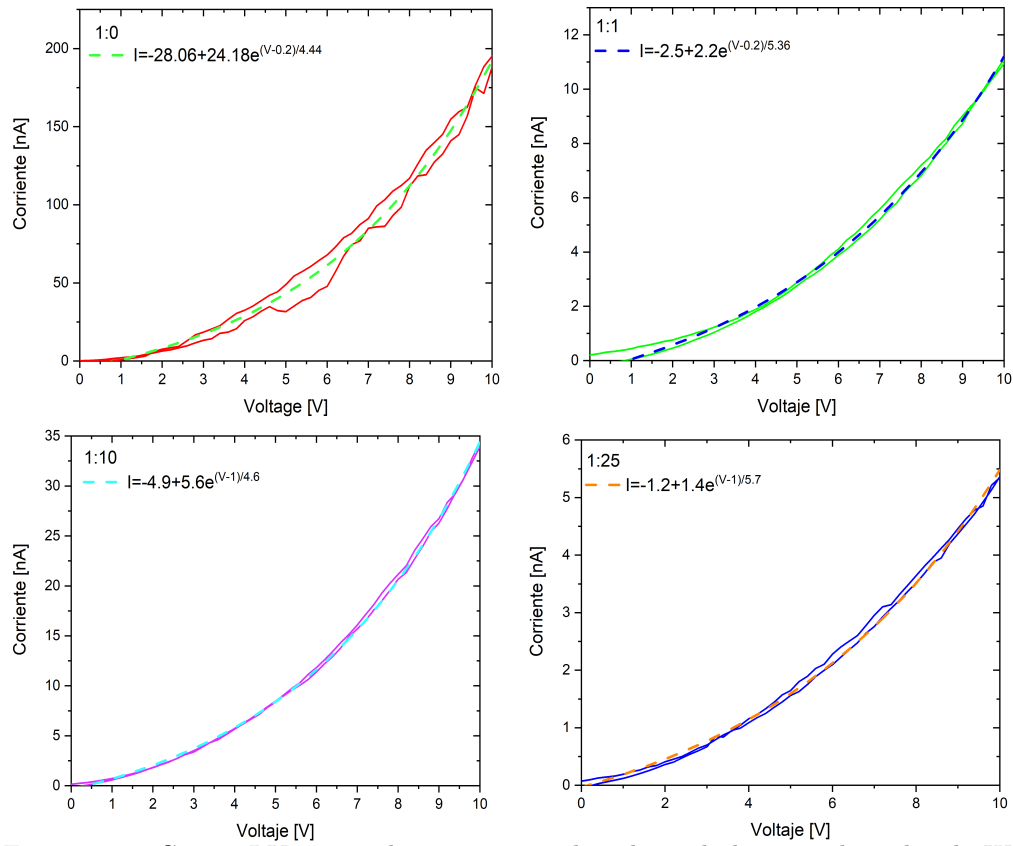


Figura 4.37: Curvas I-V para valores positivos de voltaje de las nano-hojuelas de WS₂ para distintas concentraciones molares.

10 V] y los resultados se presentan en la figura 4.38 donde se observa que para todas las muestras la resistencia muestra un aumento lineal en función del voltaje.

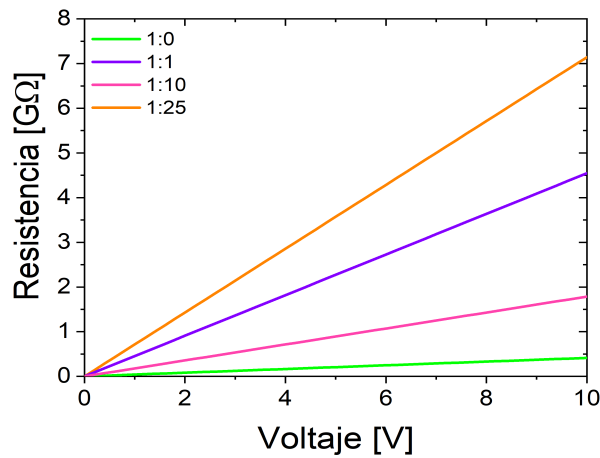


Figura 4.38: Comparación de las resistencias obtenidas del ajuste exponencial para las nano-hojuelas de WS₂ obtenidas con diferentes concentraciones molares.

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**
4.3 ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DE
NANOHOJUELAS

También se confirma que la muestra con menor resistencia es aquella que se sintetizó sin LiNO_3 . Este comportamiento confirma la inserción de defectos en las hojuelas, en particular, se insertan vacancias de azufre para aquellas muestras sintetizadas con LiNO_3 .

Ya que la muestra 1:0 fue la que registró mayores mediciones en corriente, se realizaron mediciones con diferentes concentraciones de muestra, empezando con 10 gotas, 20 gotas, 40 gotas y por último 80 gotas. Lo anterior con la finalidad de estudiar la conductividad dependiendo de la cantidad de muestra depositada. En la figura 4.39 se presenta la comparación entre cada una de las curvas I-V para cada concentración de muestra. La muestra de 80 gotas es la que muestra mayor intensidad en la curva seguida por la de 40 gotas, 20 gotas y finalmente sigue la muestra con 10 gotas. En el recuadro se muestra un acercamiento de las curvas para 10 gotas y 20 gotas con la finalidad de hacer evidente si existe conducción en ambos límites, pero notemos que para las 10 gotas la medición corresponde al ruido.

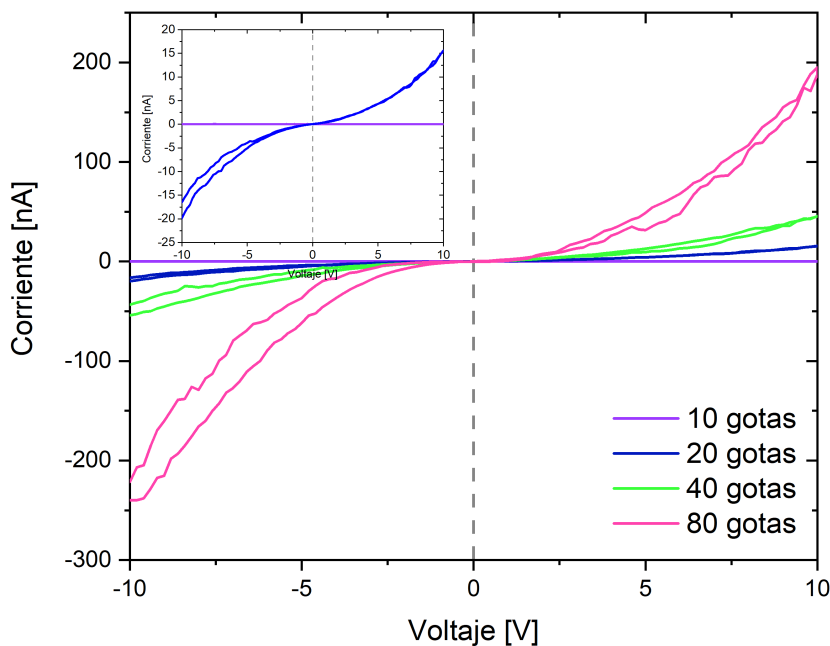


Figura 4.39: Mediciones de corriente vs voltaje para las distintas concentraciones de nanohojuelas de WS_2 .

Por el comportamiento no lineal de las curvas se realizará nuevamente un ajuste exponencial que permitirá calcular la resistencia de las muestras en función del voltaje. En la figura 4.40 se muestran de forma individual cada una de las curvas I-V junto con los ajustes correspondientes, para aquellas con concentración de 20 gotas o mayores solamente

CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO
4.3 ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DE NANOHOJUELAS

se presenta para voltajes positivos. Notemos que para la concentración de 10 gotas la resistencia se encuentra en el rango de los $T\Omega$ indicando así que lo detectado para esta cantidad de muestra solamente se debe al ruido del equipo. Para el resto de concentraciones se observa claramente el comportamiento no lineal de la corriente.

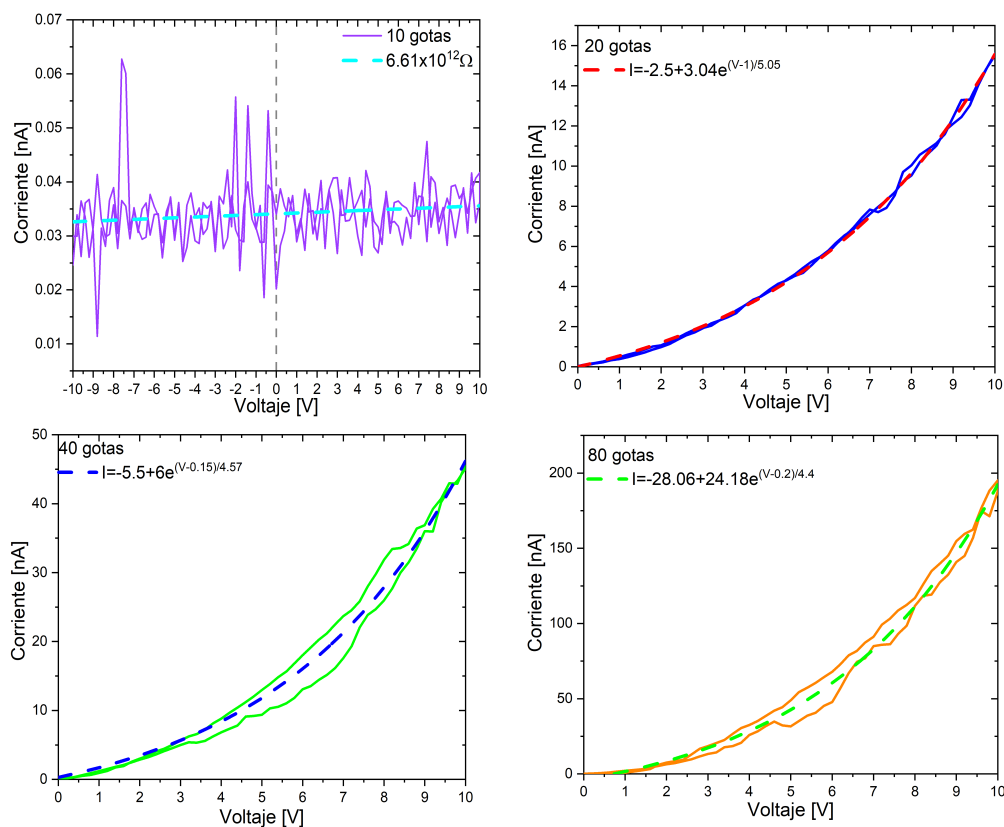


Figura 4.40: Curvas I-V y ajustes correspondientes para distintas concentraciones de nanohojuelas de WS_2 .

Para el cálculo de la resistencia se hará uso de los ajustes presentados previamente. Ya que la corriente no es lineal, la resistencia no será una constante, por lo que el comportamiento de la resistencia en función del voltaje se presenta en la figura 4.41, donde se observa nuevamente que la resistencia muestra un comportamiento lineal que aumenta conforme aumenta el voltaje. A pesar de este incremento se observa que para la concentración de 80 gotas la resistencia es menor comparada con el resto de las concentraciones, debido a la formación de caminos conductivos. En este caso, el brinco de la resistencia entre 10 gotas y 20 gotas nos indica que la conducción puede iniciar antes de las 20 gotas pero para más de 10 gotas.

**CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOHOJUELAS
PRODUCIDAS POR DELAMINACIÓN ASISTIDA POR
PRE-TRATAMIENTO SOLVOTÉRMICO**
4.3 ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DE
NANOHOJUELAS

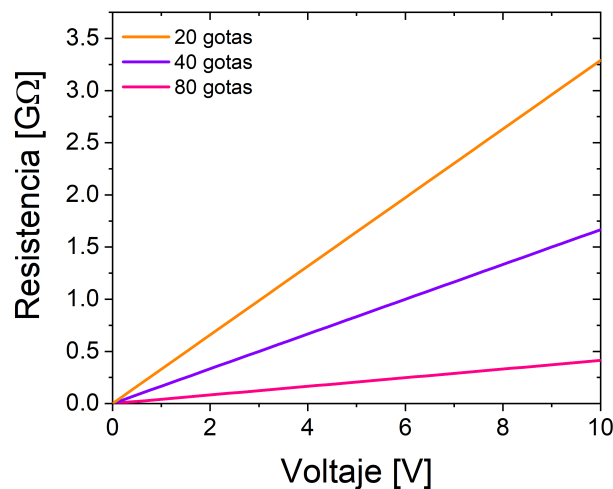


Figura 4.41: Comparación de las resistencias obtenidas del ajuste exponencial para las nano-hojuelas de WS_2 obtenidas con diferentes concentraciones de muestra.

Finalmente se tiene que a pesar de que en el estudio estructural de las nano-hojuelas de WS_2 no se observó efecto de algún defecto al medir su respuesta eléctrica se observó un decremento en esta respuesta en aquellas muestras que tuvieron alguna concentración de $LiNO_3$, indicando así la presencia de vacancias de azufre originadas por el nitrato, mientras que aquella muestra sin nitrato exhibió mejores mediciones. Por otro lado se observó la no linealidad de la corriente en estas muestras.

Estas mediciones de I-V nos permiten complementar lo encontrado con las micrografías SEM y espectroscopia Raman, si bien las hojuelas se delaminan con la técnica utilizada también están sufriendo de inserción de defectos durante la síntesis, solo que en este caso el efecto dominante es la disminución en el grosor de las hojuelas.

Capítulo 5

Estudio de reflexión visible de películas de MoS_2 y WS_2

En este capítulo se presenta un estudio teórico-experimental de los espectros de reflectividad para películas de WS_2 y MoS_2 .

Para el cálculo de los espectros de reflectancia es necesario considerar los casos de polarización P y polarización S ya que la reflectividad depende fuertemente de la orientación de la luz así como de la orientación de las películas de sulfuro. Posteriormente se realizó un programa en lenguaje Fortran que arroja los espectros de reflectividad para ambas polarizaciones de cualquier película siempre que se cuente con la información de su función dieléctrica. También se realizaron mediciones experimentales de la reflectividad con ambas polarizaciones con las muestras obtenidas previamente.

5.1. Reflectividad para polarizaciones P y S

La interacción luz-materia brinda información acerca del material con el que se interacciona, ya que cuando la luz incide sobre un material la respuesta de este dependerá estrictamente de sus características, a saber, función dieléctrica y permeabilidad magnética. Esta interacción se puede caracterizar a partir de medir la reflectividad, absorción y transmitancia del material, técnicas como espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja se basan en la medición de estos espectros.

Se ha encontrado que ambas técnicas permiten determinar las frecuencias de los fonones longitudinales (ω_L) y transversales (ω_T) en cristales polares [66,67]. Al mismo tiempo la espectroscopia infrarroja ha sido utilizada para estudiar las propiedades vibracionales de películas delgadas, en particular en [68] se estudió una película de fluoruro de Litio (LiF) depositado sobre sustrato y se encontró numérica y experimentalmente que es posible localizar ambas frecuencias fonónicas utilizando no solo la reflectancia si no también la transmitancia, para incidencia oblicua y para polarización P. Para el cálculo de los espectros de reflectancia de cualquier material que se encuentre sobre un sustrato es necesario hacer un análisis de cada uno de los medios en que se propaga la luz.

Se sabe que la luz es una onda electromagnética compuesta por un campo magnético y un campo eléctrico. Dichos campos son perpendiculares a la dirección de propagación de la onda y a la vez, perpendiculares entre sí. En la figura. 5.1 se presenta un esquema donde se ilustran ambos campos. Aquí se observa que mientras la dirección de propagación de la onda es \vec{k} los campos evolucionan perpendicularmente, en particular el campo eléctrico se presenta de color azul, mientras que el campo magnético se presenta de color rosa.

En general, ambos campos satisfacen la ecuación de onda, por lo que ambos pueden ser expresados como ondas planas:

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{x}, t) &= \mathbf{E}e^{i(k\hat{n}\cdot\vec{x}-\omega t)} \\ \vec{B}(\vec{x}, t) &= \mathbf{B}e^{i(k\hat{n}\cdot\vec{x}-\omega t)}\end{aligned}$$

En donde \mathbf{E} y \mathbf{B} son vectores y representan las amplitudes del campo eléctrico y la inducción magnética respectivamente. Por otro lado recordemos que el campo magnético

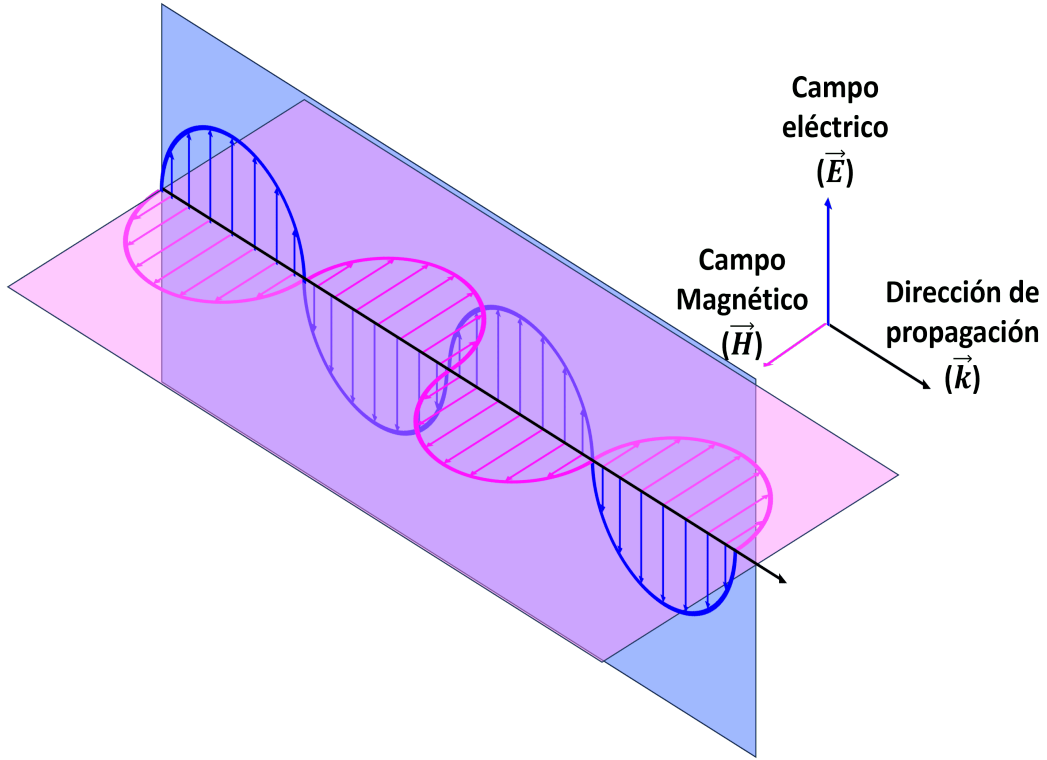


Figura 5.1: Esquema de onda electromagnética, el campo magnético en rosa mientras que el campo eléctrico se presenta en azul. (Imagen de creación propia.)

está relacionado con la inducción magnética por: $\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu}$.

En este trabajo estamos interesados en estudiar el sistema formado por una película de MoS₂ o WS₂ sobre un sustrato y sobre dicha película incide un haz de luz como se muestra en la figura 5.2, donde se puede notar que el sistema está compuesto por tres medios, cada uno descrito a continuación. .

El medio I corresponde a la región localizada en $z < 0$, caracterizada por la constante dieléctrica ϵ_0 y permeabilidad magnética μ_0 . Es en esta región donde se propaga la onda incidente con vector de onda k_i y ángulo de incidencia θ . En esta misma región espacial se encuentra el campo reflejado con vector de onda k_r .

En la zona de $0 < z < d$ se encuentra el medio II, donde d corresponde al grosor de la película mientras que ϵ'' corresponde a la función dieléctrica y μ'' a la permeabilidad magnética del material.

Finalmente se encuentra el medio III caracterizado por su constante dieléctrica ϵ' y

permeabilidad magnética μ' , en este medio encontramos la onda transmitida con vector de onda \vec{k}' .

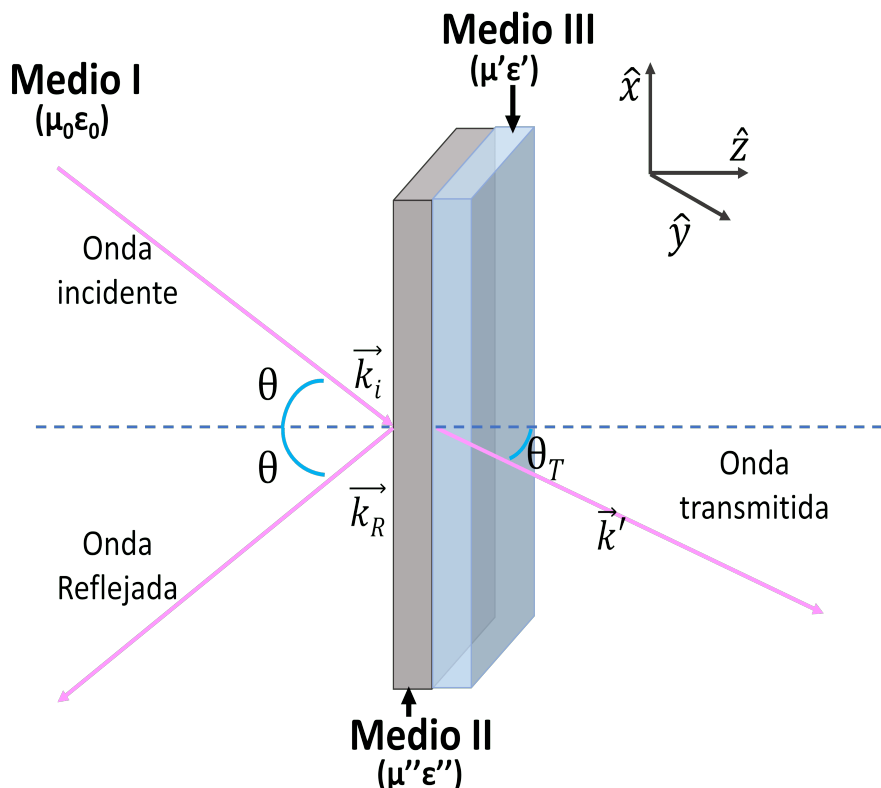


Figura 5.2: Sistema de película de MoS₂ o WS₂ sobre sustrato.

Cabe recalcar que para nuestro propósito, el medio II está formado por MoS₂ o WS₂, siendo que ambos materiales son intrínsecamente no homogéneos exhibirán una respuesta anisotrópica [42, 43] por lo que los espectros dependerán fuertemente de la orientación tanto de la luz como de la película sobre el sustrato.

A continuación se presentan las consideraciones necesarias para calcular la reflectividad de una película anisotrópica sobre un sustrato tomando en cuenta polarización P y polarización S. También se presentan los espectros de reflectividad a 45 para una película de MoS₂ y de WS₂ con un grosor de 10nm, dichos espectros se obtuvieron a partir de simulaciones numéricas realizadas en FORTRAN, además, se presentan los espectros de reflectividad a 45 para el sistema compuesto por múltiples nano-hojuelas de MoS₂/WS₂ obtenidos experimentalmente, esto con la finalidad de realizar una comparación entre lo obtenido numéricamente y experimentalmente.

5.1.1. Polarización P

Se denomina polarización P a los modos magnéticos transversales (TM) al plano de incidencia, mientras que el plano de incidencia es el plano formado por el vector de onda y el vector normal a la superficie de incidencia. En la figura 5.3 se presenta de forma esquemática dicha polarización para el sistema que se estudia en este trabajo. En la figura se muestra la onda electromagnética incidente con vector de onda \vec{k} y ángulo de incidencia θ que viaja en el medio I. Ya que ninguno de los 3 medios del sistema es magnético, se tiene que $\vec{B} = \vec{H}$. Más aún, de acuerdo con el esquema se puede observar que para esta polarización el campo magnético es paralelo al eje y , es decir, $\vec{B} = B(x, y, z)\hat{y}$. Ya que los campos eléctrico y magnético son perpendiculares entre sí y se tienen entonces que el campo eléctrico tendrá componentes en (x, z) , es decir, $\vec{E} = E(x, y, z)\hat{x} + E(x, y, z)\hat{z}$. Estas direcciones del campo se conservarán para cada uno de los medios.

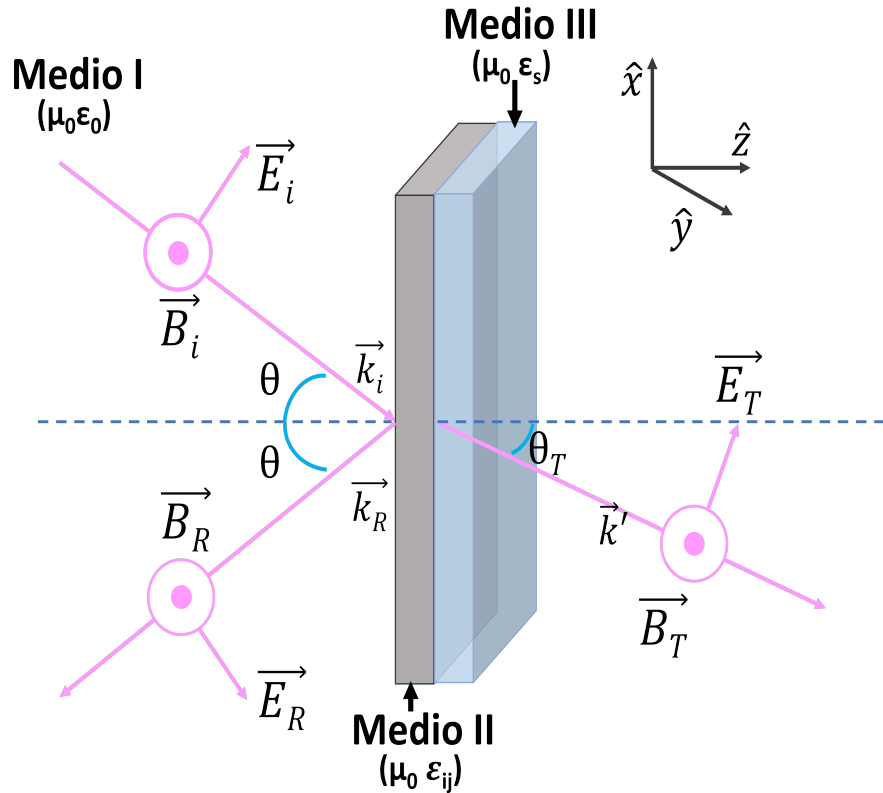


Figura 5.3: Polarización P para sistema de 3 medios. (Imagen de creación propia.)

Ahora bien, ya que el medio II es un medio anisótropo, la reflectividad dependerá

también de las componentes de su tensor dieléctrico y de la orientación de la película del sulfuro. Para este caso en particular se considerará que los planos de los sulfuros se orientarán paralelos al plano del sustrato. Esta consideración es importante ya que de acuerdo con [69] se tiene una expresión para la reflectividad con polarización P de una película anisótropa sobre un sustrato, que está dada por:

$$R_p = \left| \frac{(\cos [\delta_{xz} J_z] J_s^- - i \sin [\delta_{xz} J_z]) \Delta J_-}{(\cos [\delta_{xz} J_z] J_s^+ - i \sin [\delta_{xz} J_z]) \Delta J_+} \right|^2 \quad (5.1)$$

con

$$J_y = (\varepsilon_y - \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad J_z = (\varepsilon_z - \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad J_s = (\varepsilon_s - \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (5.2a)$$

$$\delta = 2\pi d/\lambda, \quad \delta_{xz} = \delta \left(\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} \right)^{1/2} \quad (5.2b)$$

$$J_s^\pm = 1 \pm \frac{J_s}{\varepsilon_s \cos \theta}, \quad \Delta J_\pm = \frac{(\varepsilon_x \varepsilon_z)^{1/2} J_s}{\varepsilon_s J_z} \pm \frac{J_z}{(\varepsilon_x \varepsilon_z)^{1/2} \cos \theta} \quad (5.2c)$$

en donde d corresponde al grosor de la película, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$; $i, j = x, y, z$ corresponde al tensor dieléctrico de la película, ε_s es la constante dieléctrica del sustrato, λ corresponde a la longitud de onda incidente y finalmente θ es el ángulo de incidencia.

5.1.2. Polarización S

En caso opuesto a la polarización P, la polarización S corresponde al caso en que el campo eléctrico es perpendicular al plano de incidencia, como se muestra en la figura 5.4. En este caso el campo eléctrico solamente tendrá componente en la dirección \hat{y} , entonces el campo eléctrico se puede expresar como $\vec{E} = E(x, y, z)\hat{y}$ mientras que el campo magnético será de la forma $\vec{B} = B(x, y, z)\hat{x} + B(x, y, z)\hat{z}$. De la misma forma que para el caso P, para encontrar la reflectividad para esta polarización es necesario analizar el campo magnético y eléctrico para cada una de las regiones del sistema.

De acuerdo con [69] la reflectividad para una película anisótropa irradiada por luz con polarización S está según la ecuación

$$R_s = \left| \frac{\cos [\delta J_y] (1 - J_s / \cos(\theta)) - i \sin [\delta J_y] (J_s / J_y - J_y / \cos(\theta))}{\cos [\delta J_y] (1 + J_s / \cos(\theta)) - i \sin [\delta J_y] (J_s / J_y + J_y / \cos(\theta))} \right|^2$$

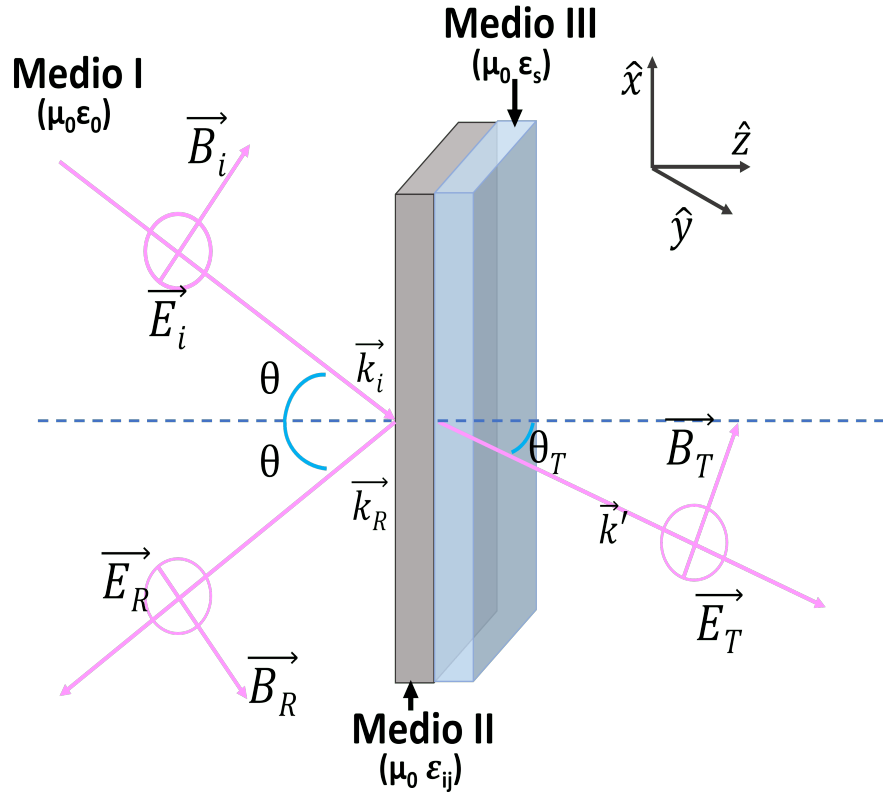


Figura 5.4: Polarización S para sistema de 3 medios.(Imagen de creación propia.)

con

$$J_y = (\epsilon_y - \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad J_z = (\epsilon_z - \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (5.3)$$

$$J_s = (\epsilon_s - \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad \delta = 2\pi d/\lambda, \quad (5.4)$$

en donde d es el grosor de la película de sulfuro, $\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}$; $i, j = x, y, z$ es el tensor dieléctrico, ϵ_s es la constante dieléctrica del sustrato, θ_i es el ángulo de incidencia y finalmente λ corresponde a la longitud de onda del haz incidente.

De acuerdo con todo lo anterior es posible calcular los espectros de reflectividad para ambas polarizaciones si se conocen las funciones dieléctricas del sistema a estudiar.

MoS₂

Para el cálculo numérico del espectro para una película MoS₂ se tomó la función dieléctrica que se midió en [1] donde obtuvieron la parte real e imaginaria de las

**CAPÍTULO 5 ESTUDIO DE REFLEXIÓN VISIBLE DE PELÍCULAS DE
 MOS₂ Y WS₂
 5.1 REFLECTIVIDAD PARA POLARIZACIONES P Y S**

componentes paralela y perpendicular en el rango de 300 nm a 700 nm. Dicha función dieléctrica se presenta en la figura 5.5

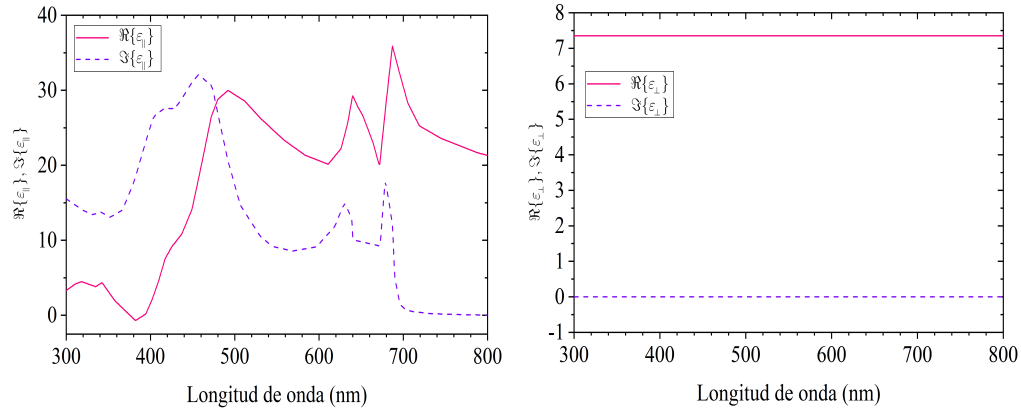


Figura 5.5: Componentes paralela y perpendicular de la función dieléctrica de nano-hojuela de MoS₂ [1]

Una vez conocida la función dieléctrica es posible calcular los espectros de reflectividad para polarización P. Se considerará el rango de 300 nm a 800 nm para la longitud de onda, como sustrato se utilizara un metal, en particular se utilizará plata, cuya función dieléctrica es la reportada en [70], el ángulo de incidencia $\theta = 45$ y el grosor de la película es de 10 nm.

En la figura 5.6 se presenta el espectro de reflectividad para polarización P para una película de MoS₂ en el rango de los 300 nm a los 800 nm. Si comparamos este espectro con la parte imaginaria de la función dieléctrica paralela podremos notar que las resonancias que aparecen en esta componente de la función dielectrica coinciden con las que aparecen en el espectro, más aún, estas resonancias corresponden a la localización de los excitones A, B y C característicos del MoS₂. Por ejemplo, la resonancia localizada al rededor de los 721 nm corresponde al excitón A.

Por lo tanto, es posible obtener información relacionada con la función dieléctrica de un material a partir de su espectro de reflectividad en polarización P. De esta manera es posible obtener información de las nano-hojuelas que se obtuvieron durante el desarrollo de este trabajo a partir de la medición experimental de dicho espectro. En la figura 5.7 se presenta el espectro R_p obtenido experimentalmente. Este espectro fue obtenido en el rango de los 300nm a los 800 nm.

Notemos que en este espectro también es posible observar la presencia de resonancias,

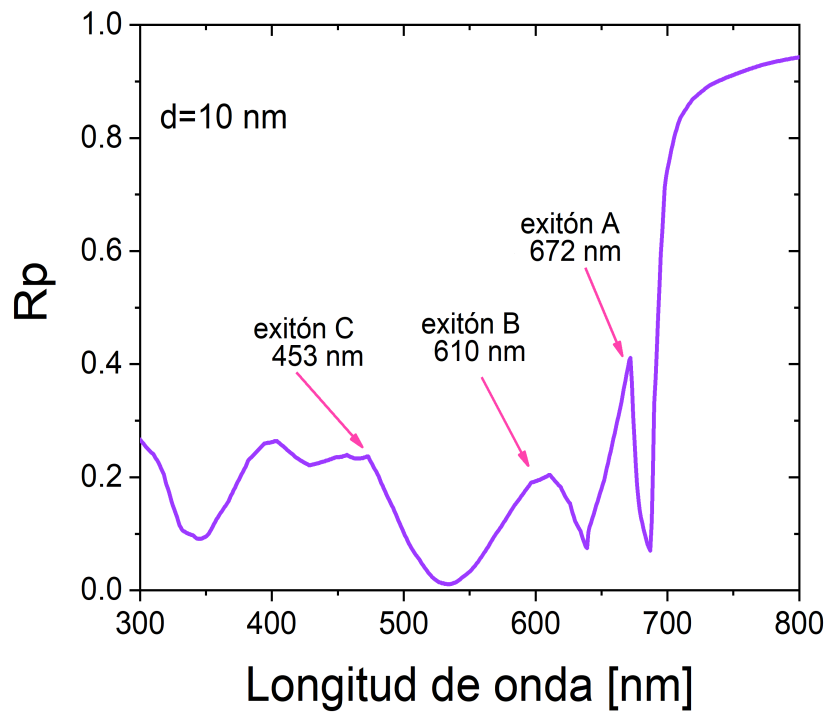


Figura 5.6: Espectro de reflectividad para una película de 10 nm de MoS₂.

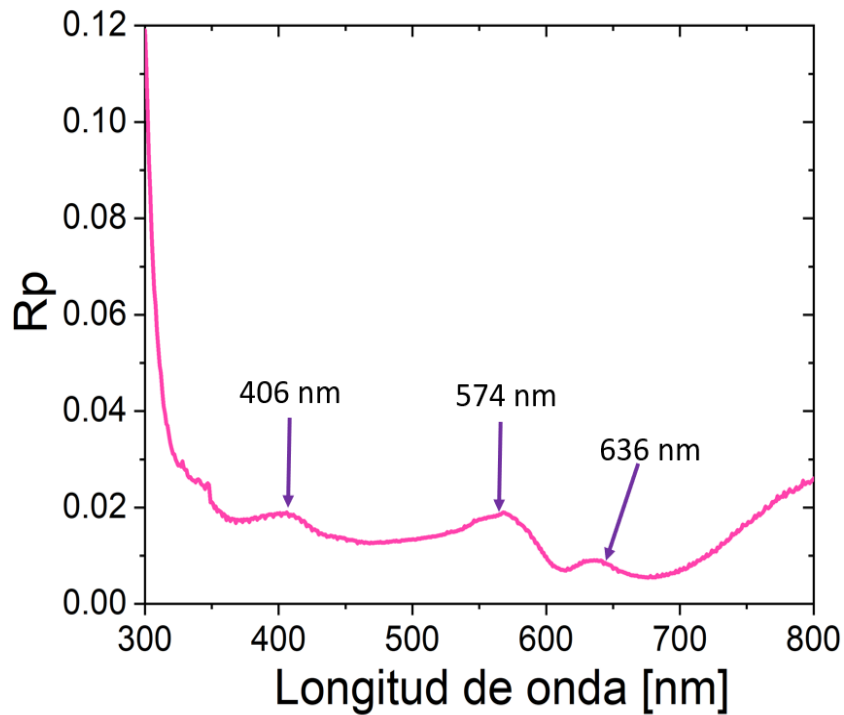


Figura 5.7: Espectro de Reflectividad para polarización P película de nano-hojuelas de MoS₂ obtenido experimentalmente.

pero en este caso muestran un corrimiento hacia longitudes de onda menores. Retomando el ejemplo del excitón A, para este sistema compuesto de hojuelas la resonancia correspondiente a este excitón se encuentra localizada en 636 nm. De acuerdo con [71] la posición de los excitones depende del grosor de la película, a saber, mientras más delgada es la película los excitones exhiben un corrimiento a longitudes de onda menores, por lo que en este caso nuestro sistema compuesto de nano-hojuelas se comporta como una película de MoS₂ de grosor menor a 10 nm.

Por otro lado es posible calcular la reflectividad para polarización S teniendo las mismas condiciones que las utilizadas para polarización P. El espectro de reflectividad para polarización S se presenta en la figura 5.8, donde se pueden observar las mismas resonancias correspondientes a los excitones del material, la diferencia principal con la polarización P es la intensidad que se observa en el espectro.

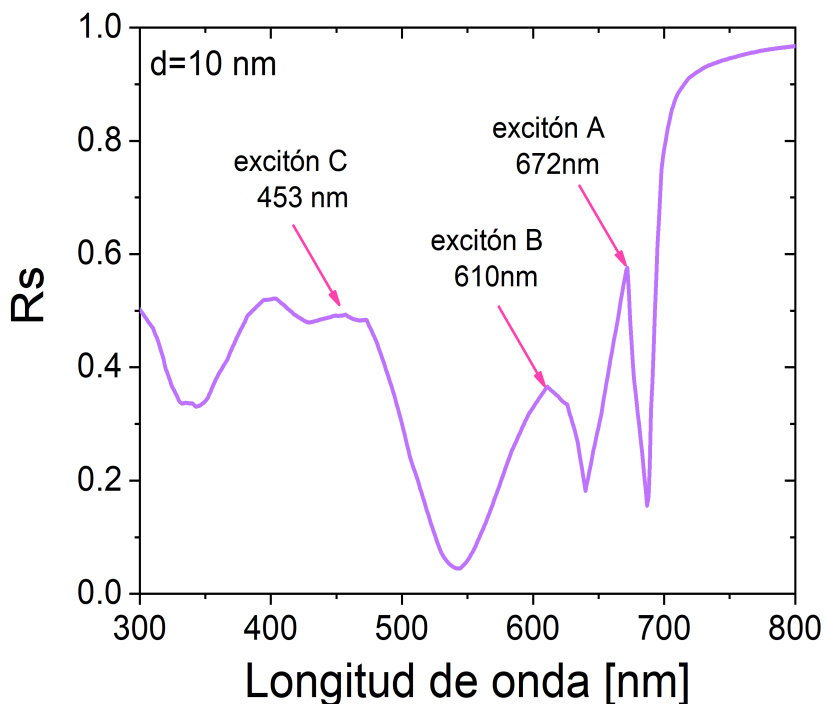


Figura 5.8: Espectro de reflectividad para polarización P de una película de MoS₂ con un grosor de 10 nm.

Por otro lado notemos como es que cambia Rs cuando se realiza la medición experimental. Rs experimental se presenta en la figura 5.9. En este espectro se puede observar un decremento en la intensidad de las resonancias pero aun es notoria la presencia

de resonancias con un corrimiento a longitudes de onda menores, en concordancia con lo observado para polarización P.

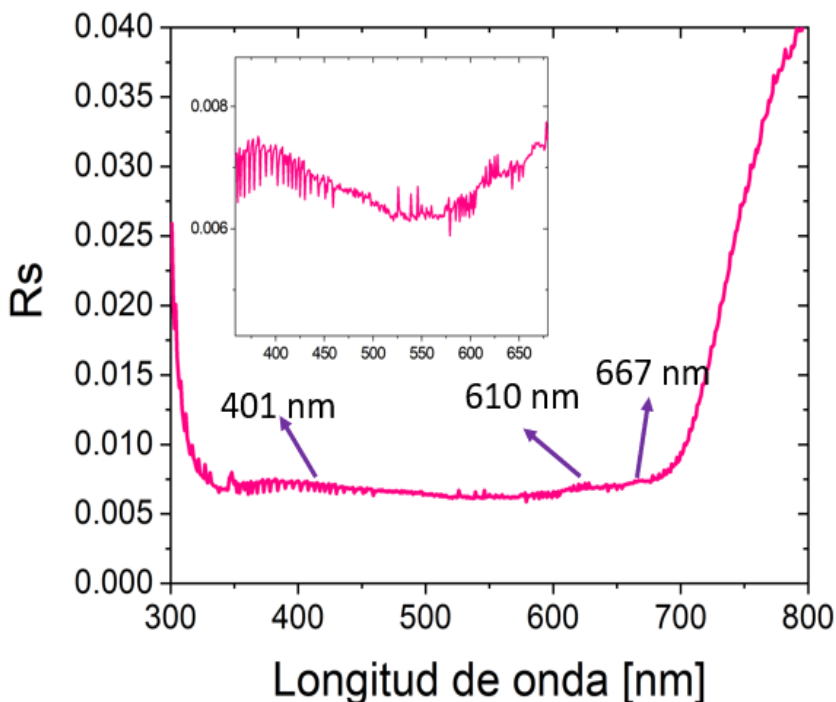


Figura 5.9: Espectro de R_s experimental para una película de nano-hojuelas de MoS₂.

Notemos que los espectros numéricos y experimentales parecen diferir fuertemente para esta polarización (polarización S), pero esto puede explicarse con el desorden del sistema que se está midiendo. En el caso numérico, se considera un sistema orientado como se muestra en esquemas previos, es decir, se tiene una película de MoS₂ sobre un sustrato y los planos del sulfuro son paralelos al sustrato, por el contrario, el sistema medido experimentalmente es una película formada por hojuelas que se orientan en múltiples direcciones, es decir, no todas las hojuelas tienen sus planos paralelos al sustrato y dado que estos materiales son intrínsecamente anisótropos se tiene una superposición de respuestas provenientes de cada una de las hojuelas, por lo que se puede concluir que para nuestro sistema tenemos información del medio efectivo.

WS₂

De forma análoga fue posible calcular los espectros de reflectividad para una película de WS₂. La función dieléctrica utilizada se muestra en la figura 5.10 donde se presentan

las componentes paralela y perpendicular así como sus componentes real e imaginaria.

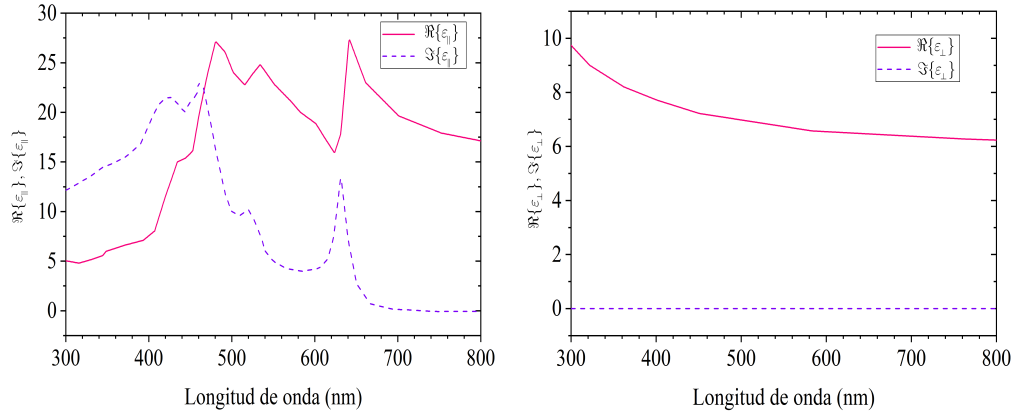


Figura 5.10: Componentes paralela y perpendicular de la función dieléctrica de nano-hojuela de WS₂ [1]

En la figura 5.11 se presenta el espectro para polarización P de una película de 10 nm de WS₂ sobre un sustrato de plata. Notemos que en este caso también aparecen resonancias que coinciden con las que se observan en la parte imaginaria de la función dieléctrica paralela, relacionados con los excitones A, B y C en el WS₂. Por ejemplo, el excitón A aparece al rededor de los 621 nm.

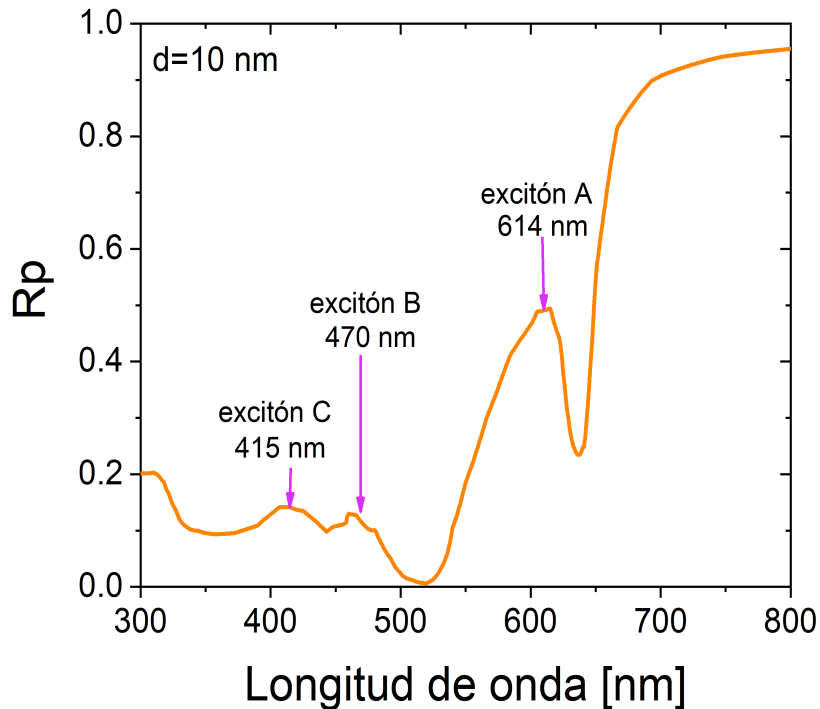


Figura 5.11: Espectro de Reflectividad para polarización P para una película de WS₂ de grosor de 10 nm.

Ahora comparemos el espectro medido experimentalmente para esta polarización. Este espectro se presenta en la figura 5.12. En este espectro nuevamente aparecen las resonancias relacionadas con los excitones, se observa que dos resonancias relacionadas a los excitones B y C muestran un corrimiento a longitudes de onda menores mientras que la resonancia asociada al excitón A exhibe un corrimiento a longitudes de onda mayores. Dichos corrimientos contrarios pueden atribuirse a la superposición de efectos por la no homogeneidad de la película, teniendo distintas orientaciones en las hojuelas así como distintos grosores de cada una de ellas. Teniendo así un medio efectivo con características particulares distintas de la película.

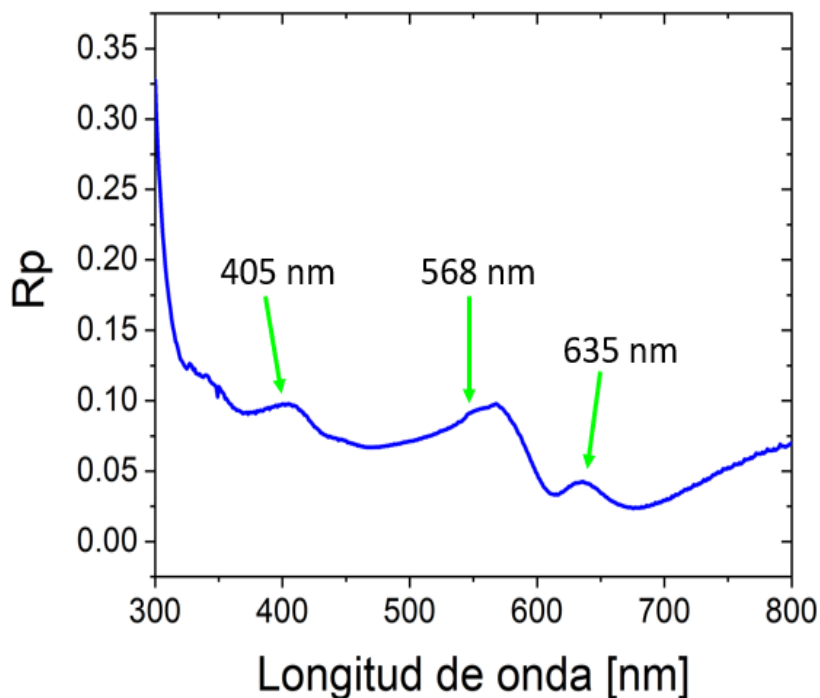


Figura 5.12: Espectro R_p medido experimentalmente para una película de nano-hojuelas de WS₂.

Por otro lado se presentan los espectros numéricos y experimentales para polarización S. En la figura 5.13 se presenta el espectro numérico para esta polarización exhibiendo resonancias en los en las longitudes de onda correspondientes a los excitones A, B y C.

Finalmente en la figura 5.14 se presenta el espectro medido experimentalmente para polarización S. En este espectro podemos notar la presencia de tres resonancias, que comparadas con las obtenidas numéricamente son más suaves, pero también se encuentran

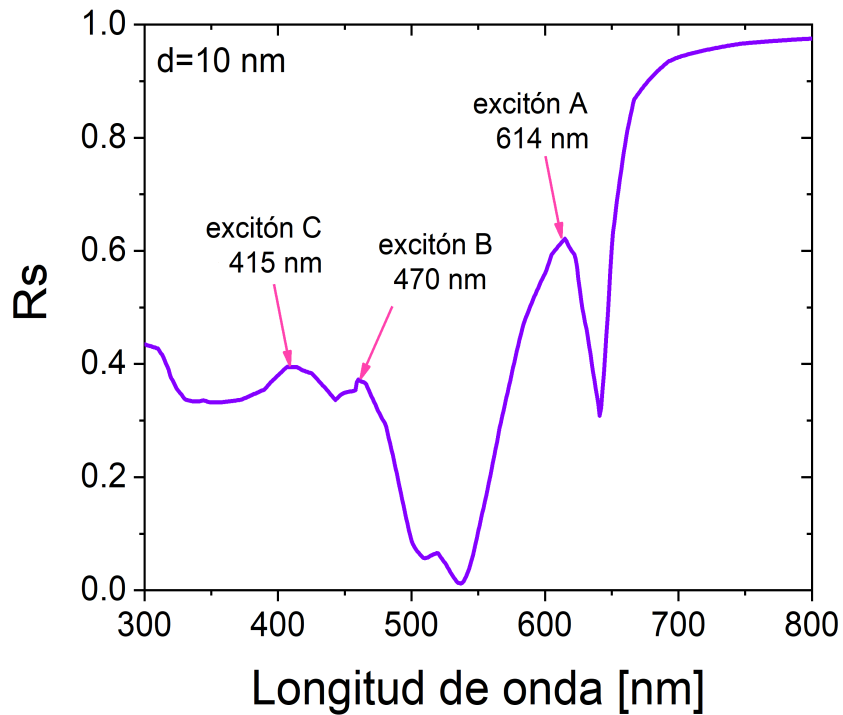


Figura 5.13: Espectro de Reflectividad para polarización S de una película de WS_2 de grosor 10 nm.

en longitudes de onda mayores. Este comportamiento concuerda con el esperado de una película delgada menor a 10 nm.

A pesar de estas diferencias, este estudio nos permite obtener información del sistema efectivo, más aún dicho sistema efectivo se comporta como un sistema de menor dimensionalidad en comparación con el considerado para los cálculos numéricos.

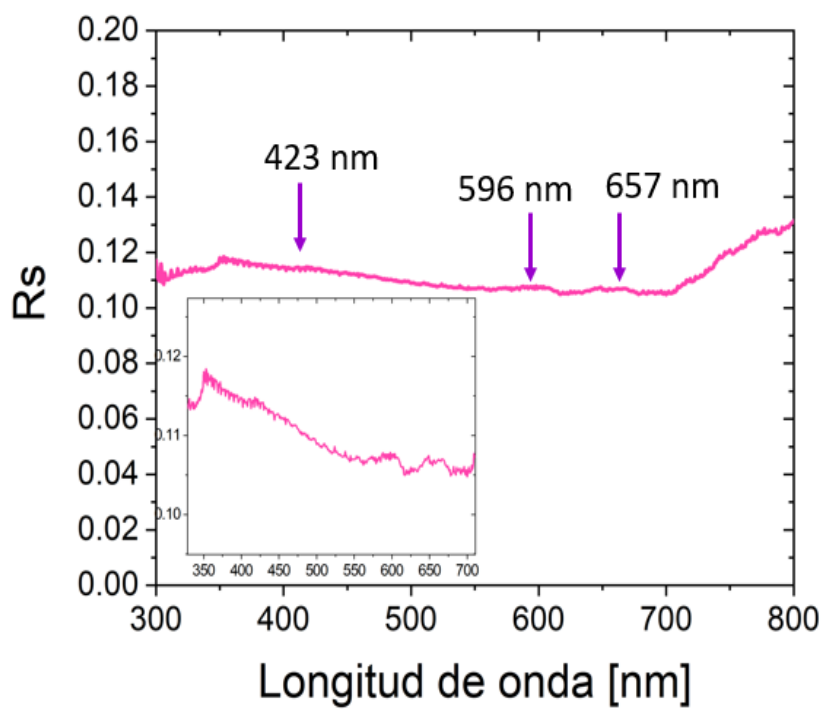


Figura 5.14: Espectro R_s experimental para una película de nano-hojuelas de WS_2 .

Capítulo 6

Difracción de nanorejillas

En este capítulo se presenta el desarrollo de un método teórico para estudiar la difracción de luz por nanorejillas. El método propuesto se basa en la aplicación del formalismo de Fourier. El primer sistema que estudiado está compuesto por capas alternantes de dieléctrico y metamaterial laminar bimetalico que se alternan un número infinito de veces. Por las características anisótropas del metamaterial su respuesta electromagnética se describe mediante un tensor de permitividad efectiva que puede obtenerse a partir de la aproximación de medio efectivo de Rytov [72]. Posteriormente se presenta un método exacto propuesto para calcular dichos espectros difractados, donde en contraste con el método de medio efectivo se considera un número específico de capas bimetalicas. Con este nuevo método es posible calcular los espectros ópticos con las especificaciones deseadas, a saber, grosor de las láminas bimetalicas, factor de llenado de cada uno de los metales así como el efecto del orden en que se coloquen cada una de las placas metálicas. Algunas de estas consideraciones se omiten si solamente se utiliza el método de medio efectivo. Además, se presentan los espectros de difracción calculados mediante simulación numérica de diferentes nanorejillas así como una comparación entre ambos métodos. En particular, se presenta la aplicación del método numérico para nanorejillas de MoS₂ sobre sustrato, que nos permite conocer propiedades ópticas de estos materiales.¹

¹Las secciones 6.1 y 6.2 de este capítulo son una adaptación del artículo *Light diffraction by a nanograting with bimetallic metamaterial* (véase la primer entrada de la sección de Publicaciones).

6.1. Formalismo teórico

La estructura de estudio consiste en una nanorejilla hecha de dieléctrico y de un metamaterial bimetalítico laminar que está sobre un sustrato de vidrio. La nanorejilla es periódica en la dirección del eje x y tiene un espesor d en la dirección del eje z . Además, se considera está rodeada por aire. La figura 6.1 muestra un bosquejo de la nanorejilla.

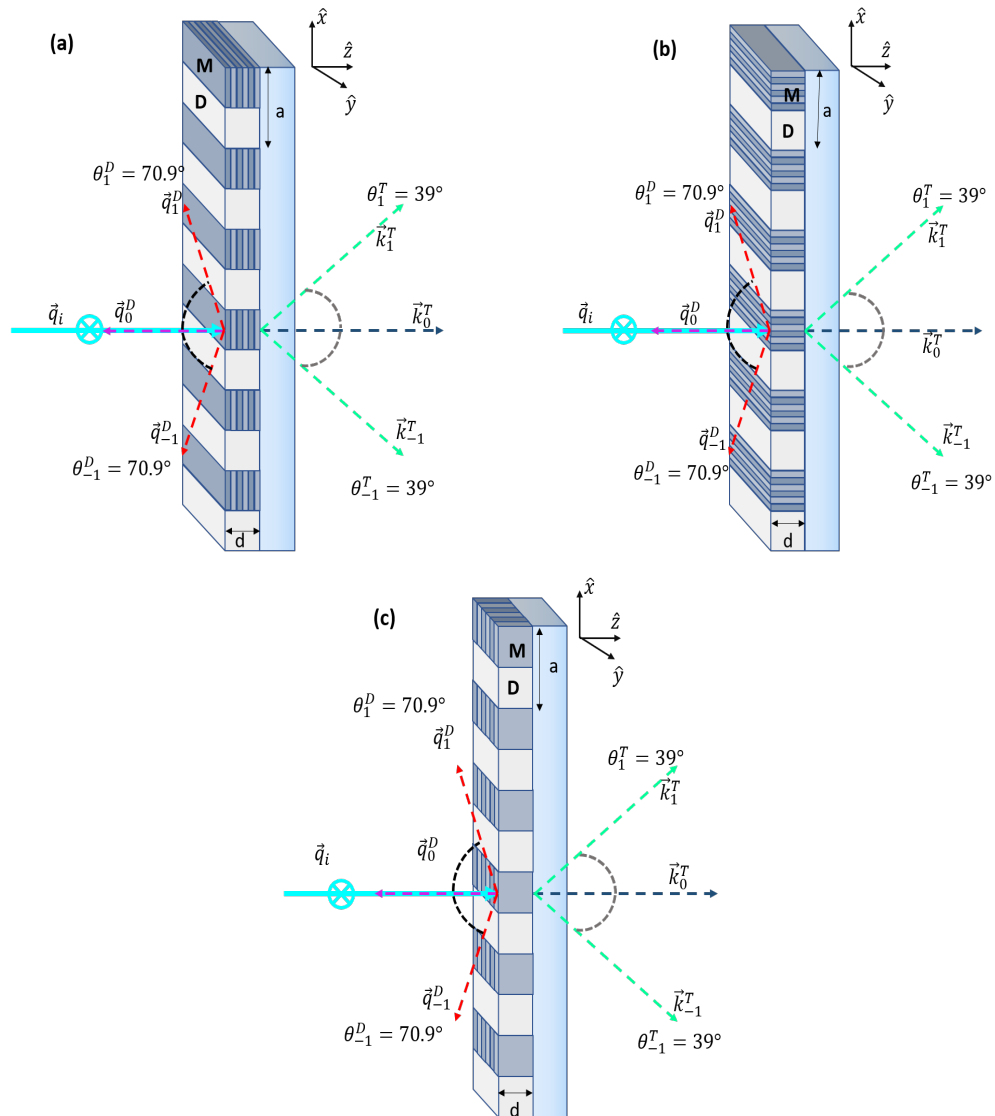


Figura 6.1: Diagrama de la nanorejilla metamaterial-dieléctrico sobre un sustrato de vidrio con diferentes orientaciones del metamaterial. (Imagen tomada del artículo *Light diffraction by a nanograting with bimetallic metamaterial*)

Debido a la anisotropía inherente del metamaterial bimetalico, el eje óptico del mismo (que es paralelo a la dirección de la periodicidad) puede orientarse en la dirección del eje z , x e y como se muestra en los paneles (a), (b) y (c) de la figura 6.1 respectivamente.

El campo electromagnético incidente se modela a partir de una onda plana (como se observa en los paneles (a)–(c) de la figura 6.1) que incide del lado izquierdo de la nanorejilla ($z = 0$). El campo eléctrico de la onda es de la forma

$$\vec{E}_i = (0, E_i, 0) e^{-i\omega t + i(q_x x + q_z z)}, \quad (6.1)$$

donde ω representa la frecuencia de la onda, $q_x = (\omega/c) \sin \theta$ y $q_z = (\omega/c) \cos \theta$ son las componentes en las direcciones de los ejes x y z del vector de onda incidente $\vec{q}_i = (q_x, 0, q_z)$, c denota la velocidad de la luz en el vacío y θ es el ángulo de incidencia. Nótese que el campo eléctrico en (6.1) es paralelo a la dirección del eje y .

El campo electromagnético difractado por la nanorejilla (en la región $z < 0$) se describe mediante una expansión en ondas planas. De acuerdo con la polarización supuesta, a saber polarización S , el campo eléctrico difractado es

$$\vec{E}_D = (0, 1, 0) e^{-i\omega t} \sum_{G_x} E_D(G_x) e^{i\vec{q}^D(G_x) \cdot \vec{r}}, \quad (6.2)$$

en esta ecuación $\vec{q}^D(G_x)$ representa el vector de onda de la radiación electromagnética difractada,

$$\vec{q}^D(G_x) = (q_x + G_x, 0, -q_z^D(G_x)), \quad (6.3a)$$

$$q_z^D(G_x) = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - (q_x + G_x)^2}, \quad (6.3b)$$

en donde $G_x = \frac{2\pi n_x}{a}$ ($n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) denota un vector de la red recíproca de la estructura periódica (véase la fig. 6.1) con periodo a . Cabe mencionar que las raíces tanto reales como complejas de la ecuación (6.3b) se suponen positivas. En la ecuación (6.3a) el signo negativo de la componente z de $\vec{q}^D(G_x)$ garantiza la propagación a partir de la cara frontal del sistema $z = 0$ (ver fig. 6.1) para valores positivos de $q_z^D(G_x)$ (6.3b), mientras que para valores imaginarios las ondas planas decaen como consecuencia de los valores negativos de la coordenada z .

En el sustrato ($z > d$), el campo electromagnético resultante también se describe mediante una superposición de ondas planas difractadas. Ergo el campo eléctrico es

$$\vec{E}_T = (0, 1, 0) e^{-i\omega t} \sum_{G_x} E_T(G_x) e^{i\vec{k}^T(G_x) \cdot \vec{r}}, \quad (6.4)$$

con $\vec{k}^T(G_x)$ el vector de la onda transmitida hacia el sustrato de vidrio

$$\vec{k}^T(G_x) = (q_x + G_x, 0, k_z^T(G_x)), \quad (6.5a)$$

$$k_z^T(G_x) = \sqrt{(\omega\mu_0\varepsilon_s)^2 - (q_x + G_x)^2}, \quad (6.5b)$$

aquí μ_0 representa la permeabilidad del vacío y ε_s la permitividad del sustrato de vidrio. De manera similar a la ecuación (6.3b), las raíces de la ecuación (6.5b) se suponen positivas sin importar si son reales o imaginarias.

Dentro de la nanorejilla ($0 < z < d$) el campo electromagnético está descrito a partir de las ecuaciones de Maxwell y obedece la igualdad

$$\nabla \left(\nabla \cdot \vec{E} \right) - \nabla^2 \vec{E} = \omega^2 \mu_0 \varepsilon(\vec{r}) \vec{E}, \quad (6.6)$$

además el campo eléctrico $\vec{E} = (0, E(\vec{r}), 0)$ y la componente yy del tensor diagonal de permitividad eléctrica $\varepsilon(\vec{r})$ dependen de la localización espacial (\vec{r}).

A continuación se resuelve la ecuación (6.6) y se calculan las amplitudes de las ondas difractadas.

6.1.1. Campo eléctrico paralelo a las capas del metamaterial

Primero se consideran las geometrías dibujadas en los paneles (a) y (b) de la figura 6.1. En ambos casos mostrados el campo eléctrico E y la permitividad ε dependen de las coordenadas x y z . Dada la periodicidad de la nanorejilla en la dirección del eje x y la polarización elegida del campo electromagnético incidente, la permitividad ε y el campo

eléctrico E se presentan como una expansión en serie de Fourier

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(x, z) = \sum_{G_x} \varepsilon(G_x, z) e^{iG_x x}, \quad (6.7)$$

$$E = e^{-i\omega t + iq_x x} \sum_{G_x} E(G_x, z) e^{iG_x x}. \quad (6.8)$$

Estas expresiones se sustituyen en la ecuación (6.6) y se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas para los coeficientes de Fourier $E(G_x, z)$

$$(q_x + G_x)^2 E(G_x, z) - \frac{\partial^2}{\partial z^2} E(G_x, z) = \omega \mu_0 \sum_{G'_x} \varepsilon(G_x - G'_x, z) E(G'_x, z). \quad (6.9)$$

Para resolver el sistema de ecuaciones dado por la expresión (6.9), se calcula la transformada inversa de Fourier de los coeficientes

$$E(G_x, G_z) = \frac{1}{d} \int_0^d E(G_x, z) e^{-iG_z z} dz, \quad (6.10)$$

con $G_z = \frac{2\pi n_z}{d}$, ($n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Por tanto

$$E(G_x, z) = \sum_{G_z} E(G_x, G_z) e^{iG_z z}. \quad (6.11)$$

Gracias a esto, el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas se transforma en un sistema de ecuaciones algebraicas para los coeficientes $E(G_x, G_z)$

$$\begin{aligned} & \left[(q_x + G_x)^2 + G_z^2 \right] E(G_x, G_z) - iG_z \left[\frac{e^{-G_z d}}{d} E(G_x, d) - \frac{1}{d} E(G_x, 0) \right] \\ & - \left[\frac{1}{d} e^{-iG_z d} \frac{\partial E(G_x, d)}{\partial z} - \frac{1}{d} \frac{\partial E(G_x, 0)}{\partial z} \right] \\ & = \omega^2 \mu_0 \sum_{G'_x} \sum_{G'_z} \varepsilon(G_x - G'_x, G_z - G'_z) E(G'_x, G'_z), \end{aligned} \quad (6.12)$$

en donde $E(G_x, 0)$, $E(G_x, d)$, $\partial E(G_x, 0)/\partial z$, y $\partial E(G_x, d)/\partial z$ son respectivamente la función $E(G_x, z)$ (6.11) y su derivada parcial $\partial E(G_x, z)/\partial z$ evaluadas en $z = 0$ y $z = d$ cada una.

El campo electromagnético debe ser continuo en las interfaces del sistema. La

continuidad de los campos electromagnéticos en las diferentes regiones del espacio se garantiza aplicando las condiciones de frontera a las componentes tangenciales de los campos (ecuaciones (6.1), (6.2), (6.4), (6.8), (6.11), (6.12)) en las interfaces $z = 0$ y $z = d$. Con esto se obtiene un sistema de ecuaciones no homogéneo para los coeficientes $E_D(G_x)$, $E_T(G_x)$ y $E(G_x, G_z)$. Este sistema puede truncarse si se usa un número finito de coeficientes de Fourier (i.e. $|n_x| \leq N_x$, $|n_z| \leq N_z$) el cuál debe ser lo suficientemente grande para dar resultados correctos. De esta manera se calcula el cociente entre las proyecciones en la dirección del eje z de los flujos de energía de las ondas difractadas y la onda incidente. Para el caso de ondas planas que se propagan en el aire el cociente se calcula mediante la expresión

$$R_{n_x} = \frac{|E_D(G_x)|^2}{|E_i|^2}. \quad (6.13)$$

De manera similar, el cociente de los flujos de energía transmitida y energía incidente es

$$T_{n_x} = \frac{|E_T(G_x)|^2 \Re(k_z^T(G_x))}{|E_i|^2 q_z}. \quad (6.14)$$

Aproximación de medio efectivo

El formalismo desarrollado, hasta ahora no toma en cuenta la forma explícita de la permitividad del metamaterial. Como se mencionó anteriormente, el metamaterial es un arreglo periódico finito de capas alternantes de dos metales, es decir, un arreglo periódico bimetalico. En verdad el metamaterial se compone de capas de plata y de aluminio. La componente yy del tensor de permitividad del metamaterial en esta orientación $\varepsilon_{M,y}$ se calcula a partir de la aproximación de medio efectivo (EMA por sus siglas en idioma inglés). Así, la permitividad del metamaterial bimetalico está descrita según la fórmula de Rytov [72] como

$$\varepsilon_{M,y} = \varepsilon_{11} = \varepsilon_{Ag} f_{Ag} + \varepsilon_{Al} f_{Al}, \quad (6.15)$$

con ε_{Ag} (ε_{Al}) la permitividad de Ag (Al) y f_{Ag} ($f_{Al} = 1 - f_{Ag}$) es el factor de llenado de plata (aluminio) de la celda unitaria del metamaterial.

La ecuación (6.15) que describe la permitividad del metamaterial es válida para las geometrías descritas en los paneles (a) y (b) de la figura 6.1 en el límite de grandes longitudes de onda y cuando el espesor de las capas de plata y aluminio son mucho menores

que la longitud de piel δ de cada metal ($d_{Al} \ll \delta_{Al}$, $d_{Ag} \ll \delta_{Ag}$) [72].

Ahora bien, la componente yy del tensor de permitividad de la nanorejilla se describe utilizando la componente ε_{\parallel} del metamaterial bimetalico (6.15). Esta componente $\varepsilon(x, z)$ (6.7) del tensor de permitividad de la nanorejilla es

$$\varepsilon(x, z) = \begin{cases} \varepsilon_{\parallel}, & x_j - \frac{l_M}{2} < x < x_j + \frac{l_M}{2}, \\ \varepsilon_D, & x_j + \frac{l_M}{2} < x < x_{j+1} - \frac{l_M}{2}, \end{cases} \quad (6.16)$$

en esta ecuación ε_D representa la permitividad constante de las capas de dieléctrico de la nanorejilla, l_M es el espesor de las capas de metamaterial bimetalico de la nanorejilla en la dirección del eje x y $x_j = ja$ ($j \in \mathbb{Z}$). Con esto los coeficientes $\varepsilon(G_x - G'_x, G_z - G'_z)$ en la ecuación (6.12) se reescriben en la forma

$$\varepsilon(G_x - G'_x, G_z - G'_z) = \left(\varepsilon_D \delta_{G_x, G'_x} + f \Delta\varepsilon \frac{\sin \left[\frac{l_M}{2} (G_x - G'_x) \right]}{\frac{l_M}{2} (G_x - G'_x)} \right) \delta_{G_z, G'_z}, \quad (6.17)$$

f es la fracción de llenado del metamaterial bimetalico en la nanorejilla y $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_D$.

6.1.2. Campo eléctrico perpendicular a las capas del metamaterial

Ahora se considera la geometría dibujada en el panel (c) de la figura 6.1 donde las capas metálicas del metaterial se alternan en la dirección del eje y y son paralelas al plano $x-z$. El campo eléctrico E de la onda electromagnética incidente aún se considera paralelo a la dirección del eje y .

De acuerdo con esta geometría (panel (c) de la figura 6.1) la permitividad de la nanorejilla es una función periódica que depende de las coordenadas x e y

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(x, y) = \varepsilon(x + a, y) = \varepsilon(x, y + d_1 + d_2), \quad (6.18)$$

con d_1 y d_2 los espesores de las capas metálicas 1 y 2 respectivamente. Aquí cabe resaltar que el cálculo numérico exacto de los haces difractados requiere de una expansión de Fourier en tres dimensiones para el campo electromagnético y consecuentemente la solución de un sistema de ecuaciones muy grande de los coeficientes de expansión $E(G_x, G_y, G_z)$ con

$G_x = 2\pi n_x/a$, $G_y = 2\pi n_y/(d_1 + d_2)$, $G_z = 2\pi n_z/d$ (n_x , n_y y $n_z \in \mathbb{Z}$). En vez de resolver este engorroso sistema se presenta el cálculo de los haces difractados con la aproximación de medio efectivo (EMA) que permite tener una expansión de Fourier en dos dimensiones.

Aproximación de medio efectivo

Conforme la geometría estudiada (panel (c) de la figura 6.1), la permitividad del metamaterial bimetalico está descrita a través de la componente yy del tensor de permitividad del metamaterial. Esta componente $\varepsilon_{M,y}$ se calcula utilizando la fórmula de Rytov [72]

$$\varepsilon_{M,y} = \varepsilon_{\perp} = \frac{\varepsilon_{Ag}\varepsilon_{Al}}{f_{Al}\varepsilon_{Ag} + f_{Ag}\varepsilon_{Al}}. \quad (6.19)$$

Por consiguiente, la permitividad de la nanorejilla depende únicamente de las coordenadas x , z y es

$$\varepsilon(x, z) = \begin{cases} \varepsilon_{\perp}, & x_j - \frac{l_M}{2} < x < x_j + \frac{l_M}{2}, \\ \varepsilon_D, & x_j + \frac{l_M}{2} < x < x_{j+1} - \frac{l_M}{2}, \end{cases} \quad (6.20)$$

nótese que la ecuación (6.20) tiene la misma forma que la ecuación (6.16) si ε_{\parallel} se sustituye por ε_{\perp} . Por esto el campo eléctrico se puede expandir en una serie de Fourier como en las ecuaciones (6.8), (6.11) y los coeficientes $E(G_x, G_z)$ satisfacen el sistema de ecuaciones (6.12) con $\varepsilon(G_x - G'_x, G_z - G'_z)$ de la forma (6.1.1) y $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_D$.

6.2. Resultados

A continuación se presentan los resultados de la simulación numérica de los espectros de difracción de la nanorejilla hecha de dieléctrico y metamaterial bimetalico.

6.2.1. Campo eléctrico paralelo a las capas del metamaterial

Se estudió una nanorejilla hecha de capas alternantes de material bimetalico y aire ($\varepsilon_D = 1$) como la que se muestra en la figura 6.1 (a)–(b). La nanorejilla tiene un periodo

$a = 328.2$ nm y un espesor $d = 66.87$ nm. Se consideró un ángulo de incidencia de $\theta = 0^\circ$ y que la permitividad del sustrato de vidrio sobre el que yace la nanorejilla de $\epsilon_s = 2.25$.

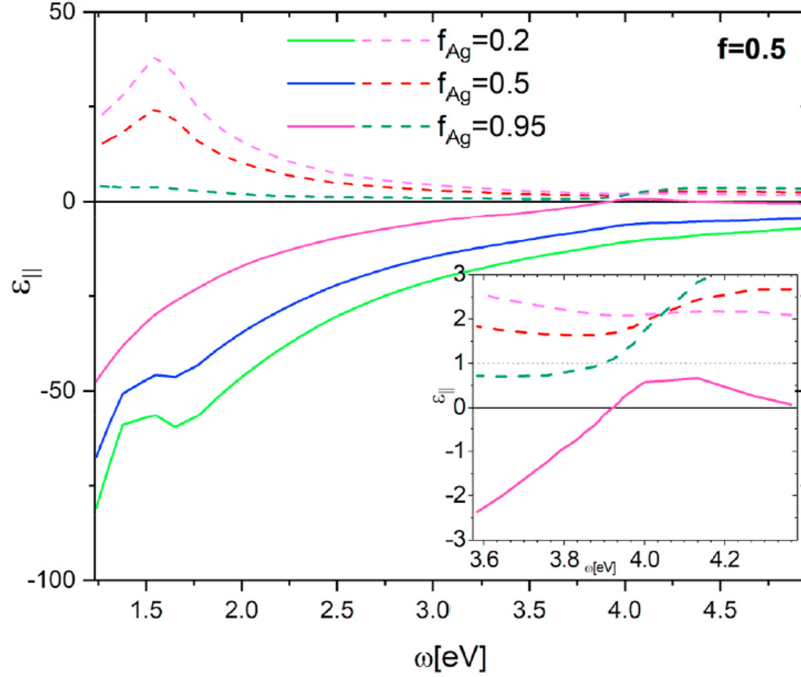


Figura 6.2: Permitividad paralela $\epsilon = \epsilon_{||}$ del metamaterial bimetalico en función de la frecuencia con diferentes fracciones de llenado de Ag, f_{Ag} . La línea continua — (línea punteada - -) corresponde a la parte real (parte imaginaria).

La permitividad efectiva $\epsilon = \epsilon_{||}$ del metamaterial Al-Ag se calcula usando las permitividades individuales de Al y Ag reportadas en el libro de Palik [70]. Las permitividades de los materiales prístinos, Al y Ag, dependen de la frecuencia, por tanto la permitividad efectiva $\epsilon = \epsilon_{||}$ también depende de la frecuencia. En la figura 6.2 se muestra la permitividad efectiva de la celda unitaria de la nanorejilla en donde se usó $\epsilon = \epsilon_{||}$ del metamaterial bimetalico Al-Ag en función de la frecuencia y para diferentes valores de la fracción de llenado f_{Ag} de plata. Todos los casos presentes en la figura 6.2 corresponden a una fracción de llenado del metamaterial en la nanorejilla de $f = 0.5$. Como se observa en la figura 6.2 la parte real de la permitividad efectiva es negativa en el rango de frecuencia mostrado y posee una parte imaginaria pequeña en comparación con el valor absoluto de la parte real. Este comportamiento es el mismo cualitativamente para los casos mostrados de fracción de llenado de plata f_{Ag} del metamaterial. De acuerdo con los parámetros de la nanorejilla, el metamaterial bimetalico tiene un espesor de $l_M = 164.1$ nm dada la fracción

de llenado considerada ($f = 0.5$).

En el panel (a) de la figura 6.3 se presentan los espectros de las intensidades de las ondas reflejadas y transmitidas con $n_x = 0$ y $n_x = 1$. De forma complementaria, en el panel (b) de la figura 6.3 se muestran las relaciones de dispersión correspondientes $q_{z,0}(\omega)$, $k_{z,0}(\omega)$, $q_{z,1}(\omega)$, $k_{z,1}(\omega)$ de los haces presentados en el panel (a). Analizando a la par ambos paneles, se observa que los espectros de orden 0 reflejado y transmitido ($R_0(\omega)$, $T_0(\omega)$) tienen un cambio drástico en las frecuencias de corte de los haces difractados ($R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$) de orden $n_x = 1$. En estos valores de la frecuencia de corte la parte real de los vectores de onda es diferente de cero, por tanto las ondas se propagan hacia el aire y el sustrato de vidrio. Como consecuencia, las intensidades relativas, $T_1(\omega)$ primero y después $R_1(\omega)$, son diferentes de cero. La frecuencia de corte del haz transmitido con $n_x = 1$ es menor que la del haz reflejado debido que la permitividad del sustrato es mayor que la del medio incidente ($\varepsilon_s > 1$). El comportamiento amonótono de los haces $R_0(\omega)$ y $T_0(\omega)$ por debajo de la frecuencia de corte inferior se atribuye al incremento de la parte imaginaria de la permitividad $\varepsilon_{||}$ (véase la fig. 6.2 en valores de ω menores a la frecuencia de corte inferior).

En la figura 6.4 se muestran los haces difractados en función de la frecuencia y de la fracción de llenado de plata f_{Ag} del metamaterial bimetalico. La fracción de llenado del metamaterial en la nanorejilla es $f = 0.5$. La línea vertical en color negro corresponde a una $f_{Ag} = 0.5$, es decir, describe los espectros de difracción del panel (a) de la figura 6.3. En los paneles (a) y (b) de la figura 6.4 se ve que la reflectividad $R_0(\omega)$ disminuye conforme la frecuencia ω aumenta, mientras que la transmitividad $T_0(\omega)$ aumenta. Esto es consecuencia del decremento del valor de la permitividad paralela efectiva $\varepsilon_{||}$ en casi cualquier valor de la fracción de llenado de plata f_{Ag} del metamaterial (compárese las curvas del panel (a) de la fig. 6.2). Además, $R_0(\omega)$ y $T_0(\omega)$ se modifican en valores de ω justo por encima de las frecuencias de corte de los modos de orden $n_x = 1$, a saber, $\hbar\omega = 3.8$ eV y $\hbar\omega = 2.5$ eV respectivamente. En valores de la frecuencia ω mayores a las frecuencias de corte $R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$ son en general diferentes desde cero (ver paneles (c) y (d) de la fig. 6.4).

De acuerdo con la ecuación (6.15), el cero de la permitividad efectiva $\varepsilon_{||}$ se corre a frecuencias mayores si se reduce el factor de llenado de la plata f_{Ag} (o bien aumentando el factor de llenado de aluminio f_{Al}). No obstante, para un factor de llenado de $f_{Ag} = 0.5$

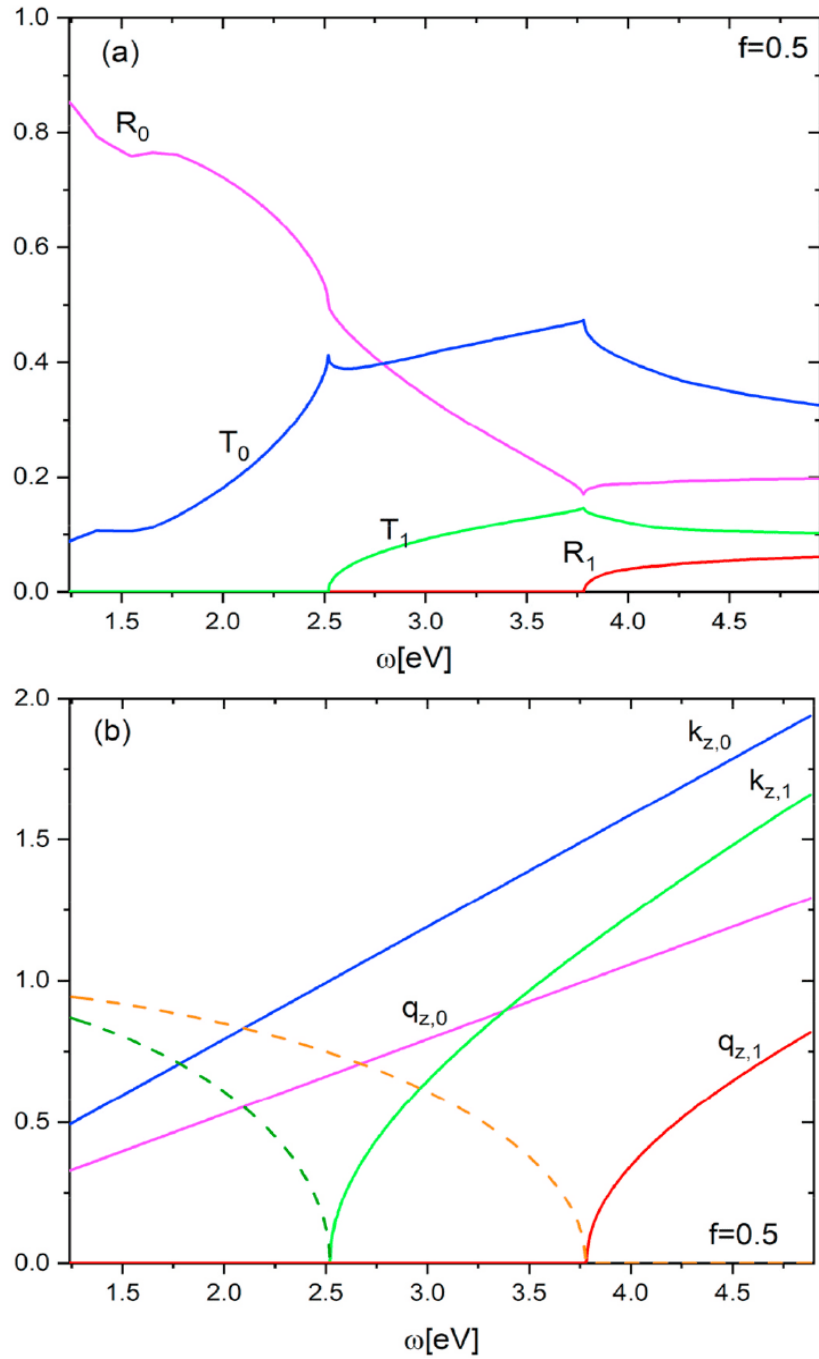


Figura 6.3: (a) Espectros de difracción en función de la frecuencia ω de orden 0 ($R_0(\omega)$ y $T_0(\omega)$) y de orden 1 ($R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$) para una fracción de llenado de metamaterial en la nanorejilla de $f = 0.5$. (b) Relaciones de dispersión de las ondas difractadas de orden 0 y 1 en el aire ($q_{z,0}$ y $q_{z,1}$) y en el sustrato de vidrio ($k_{z,0}$ y $k_{z,1}$), respectivamente. La línea sólida — (línea punteada - -) corresponde a la parte real (parte imaginaria) de la componente z del vector de onda.

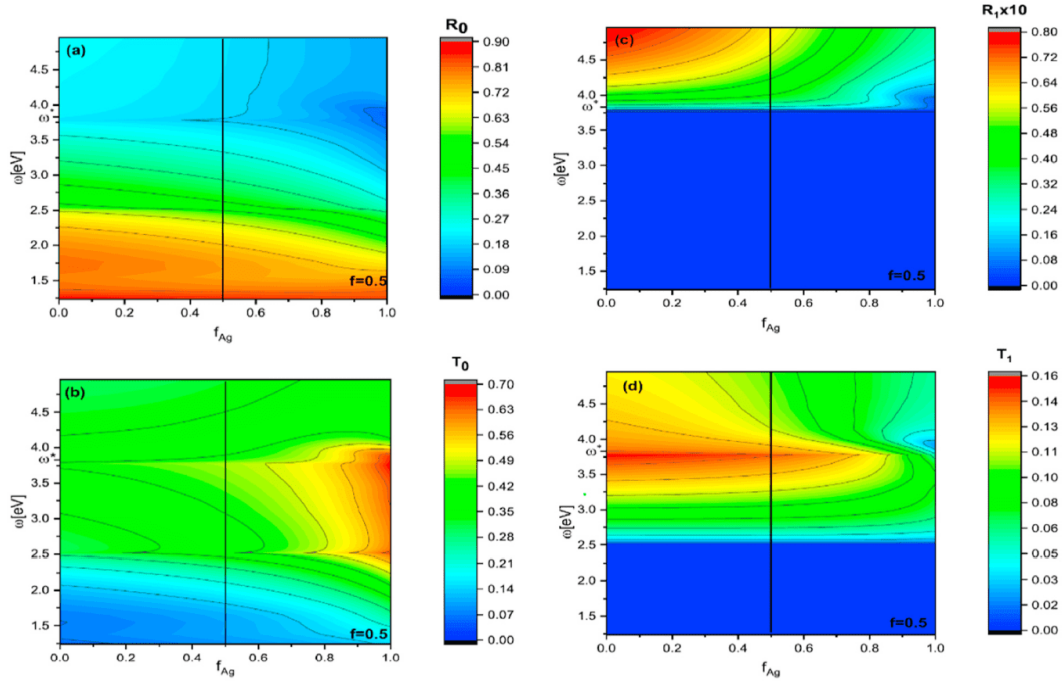


Figura 6.4: Espectros de difracción (a) $R_0(\omega)$, (b) $T_0(\omega)$, (c) $R_1(\omega)$ y (d) $T_1(\omega)$ en función de la frecuencia ω y la fracción de llenado f_{Ag} de Ag del metamaterial bimetalico Al-Ag. La fracción de llenado del metamaterial en la nanorejilla es $f = 0.5$.

la permitividad efectiva paralela no tiene un cero en el intervalo de frecuencia abordado que va de 1.23 eV a 4.9 eV (ver la fig. 6.2). Por tanto, el contraste dieléctrico entre el metamaterial bimetalico y el aire dentro de la nanorejilla es mayor para valores pequeños (grandes) de f_{Ag} (f_{Al}). Ergo, $R_0(\omega)$ ($T_0(\omega)$) disminuye (aumenta) con f_{Ag} . También, la reducción del contraste dieléctrico con f_{Ag} provoca un decremento en las intensidades de los haces difractados $R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$ (obsérvese los paneles (c) y (d) de la figura 6.4). En verdad, el decremento en los espectros de difracción, que se observa para $f_{Ag} \lesssim 1$ y $\hbar\omega \approx 4.1$ que está cercano del cero de la permitividad de Ag en $\hbar\omega = \hbar\omega^* = 3.8$ eV, se debe al igualamiento de la permitividad paralela efectiva con la permitividad del aire ($\epsilon_{||} \approx 1$). Este igualamiento dieléctrico no es perfecto debido a las pérdidas en los metales considerados en el metamaterial.

Cálculo numérico para metamaterial bimetalico con tres bicapas

Los resultados anteriores son consecuencia de usar la aproximación de medio efectivo y por ende válidos en el límite de grandes longitudes de onda. La aplicación de esta

aproximación a longitudes de onda relativamente cortas, donde la difracción de luz ocurre, puede cuestionarse. Por lo anterior se realizó una comparación entre los resultados exactos y los de la aproximación de medio efectivo. Específicamente se estudia el caso donde el metamaterial bimetálico está hecho de tres bicapas Ag-Al como se muestra en la figura 6.5. En los paneles (a) y (b) de la figura 6.5 aparecen dos geometrías diferentes que se denotaran como caso 1 y caso 2, respectivamente.

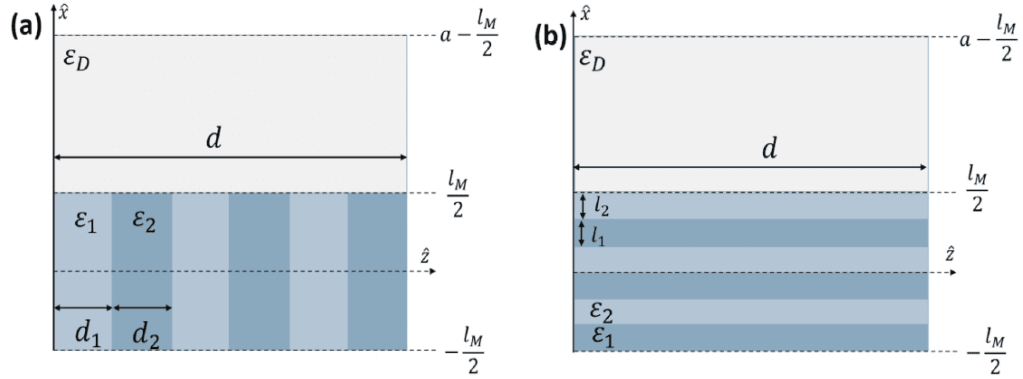


Figura 6.5: Esquemas de las geometrías caso 1 (a) y caso 2 (b) que corresponden a placas metálicas paralelas y perpendiculares a la dirección de la periodicidad de la nanorejilla, respectivamente.

Caso 1. Placas metálicas paralelas a la dirección de la periodicidad de la nanorejilla

De acuerdo a la geometría mostrada en el panel (a) de la figura 6.5, la permitividad de la nanorejilla depende de las coordenadas x y z en la forma siguiente

$$\varepsilon(x, z) = \begin{cases} \varepsilon_{M,I}(z), & x_j - \frac{l_M}{2} < x < x_j + \frac{l_M}{2}, \\ \varepsilon_D, & x_j + \frac{l_M}{2} < x < x_{j+1} - \frac{l_M}{2}, \end{cases} \quad (6.21)$$

en donde $x_j = ja$ ($j \in \mathbb{Z}$), y $\varepsilon_{M,I}(z)$ representa la dependencia en la dirección del eje z de la permitividad del metamaterial bimetálico que se describe como

$$\varepsilon_{M,I}(z) = \begin{cases} \varepsilon_1, & z_n < z < z_n + l_1, \\ \varepsilon_2, & z_n + l_1 < z < z_n + l_1 + l_2. \end{cases} \quad (6.22)$$

con d_1 (d_2) el espesor de la capa metálica 1 (2), $d_1 + d_2 = d_3$ y $z_n = nd/3$ ($n = 0, 1, 2$). A partir de las ecuaciones (6.21) y (6.22), los coeficientes $\varepsilon(G_x - G'_x, G_z - G'_z)$ en (6.12)

adquieren la forma

$$\varepsilon(G_x - G'_x, G_z - G'_z) = \varepsilon_D \delta_{G_x, G'_x} \delta_{G_z, G'_z} + (\varepsilon_2 - \varepsilon_D) \delta_{G_z, G'_z} F_1(G_x - G'_x) + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) F_1(G_x - G'_x).$$

$$F_2(G_z - G'_z) = \sum_{n=0}^2 e^{-i(G_z - G'_z)(z_n + d_1 + d_2/2)}, \quad (6.23)$$

en la expresión anterior $F_1(G_x - G'_x)$ y $F_2(G_z - G'_z)$ son los factores de forma que se calculan a partir de las relaciones

$$F_1(G_x - G'_x) = \frac{l_M \sin((G_x - G'_x)l_M/2)}{a (G_x - G'_x)l_M/2}, \quad (6.24)$$

$$F_2(G_z - G'_z) = \frac{d_2 \sin((G_z - G'_z)d_2/2)}{d (G_z - G'_z)d_2/2}. \quad (6.25)$$

De esta manera utilizando las ecuaciones (6.12), (6.23)-(6.25) y las condiciones de frontera para las ecuaciones de Maxwell en $z = 0, d$ se calculan numéricamente los espectros de difracción $R_0(\omega)$, $T_0(\omega)$, $R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$.

Caso 2. Placas metálicas perpendiculares a la dirección de la periodicidad de la nanorejilla

Para este caso las placas metálicas del metamaterial son paralelas al plano yz (veáse el panel (b) de la figura 6.5) y por ende la permitividad $\varepsilon(x, z)$ está dada por

$$\varepsilon(x, z) = \begin{cases} \varepsilon_{M,II}(x), & x_j - \frac{l_M}{2} < x < x_j + \frac{l_M}{2}, \\ \varepsilon_D, & x_j + \frac{l_M}{2} < x < x_{j+1} - \frac{l_M}{2}, \end{cases} \quad (6.26)$$

donde $x_j = ja$ ($j \in \mathbb{Z}$) y la permitividad del metamaterial bimetalico $\varepsilon_{M,II}$, que es una función de la coordenada x , se calcula en la forma siguiente

$$\varepsilon_{M,II}(x) = \begin{cases} \varepsilon_1, & x_{j,n} < x < x_{j,n} + l_1, \\ \varepsilon_2, & x_{j,n} + l_1 < x < x_{j,n} + l_1 + l_2. \end{cases} \quad (6.27)$$

en donde el espesor de las capas metálicas en cada una de las tres bicapas satisface la relación $l_1 + l_2 = l_M/3$. En la ecuación (6.27) también se usa la notación

$$x_{j,n} = x_j - \frac{l_M}{2} + n \frac{l_M}{3} \quad n = 0, 1, 2. \quad (6.28)$$

Luego, a partir de las ecuaciones (6.26) a (6.28) los coeficientes de Fourier de la permitividad de la nanorejilla son de la forma

$$\begin{aligned} \varepsilon(G_x - G'_x, G_z - G'_z) &= \varepsilon_D \delta_{G_x, G'_x} \delta_{G_z, G'_z} + (\varepsilon_1 - \varepsilon_D) F_1(G_x - G'_x) \delta_{G_z, G'_z} \\ &+ (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \delta_{G_z, G'_z} F_3(G_x - G'_x) \sum_{n=0}^2 e^{-iG_x(x_{0,n} + l_1 + l_2/2)} \end{aligned} \quad (6.29)$$

con F_3 el factor de forma definido mediante la expresión siguiente

$$F_3(G_x - G'_x) = \frac{l_2 \sin((G_x - G'_x)l_2/2)}{a (G_x - G'_x)l_2/2}. \quad (6.30)$$

De manera similar al caso 1 se calculan los espectros de difracción de la nanorejilla.

En la figura 6.6 se presentan los espectros de difracción de la nanorejilla con metamaterial bimetálico de tres bicapas. Las líneas rojas (violeta) corresponden a los espectros de difracción con metamaterial bimetálico de capas l_1 y l_2 : Ag (Al) y Al (Ag) respectivamente. En el cálculo de estos espectros se usó que $d_1 = d_2 = 11.145$ nm. El resto de los parámetros de la nanorejilla tienen el mismo valor que el caso EMA mostrado en la figura 6.3(a). Para comparar los resultados en la figura 6.6 se ha incluido el caso de EMA previamente presentado (curvas en color azul). Como se observa en la figura, en el límite de grandes longitudes de onda (i.e. en el caso cuasiestático $\omega \rightarrow 0$) el comportamiento descrito por la aproximación de medio efectivo (curvas en color azul) y el descrito por el cálculo numérico exacto (curvas en colores rojo y violeta) para los espectros $R_0(\omega)$ y $T_0(\omega)$ coinciden (véase el panel (a) de la figura 6.6).

De manera similar al caso de una superred bimetálica [73] en la aproximación de medio efectivo $R_0(\omega)$ y $T_0(\omega)$ se vuelven diferentes a los espectros del cálculo numérico exacto a medida que ω aumenta porque la EMA no distingue en donde termina el metamaterial bimetálico. De hecho las curvas de $R_0(\omega)$ y $T_0(\omega)$, de la EMA, están entre las curvas

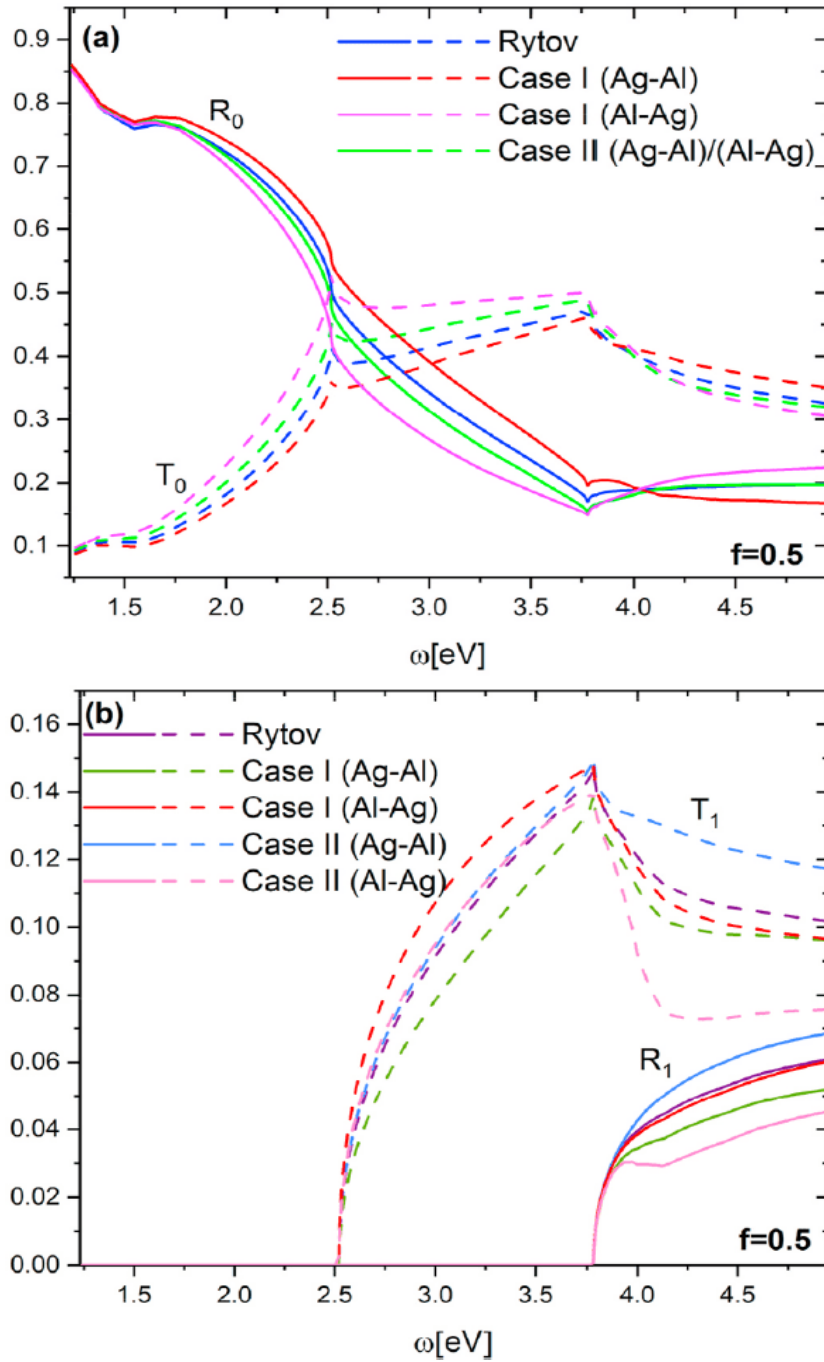


Figura 6.6: Espectros de difracción en función de la frecuencia ω (a) de orden 0 ($R_0(\omega)$, $T_0(\omega)$) y (b) de orden 1 ($R_1(\omega)$, $T_1(\omega)$) para una fracción de llenado de metamaterial bimetalico Al-Ag en la nanorejilla de $f = 0.5$. En los paneles (a) y (b) la línea — corresponde a $R_0(\omega)$ y $R_1(\omega)$ y la línea - - a $T_0(\omega)$ y $T_1(\omega)$, respectivamente.

del cálculo numérico exacto de Ag-Al y Al-Ag (véase la figura 6.6(a)). En el intervalo de frecuencia entre la primera y segunda frecuencias de corte ($\hbar\omega = 2.5$ eV y $\hbar\omega = 3.8$ eV)

$T_1(\omega)$ de la aproximación de medio efectivo también está entre los resultados del cálculo exacto (ver panel (b) de la figura 6.6). Es interesante que después de la segunda frecuencia de corte, donde $R_1(\omega)$ ya no es cero, los espectros de EMA de $R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$ sobrepasan los valores del cálculo exacto de los casos Ag-Al y Al-Ag (compare los espectros mostrados en el panel (b) de la figura 6.6).

En la figura 6.6 también se grafican los resultados de la geometría descrita para el caso 2 (ver figura 6.5(b)). Para este caso los parámetros utilizados son $l_1 = 27.35$ nm y $l_2 = 27.35$ nm. El resto de los parámetros permanece con los mismos valores de los casos anteriores. Como se aprecia en el panel (a) de la figura 6.6, las intensidades de $R_0(\omega)$ y $T_0(\omega)$ coinciden con las de EMA y del caso 1 en el límite de grandes longitudes de onda ($\omega(l_1 + l_2)/c \ll 1$, $\omega(d_1 + d_2)/c \ll 1$). Conforme la frecuencia ω aumenta, los espectros exactos para el caso 2 se diferencian de los resultados de EMA y del caso 1. La situación es tal que $R_0(\omega)$ y $T_0(\omega)$ no sólo se aproximan más a los resultados de EMA en comparación con el caso 1, sino que los espectros no se alteran si se permuta el orden de las de Ag y Al del metamaterial bimetalico. Un comportamiento similar se observa para $T_1(\omega)$ en el intervalo definido por la primera y segunda frecuencia de corte. Sin embargo, para frecuencias mayores a la segunda frecuencia de corte el cálculo exacto del caso 2 difiere considerablemente de los resultados de EMA y del caso 1 (véase la figura 6.6(b)).

6.2.2. Campo eléctrico perpendicular a las capas del metamaterial

Ahora se analiza el caso de la geometría presentada en el panel (c) de la figura 6.1 que corresponde al caso donde las capas del metamaterial bimetalico se alternan en la dirección del eje y y son paralelas al plano xz . Además, el campo eléctrico de la onda electromagnética plana incidente es paralelo al eje y . Por esto la permitividad de la nanorejilla es una función periódica que depende de las coordenadas x e y

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(x, y) = \varepsilon(x + a, y) = \varepsilon(x, y + d_1 + d_2), \quad (6.31)$$

con d_1 y d_2 los espesores de los metales 1 y 2 respectivamente. El cálculo numérico exacto de los espectros de difracción, como en el caso de campo eléctrico paralelo a las capas del metamaterial, requiere del uso de una expansión en serie de Fourier en

tres dimensiones del campo electromagnético y por consiguiente de resolver un sistema de ecuaciones muy grande para los coeficientes de expansión $E(G_x, G_y, G_z)$ con $G_x = 2\pi n_x/a$, $G_y = 2\pi n_y/(d_1 + d_2)$ y $G_z = 2\pi n_z/d$ (n_x, n_y y $n_z \in \mathbb{Z}$). A continuación se presentan los espectros de difracción calculados solo para el caso de aproximación de medio efectivo, lo que lleva a una expansión de Fourier bidimensional. En verdad, para esta geometría la componente relevante del tensor de permitividad del metamaterial bimetalico es la componente perpendicular (i.e. la componente yy , $\varepsilon_{M,y}$).

La permitividad perpendicular ε_{\perp} (6.19) se calculó a partir de las permitividades de Ag y Al descritas por Palik [70]. En la figura 6.7 se muestra el comportamiento de la permitividad perpendicular ε_{\perp} en función de la frecuencia ω . Una característica importante de esta permitividad es el cero que aparece a la misma frecuencia que el cero de la permitividad de Ag, en $\hbar\omega = 3.8$ eV [74]. Como se observa en esta figura, la parte real de ε_{\perp} es negativa por debajo de dicha frecuencia, mientras que la parte imaginaria (curva - - en color rojo) es relativamente pequeña. Por encima del cero de ε_{\perp} la parte imaginaria aumenta considerablemente.

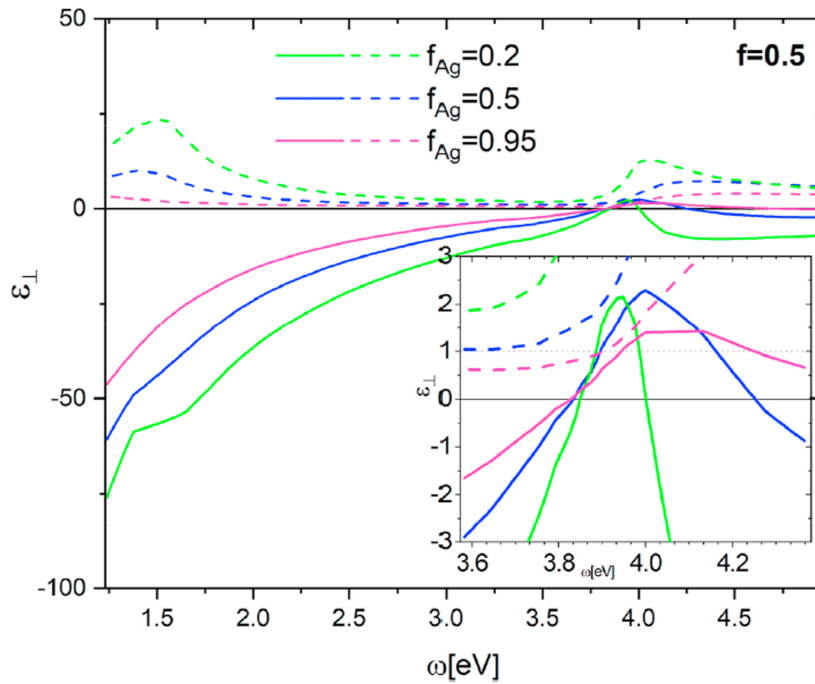


Figura 6.7: Permitividad perpendicular $\varepsilon = \varepsilon_{\perp}$ del metamaterial bimetalico en función de la frecuencia con diferentes fracciones de llenado de Ag, f_{Ag} . La línea continua — (línea punteada - -) corresponde a la parte real (parte imaginaria).

Los parámetros de la nanorejilla en este caso son un periodo $a = 328.2$ nm, un espesor $d = 66.8$ nm, el metamaterial bimetalico tiene un espesor de $l_M = 164.1$ nm (la fracción de llenado del metamaterial en la nanorejilla es $f = 0.5$), la permitividad del sustrato de vidrio $\varepsilon_s = 2.25$ y se supuso incidencia normal $\theta = 0^\circ$. Debido a los parámetros de la nanorejilla considerados y a que se encuentra sobre un sustrato de vidrio y cubierta por aire, las componentes de los vectores de onda de la radiación difractada son las mismas que las mostradas en la figura 6.3 (b).

En la figura 6.8 se grafican los espectros de difracción $R_0(\omega)$, $T_0(\omega)$, $R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$ para una fracción de llenado de Ag del metamaterial bimetalico $f_{Ag} = 0.5$. En esta figura se ve que a medida que la frecuencia ω se incrementa $R_0(\omega)$ ($T_0(\omega)$) disminuye (aumenta) y tiene su mínimo (máximo) valor en $\hbar\omega = 3.7$ eV que está ligeramente antes del cero de la permitividad perpendicular ε_\perp . Como es de esperarse, el comportamiento de $R_0(\omega)$ se ve alterado por la propagación de las ondas difractadas de orden mayor ($n_x > 0$) en valores de frecuencia mayores a las correspondientes frecuencias de corte en $\hbar\omega = 2.5$ eV y $\hbar\omega = 3.8$ eV en donde las intensidades relativas $R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$ son diferentes de cero.

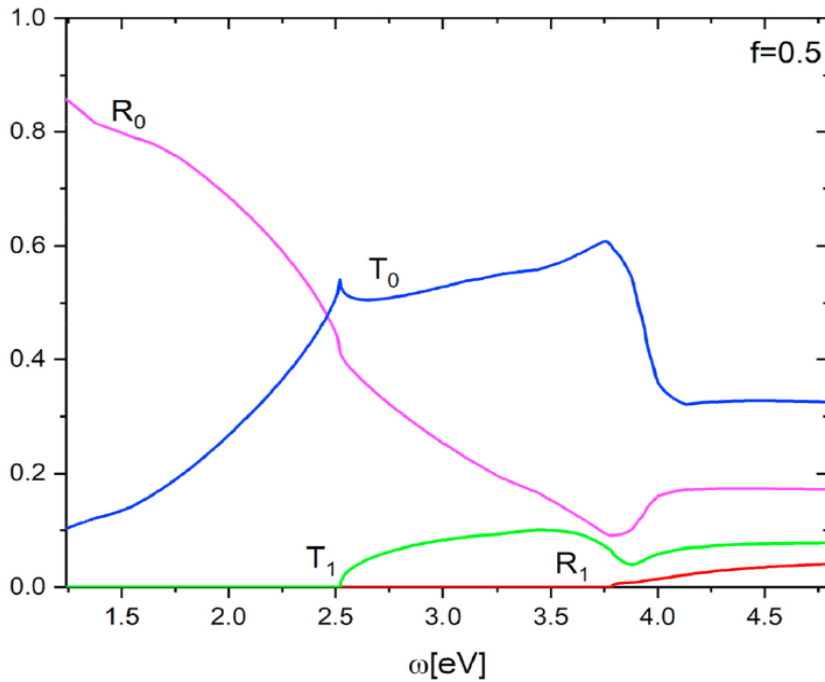


Figura 6.8: Espectros de difracción en función de la frecuencia ω de orden 0 ($R_0(\omega)$ y $T_0(\omega)$) y de orden 1 ($R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$) para una fracción de llenado de metamaterial bimetalico en la nanorejilla de $f = 0.5$.

Por último, en la figura 6.9 se muestran los espectros de difracción en función de la fracción de llenado de Ag f_{Ag} del metamaterial bimetalico y de la frecuencia ω . Obsérvese que el mínimo de $R_1(\omega)$ y $T_1(\omega)$, justo por encima del cero de la permitividad de Ag, se aprecia bien cuando f_{Ag} es suficientemente grande ($0.5 \leq f_{Ag} \leq 1$). La disminución de las ondas difractadas de orden distinto de cero se debe a que la permitividad efectiva (ver las curvas correspondientes a $f_{Ag} = 0.5, 0.95$ de la figura 6.7) tiene un valor bastante cercano al de la permitividad del aire ($\Re(\varepsilon_{\perp}) \approx 1$) y una parte imaginaria moderada en la frecuencia $\hbar\omega \approx 3.9 \text{ eV} > \omega^*$. Por lo tanto, la nanorejilla se comporta casi como una capa de aire homogénea en dicha frecuencia y las intensidades de todos los haces difractados de orden mayor a uno disminuyen.

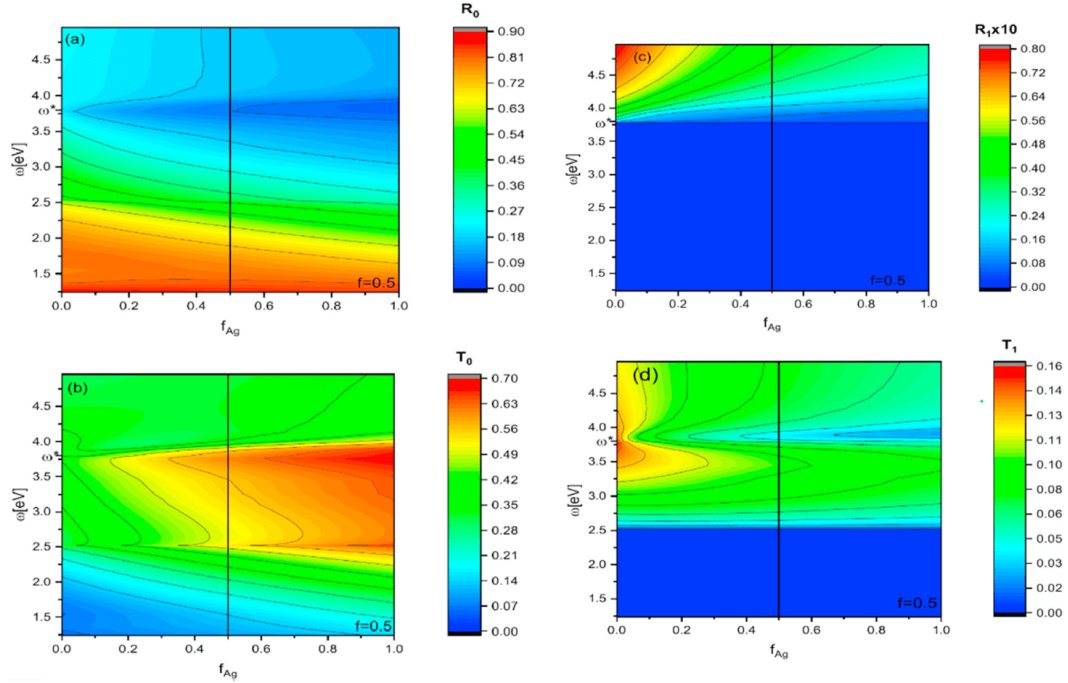


Figura 6.9: Espectros de difracción (a) $R_0(\omega)$, (b) $T_0(\omega)$, (c) $R_1(\omega)$ y (d) $T_1(\omega)$ en función de la frecuencia ω y la fracción de llenado f_{Ag} de Ag del metamaterial bimetalico Al-Ag. La fracción de llenado del metamaterial en la nanorejilla es $f = 0.5$.

6.3. Aplicación al sistema de MoS_2

Por las características de este sulfuro una la manipulación de la luz surge como una aplicación llamativa de estos materiales, por lo que resulta interesante estudiar la difracción

CAPÍTULO 6 DIFRACCIÓN DE NANOREJILLAS
6.3 APLICACIÓN AL SISTEMA DE MoS_2

originada por sistemas periódicos de este sulfuro. Por ejemplo en [75] se fabricó un sistema compuesto de sustrato (Si)- SiO_2 - mono-lámina de MoS_2 . Dicho sistema fue estudiado teóricamente y arrojó resultados favorables para la aplicación de este tipo de materiales en componentes ópticos.

En este trabajo estudiaremos el sistema que se presenta en la figura 6.10. Una nanorejilla de MoS_2 que se encuentra depositada sobre un sustrato de vidrio, con un grosor d , un periodo en x de a es irradiada por un haz de luz con polarización S. Las placas del sulfuro son paralelas al sustrato y el haz incide con un ángulo de 0° .

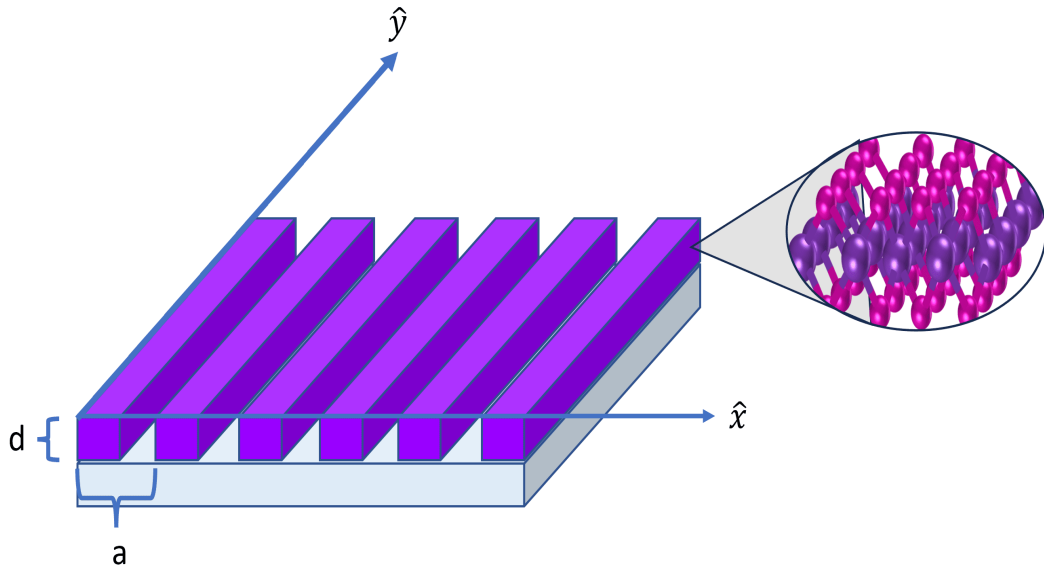


Figura 6.10: Esquema del sistema sustrato-nanorejilla de MoS_2 .

De acuerdo con el método de medio efectivo para polarización S la componente del tensor dieléctrico que interviene en los cálculos es la componente paralela al plano $x - y$. Consideremos el caso de una nanorejilla compuesta por una mono-capa de MoS_2 , es decir, en este caso $d = 0.65\text{nm}$ y un periodo de $a = 600\text{nm}$, adicionalmente se considerará un rango de frecuencias aproximadas de $\approx 1.5\text{eV}$ a $\approx 4.1\text{eV}$, es decir, en el rango visible. Los valores para la función dieléctrica de una mono-capa de MoS_2 se tomaron de [71].

Todos los espectros se calcularon para un factor de llenado de la nano-rejilla de 0 a 1. Los primeros cálculos se realizaron para una nanorejilla de una mono-capa de MoS_2 , es decir, $d = 0.65\text{nm}$. Estos espectros se presentan en la figura 6.11, los espectros especulares

CAPÍTULO 6 DIFRACCIÓN DE NANOREJILLAS
6.3 APLICACIÓN AL SISTEMA DE MOS₂

se presentan en la parte superior etiquetados como R_0 y T_0 mientras que los espectros difractados de primero orden se presentan en la parte inferior etiquetados como R_1 y T_1 . En estos espectros podemos observar que para energías menores a 1.86 eV el haz dominante es el especular transmitido aunque también se tiene un haz transmitido difractado de primer orden, pero se tiene que la intensidad de este haz es del orden de 10^{-6} .

Para energías superiores emergen los haces reflejados, tanto el especular como el difractado de primer orden. Notemos que los haces difractados mostraran un pico máximo para un factor de llenado $f = 0.5$ y energías al rededor de 2.8 eV.

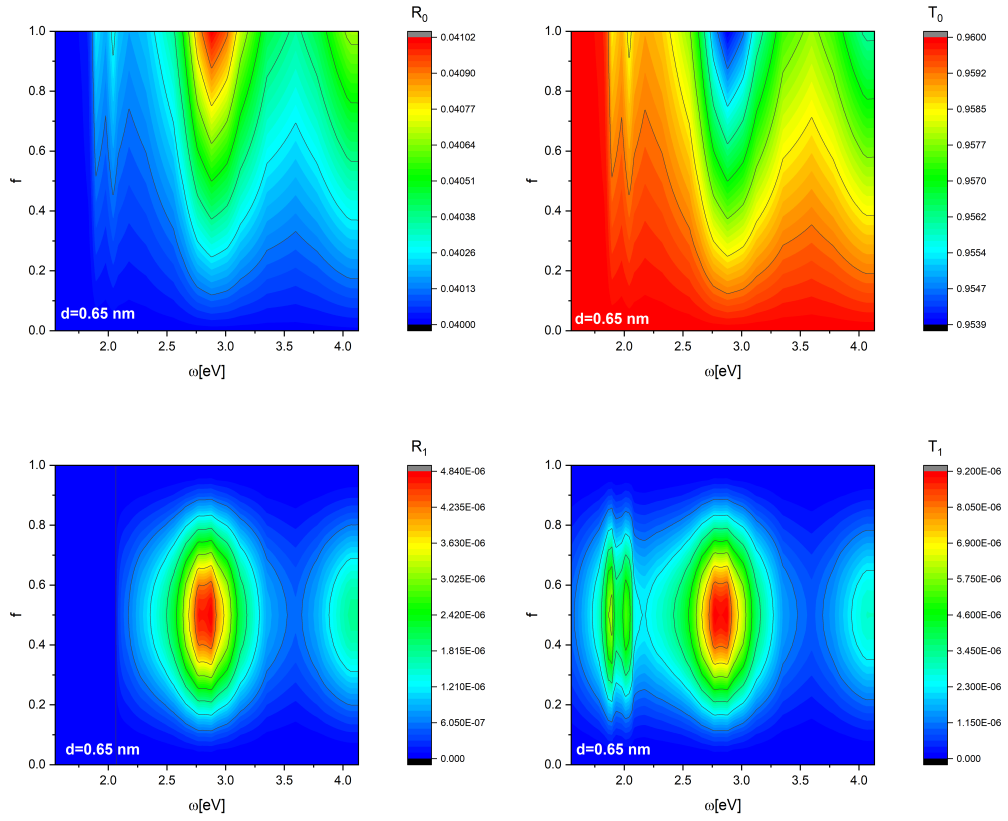


Figura 6.11: Espectros especulares (R_0 y T_0) y de difracción de orden 1 (R_1 y T_1) para sistema de mono-capa de MoS₂ con un periodo de $a = 600$ nm.

Nótese que en los espectros R_0 , T_0 y T_1 se observan resonancias al rededor de 1.9 eV , 2.04 eV y 2.89 eV, que coinciden con las posiciones de los excitones A-, B- y C-. Esta mejora en la intensidad puede atribuirse a que las placas de MoS₂ actúa como un Resonador de Fabry-Perot [76].

Notemos que la intensidad de los espectros difractados es pequeña, por lo que resulta interesante aumentar dichas intensidades. Para esto, ahora consideraremos una modificación del sistema como el propuesto en la figura 6.5 (a), sin embargo en lugar de considerar 3 bicapas metálicas, se considerarán solamente 3 capas, este sistema se presenta en la figura 6.12. Ahora el sistema a estudiar es una nanorejilla pero las placas que componen la nanorejilla están compuestas por dos placas de Si con una mono-capa de MoS_2 entre ellas. Este nuevo arreglo busca generar un incremento en la señal de los espectros debido al acoplamiento entre las permitividades del sistema. La principal diferencia entre el sistema de las 3 bicapas metálicas se observa en la (6.22) ya que ahí se tiene que los $z_n = \frac{nd}{3}$ puede tomar tres valores mientras que para este sistema solamente se tendrá un valor $z_1 = d_1 + \frac{d_2}{2}$

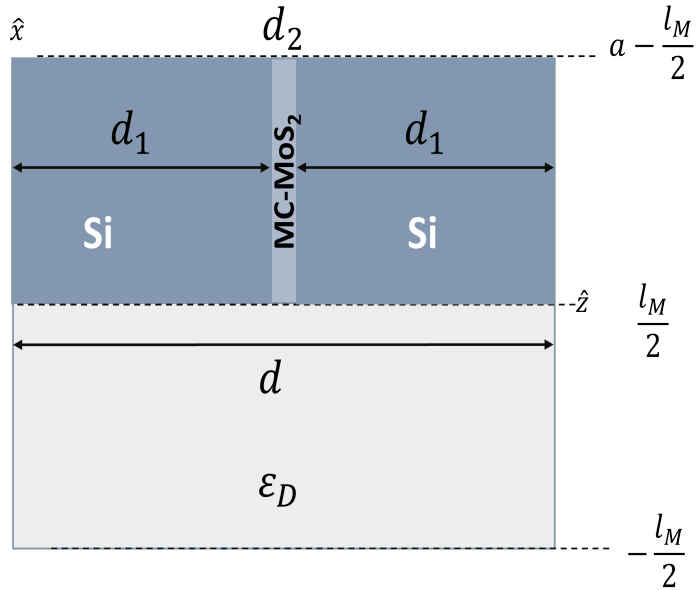


Figura 6.12: Esquema del sistema sustrato- nanorejilla de MoS_2 entre dos placas de Silicio.

Con estas modificaciones es posible calcular los espectros para este sistema en donde se continua considerando una mono-capa de MoS_2 , es decir, $d_2=0.62$ nm mientras que $d_1=6.5$ nm. Los espectros se presentan en la figura 6.13. Notemos que la intensidad de los haces R_0 , T_1 y R_1 aumentaron en comparación con los obtenidos para la nanorejilla. También es posible observar un aumento en las resonancias correspondientes a los excitones del material. Este aumento en la señal de los excitones debe a que la nueva rejilla continua funcionando como un resonador de Fabry-Perot y a que existe un acoplamiento entre las

CAPÍTULO 6 DIFRACCIÓN DE NANOREJILLAS
6.3 APLICACIÓN AL SISTEMA DE MoS_2

funciones dieléctricas del sistema Si- MoS_2 -Si que perite el aumento en la señal.

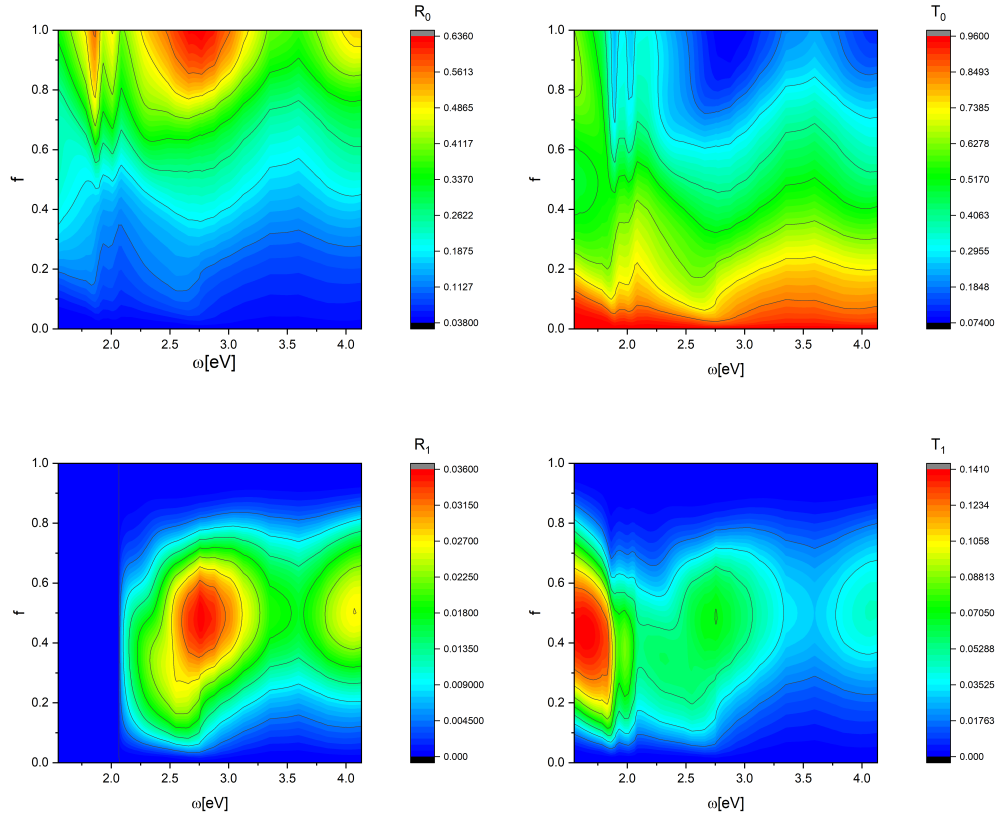


Figura 6.13: Espectros especulares (R_0 y T_0) y de difracción de orden 1 (R_1 y T_1) para sistema de mono-capa de MoS_2 entre dos capas de Silicio con un periodo de $a = 600$ nm.

Capítulo 7

Conclusiones

A partir del análisis realizado se puede concluir que con la técnica de delaminación asistida con pre-tratamiento solvotermal se logra reducir el grosor de las hojuelas de MoS₂ y WS₂, más aún, se obtuvo una concentración óptima para que el delaminado del MoS₂ fuera máximo, ya que se observó que para concentraciones mayores el grosor no disminuyó tanto y por el contrario las hojuelas empezaron a quebrarse.

Además de lograr el delaminado de las hojuelas mediante esta técnica se logró la inserción de un tipo específico de defecto, vacancias de azufre, con la inclusión de LiNO₃ durante el pre-tratamiento solvotermal. Esto resulta un hallazgo importante ya que el MoS₂ y WS₂ con vacancias de azufre tienen propiedades catalíticas importantes, por lo que se busca la fabricación de estos materiales con este tipo de defectos a gran escala y a bajo costo. Por otro lado se observó que la ausencia de LiNO₃ durante el pre-tratamiento solvotermal favoreció las vacancias de molibdeno y tungsteno.

La influencia de las vacancias de azufre también fue estudiada con el análisis I-V de las muestras ya que para ambos sulfuros se evidenció que las vacancias de azufre afectan la conductividad mientras que aquellas con vacancias de molibdeno o tungsteno se ven favorecidas con estos defectos. Por otro lado se observó que a pesar de que la conductividad se presenta en bajas concentraciones de nano-hojuelas la resistencia es muy alta, y que para el caso de WS₂ no se tiene una resistencia constante, por el contrario se tiene una resistencia que aumenta linealmente en función del voltaje. A pesar de esto se tiene que

las mediciones detectadas para este sulfuro fueron mayores que para MoS₂ hasta por dos ordenes de magnitud.

Por otro lado, se obtuvo que a partir de las mediciones de los espectros de reflectividad de nuestras hojuelas es posible obtener información de un sistema efectivo, ya que al tratarse de un conjunto de hojuelas la respuesta será una superposición de respuestas. Sin embargo al comparar las mediciones experimentales con los resultados teóricos-numéricos se logró observar un concordancia en aspectos como la aparición de los excitones. Esto es importante ya que si bien estos materiales exhiben características importantes de forma bidimensional su aplicación se ve limitada precisamente por su baja dimensionalidad, pero en este caso se logró demostrar que estos efectos siguen presentes en el límite en que se puede considerar un sistema efectivo.

Finalmente a partir de los cálculos numéricos de las nanorejillas de MoS₂ se demostró que exhiben características de un resonador de Fabry-Perot y que es posible la modulación de la luz dentro de estos sistemas con la adición de capas de silicio permitiendo así el incremento en la intensidad de los haces difractados de cero y primer orden.

Bibliografía

- [1] B. Munkhbat, P. Wróbel, T. J. Antosiewicz, T. O. Shegai, *Optical constants of several multilayer transition metal dichalcogenides measured by spectroscopic ellipsometry in the 300–1700 nm range: high index, anisotropy, and hyperbolicity*, ACS photonics, **9**, 7, 2398 (2022).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, science, **306**, 5696, 666 (2004).
- [3] X. Li, L. Tao, Z. Chen, H. Fang, X. Li, X. Wang, J.-B. Xu, H. Zhu, *Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics*, Applied Physics Reviews, **4**, 2 (2017).
- [4] H. Zhao, Q. Guo, F. Xia, H. Wang, *Two-dimensional materials for nanophotonics application*, Nanophotonics, **4**, 2, 128 (2015).
- [5] H. R. Gutiérrez, *Two-dimensional layered materials offering expanded applications in flatland* (2020).
- [6] Y.-L. Shi, M.-P. Zhuo, X.-D. Wang, L.-S. Liao, *Two-dimensional organic semiconductor crystals for photonics applications*, ACS Applied Nano Materials, **3**, 2, 1080 (2020).
- [7] X.-T. He, Y.-H. Luo, D.-L. Hong, F.-H. Chen, Z.-Y. Zheng, C. Wang, J.-Y. Wang, C. Chen, B.-W. Sun, *Atomically thin nanoribbons by exfoliation of hydrogen-bonded organic frameworks for drug delivery*, ACS Applied Nano Materials, **2**, 4, 2437 (2019).

- [8] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, Y. Zhang, *Black phosphorus field-effect transistors*, Nature nanotechnology, **9**, 5, 372 (2014).
- [9] J. D. Caldwell, I. Aharonovich, G. Cassabois, J. H. Edgar, B. Gil, D. Basov, *Photonics with hexagonal boron nitride*, Nature Reviews Materials, **4**, 8, 552 (2019).
- [10] Y. Lu, T. Chen, G. H. Ryu, H. Huang, Y. Sheng, R.-J. Chang, J. H. Warner, *Self-limiting growth of high-quality 2d monolayer mos₂ by direct sulfurization using precursor-soluble substrates for advanced field-effect transistors and photodetectors*, ACS Applied Nano Materials, **2**, 1, 369 (2018).
- [11] K. Jaiswal, Y. R. Girish, M. De, *Influence of a tunable band gap on photoredox catalysis by various two-dimensional transition-metal dichalcogenides*, ACS Applied Nano Materials, **3**, 1, 84 (2019).
- [12] T. Lehnert, M. Ghorbani-Asl, J. Kořster, Z. Lee, A. V. Krashennnikov, U. Kaiser, *Electron-beam-driven structure evolution of single-layer mote₂ for quantum devices*, ACS Applied Nano Materials, **2**, 5, 3262 (2019).
- [13] H. Li, Z. Yin, Q. He, H. Li, X. Huang, G. Lu, D. W. H. Fam, A. I. Y. Tok, Q. Zhang, H. Zhang, *Fabrication of single-and multilayer mos₂ film-based field-effect transistors for sensing no at room temperature*, small, **8**, 1, 63 (2012).
- [14] L. Luo, M. Shi, S. Zhao, W. Tan, X. Lin, H. Wang, F. Jiang, *Hydrothermal synthesis of mos₂ with controllable morphologies and its adsorption properties for bisphenol a*, Journal of Saudi Chemical Society, **23**, 6, 762 (2019).
- [15] L. Ye, H. Xu, D. Zhang, S. Chen, *Synthesis of bilayer mos₂ nanosheets by a facile hydrothermal method and their methyl orange adsorption capacity*, Materials Research Bulletin, **55**, 221 (2014).
- [16] C. Huo, Z. Yan, X. Song, H. Zeng, *2d materials via liquid exfoliation: a review on fabrication and applications*, Science bulletin, **60**, 23, 1994 (2015).
- [17] A. Gupta, V. Arunachalam, S. Vasudevan, *Liquid-phase exfoliation of mos₂ nanosheets: the critical role of trace water*, The journal of physical chemistry letters, **7**, 23, 4884 (2016).

- [18] P.-R. Wu, Z. Liu, Z.-L. Cheng, *Hydrothermal-assisted shearing exfoliation for few-layered mos 2 nanosheets*, RSC advances, **9**, 30, 17016 (2019).
- [19] A. Ghorai, A. Midya, R. Maiti, S. K. Ray, *Exfoliation of ws 2 in the semiconducting phase using a group of lithium halides: A new method of li intercalation*, Dalton Transactions, **45**, 38, 14979 (2016).
- [20] H. Liu, S. L. Wong, D. Chi, *Cvd growth of mos2-based two-dimensional materials*, Chemical Vapor Deposition, **21**, 10-11-12, 241 (2015).
- [21] G. Plechinger, J. Mann, E. Preciado, D. Barroso, A. Nguyen, J. Eroms, C. Schueller, L. Bartels, T. Korn, *A direct comparison of cvd-grown and exfoliated mos2 using optical spectroscopy*, Semiconductor Science and Technology, **29**, 6, 064008 (2014).
- [22] X. Zhang, Z. Lai, C. Tan, H. Zhang, *Solution-processed two-dimensional mos2 nanosheets: preparation, hybridization, and applications*, Angewandte Chemie International Edition, **55**, 31, 8816 (2016).
- [23] Y. Guan, H. Yao, H. Zhan, H. Wang, Y. Zhou, J. Kang, *Optoelectronic properties and strain regulation of the 2d ws 2/zno van der waals heterostructure*, RSC advances, **11**, 23, 14085 (2021).
- [24] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets*, Nature chemistry, **5**, 4, 263 (2013).
- [25] N. Huo, S. Yang, Z. Wei, S.-S. Li, J.-B. Xia, J. Li, *Photoresponsive and gas sensing field-effect transistors based on multilayer ws2 nanoflakes*, Scientific reports, **4**, 1, 5209 (2014).
- [26] D. Le, T. B. Rawal, T. S. Rahman, *Single-layer mos2 with sulfur vacancies: structure and catalytic application*, The Journal of Physical Chemistry C, **118**, 10, 5346 (2014).
- [27] D. Le, T. B. Rawal, T. S. Rahman, *Single-layer mos2 with sulfur vacancies: structure and catalytic application*, The Journal of Physical Chemistry C, **118**, 10, 5346 (2014).
- [28] I. Balberg, D. Azulay, D. Toker, O. Millo, *Percolation and tunneling in composite materials*, International Journal of Modern Physics B, **18**, 15, 2091 (2004).

- [29] A. J. Marsden, D. Papageorgiou, C. Valles, A. Liscio, V. Palermo, M. Bissett, R. Young, I. Kinloch, *Electrical percolation in graphene-polymer composites*, 2D Materials, **5**, 3, 032003 (2018).
- [30] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, et al., *Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene*, ACS nano, **7**, 4, 2898 (2013).
- [31] A. B. Bourlinos, T. A. Steriotis, R. Zboril, V. Georgakilas, A. Stubos, *Direct synthesis of carbon nanosheets by the solid-state pyrolysis of betaine*, Journal of materials Science, **44**, 1407 (2009).
- [32] M.-G. Kim, J. Y Park, Y. Shon, G. Shim, Y.-K. Oh, *Pharmaceutical applications of graphene-based nanosheets*, Current Pharmaceutical Biotechnology, **14**, 12, 1016 (2013).
- [33] H. R. Gutiérrez, *Two-dimensional layered materials offering expanded applications in flatland* (2020).
- [34] J. A. Wilson, A. Yoffe, *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*, Advances in Physics, **18**, 73, 193 (1969).
- [35] R. Lv, J. A. Robinson, R. E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T. E. Mallouk, M. Terrones, *Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single-and few-layer nanosheets*, Accounts of chemical research, **48**, 1, 56 (2015).
- [36] C. Tan, H. Zhang, *Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites*, Chemical Society Reviews, **44**, 9, 2713 (2015).
- [37] L. Ye, H. Xu, D. Zhang, S. Chen, *Synthesis of bilayer mos₂ nanosheets by a facile hydrothermal method and their methyl orange adsorption capacity*, Materials Research Bulletin, **55**, 221 (2014).
- [38] L. Luo, M. Shi, S. Zhao, W. Tan, X. Lin, H. Wang, F. Jiang, *Hydrothermal synthesis of mos₂ with controllable morphologies and its adsorption properties for bisphenol a*, Journal of Saudi Chemical Society, **23**, 6, 762 (2019).

- [39] J. Kim, S. Kwon, D.-H. Cho, B. Kang, H. Kwon, Y. Kim, S. O. Park, G. Y. Jung, E. Shin, W.-G. Kim, et al., *Direct exfoliation and dispersion of two-dimensional materials in pure water via temperature control*, Nature communications, **6**, 1, 8294 (2015).
- [40] C. Huo, Z. Yan, X. Song, H. Zeng, *2d materials via liquid exfoliation: a review on fabrication and applications*, Science bulletin, **60**, 23, 1994 (2015).
- [41] N. Rivera, I. Kaminer, *Light–matter interactions with photonic quasiparticles*, Nature Reviews Physics, **2**, 10, 538 (2020).
- [42] D. Hu, X. Yang, C. Li, R. Liu, Z. Yao, H. Hu, S. N. G. Corder, J. Chen, Z. Sun, M. Liu, et al., *Probing optical anisotropy of nanometer-thin van der waals microcrystals by near-field imaging*, Nature communications, **8**, 1, 1471 (2017).
- [43] V. E. Babicheva, S. Gamage, L. Zhen, S. B. Cronin, V. S. Yakovlev, Y. Abate, *Near-field surface waves in few-layer mos₂*, Acs Photonics, **5**, 6, 2106 (2018).
- [44] Y. Li, A. Chernikov, X. Zhang, A. Rigosi, H. M. Hill, A. M. Van Der Zande, D. A. Chenet, E.-M. Shih, J. Hone, T. F. Heinz, *Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: Mos₂, mo s e₂, ws₂, and ws e₂*, Physical Review B, **90**, 20, 205422 (2014).
- [45] W. Li, A. G. Birdwell, M. Amani, R. A. Burke, X. Ling, Y.-H. Lee, X. Liang, L. Peng, C. A. Richter, J. Kong, et al., *Broadband optical properties of large-area monolayer cvd molybdenum disulfide*, Physical Review B, **90**, 19, 195434 (2014).
- [46] B. Munkhbat, P. Wróbel, T. J. Antosiewicz, T. O. Shegai, *Optical constants of several multilayer transition metal dichalcogenides measured by spectroscopic ellipsometry in the 300–1700 nm range: high index, anisotropy, and hyperbolicity*, ACS photonics, **9**, 7, 2398 (2022).
- [47] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Emerging photoluminescence in monolayer mos₂*, Nano letters, **10**, 4, 1271 (2010).
- [48] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Atomically thin mos₂: a new direct-gap semiconductor*, Physical review letters, **105**, 13, 136805 (2010).

- [49] H. Schmidt, F. Giustiniano, G. Eda, *Electronic transport properties of transition metal dichalcogenide field-effect devices: surface and interface effects*, Chemical Society Reviews, **44**, 21, 7715 (2015).
- [50] S. M. Gali, A. Pershin, A. Lherbier, J.-C. Charlier, D. Beljonne, *Electronic and transport properties in defective mos₂: impact of sulfur vacancies*, The Journal of Physical Chemistry C, **124**, 28, 15076 (2020).
- [51] J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*, Elsevier (2003).
- [52] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, A. M. Asiri, *Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization*, Handbook of materials characterization, pp. 113–145 (2018).
- [53] A. Molina-Sanchez, L. Wirtz, *Phonons in single-layer and few-layer mos₂ and ws₂*, Physical Review B, **84**, 15, 155413 (2011).
- [54] E. Scalise, M. Houssa, G. Pourtois, V. Afanas, A. Stesmans, et al., *First-principles study of strained 2d mos₂*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, **56**, 416 (2014).
- [55] A. Molina-Sanchez, L. Wirtz, *Phonons in single-layer and few-layer mos₂ and ws₂*, Physical Review B, **84**, 15, 155413 (2011).
- [56] W. Zheng, Y. Zhu, F. Li, F. Huang, *Raman spectroscopy regulation in van der waals crystals*, Photonics Research, **6**, 11, 991 (2018).
- [57] K. Gołasa, M. Grzeszczyk, R. Bożek, P. Leszczyński, A. Wyszomolek, M. Potemski, A. Babiński, *Resonant raman scattering in mos₂?from bulk to monolayer*, Solid state communications, **197**, 53 (2014).
- [58] G. Mestl, T. Srinivasan, *Raman spectroscopy of monolayer-type catalysts: supported molybdenum oxides*, Catalysis reviews, **40**, 4, 451 (1998).
- [59] M. Dieterle, G. Mestl, *Raman spectroscopy of molybdenum oxides part ii. resonance raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides mo₄ o₁₁ and moo₂*, Physical Chemistry Chemical Physics, **4**, 5, 822 (2002).

- [60] K. Burns, A. M. Z. Tan, V. Horace Gordon, T. Wang, A. Gabriel, L. Shao, R. G. Hennig, A. Aitkaliyeva, *Strain modulation using defects in two-dimensional mos₂*, Physical Review B, **102**, 8, 085421 (2020).
- [61] A. Berkdemir, H. R. Gutiérrez, A. R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A. L. Elías, C.-I. Chia, B. Wang, V. H. Crespi, F. López-Urías, J.-C. Charlier, et al., *Identification of individual and few layers of ws₂ using raman spectroscopy*, Scientific reports, **3**, 1, 1755 (2013).
- [62] F. S. Manciú, J. L. Enriquez, W. G. Durrer, Y. Yun, C. V. Ramana, S. K. Gullapalli, *Spectroscopic analysis of tungsten oxide thin films*, Journal of Materials Research, **25**, 2401 (2010).
- [63] M. Daniel, B. Desbat, J. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, *Infrared and raman study of wo₃ tungsten trioxides and wo₃, xh₂o tungsten trioxide hydrates*, Journal of solid state chemistry, **67**, 2, 235 (1987).
- [64] A. Berkdemir, H. R. Gutiérrez, A. R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A. L. Elías, C.-I. Chia, B. Wang, V. H. Crespi, F. López-Urías, J.-C. Charlier, et al., *Identification of individual and few layers of ws₂ using raman spectroscopy*, Scientific reports, **3**, 1, 1755 (2013).
- [65] S. M. Gali, A. Pershin, A. Lherbier, J.-C. Charlier, D. Beljonne, *Electronic and transport properties in defective mos₂: impact of sulfur vacancies*, The Journal of Physical Chemistry C, **124**, 28, 15076 (2020).
- [66] A. S. Barker, M. Ilegems, *Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in gan*, Phys. Rev. B, **7**, 743.
- [67] C. Yan, J. Bao, *Interface phonon-polaritons in quantum well wire systems of polar ternary mixed crystals*, Superlattices and Microstructures, **74**, 206 (2014).
- [68] D. Berreman, *Infrared absorption at longitudinal optic frequency in cubic crystal films*, Physical Review, **130**, 6, 2193 (1963).
- [69] O. E. Piro, *Optical properties, reflectance, and transmittance of anisotropic absorbing crystal plates*, Physical Review B, **36**, 6, 3427 (1987).

- [70] E. Palik, *Handbook of optical constants of solids (academic press, orlando, florida)* (1985).
- [71] G. A. Ermolaev, Y. V. Stebunov, A. A. Vyshnevyy, D. E. Tatarkin, D. I. Yakubovsky, S. M. Novikov, D. G. Baranov, T. Shegai, A. Y. Nikitin, A. V. Arsenin, et al., *Broadband optical properties of monolayer and bulk mos₂*, npj 2D Materials and Applications, **4**, 21 (2020).
- [72] S. Rytov, *Electromagnetic properties of a finely stratified medium*, Soviet Physics JEPT, **2**, 466 (1956).
- [73] M. del Castillo-Mussot, W. L. Mochán, *Effect of plasma waves on the optical properties of conducting superlattices*, Physical Review B, **36**, 3, 1779 (1987).
- [74] S. Cortés-López, S. Gastélum-Acuña, F. Flores-Ruiz, V. Garcia-Vazquez, R. García-Llamas, F. Pérez-Rodríguez, *Berreman effect in bimetallic nanolayered metamaterials*, Optical Materials, **99**, 109578 (2020).
- [75] G. Yang, Y. Gu, X. Zhang, Y. Ding, B. Hua, X. Gu, *Fabrication of monolayer mos₂ nanogratings via single-pulse nanosecond laser interference lithography*, Materials Letters, **262**, 127171 (2020).
- [76] X. Fan, W. Zheng, D. J. Singh, *Light scattering and surface plasmons on small spherical particles*, Light: Science & Applications, **3**, 6, e179 (2014).