

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

OBTENCIÓN DE NANOHOJAS DE DISULFURO DE MOLIBDENO Y SU CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ELÉCTRICA.

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE FÍSICA**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

HILLARY ESTEFANIA RODRIGUEZ LUCAS

hillary.rodriguez@epn.edu.ec

DIRECTOR: HENRRY MARCELO OSORIO CALVOPIÑA, PH.D.

henrry.osorio@epn.edu.ec

Quito, febrero 2022

Declaración de Autoría

Yo HILLARY ESTEFANIA RODRIGUEZ LUCAS, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.

Firma:

HILLARY ESTEFANIA RODRIGUEZ LUCAS

Certificación

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por HILLARY ESTEFANIA RODRIGUEZ LUCAS , bajo mi supervisión.

Firma:

Henry Osorio, Ph.D.
Director del Proyecto

Agradecimientos

A mis padres por su apoyo y amor incondicional.

A mi tutor, Dr. Henry Osorio por su paciencia, minuciosidad y disponibilidad en todo momento del desarrollo del presente trabajo.

"No hay nada tan grande ni tan descabellado que alguna de entre un millón de sociedades tecnológicas no se sienta impulsada hacer, con tal que sea físicamente posible."

Freeman Dyson

Índice general

Declaración de Autoría	I
Certificación	II
Agradecimientos	III
Índice general	V
Índice de Figuras	VII
Índice de Tablas	X
Notación y convenciones	XI
Resumen	XII
Abstract	XIII
1. Introducción	1
1.1. Disulfuro de Molibdeno	3
1.2. Métodos de Obtención del MoS ₂ de pocas capas	6
2. Materiales y Métodos	8
2.1. Obtención de Nanohojas de MoS ₂	8
2.2. Técnicas de caracterización	10
2.2.1. Espectroscopia Ultravioleta visible	10
2.2.2. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	11
2.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica	11
2.2.4. Microscopía de Efecto Túnel	13
2.2.5. Microbalanza de cristal de cuarzo	15
3. Resultados y Discusión	17
3.1. Caracterización morfológica y química de las nanohojas de MoS ₂	17
3.2. Caracterización Eléctrica	23
4. Conclusiones y Recomendaciones	28
Apéndices	30

<i>Índice general</i>	VI
A. Estudio Preliminar	30
B. Caracterización morfológica de las nanohojas de MoS ₂ exfoliadas en 45 % etanol/agua después del proceso LCC.	33
C. Caracterización morfológica de las nanohojas de MoS ₂ exfoliadas en NMP y DMF antes y después del proceso LCC.	35
D. Espectroscopia UV-Vis de las nanohojas de MoS ₂ exfoliadas en NMP y DMF.	39
E. Espectroscopia FTIR de las nanohojas de MoS ₂ exfoliadas en NMP y DMF.	41
F. Póster presentado en el XVII Encuentro de Física organizado por el Departamento de Física de la EPN.	43
Bibliografía	46

Índice de figuras

1.1. Politipos a) 1T y b) 2H de MoS ₂ . Adaptado de la referencia [1]	3
1.2. Distorsiones politipo 1T. Adaptado de la referencia [1].	4
1.3. Ocupación de electrones en los orbitales 4d del molibdeno para el politipo 2H del MoS ₂ . Adaptado de la referencia [2].	4
1.4. Banda prohibida,(a) MoS ₂ -2H volumétrico, (b) MoS ₂ -2H monocapa. Adaptado de la referencia [1].	5
2.1. Esquema del proceso de cambio de solvente a etanol absoluto. Adaptado de la referencia [3].	9
2.2. Esquema de la técnica de centrifugación en cascada. Adaptado de la referencia [3].	9
2.3. Gráficas de Tauc para espectros UV-Vis de MoS ₂ . En el recuadro superior se muestran los espectros UV-Vis que permiten la obtención de la gráfica de Tauc. Adaptado de la referencia [4].	11
2.4. Esquema del microscopio de Fuerza Atómica. Adaptado de la referencia [5] . .	12
2.5. (a) Esquema STM de la configuración de tunelamiento en una dimensión. Adaptado de la referencia [6].	13
2.6. (a) Esquema del microscopio de Efecto Túnel, (b) Modo de operación corriente constante. Adaptado de la referencia [7].	14
2.7. Curvas representativas (a) I(V), (b) dI/dV vs V. Adaptado de la referencia [6].	15
3.1. Dispersiones de nanohojas de MoS ₂ obtenidas mediante la técnica LCC aplicada a la muestra P0 en (a) 45 % etanol/agua, (b) DMF, (c) NMP.	17
3.2. (a) Imagen AFM de la muestra P0 exfoliada en 45 % etanol/agua, (b) Histograma de Altura, (c) Histograma de Área.	18
3.3. Espectros UV-Vis de las muestras:(a) P0,(b) P1 y (c)P3. Curvas Absorbancia en el pico excitónico A vs Concentración para las muestras (d)P0,(e)P1 y (f)P3, exfoliadas en 45 % etanol/agua. Los espectros UV-Vis presentan un artefacto (fallo) en 400 nm correspondiente al cambio de lámpara visible a ultravioleta del equipo usado.	21
3.4. Espectros de Absorbancia de muestras obtenidas por LCC exfoliadas en (a) 45 % etanol/agua, (b) NMP y (c) DMF. Los espectros UV-Vis presentan un artefacto (fallo) en 400 nm correspondiente al cambio de lámpara visible a ultravioleta del equipo usado.	22
3.5. Espectros FTIR para las muestras P0 y P3 exfoliadas en 45 % etanol/agua. . .	23
3.6. Gráfica de Tauc para la muestra P3 exfoliada en 45 % etanol/agua.	24
3.7. Gráfica de Tauc para la muestra P3 exfoliada en (a) NMP y (b) DMF.	24
3.8. Imágenes AFM de muestras para STM, (a) mica de oro y (b) mica cubierta de material de la muestra P3 exfoliada en 45 % etanol/agua.	25
3.9. Espectroscopia de curvas I(V) , (a) Corriente en función del Voltaje y (b) Derivada de la curva corriente-voltaje, para la muestra P3 exfoliada en 45 % etanol/agua.	25

3.10. Espectroscopia de curvas I(V), (a) Corriente en función del Voltaje y (b) Derivada de la curva corriente-voltaje, para electrodo conductor de oro.	26
3.11. Espectroscopia de curvas I(V), (a) Corriente en función del Voltaje y (b) Derivada de la curva corriente-voltaje, para la muestra P3 exfoliada en NMP. . .	26
3.12. Espectroscopia de curvas I(V), (a) Corriente en función del Voltaje y (b) Derivada de la curva corriente-voltaje, para la muestra P3 exfoliada en DMF. . .	27
A.1. Espectros de Absorbancia a diferentes concentraciones iniciales.	30
A.2. Caracterización morfológica para diferentes concentraciones: Imágenes AFM para 0.5mg/ml:(a), 3mg/ml:(d) y 10mg/ml:(g); Histograma de altura para 0.5mg/ml:(b), 3mg/ml:(e) y 10mg/ml:(h); Histograma de área para 0.5mg/ml:(c), 3mg/ml:(f) y 10mg/ml:(i)	31
A.3. Espectros de Absorbancia con concentración inicial de 3mg/ml a diferentes potencias de operación	32
A.4. Espectros de Absorbancia para muestras a diferentes tiempos de sonicación . .	32
B.1. Caracterización morfológica de las muestras obtenidas por LCC exfoliadas en 45 %etanol/agua: Imágenes AFM para las muestras (a)P1,(d)P2,(g) P3, (j)P4, (m)P5; Histogramas de altura para las muestras (b)P1 , (e)P2, (h)P3, (k)P4, (n)P5; Histogramas de área para las muestras (c) P1, (f)P2, (i)P3, (l)P4, (o)P5.	34
C.1. (a)Imagen AFM de la muestra P0 exfoliada en NMP, (b) Histograma de Altura, (c) Histograma de Área.	35
C.2. Caracterización morfológica de las muestras obtenidas por LCC exfoliadas en NMP: Imágenes AFM para las muestras (a)P1,(d)P2,(g) P3, (j)P4, (m)P5; Histogramas de altura para las muestras (b)P1, (e)P2, (h)P3, (k)P4; Histogramas de área para las muestras (c)P1, (f)P2, (i)P3, (l)P4. Debido a que en P5 la concentración es prácticamente nula, no se obtuvieron histogramas para esta muestra.	36
C.3. (a)Imagen AFM de la muestra P0 exfoliada en DMF, (b) Histograma de Altura, (c) Histograma de Área.	37
C.4. Caracterización morfológica de las muestras obtenidas por LCC exfoliadas en DMF: Imágenes AFM para las muestras (a)P1,(d)P2,(g) P3, (j)P4, (m)P5; Histogramas de altura para las muestras (b)P1 , (e)P2, (h)P3, (k)P4; Histogramas de área para las muestras (c)P1, (f)P2, (i)P3, (l)P4. Debido a que en P5 la concentración es prácticamente nula, no se obtuvieron histogramas para esta muestra.	38
D.1. Espectros de Absorbancia de las muestras:(a) P0,(b) P1 y (c)P3. Curvas Absorbancia en el pico excitónico A vs Concentración para las muestras (d)P0,(e)P1 y (f)P3 exfoliadas en NMP. Los espectros UV-Vis presentan un artefacto (fallo) en 400 nm correspondiente al cambio de lámpara visible a ultravioleta del equipo usado.	39
D.2. Espectros de Absorbancia de las muestras:(a) P0,(b) P1 y (c)P3. Curvas Absorbancia en el pico excitónico A vs Concentración para las muestras (d)P0,(e)P1 y (f)P3 exfoliadas en DMF. Los espectros UV-Vis presentan un artefacto (fallo) en 400 nm correspondiente al cambio de lámpara visible a ultravioleta del equipo usado.	40
E.1. Espectros FTIR para las muestras P0 y P3 exfoliadas en NMP.	41
E.2. Espectros FTIR para las muestras P0 y P3 exfoliadas en DMF.	42
F.1. Póster presentado en el XVII Encuentro de Física	44

F.2. Certificado por haber obtenido el tercer lugar al mejor póster	45
---	----

Índice de tablas

3.1. Alturas y áreas promedio de las nanohojas de MoS ₂ exfoliadas en 45 % Etanol/agua.	19
3.2. Alturas y áreas promedio de las nanohojas de MoS ₂ exfoliadas en NMP.	19
3.3. Alturas y áreas promedio de las nanohojas de MoS ₂ exfoliadas en DMF.	19
3.4. QCM de las muestras P0, P1 Y P3 exfoliadas en 45 % etanol/agua, NMP y DMF.	20
3.5. Coeficientes de extinción y absorción para las muestras P0, P1 y P3 exfoliadas en 45 % etanol/agua, NMP y DMF.	22

Notación y convenciones

- AFM. Acrónimo del inglés "Atomic Force Microscopy" (Microscopia de Fuerza Atómica).
- CMOS. Acrónimo del inglés "Complementary Metal Oxide-Semiconductor" (Semiconductor complementario de óxido metálico).
- CVD. Acrónimo del inglés "Chemical Vapor Deposition" (Deposición química en fase de vapor).
- DMF. Solvente orgánico. N,N-dimetilformamida.
- EPN. Escuela Politecnica Nacional.
- FTIR. Acrónimo del inglés "Fourier Transform Infrared Spectroscopy" (Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier).
- LCC. Acrónimo del inglés "Liquid Centrifugation Cascade" (Centrifugación en cascada en fase líquida).
- LPE. Acrónimo del inglés "Liquid-Phase Exfoliation" (Exfoliación en fase líquida).
- MoS₂. Formula química del Disulfuro de Molibdeno.
- NMP. Solvente orgánico. N-metil-pirrolidona.
- QCM. Acrónimo del inglés "Quartz Crystal Microbalance" (Microbalanza de cristal de cuarzo).
- STM. Acrónimo del inglés "Scanning Tunneling Microscopy" (Microscopio de efecto túnel).
- TMD. Acrónimo del inglés "Transition Metal Dichalcogenides" (Dicalcogenuros de metales de transición).
- UV-Vis. Ultravioleta-visible.

Resumen

Los nanomateriales bidimensionales (2D) han recibido mucha atención en los últimos años debido a sus interesantes propiedades asociadas a su morfología, especialmente a su espesor ultra delgado. Además del grafeno, los dicalcogenuros de metales de transición (TMD's) son otra familia de materiales 2D que han tomado gran relevancia en la actualidad. De estos materiales, destaca el disulfuro de molibdeno (MoS_2) debido a sus importantes propiedades semiconductoras. El MoS_2 es un material volumétrico que presenta una banda prohibida indirecta de 1.2 eV; sin embargo, esta banda prohibida depende de su espesor. Así, diferentes estudios muestran que el MoS_2 , a nivel de monocapa, presenta una banda prohibida directa de 1.9 eV. Esto lo convierte en un análogo semiconductor del grafeno. En este estudio se explora una ruta sencilla para la obtención de nanohojas de MoS_2 ; la denominada exfoliación en fase líquida (LPE). Mediante esta técnica se han obtenido nanohojas de MoS_2 usando distintos solventes: 45 % etanol/agua, N-metil-pirrolidona (NMP) y N,N-dimetilformamida (DMF). El material obtenido fue caracterizado mediante distintas técnicas microscópicas y espectroscópicas. Los resultados muestran que las nanohojas obtenidas, si bien son de espesor nanométrico, no corresponden a monocapas de material; sino son multicapa. Además, se demuestra que el uso de etanol/agua como solvente conduce a un mayor porcentaje de exfoliación del material volumétrico; sin embargo, es el DMF el que conduce a la obtención de nanohojas de menor espesor. Finalmente, se evaluó experimentalmente la banda prohibida del material a partir del análisis de Tauc de espectros UV-Vis y, de forma más directa, mediante microscopía de efecto túnel. Este estudio muestra que las nanohojas obtenidas presentan una banda prohibida indirecta de mayor magnitud que el MoS_2 volumétrico. Así, este estudio confirma que las propiedades semiconductoras del MoS_2 dependen del espesor del material.

Palabras clave: Nanohojas de Disulfuro de Molibdeno, Exfoliación en fase líquida, Banda prohibida.

Abstract

Two-dimensional (2D) nanomaterials have received much attention in recent years due to their attractive properties associated with their morphology, especially their ultra-thin thickness. In addition to graphene, transition metal dichalcogenides (TMD's) are another family of 2D materials that have become very important today. Of these materials, molybdenum disulfide (MoS_2) stands out due to its important semiconductor properties. MoS_2 is a material that in bulk presents an indirect bandgap of 1.2 eV; however, this bandgap depends on its thickness. Thus, different studies show that MoS_2 , at the monolayer level, presents a direct bandgap of 1.9 eV. This situation makes it a semiconductor analogue of graphene. This study explores a simple route to obtain MoS_2 nanosheets; the liquid-phase exfoliation (LPE). Employing this technique, MoS_2 nanosheets have been obtained using different solvents: 45 % ethanol/water, N-methyl-pyrrolidone (NMP) and N, N-dimethylformamide (DMF). The material obtained was characterized by different microscopic and spectroscopic techniques. The results show that the nanosheets obtained, although nanometric size, do not correspond to monolayers of material; otherwise, they are multilayer. Furthermore, it is shown that the use of 45 % ethanol/water as solvent leads to a higher percentage of exfoliation of the bulk material; however, it is the DMF that leads to obtaining thinner nanosheets. Finally, the material's bandgap was evaluated experimentally from Tauc analysis of UV-Vis spectra and, more directly, through tunnel effect microscopy. This study shows that the nanosheets obtained present an indirect bandgap of greater magnitude than the bulk MoS_2 . Thus, this study confirms that the semiconductor properties of MoS_2 depend on the thickness of the material.

Keywords: Molybdenum Disulfide Nanosheets, Liquid phase exfoliation, Band gap.

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad existe un gran interés en los nanomateriales debido a la gran cantidad de propiedades emergentes que surgen en la nanoescala. Estas propiedades aparecen debido a dos razones importantes: la alta relación superficie/volumen y a los efectos cuánticos que se vuelven notorios. Así, los nanomateriales han sido incluidos a lo largo de los años en diversas aplicaciones donde se necesita promover una elevada reactividad química, como son: la catálisis, los procesos de descontaminación y en medicina; debido a que las propiedades del material dependen fuertemente de su superficie específica. Asimismo, los nanomateriales han sido introducidos en aplicaciones electrónicas, ópticas, optoelectrónicas, entre otras, debido a que los efectos cuánticos predominan por sobre las propiedades volumétricas del material. Como un ejemplo se puede citar la fotoemisión que aparece en muchos semiconductores a medida que disminuyen su tamaño como efecto del confinamiento cuántico.

En los últimos años, han despertado un gran interés los nanomateriales bidimensionales (2D); como el grafeno, los dicalcogenuros de metales de transición, los óxidos de metales de transición, los hidróxidos dobles en capas y una variedad de otros que incluyen fósforo negro, siliceno y germanano. Debido a su alta área superficial, estos poseen una variedad de aplicaciones relacionadas con la generación y el almacenamiento de energía. Asimismo, las propiedades físicas y químicas dependientes del tamaño, como resultado del confinamiento cuántico de los portadores de carga, las uniones superficiales poco comunes y sus amplias morfologías hacen de estos nanomateriales buenos candidatos para el diseño de dispositivos electrónicos. En conclusión, los nanomateriales son la plataforma actual de diversas aplicaciones; de las cuales cabe destacar el desarrollo de dispositivos electrónicos cada vez más pequeños. [8–10]

¿Por que es importante desarrollar dispositivos electrónicos cada vez de menor tamaño? Para responder esta pregunta debemos remontarnos al año 1965 donde Gordon Moore publicó el artículo ‘Cramming More Components onto Integrated Circuits’. Aquí Moore predecía lo que sucedería con los componentes electrónicos a base de silicio en los próximos años; y a su vez planteó aumentar su rentabilidad con bajos costos de producción. Para esto, Moore

propuso que el número de transistores en un dispositivo electrónico debería duplicarse cada dos años; y a esta tendencia se la conoce actualmente como la Ley de Moore, la cual se ha convertido en un parámetro a seguir para la industria de la electrónica.[11, 12] No cabe duda que la actual revolución tecnológica ha sido alcanzada gracias a los novedosos procedimientos de miniaturización que se han desarrollado en los últimos años. Estos procedimientos han permitido que en las últimas décadas se desarrollen dispositivos electrónicos cada vez más pequeños, a base de silicio, usando la tecnología CMOS (CMOS, de las siglas en inglés, " *Complementary Metal Oxide-Semiconductor* ").[13, 14]

Los grandes esfuerzos de miniaturización han logrado avances tecnológicos que han beneficiado a la humanidad, siendo más notable en el ámbito de la comunicación. Así, se ha llegado a tener a nuestra disposición dispositivos rápidos, inalámbricos y con diferentes funciones integradas que necesitan menor energía para su funcionamiento óptimo y a precios accesibles. Estos desarrollos no solo se han vuelto parte fundamental de nuestra vida diaria, sino que han contribuido en el desarrollo de la ciencia, logrando obtener equipos sofisticados que permiten el estudio, observación y procesamiento de datos de diferentes áreas. [11, 12] Sin embargo, las posibilidades de miniaturizar los dispositivos electrónicos bajo la actual tecnología están llegando a su límite. Esto se debe a que el silicio pierde sus propiedades semiconductoras a dimensiones menores a 10 nm.[14] Pero, es imprescindible continuar con esta tendencia a la miniaturización de dispositivos electrónicos. Esto debido a que su implementación contribuirá a una mejora en las condiciones tecnológicas, sociales y económicas de nuestra sociedad por las implicaciones que tal tecnología tendrá en todos los sectores (almacenamiento de información, comunicaciones, salud, desarrollo de nuevos materiales capaces de producir energías limpias y renovables, sensores altamente específicos y sensibles e incluso solucionar problemas medioambientales). Asimismo, el desarrollo de dispositivos electrónicos de menor tamaño que los actuales conlleva al aumento de funcionalidades implementadas en un equipo electrónico; y por ende, a la disminución de costos de fabricación (por función) de los mismos. [15]

En este contexto, una alternativa que ha despertado el interés de la comunidad científica es el uso de los TMD's (TMD, de las siglas en inglés, " *Transition-metal Dichalcogenides* "), cuyas características electrónicas pueden ser semiconductoras, metálicas y superconductoras; abriendo la posibilidad de su uso en un sinnúmero de dispositivos electrónicos.[16] Los TMD's consisten en monocapas de átomos unidos covalentemente y que pueden apilarse entre ellas a través de fuerzas de Van der Waals, formando cristales en capas. Estas monocapas son delgadas, polimórficas y son capaces de adoptar estructuras con diferentes propiedades electrónicas.[9, 17–19] Estas monocapas poseen propiedades bastante distintas de sus contrapartes volumétricas. Se espera que tengan una gran utilidad en diversas áreas, como componentes flexibles y transparentes en nanoelectrónica, componentes activos para sensores químicos, catalizadores para diversas reacciones electroquímicas, etc. Un material de la familia de los TMD's en el cual se han centrado diversos estudios es el Disulfuro de Molibdeno

(MoS₂). Se lo considera ampliamente como un material para aplicaciones en electrónica y optoelectrónica, debido a esto, los científicos han centrado sus esfuerzos en el diseño de técnicas que permitan obtener este material en estructura 2D. [1]

1.1. Disulfuro de Molibdeno

El Disulfuro de Molibdeno es un compuesto inorgánico, perteneciente la familia de los TMD's. De acuerdo a la coordinación de los átomos de Molibdeno dentro de una sola capa y el orden de apilamiento de las capas individuales, el MoS₂ se clasifica en los politipos 2H y 1T; mostrados en la figura 1.1. [1, 16]

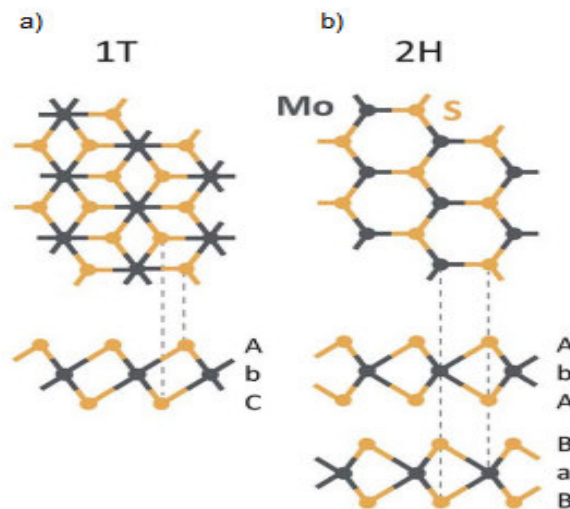


FIGURA 1.1: Politipos a) 1T y b) 2H de MoS₂. Adaptado de la referencia [1]

El politipo 1T es meta estable, metálico y paramagnético, tiene una coordinación octaédrica (T) de átomos de molibdeno, y su orden de apilamiento es AbC AbC, como se muestra en la figura 1.1 a. El grosor de cada capa es de 5.60 Å.[16] Existen tres tipos de distorsiones $2ax2a$, $\sqrt{3}axax$ y $\sqrt{3}ax\sqrt{3}a$ llamadas superestructuras, figura 1.2.[16] La transformación de fase entre estas superestructuras está relacionada al nivel de intercalación y oxidación del metal alcalino durante la síntesis. Este politipo no posee ninguna propiedad foto luminiscente.[16] Dentro de las principales aplicaciones del politipo 1T se tiene su uso como un intermediario en intercalación química, ya que acepta intercalados de diferentes tamaños, desde pequeños iones de litio hasta macromoléculas. Asimismo, es usado en el desarrollo de conductores transparentes.[1, 18]

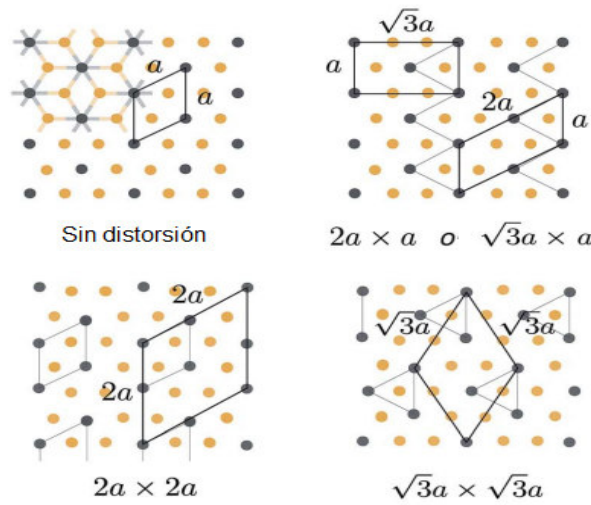


FIGURA 1.2: Distorsiones politipo 1T. Adaptado de la referencia [1].

Por su parte, el politipo 2H es estable, químicamente inerte y se encuentra en la naturaleza. Tiene una coordinación prismática trigonal con un orden de apilamiento AbA BaB AbA, como se muestra en la figura 1.1 b. [16] La distancia entre un átomo de molibdeno y su átomo de azufre más cercano es 2.41 Å. El grosor de cada capa es de 3.15 Å; la celda unitaria contiene dos capas que son centros simétricos entre sí, creando una estructura hexagonal(H).[16]

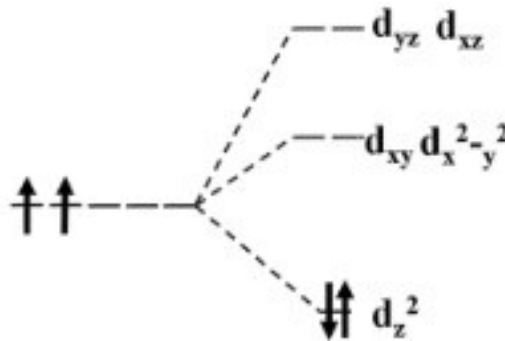


FIGURA 1.3: Ocupación de electrones en los orbitales 4d del molibdeno para el politipo 2H del MoS_2 . Adaptado de la referencia [2].

El MoS_2 -2H es diamagnético y un semiconductor. Estas propiedades se deben a la división de los orbitales 4d del molibdeno debido a la coordinación prismática trigonal y a los dos electrones d del Mo^{4+} que ocupan el orbital $4d_{z^2}$ más bajo, como se muestra en la figura 1.3.[2, 16] Dado que la brecha entre el orbital d_{z^2} y el orbital $d_{xy} d_{x^2-y^2}$ es ancha, se forma una banda prohibida en el cristal MoS_2 -2H.[2] La estructura de bandas revela que el máximo de la banda de valencia es diferente al mínimo de la banda de conducción por lo cual se tiene una banda prohibida indirecta, figura 1.4 a, de aproximadamente 1.2 eV en escala macrométrica. [1, 18, 20] Además, el MoS_2 -2H posee una movilidad electrónica de $100 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ a temperatura ambiente. Sin embargo, si se aplica una presión alta se puede inducir su paso a un estado metálico debido al cambio de la distancia entre capas y el orden de apilamiento.

Asimismo, si es dopado con rubidio se obtiene un superconductor a temperatura crítica de 6.7 K.[1]

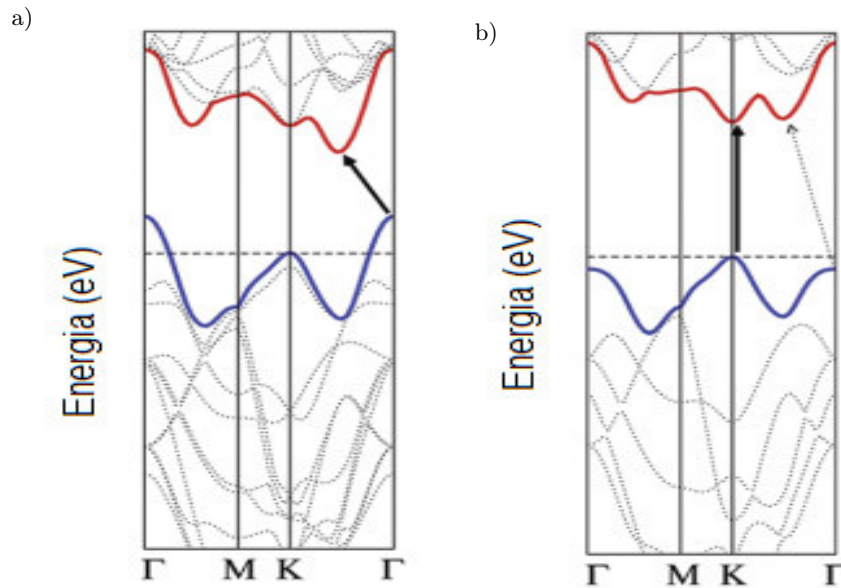


FIGURA 1.4: Banda prohibida,(a) MoS₂-2H volumétrico, (b) MoS₂-2H monocapa. Adaptado de la referencia [1].

Por las propiedades antes mencionadas y por su abundancia y estabilidad, el MoS₂-2H es muy atractivo para su uso en diversas aplicaciones como en transistores de efecto de campo flexibles (FET) y sensores. También se lo considera en aplicaciones fotovoltaicas, fotocatalíticas y para la elaboración de electrodos en baterías de iones de litio por su excelente capacidad de carga, almacenamiento y rendimiento cíclico. Finalmente, es un candidato potencial para su uso en la detección de gases.[15, 17–19, 21]

Propiedades de MoS₂-2H de pocas capas

Como hemos mencionado anteriormente, el MoS₂-2H, en condiciones ambientales, es un semiconductor con una banda prohibida indirecta de 1.2 eV. Sin embargo, esta banda prohibida aumenta con la disminución del espesor del cristal, logrando alcanzar una banda prohibida directa de 1.9 eV para una monocapa, figura 1.4.[18, 20] Así mismo, el MoS₂-2H monocapa tiene una gran movilidad electrónica y posee una resistencia mecánica treinta veces mayor que el acero.[18–20]

El MoS₂-2H,de aquí en adelante simplemente MoS₂, es un material bidimensional que presenta algunas ventajas sobre el silicio convencional. Este es más delgado que las películas de silicio de última generación y posee una constante dieléctrica más pequeña ($\epsilon = 7$) que el silicio ($\epsilon = 11,9$). El uso de la monocapa de MoS₂ ha permitido obtener transistores más pequeños y que consumen menos energía que los basados en la tecnología de silicio. [22] Además, tienen la capacidad de amplificar la señal y realizar operaciones lógicas básicas.[22] Así,

ya se han logrado fabricar transistores de efecto de campo flexibles (FET) a partir de MoS₂ de pocas capas. Estos han sido usados en dispositivos opto eléctricos, ya que al ser iluminados con luz de menor energía que la banda prohibida directa muestran un efecto fototermoeléctrico con una fotorespuesta de 7,5 mA W⁻¹ hasta 880 A W⁻¹. [1] Asimismo, es sensible a la mayor parte de la luz visible y su potencia equivalente al ruido (medida de la sensibilidad de un fotodetector) es mejor que en los fotodiodos de avalancha de silicio comercial. [1]

Aparte de sus aplicaciones electrónicas, el MoS₂ de pocas capas es un potencial candidato a ser usado en la fabricación de sensores químicos y biomoleculares ya que permite la detección de hasta 0.8 ppm de óxido de nitrógeno, con una relación señal-ruido aproximadamente igual a 3. [1, 20] A su vez, este material permite que otras moléculas como NO₂, NH₃ y H₂O sean detectadas, y su poder de detección se puede mejorar aún más con la incorporación de efecto de puerta o iluminación. [1] Por otra parte, el MoS₂ de pocas capas puede ser usado en reacciones de desprendimiento de hidrógeno (HER) como electrodo, donde los protones (H⁺) son absorbidos en los bordes metálicos de MoS₂ y los electrones se transfieren para reducir los protones en el gas de hidrógeno. De igual manera, las monocapas de MoS₂ tienen una capacidad considerable para dividir moléculas de agua porque tiene una estructura de banda adecuada. [1]

1.2. Métodos de Obtención del MoS₂ de pocas capas

Al igual que para otros nanomateriales, el MoS₂ de pocas capas puede ser obtenido a partir de estrategias: de abajo hacia arriba (BU, de las siglas en inglés "*Bottom-Up*") y de arriba hacia abajo (TD, de las siglas en inglés "*Top-Down*"). [23] El enfoque TD implica la descomposición del material volumétrico en estructuras o partículas de tamaño nanométrico. Por otro lado, el enfoque BU se refiere al ensamblaje de un material átomo por átomo, molécula por molécula o grupo por grupo. [23] Generalmente, en el caso de materiales bidimensionales como el MoS₂ o el grafeno, una técnica TD consiste en la exfoliación (separación en capas) del material. Esta exfoliación puede ser hecha a partir del uso de disolventes y tensoactivos. Por otra parte, los métodos mediante reacciones químicas en condiciones hidrotermales con precursores, como el método de deposición química en fase de vapor (CVD, de las siglas en inglés, "*Chemical Vapor Deposition*"), siguen la estrategia BU. [23]

La CVD implica la reacción en fase de vapor de dos precursores, por ejemplo, óxidos / haluros de metales de transición y precursores del calcógeno. Así, los precursores típicamente usados para obtener películas de MoS₂ incluyen polvo de molibdeno y disulfuro de molibdeno volumétrico o películas de molibdeno y tioriomolibdato de amonio ((NH₄)₂MoS₄). [16, 24, 25] Este método permite el crecimiento de MoS₂ bidimensional a gran escala directamente sobre sustratos mediante la descomposición térmica de los precursores en un ambiente reductor e inerte, mientras que la presencia de H₂ a baja temperatura evita la oxidación y convierte directamente el precursor en MoS₂. [25] Sin embargo, la CVD está limitada por la nucleación

aleatoria de MoS₂ lo que lleva a la presencia de zonas desiguales o porosas.[26] Además, esta técnica es muy sensible al tratamiento previo del sustrato y se necesita de un ambiente extremadamente controlado para su formación. Finalmente, para la deposición de monocapas de MoS₂ mediante CVD es necesario el uso de sustratos específicos como óxido de silicio, silicio, zafiro o sustratos aislantes; teniendo una aplicabilidad limitada, ya que tales monocapas de MoS₂ son inseparables de su sustrato y no se pueden utilizar para la fabricación de dispositivos. [1, 25, 26]

Debido a las mencionadas limitaciones de la CVD para la fabricación de MoS₂ de pocas capas, actualmente se buscan alternativas fiables para su obtención. Como alternativa a la CVD se tiene el método de exfoliación en fase líquida (LPE, de la siglas en inglés, "*Liquid Phase Exfoliation*"), la cual permite obtener nanohojas de pocas capas de MoS₂ dispersas en diferentes solventes. [1, 17, 18, 26] Este método se basa en la separación de las capas debido al cizallamiento del material volumétrico. Este cizallamiento se lo ejecuta mediante la sonicación del material en un disolvente, una solución de tensoactivo o en soluciones poliméricas.[27] Durante la sonicación se da la formación y colapso de burbujas de alta intensidad que producen fuerzas de cizallamiento y exfolian el material.[9] Esta técnica es relativamente simple y escalable, y con ella se llega a obtener nanohojas de MoS₂ de gran calidad estabilizadas en ciertos líquidos. Así, esta técnica resulta en la producción de nanohojas, generalmente sin defectos, que pueden ser depositadas en diferentes sustratos permitiendo la producción de películas y recubrimientos.[9, 17, 24, 28]

Debido a las ventajas del MoS₂ de pocas capas en distintos campos, sobretodo en la electrónica, el desarrollo de técnicas para su obtención es relevante. En este contexto, en el Laboratorio de Materia Condensada de la EPN se tiene amplia experiencia en el uso de la exfoliación en fase líquida para la obtención de nanohojas de grafeno; sin embargo, aún no se ha explorado la posibilidad de usar estas metodologías para la obtención de nanohojas de MoS₂. Así, este proyecto constituye un estudio preliminar para la obtención de nanohojas de MoS₂ en el Departamento de Física de la EPN y abre las puertas a las distintas aplicaciones en que se puede usar este material. En este proyecto se estudia la obtención de una dispersión de nanohojas de MoS₂ de pocas capas mediante exfoliación líquida; y posteriormente, se presenta la caracterización de este material mediante distintas técnicas espectroscópicas y microscópicas a fin de conocer experimentalmente sus propiedades morfológicas y químicas. Finalmente, se evalúa experimentalmente las propiedades semiconductoras, banda prohibida, del material mediante espectroscopia UV-Vis y microscopía de efecto túnel.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2.1. Obtención de Nanohojas de MoS₂

Para el presente estudio, las nanohojas de MoS₂ se obtuvieron mediante la técnica de exfoliación en fase líquida descrita en la literatura [27, 29] y explicada brevemente a continuación. Se dispersa MoS₂ en polvo en un solvente. Esta dispersión se homogeniza y se sonica durante un determinado tiempo. La sonicación produce fuerzas de cizallamiento que exfolian el material. Debido a los diferentes parámetros de concentración y tiempo de sonicación usados en la literatura, se realizó un estudio preliminar usando los equipos del Laboratorio de Materia Condensada del Departamento de Física de la EPN. Este estudio se muestra en el Apéndice A, con el cual se determinó que las mejores condiciones de exfoliación son: una concentración inicial de 3mg/ml de MoS₂ en polvo disperso en un solvente y una sonicación de la dispersión durante 24 horas a una potencia de 100 W. Finalmente la muestra sonicada se centrifuga a 500 rpm durante 30 min para retirar el material no exfoliado. En el presente estudio se usaron tres diferentes solventes para la exfoliación; estos fueron: una mezcla de 45 % etanol/agua, NMP y DMF.[29]

Una vez exfoliado el material, se realiza un cambio de solvente a etanol absoluto. Para esto la dispersión se centrifuga a 7500 rpm durante 1 hora, se descarta el sobrenadante y se recoge el precipitado. El precipitado se dispersa en etanol absoluto y se sonica durante 10 min. Este procedimiento se lo repite tres veces. Finalmente se realiza una centrifugación a 500 rpm para retirar material no exfoliado que pudo haber quedado del proceso anterior, obteniendo el material polidisperso, P0. Un esquema de este proceso se muestra en la figura 2.1.



FIGURA 2.1: Esquema del proceso de cambio de solvente a etanol absoluto. Adaptado de la referencia [3].

Con el objetivo de obtener nanohojas de similares áreas y alturas, se aplicó el método de centrifugación en fase líquida (LCC, de las siglas en inglés, "Liquid Centrifugation Cascade"). [3, 27] Para ello, se separan alícuotas de 10 ml y se las centrifuga a 1000 rpm por 30 min. De este proceso se recolecta el precipitado, P1, y se lo afora a 2 ml mientras que el sobrenadante se centrifuga a 2000 rpm por 30 min y se recolecta el precipitado, P2. Este proceso se repite para velocidades de 3000 rpm, 5000 rpm y 7500 rpm en los cuales se recolecta los precipitados P3, P4 y P5, respectivamente. Finalmente se descarta el sobrenadante de 7500 rpm. Este proceso se muestra en la figura 2.2.

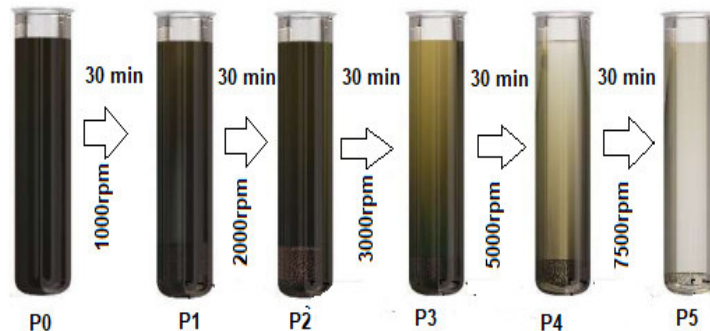


FIGURA 2.2: Esquema de la técnica de centrifugación en cascada. Adaptado de la referencia [3].

Los equipos usados en la exfoliación se encuentran en el Laboratorio de Materia Condensada de la EPN y fueron: Sonicador GT sonic-L3 y centrifugadora marca HERMLE Labor-technik GmbH modelo Z 32 HK. Los reactivos usados fueron los siguientes:

- Polvo MoS_2 $<2 \mu m$, 99 % marca Sigma-Aldrich
- Etanol HPLC ,marca LiChrosolv.
- Agua ultra pura (Milli-Q), resistividad $18,2 M\Omega \cdot cm$.
- Etanol Absoluto 99.8 %, marca PanReac.
- 1-Metil-2-pirrolidona (NMP), 99.5 % marca Sigma-Aldrich.
- N,N-dimetilformamida (DMF), 99.8 % marca Sigma-Aldrich.

2.2. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización descritas a continuación fueron realizadas usando los equipos que se encuentran en el Laboratorio de Materia Condensada del Departamento de Física de la EPN.

2.2.1. Espectroscopia Ultravioleta visible

La espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) se fundamenta en las transiciones electrónicas que ocurren cuando un compuesto absorbe radiación electromagnética, cuya longitud de onda (λ) está en el rango de 200 - 1000 nm. La ley fundamental que rige este proceso para una especie en un líquido es la ley de Beer. Esta relaciona la absorbancia de la radiación incidente (A) y la concentración del material absorbente (c), como se muestra en la ecuación 2.1, donde ϵ es la absorptividad molar o coeficiente de extinción molar del material y l es el camino óptico recorrido por la radiación.[5, 30]

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (2.1)$$

Para determinar la absorbancia, esta se calcula mediante la ecuación 2.2, donde T es la transmitancia que relaciona la intensidad que se transmite en un medio homogéneo con la intensidad radiante incidente.[5, 30]

$$A = -\log_{10} T \quad (2.2)$$

Para materiales que dispersan la radiación electromagnética, el coeficiente de extinción molar ϵ incluye las contribuciones de absorción y dispersión que corresponden a los coeficientes $\alpha(\lambda)$ y $\sigma(\lambda)$ respectivamente.[31] Para dispersiones diluidas, cuando αcl es pequeño, el coeficiente de absorción se puede calcular a partir de la ecuación 2.3.[32]

$$A = \frac{\alpha lc}{\log_{10} e} \quad (2.3)$$

Además, para el caso de semiconductores, usando los espectros de absorción es posible calcular la banda prohibida mediante la ecuación de Tauc, ecuación 2.4. Esta ecuación relaciona el coeficiente de absorción (α) y la energía de los fotones involucrados en la absorción ($h\nu$). [4, 33]

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^m \quad (2.4)$$

En la relación de Tauc, E_g representa la energía de la banda prohibida, C es una constante de proporcionalidad y m es un coeficiente que depende del tipo de transiciones electrónicas. El valor de m puede ser 2 para transiciones indirectas y 1/2 para transiciones directas.[4] Una gráfica de Tauc muestra el valor $h\nu$ en la abscisa y el valor $(\alpha h\nu)^{1/m}$ en la ordenada.

Extrapolando la región lineal a la abscisa se encuentra la energía de la banda prohibida del material.[33] Un ejemplo de una gráfica de Tauc para espectros UV-Vis de las nanohojas de MoS₂ se muestra en la figura 2.3.

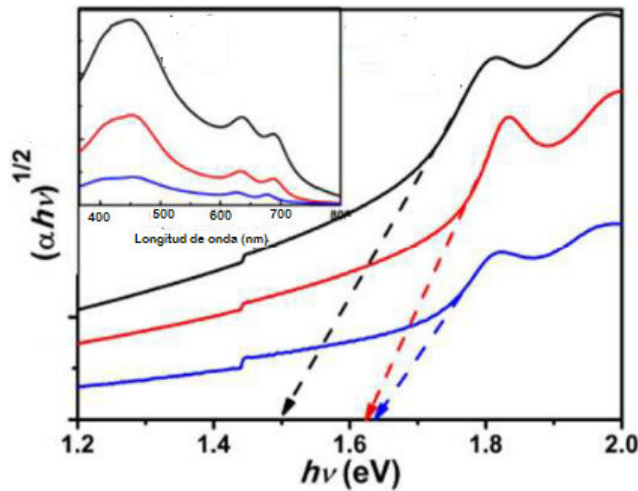


FIGURA 2.3: Gráficas de Tauc para espectros UV-Vis de MoS₂. En el recuadro superior se muestran los espectros UV-Vis que permiten la obtención de la gráfica de Tauc. Adaptado de la referencia [4].

En este trabajo se usó un equipo marca Perkin Elmer modelo UV/VIS Lambda 365 con cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

2.2.2. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se usa para la identificación de sustancias o su caracterización química. Esta técnica relaciona la interacción de la materia con la radiación infrarroja, que corresponde a longitudes de onda (λ) en un rango de 0.7 y 1000 μm . La región infrarroja se subdivide en infrarrojo cercano (NIR) entre 0.7-2.5 μm , infrarrojo medio (MIR) entre 2.5-25 μm e infrarrojo lejano (FIR) entre 25-1000 μm . [5] El espectro infrarrojo de un material es su huella digital. Este se origina por la absorción de un fotón que genera transiciones entre estados vibracionales de los enlaces químicos presentes en la muestra. Así esta espectroscopia es sensible a la presencia de grupos funcionales. [5]

Para el presente trabajo se usó un equipo marca JASCO modelo FT/IR-4700.

2.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) permite caracterizar superficies a escala nanométrica, obteniendo imágenes de la morfología de un nanomaterial. Las partes que componen el AFM son: cantilever, que es capaz de deformarse por la influencia de fuerzas atómicas, punta de trabajo, láser y fotodetector de cuatro cuadrantes; como se muestra en la figura 2.4. Esta técnica obtiene información de las fuerzas de interacción de los átomos de la punta de trabajo con los átomos de la superficie del material. La interacción principal es debido a

fuerzas atractivas o repulsivas. Sin embargo, la fuerza resultante puede incluir fuerzas de Van der Waals, fuerzas capilares, interacciones químicas, fuerzas magnéticas, etc. En esta técnica, debido a que la punta de trabajo se encuentra sujeta al cantilever, éste se deforma por la fuerza interacción punta-muestra. Dicha deformación se mide registrando el reflejo del haz láser incidente en el fotodetector de cuatro cuadrantes, generando la imagen morfológica de la muestra.[5]

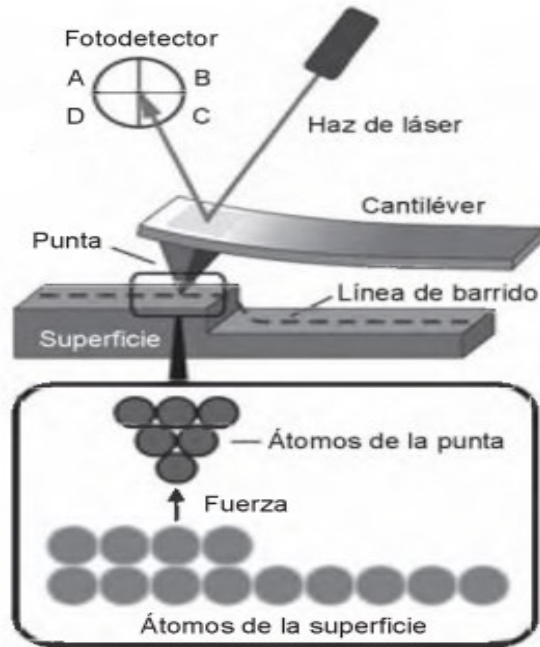


FIGURA 2.4: Esquema del microscopio de Fuerza Atómica. Adaptado de la referencia [5]

La fuerza entre la muestra y la punta de trabajo define tres modos de operación del AFM. Estos son el modo estático, más conocido como modo de contacto, y dos modos dinámicos: el modo "*Tapping*" y el modo de no contacto. En el modo de contacto, la punta está en contacto continuo con la superficie de la muestra; en otras palabras, la punta se *arrastra* a través de la muestra y se mide la fuerza de contacto mecánica punta-muestra. Para la obtención de la imagen, el sistema mantiene constante la fuerza punta-muestra; de tal forma que, el cambio en la interacción debido a la morfología de la superficie escaneada permite que el sistema autoajuste la altura punta-muestra, generándose la imagen. Por otra parte, en los modos dinámicos el cantilever oscila a cierta frecuencia y amplitud. En el modo no contacto se mantiene modulada la frecuencia a una distancia constante de la superficie de la muestra. Esta distancia es tal que la punta no entra en contacto con la superficie de la muestra. Las fuerzas de van der Waals, que son más fuertes desde 1 nm hasta 10 nm por encima de la superficie, o cualquier otra fuerza de largo alcance que se extienda por encima de la superficie, actúan para disminuir la frecuencia de resonancia. Esta frecuencia se usa como parámetro que ingresa al sistema electrónico mediante el cual se controla la altura punta-muestra. El sistema ajusta la altura para mantener la frecuencia de oscilación constante a medida que la punta escanea la muestra. El ajuste en altura permite registrar la imagen. Por su parte,

en el modo "tapping" se mantiene constante la amplitud de oscilación del cantilever y existe un tiempo mínimo de contacto entre la punta y la muestra. La interacción de las fuerzas punta-muestra que aparecen cuando la punta se acerca a la superficie (fuerzas de van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, fuerzas electrostáticas, etc.) causan que la amplitud de la oscilación cambie (generalmente disminuye) a medida que la punta se acerca a la muestra. Esta amplitud se utiliza como parámetro que ingresa al sistema electrónico que controla la altura punta-muestra. El sistema ajusta la altura para mantener una amplitud de oscilación constante a medida que la punta escanea la muestra. El ajuste en altura permite registrar la imagen.[5, 34]

Para la caracterización morfológica de las nanohojas de MoS₂ se depositan 0.5 μ l de las dispersiones sobre una mica previamente exfoliada y se evapora el solvente a temperatura ambiente. En este trabajo se usó un AFM marca Nanosurf, modelo NaioAFM. Se utilizó el modo "Tapping" usando un cantilever Tap190Al-G de 190 kHz de frecuencia de resonancia y 48 N/m de constante elástica. Para el análisis de imágenes se utilizó el software WSxM 5.0.[35]

2.2.4. Microscopía de Efecto Túnel

La microscopía de Efecto Túnel (STM) permite registrar imágenes morfológicas de la superficie del material y también su caracterización eléctrica. Esta técnica está basada en el efecto túnel. Este es un fenómeno cuántico que describe la probabilidad de tunelamiento de los electrones, los cuales exhiben propiedades ondulatorias que les permite penetrar una barrera de potencial. En la figura 2.5 se distinguen tres áreas: el área (I) y (III) que representan la punta y la muestra respectivamente. El área (II) representa la barrera de potencial. Por lo tanto, la probabilidad de transmisión está dada por la densidad de probabilidad de los electrones de la muestra ($|\Psi_s|^2$) dividido para la densidad de probabilidad de los electrones de la punta ($|\Psi_t|^2$). [5–7]

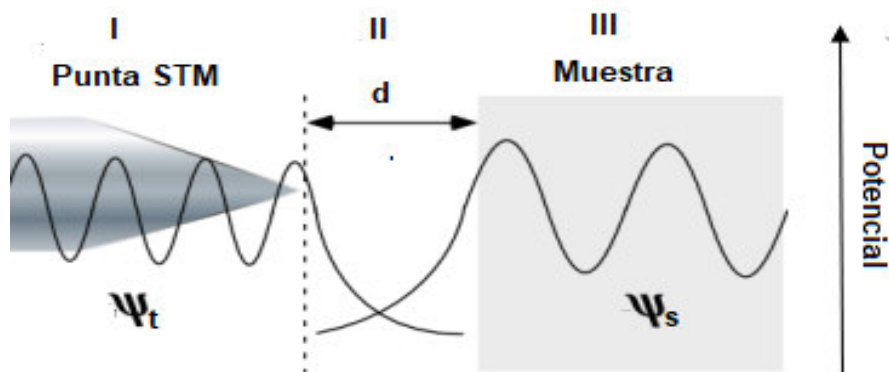


FIGURA 2.5: (a) Esquema STM de la configuración de tunelamiento en una dimensión. Adaptado de la referencia [6].

En el microscopio de efecto túnel, se registra la corriente túnel entre la punta conductora afilada y la superficie del material conductor, como se muestra en la figura 2.6 a. La corriente túnel (I) depende de la diferencia de potencial entre la punta y el sustrato (V), la altura de la barrera (β) y la distancia punta-sustrato(d), como se muestra en la ecuación 2.5.[5]

$$I \propto V \cdot \exp(-\beta^{1/2} \cdot d) \quad (2.5)$$

Con el STM, la muestra se puede escanear de dos maneras diferentes, usando el modo de corriente constante y el modo de altura constante. En el modo de altura constante se fija una distancia entre la punta y la muestra. A lo largo del barrido se detecta en cada punto el valor de la interacción. Por otra parte, en el modo de corriente constante se mantiene constante el valor de la interacción punta-muestra a lo largo del barrido, como se muestra en la figura 2.6 b. Este valor se registra en cada coordenada de la muestra. El cambio del valor de la corriente se utiliza para acercar o alejar la muestra de la punta hasta recuperar el valor fijado anteriormente. Este cambio en la distancia punta-muestra permite obtener la imagen de la topografía de la superficie escaneada.[5–7, 36]

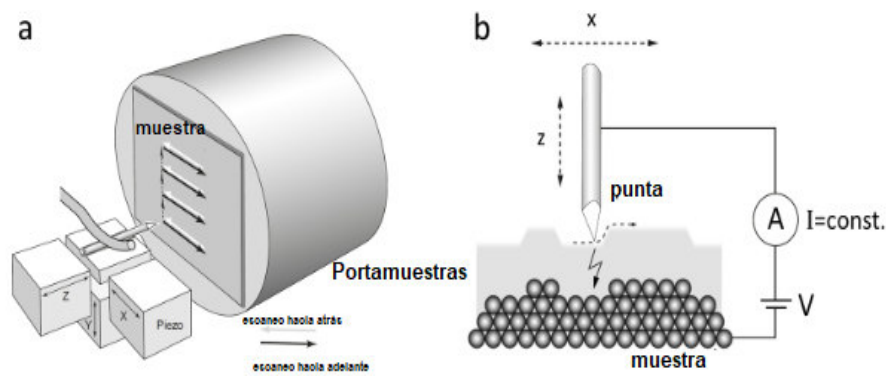


FIGURA 2.6: (a) Esquema del microscopio de Efecto Túnel, (b) Modo de operación corriente constante. Adaptado de la referencia [7].

Esta técnica también permite evaluar experimentalmente la banda prohibida de semiconductores. Para esto se debe mantener la punta fija sobre una coordenada de la muestra y se registra la corriente mientras se varía el voltaje. Así, se obtienen las conocidas curvas corriente-voltaje $I(V)$. Estas curvas están directamente relacionadas con la densidad electrónica local de la muestra analizada.[5, 37] Así, para un semiconductor, los picos de las curvas dI/dV en función del voltaje están relacionados con la densidad de estados del material. Estos picos muestran la energía de las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) del material. La banda de valencia se encuentra en la región de voltaje negativo ya que implica que los electrones son "arrancados" de la muestra. Por su parte, en la región de voltaje positivo se encuentra la banda de conducción ya que los electrones se inyectan en la muestra. Por lo tanto, la banda prohibida se calcula como la diferencia entre los picos a voltajes positivos y negativos. [37–39]

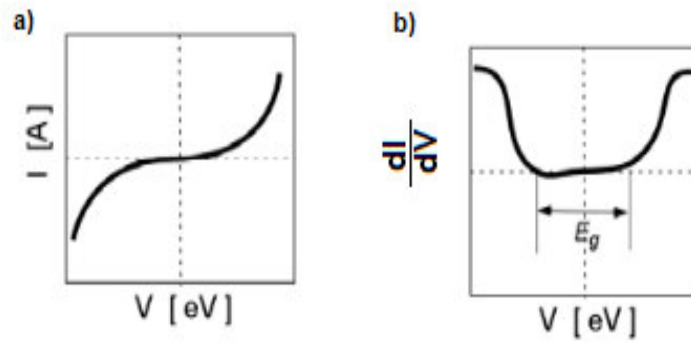


FIGURA 2.7: Curvas representativas (a) $I(V)$, (b) dI/dV vs V . Adaptado de la referencia [6].

Para la caracterización eléctrica se depositaron 6 gotas de la dispersión, de $0.3 \mu\text{l}$ cada una, sobre una mica cubierta de oro. Se opera en modo de corriente constante y se toma una imagen topográfica de la superficie. Se realiza la espectroscopia $I(V)$ en un rango de -1.5 V a 1.5 V . Se obtuvieron 50 curvas $I(V)$ de la superficie de la muestra. Los datos se promedian con el fin de obtener una sola curva. En la figura 2.7 se muestra la curva $I(V)$ (2.7 a) y la curva dI/dV vs V (2.7 b) representativas para un semiconductor ideal. En este trabajo se usó un STM marca Nanosurf, modelo NaioSTM. Como punta del STM se utilizó un hilo de una aleación de iridio y platino (90 % Pt y 10 % Ir) y de diámetro de $0.25 \mu\text{m}$.

2.2.5. Microbalanza de cristal de cuarzo

La microbalanza de cuarzo (QCM, de sus siglas en inglés "*Quartz Crystal Microbalance*") es un equipo altamente sensible a las variaciones de masa. Esto se debe a las propiedades piezoeléctricas que posee el cristal de cuarzo al cual se fijan dos electrodos. Es así que al aplicar una diferencia de potencial alterno en sus extremos se producen deformaciones a una frecuencia de resonancia propia del cristal. Al depositar material sobre el cristal, la frecuencia de resonancia del cristal cambia.[40] Sauerbrey relaciona el cambio de frecuencia, Δf , del cristal con la masa depositada en la superficie de los electrodos mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (2.6)$$

donde, Δf es la variación de la frecuencia en Hz, Δm es la variación de masa depositada en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ y C_f es el factor de sensibilidad del cristal ($56.6 \text{ Hz} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$).[40]

En este trabajo, la QCM fue usada para determinar la concentración de MoS_2 en las dispersiones obtenidas. Para la toma de medidas se debe limpiar con etanol ambos lados del cristal de cuarzo, secarlo con nitrógeno y tomar la medida de la frecuencia inicial, f_0 . Después se deposita un volumen conocido de la dispersión de nanohojas de MoS_2 sobre el electrodo de oro del cristal. Después de evaporarse el solvente, se mide nuevamente la frecuencia, f_1 .

Finalmente se calcula la variación de la frecuencia ($\Delta f = f_0 - f_1$) y se reemplaza en la ecuación 2.6 para conocer la masa depositada. Con el fin de obtener la concentración se multiplica la variación de masa depositada por el área efectiva del electrodo (0.4 cm^2) y esto se divide para el volumen de dispersión depositado sobre el electrodo (valores entre 1 y 2 μl).

En este trabajo se utilizó una QCM200, marca Stanford Research Systems, con un disco delgado de cuarzo de 5 MHz (cuarzo AT-cut) con dos electrodos de oro en ambos lados, que puede medir variaciones de masa desde el rango de los nanogramos $\cdot \text{cm}^{-2}$ hasta los 100 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Caracterización morfológica y química de las nanohojas de MoS₂

La figura 3.1 muestra las dispersiones de MoS₂ en etanol absoluto obtenidas al aplicar el método de exfoliación en fase líquida y la técnica LCC (según lo descrito en el apartado 2.1). Éstas fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas microscópicas y espectroscópicas.

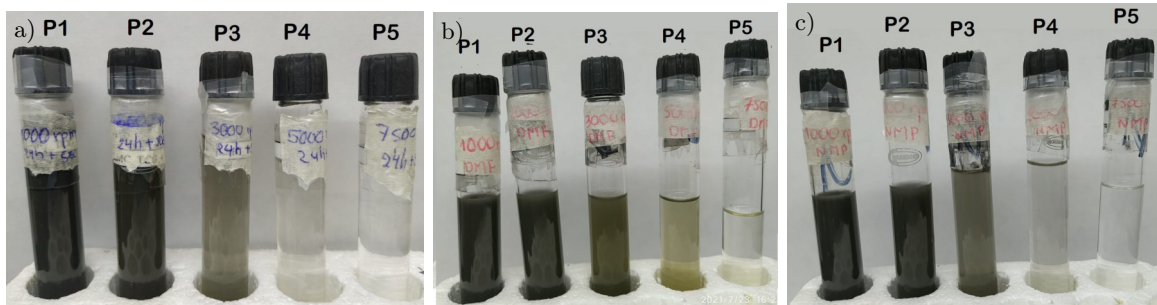


FIGURA 3.1: Dispersiones de nanohojas de MoS₂ obtenidas mediante la técnica LCC aplicada a la muestra P0 en (a) 45 % etanol/agua, (b) DMF, (c) NMP.

La morfología de las nanohojas de MoS₂ fue estudiada mediante AFM. Se obtuvieron varias imágenes para las distintas muestras obtenidas. Mediante el software WSxM se recolectaron datos de altura y área para cada una de las nanohojas observadas. Con estos datos se construyeron los histogramas tanto de alturas como de áreas.[31, 41] En la Figura 3.2 se presentan los resultados de la caracterización mediante AFM de las nanohojas obtenidas mediante LPE en 45 % etanol/agua previo al procedimiento LCC (muestra P0). La figura 3.2 a muestra una imagen de AFM representativa de las nanohojas obtenidas. La imagen muestra la presencia de nanohojas de distintos tamaños y espesores. Las figuras 3.2 b y 3.2 c muestran los histogramas de altura y área, con sus respectivos ajustes gaussianos. Estos histogramas fueron elaborados con un total de 529 nanohojas analizadas, obtenidas a partir de varias imágenes de AFM sobre distintas muestras preparadas a base de la dispersión P0 (45 % etanol/agua). Los histogramas muestran que las nanohojas poseen una altura promedio de 38.77 ± 28.68 nm y un área promedio de $0.176 \pm 0.232 \mu m^2$. Un análisis similar se realizó

para las muestras P1, P2, P3, P4 y P5, exfoliadas en 45 % etanol/agua, (figuras B.1 del apéndice B) que fueron obtenidas al aplicar la técnica LCC a la muestra P0. Los resultados del análisis estadístico se muestran en la tabla 3.1. Como puede observarse en la Tabla 3.1, tanto el área como el espesor de las nanofojas depende de la centrifugación usada. A velocidades de centrifugación bajas precipitan nanofojas de mayor masa; mientras que para separar las nanofojas de menor masa se necesitan velocidades más altas. Este resultado confirma que la técnica LCC permite separar las nanofojas según sus dimensiones.

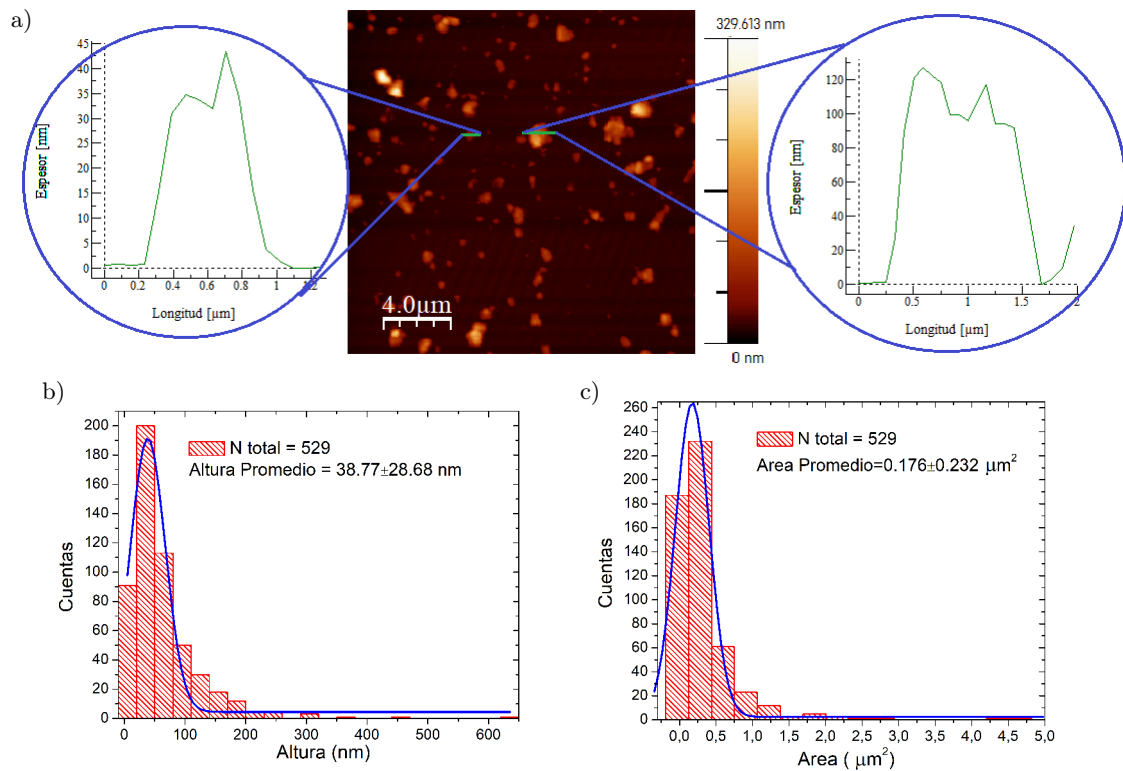


FIGURA 3.2: (a) Imagen AFM de la muestra P0 exfoliada en 45 % etanol/agua, (b) Histograma de Altura, (c) Histograma de Área.

Las imágenes e histogramas que muestran la caracterización morfológica mediante AFM del material exfoliado en NMP y DMF se presentan en el apéndice C, en las figuras C.1 y C.3 para la muestra P0 y en las figuras C.2 y C.4 para las muestras obtenidas por LCC. Las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 resumen los resultados obtenidos tanto para alturas como para áreas. Estos resultados muestran que, similar a lo obtenido para las nanofojas exfoliadas en 45 % etanol/agua, a medida que aumenta las revoluciones se observa una disminución en la altura y área de las nanofojas, correspondiente a la separación de las nanofojas en función de su masa. Las muestras P1 y P2 contienen el material de mayores dimensiones en altura y área. Por su parte, las muestras P3, P4 y P5 contienen el material más pequeño pero, como se puede visualizar en la figura 3.1, el material se encuentra a muy bajas concentraciones. La concentración de P5 (del material exfoliado en NMP y DMF) resulta tan baja que prácticamente no se observan nanofojas en las imágenes de AFM registradas. Además, al conocer que una monocapa de MoS₂ posee una altura ideal de 0.65 nm, se puede calcular el número

de capas de las nanofojas que conforman cada dispersión.[16]

TABLA 3.1: Alturas y áreas promedio de las nanofojas de MoS₂ exfoliadas en 45 % Etanol/agua.

Nanofojas exfoliadas en 45 % Etanol/ agua			
Muestra	Altura[nm]	Área[μm^2]	Capas
P0	38.77±28.68	0.176±0.232	59± 44
P1	67.81±181.79	0.494±1.228	104± 279
P2	69.54±46.17	0.295±0.428	107± 71
P3	53.58±26.56	0.274±0.175	82± 41
P4	22.08±29.22	0.118±0.141	34± 45
P5	14.10±14.07	0.048±0.038	22± 21

TABLA 3.2: Alturas y áreas promedio de las nanofojas de MoS₂ exfoliadas en NMP.

Nanofojas exfoliadas en NMP			
Muestra	Altura[nm]	Área[μm^2]	Capas
P0	43.6±74.71	0.342±0.410	67± 115
P1	80.09 ±74.29	0.492±0.973	123± 114
P2	52.76±76.86	0.237±0.709	81± 118
P3	40.28±22.64	0.151±0.076	62± 35
P4	33.71±25.13	0.098±0.07	52± 39
P5	–	–	–

TABLA 3.3: Alturas y áreas promedio de las nanofojas de MoS₂ exfoliadas en DMF.

Nanofojas exfoliadas en DMF			
Muestra	Altura[nm]	Área[μm^2]	Capas
P0	44.30±27.65	0.169±0.245	68± 43
P1	46.34±73.75	0.426±1.176	71± 114
P2	40.66±33.67	0.21±0.292	63± 52
P3	31.58±14.51	0.094±0.007	49± 22
P4	28.4±14.98	0.123±0.176	44± 23
P5	–	–	–

Para determinar la concentración de las dispersiones obtenidas se usó una QCM, como se describe en el apartado 2.2.5. Se seleccionaron las muestras P0, P1 y P3 para cuantificar su concentración. La tabla 3.4 muestra los valores obtenidos. En general, la muestra P0 (previo al proceso LCC) exfoliada en 45 % etanol/agua es de mayor concentración que las muestras P0 exfoliadas en NMP y DMF. Con lo cual, se puede observar que el solvente 45 % etanol/agua promueve una mayor exfoliación. Por otra parte, al comparar el valor de la concentración

de las muestras P1 y P3 correspondientes al proceso LCC, se puede notar que existe mayor concentración de material de mayores dimensiones. Finalmente, para la muestra P3, se obtiene una mayor concentración de nanohojas de menor espesor al usar DMF. Siendo el DMF el que promueve la obtención de nanohojas de menores dimensiones.

TABLA 3.4: QCM de las muestras P0, P1 Y P3 exfoliadas en 45 % etanol/agua, NMP y DMF.

Muestra	45 %Etanol/ agua		NMP		DMF	
	Δm [$\mu g/cm^2$]	Concentración [$\mu g/m l$]	Δm [$\mu g/cm^2$]	Concentración [$\mu g/m l$]	Δm [$\mu g/cm^2$]	Concentración [$\mu g/m l$]
P0	0.53	212	0.813	162.5	0.707	141.3
P1	1.784	714	1.997	799	1.219	488
P3	0.106	21.2	0.106	21.2	0.177	35.3

Una vez conocida la concentración de las muestras P0, P1 y P3 se obtuvieron espectros UV-Vis a diferentes concentraciones. Las figuras 3.3 a, 3.3 b y 3.3 c muestran los espectros UV-Vis obtenidos para las dispersiones P0, P1 y P3 exfoliadas en 45 % etanol/agua. Los espectros muestran la formación de dos picos excitónicos, siendo el pico excitónico A el de mayor longitud de onda y el pico excitónico B el de menor longitud de onda. A partir de estos espectros se construyeron las gráficas de absorbancia en el pico excitónico A en función de la concentración, presentados en las figuras 3.3 d, 3.3 e y 3.3 f. La linealidad de estas gráficas indica que las dispersiones cumplen con la ley de Beer, ecuación 2.1, es así que conociendo la pendiente se obtuvo el coeficiente de extinción molar (ϵ) para cada muestra. A su vez, se calcula el coeficiente de absorción (α) usando la ecuación 2.3. Por su parte, en las figuras D.1 y D.2 del apéndice D se muestran los espectros de UV-Vis y las rectas de Absorbancia vs Concentración para el material exfoliado en NMP y DMF, respectivamente.

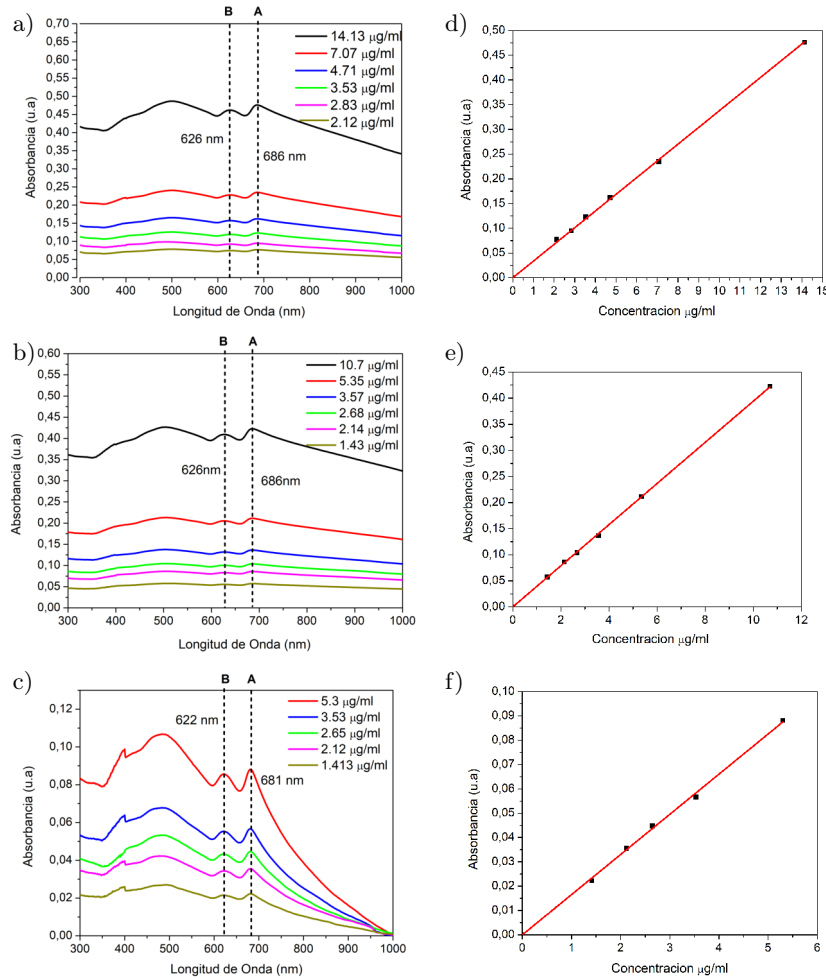


FIGURA 3.3: Espectros UV-Vis de las muestras: (a) P0, (b) P1 y (c) P3. Curvas Absorbancia en el pico excitónico A vs Concentración para las muestras (d) P0, (e) P1 y (f) P3, exfoliadas en 45 % etanol/agua. Los espectros UV-Vis presentan un artefacto (fallo) en 400 nm correspondiente al cambio de lámpara visible a ultravioleta del equipo usado.

La tabla 3.5 muestra los valores de los coeficientes de ϵ y α . Los coeficientes α son consistentes con la literatura [3, 32, 42, 43], donde se indican valores entre 683.83 hasta 7719 $L/g \cdot m$. Además, los resultados obtenidos muestran que el tamaño de las nanohojas influye en el coeficiente de absorción, obteniéndose mayores valores para nanohojas más gruesas y largas; y menores valores para las nanohojas más delgadas y cortas. Sin embargo, también se puede observar que el coeficiente de absorción depende del solvente usado en la exfoliación. Así, aunque el DMF promueve la obtención de nanohojas más delgadas (muestra P3), el coeficiente de absorción de estas nanohojas es mayor. De igual forma, comparando la muestra P3 obtenida en NMP con aquella obtenida en 45 % etanol/agua, el NMP conduce a nanohojas de menor espesor, pero con mayor coeficiente de absorción. Se debe tomar en cuenta que para un mismo material se espera un mayor coeficiente de absorción a medida que incrementa el espesor del material; sin embargo, nuestros resultados muestran un comportamiento contrario, siendo atribuible al solvente usado en el proceso de exfoliación. Así, estos resultados sugieren que los solventes usados en la exfoliación no se pueden eliminar completamente de la muestra o es muy difícil su eliminación.

TABLA 3.5: Coeficientes de extinción y absorción para las muestras P0, P1 y P3 exfoliadas en 45 % etanol/agua, NMP y DMF.

Muestra	45 %Etanol/ agua		NMP		DMF	
	ϵ [$L/g \cdot m$]	α [$L/g \cdot m$]	ϵ [$L/g \cdot m$]	α [$L/g \cdot m$]	ϵ [$L/g \cdot m$]	α [$L/g \cdot m$]
P0	3370	1463.57	2550	1107.45	17800	7730
P1	3940	1711.12	3089	1341.54	2592	1125.69
P3	1651	717.02	1980	859.9	2590	1124.8

La figura 3.4 muestra los espectros UV-Vis a medida que se aumentan las revoluciones en el proceso LCC del material exfoliado en los tres solventes usados. Se observa un desplazamiento de los picos hacia la izquierda a medida que se aumentan las revoluciones, es decir, a medida que el material tiene menores dimensiones. Este comportamiento está relacionado con los efectos de confinamiento cuántico en nanoestructuras, debido a que la magnitud de la banda prohibida depende de las dimensiones de las nanohojas. Específicamente, se puede ver que la banda prohibida incrementa a medida que el espesor del material disminuye.[42]

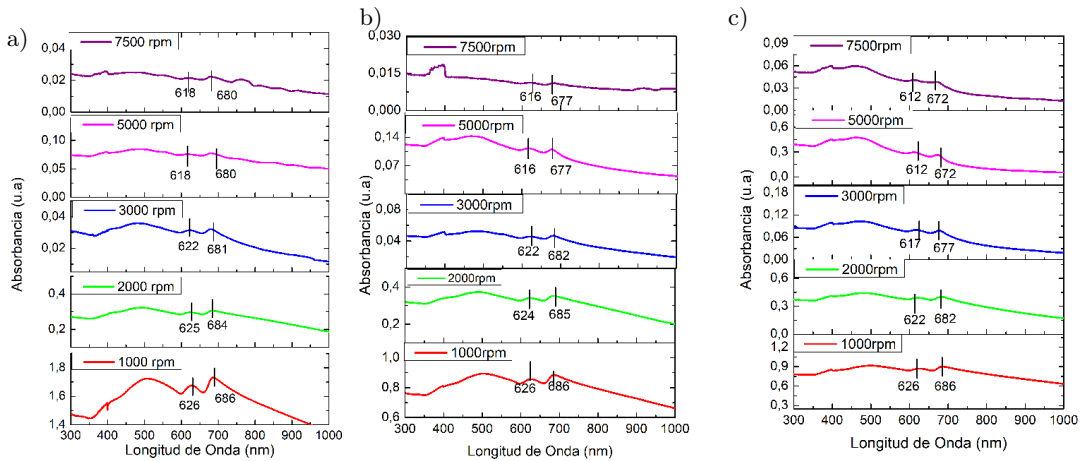


FIGURA 3.4: Espectros de Absorbancia de muestras obtenidas por LCC exfoliadas en (a) 45 % etanol/agua, (b) NMP y (c) DMF. Los espectros UV-Vis presentan un artefacto (fallo) en 400 nm correspondiente al cambio de lámpara visible a ultravioleta del equipo usado.

La estructura química de las nanohojas fue analizada mediante espectroscopia FTIR. En la figura 3.5 se muestran los espectros para las muestras P0 y P3 del material exfoliado en 45 % etanol/agua. Se muestra también el espectro del material volumétrico para su comparación. Las bandas centradas en 3401, 1648, 1412, 1080, 680 y 480 cm^{-1} están asociadas con el MoS₂ volumétrico, siendo las bandas de 680 cm^{-1} y 480 cm^{-1} correspondientes a la vibración γ_{as} Mo-S. [44–49] Las bandas a 2933, 3266 y 3662 cm^{-1} pertenecen al etanol. Asimismo, en las figuras E.1 y E.2 del apéndice E se muestran los espectros FTIR para el material exfoliado en NMP y DMF respectivamente. Estos espectros presentan las mismas bandas asociadas al MoS₂ volumétrico. A su vez en la figura E.1 las bandas a 1276, 2852, 2924 y 3280 cm^{-1} pertenecen al solvente NMP y en la figura E.2 las bandas a 1257, 2860 y 2930 cm^{-1} pertenecen

al solvente DMF.[48, 50, 51]

De los espectros FTIR se puede apreciar que tanto la muestra P0 y P3 de los tres distintos solventes, poseen grupos funcionales adheridos relacionados con el solvente con el cual el material fue exfoliado. Esto confirma que en el proceso, no se ha podido eliminar el solvente completamente.

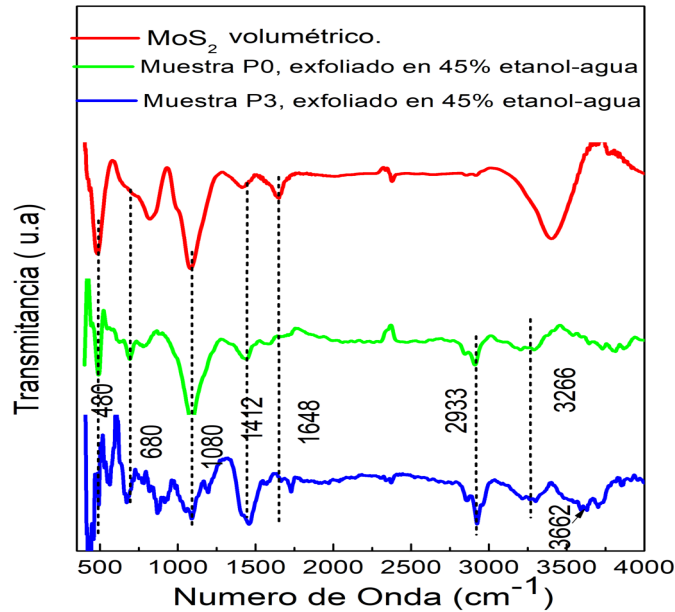


FIGURA 3.5: Espectros FTIR para las muestras P0 y P3 exfoliadas en 45 % etanol/agua.

3.2. Caracterización Eléctrica

La caracterización eléctrica de las nanohojas de MoS_2 se realizó a partir de los espectros UV-Vis y, directamente, mediante STM. Debido a que los cambios en la banda prohibida de las nanohojas de MoS_2 , respecto al material volumétrico, es más pronunciado en nanohojas de menor número de capas y a la mejor concentración de las muestras P3 respecto a las P4 y P5, se eligió la muestra P3 para cuantificar su banda prohibida. A partir del espectro UV-Vis de una dilución con concentración de $5.3 \mu\text{g/ml}$, presentado en la figura 3.3 c; y tomando en cuenta que las transiciones son indirectas, debido a que el material es multicapa, se construyó la gráfica de $Tauc$ para la muestra P3 exfoliada en 45 % etanol/agua; tal como se describe en el apartado 2.2.1. Esta gráfica se presenta en la figura 3.6; la cual indica que la banda prohibida para esta muestra es de 1.23 eV.

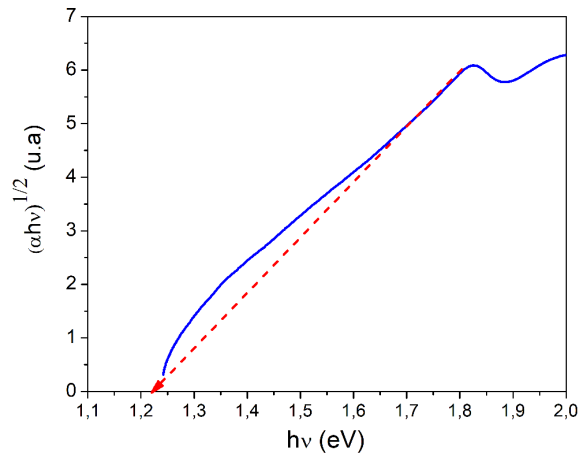


FIGURA 3.6: Gráfica de Tauc para la muestra P3 exfoliada en 45 % etanol/agua.

De igual manera, se construye las gráficas de Tauc para el material exfoliado en NMP y DMF. Se uso los espectros UV-Vis de una dilución con concentración de $5.3 \mu\text{g}/\text{ml}$, presentado en la figura D.1 c y D.2 c del apéndice D. La figura 3.7 a muestra la construcción de la gráfica de Tauc del material exfoliado en NMP, que da como resultado una banda prohibida de 1.25 eV. Asimismo, en la figura 3.7 b se muestra la gráfica de Tauc del material exfoliado en DMF, con una banda prohibida de 1.3 eV. Estos resultados concuerdan con que la muestra P3 exfoliada en DMF contiene nanohojas de menor espesor. Por lo tanto, tal como han obtenido otros autores, a menor espesor de las nanohojas, la banda prohibida aumenta.

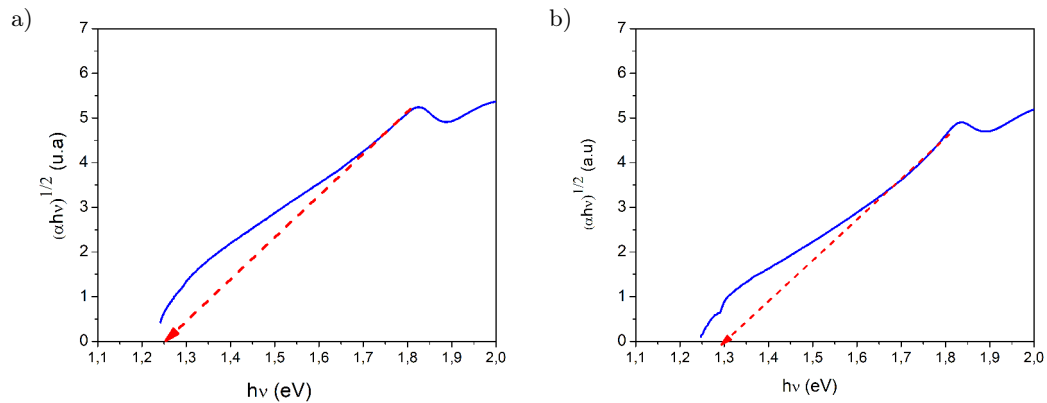


FIGURA 3.7: Gráfica de Tauc para la muestra P3 exfoliada en (a) NMP y (b) DMF.

Para el análisis por STM se utilizan micas cubiertas de oro en las cuales se depositaron 6 gotas de la dispersión, formando una película delgada de nanohojas de MoS_2 (muestra P3) sobre oro. Pevio a la caracterización eléctrica, se estudió la morfología de la película depositada mediante AFM. La figura 3.8 muestra la topografía del sustrato de oro antes y después de depositar la película de nanohojas de MoS_2 . Las imágenes muestran un recubrimiento total de la superficie de oro. Asimismo, producto de la deposición se tiene que la rugosidad de la superficie pasa de 32.77 nm a 161.37 nm después de la deposición.

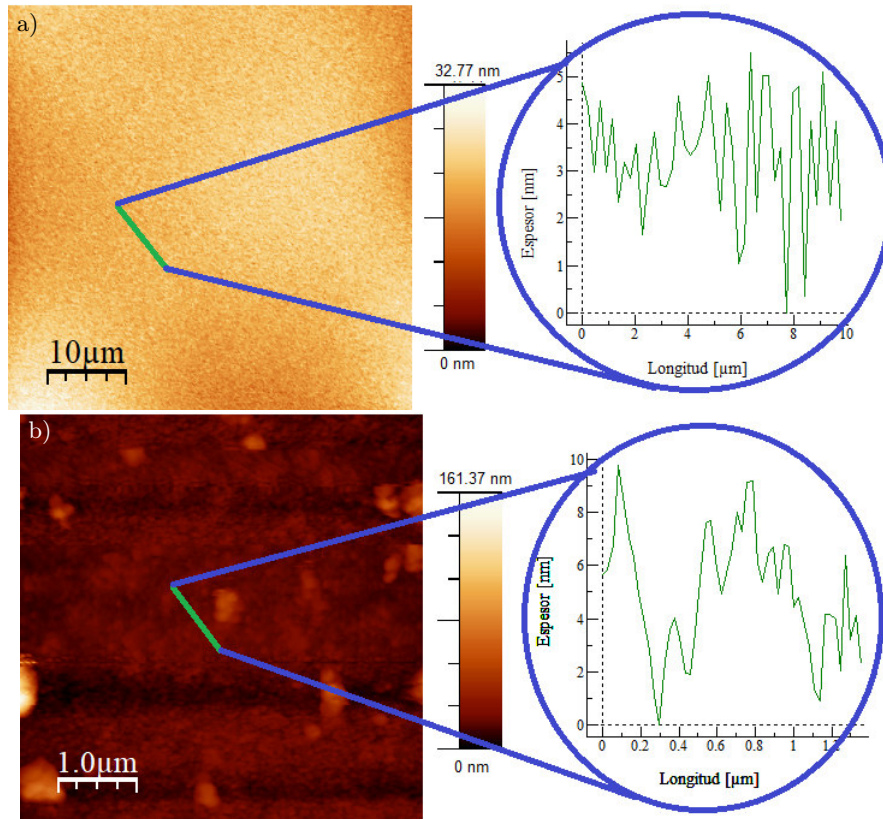


FIGURA 3.8: Imágenes AFM de muestras para STM, (a) mica de oro y (b) mica cubierta de material de la muestra P3 exfoliada en 45 % etanol/agua.

Finalmente, se adquirieron las curvas $I(V)$ de acuerdo al procedimiento explicado en el apartado 2.2.4. Con estos datos se generaron las curvas dI/dV vs. V , que están directamente relacionadas con la densidad de estados del material depositado.

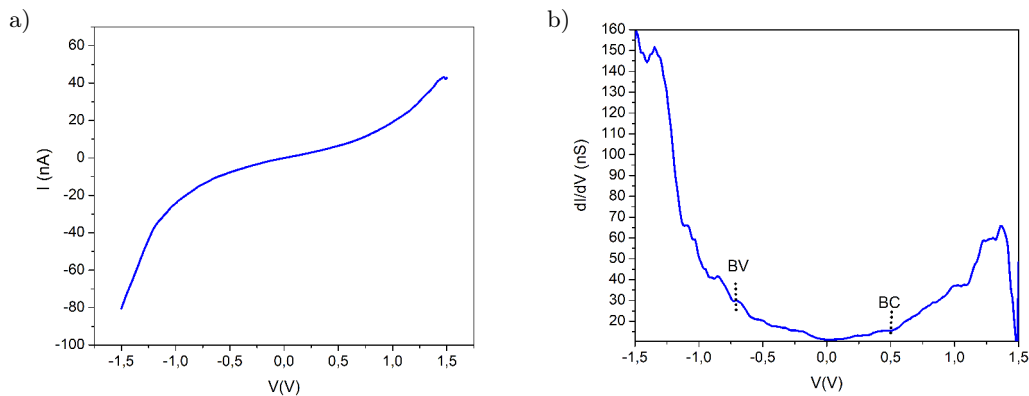


FIGURA 3.9: Espectroscopia de curvas $I(V)$, (a) Corriente en función del Voltaje y (b) Derivada de la curva corriente-voltaje, para la muestra P3 exfoliada en 45 % etanol/agua.

La figura 3.9 muestra los resultados obtenidos para la muestra P3 exfoliada en 45 % etanol/agua. La figura 3.9 a muestra una curva $I(V)$ con un perfil propio de un semiconductor. Por su parte, la gráfica dI/dV vs. V (Figura 3.9 b) muestra el apareamiento de distintos hombros, donde los primeros a derecha e izquierda de 0 V representan las energías de las bandas de conducción y valencia, respectivamente. Del análisis de estas curvas se obtiene que

la banda de valencia (BV) se encuentra a -0.72 V y la banda de conducción (BC) a 0.51 V, resultando en una banda prohibida de 1.23 eV. Para su comparación, la figura 3.10 muestra las curvas para un electrodo conductor (de oro), donde se puede ver que la curva $I(V)$ es lineal, propia de un conductor eléctrico; resultando en valores de dI/dV altos, mostrando el carácter conductor del sustrato.

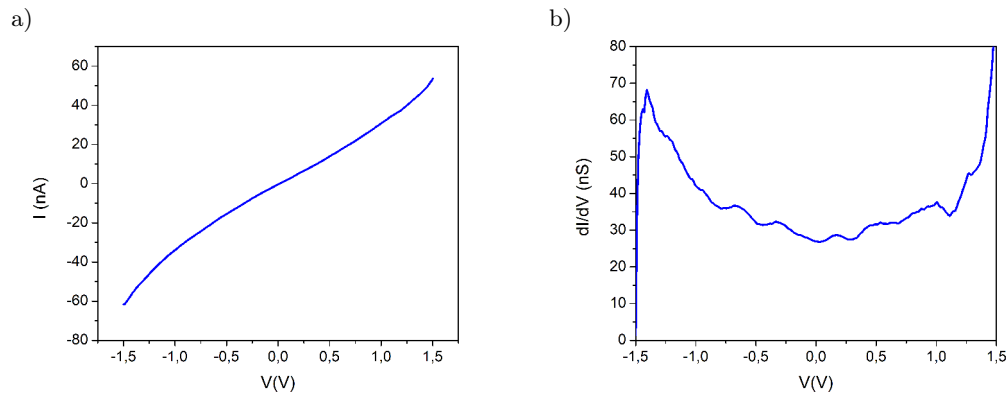


FIGURA 3.10: Espectroscopia de curvas $I(V)$, (a) Corriente en función del Voltaje y (b) Derivada de la curva corriente-voltaje, para electrodo conductor de oro.

Los resultados obtenidos del estudio mediante STM para el material exfoliado en NMP y DMF se presentan en las figuras 3.11 y 3.12 respectivamente. En la figura 3.11 se muestra la curva $I(V)$ y su respectiva curva dI/dV vs V que indica una banda prohibida de 1.24 eV; con la banda de valencia ubicada en -0.60 V y la banda de conducción en 0.64 eV. De manera similar, la figura 3.12 muestra la curva $I(V)$ y su respectiva curva dI/dV vs V , con la cual se obtiene una banda prohibida de 1.24 eV con la posición de la banda de valencia a -0.5 V y la banda de conducción a 0.74 eV.

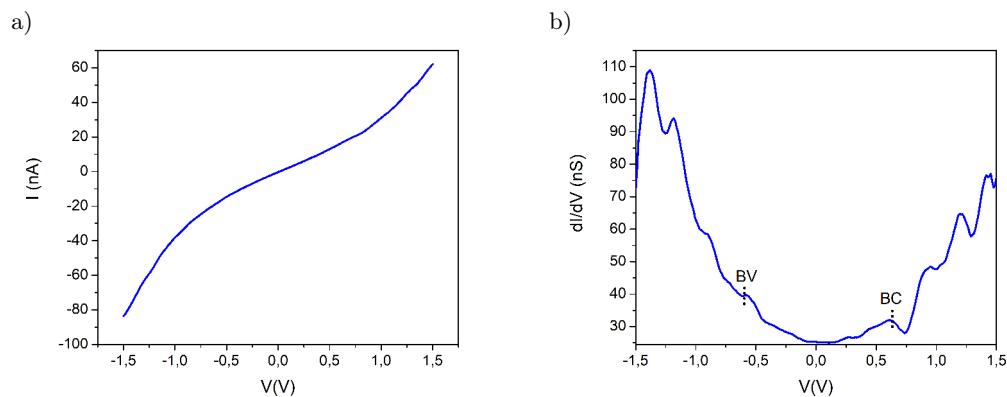


FIGURA 3.11: Espectroscopia de curvas $I(V)$, (a) Corriente en función del Voltaje y (b) Derivada de la curva corriente-voltaje, para la muestra P3 exfoliada en NMP.

De esta manera, la evaluación directa de la banda prohibida mediante STM concuerda cualitativamente con los valores obtenidos mediante el análisis de Tauc. Asimismo, estos resultados son consonantes con el hecho de que las nanohojas obtenidas son de varias capas; y por lo tanto, las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción

son de tipo indirecto. Sin embargo, la banda prohibida es mayor a lo esperado del material volumétrico (1.2 eV), lo que confirma que la banda prohibida depende el espesor del material.

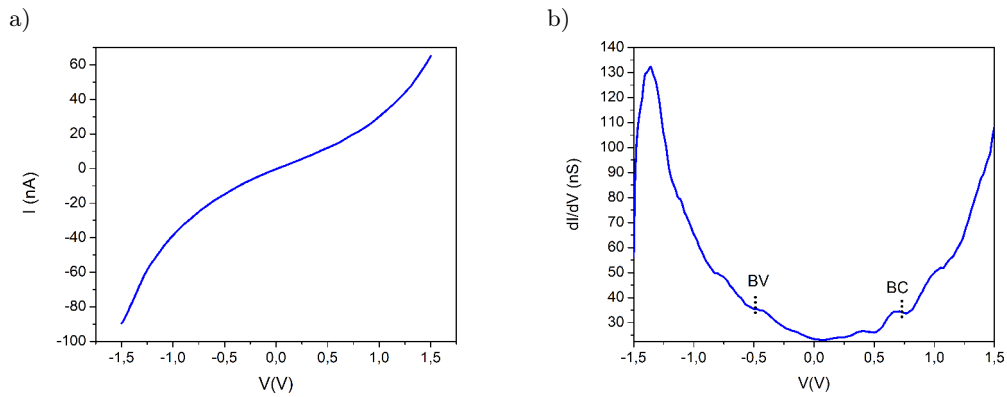


FIGURA 3.12: Espectroscopia de curvas $I(V)$, (a) Corriente en función del Voltaje y (b) Derivada de la curva corriente-voltaje, para la muestra P3 exfoliada en DMF.

Los resultados de esta investigación fueron presentados a modo de póster en el XVII Encuentro de Física organizado por el Departamento de Física de la EPN, celebrado del 25 al 29 de octubre de 2021. Este póster fue premiado con el tercer lugar de entre todos los presentados en el evento. Se adjunta este póster en el Apéndice F.

Capítulo 4

Conclusiones y Recomendaciones

Se han obtenido nanohojas de MoS₂ mediante exfoliación líquida en distintos disolventes. Este método de obtención es sencillo y factible, con el cual se pudo obtener nanohojas de MoS₂ multicapa. Además, se ha usado la técnica de centrifugación en cascada para separar las nanohojas obtenidas en función de su masa. La clasificación de las nanohojas según su tamaño fue confirmada mediante microscopía de fuerza atómica. Las nanohojas de MoS₂ obtenidas son adecuadas para el estudio fundamental de sus propiedades intrínsecas dependientes del espesor. De los solventes usados destaca la mezcla de 45 % etanol/agua ya que promueve una mayor exfoliación, sin embargo, con DMF se obtiene una mayor concentración de nanohojas más delgadas. La espectroscopia UV-Vis mostró el apareamiento de los picos excitónicos A y B respectivamente, propios de esta nanoestructura. Asimismo, el coeficiente de absorción (α) de las nanohojas es consonante con lo reportado en otros estudios (de 683,83 L/g·m hasta 7719 L/g·m). Finalmente, el análisis de las gráficas de Tauc y las curvas I(V), obtenidas usando microscopía de efecto túnel, muestran que las nanohojas de MoS₂ son semiconductoras y presentan una banda prohibida correspondiente a transiciones electrónicas indirectas. Al comparar la magnitud de la banda prohibida de las nanohojas obtenidas con el valor referencial (1.2 eV) del material volumétrico, se confirma que esta magnitud depende del espesor del material, incrementándose a medida que disminuye el número de capas en las nanohojas.

Para el estudio fundamental y las aplicaciones potenciales de las nanohojas multicapa de MoS₂ en los campos de los dispositivos electrónicos, la optoelectrónica, los circuitos integrados y los sensores, es necesario seguir investigando el método y las tecnologías más factibles. Con lo cual se podría abrir una vía escalable para su uso a nivel industrial y a su vez la utilización de otras nanohojas de TMD. Por ello, se recomienda mejorar la técnica de obtención mediante exfoliación en fase líquida de estas nanohojas con la implementación de mejoras como mayores tiempos de sonicación o potencias de operación altas, ya que este método promete ser una alternativa viable, por su simplicidad, y que garantiza escalabilidad industrial. Además, con esto se podría explorar también nuevas técnicas de exfoliación que permitan obtener mayor

concentración de nanohojas de menor número de capas.

Bibliografía

- [1] Intek Song, Chibeom Park, and Hee Cheul Choi. Synthesis and properties of molybdenum disulphide: From bulk to atomic layers. *RSC Advances*, 5(10):7495–7514, 2015.
- [2] Wei Xu, Shiming Yan, and Wen Qiao. Magnetism in monolayer 1T-MoS₂ and 1T-MoS₂H tuned by strain. *RSC Advances*, 8(15):8435–8441, 2018.
- [3] Kenneth Lobo, Shivam Trivedi, and H. S.S.Ramakrishna Matte. Highly concentrated and stabilizer-free transition-metal dichalcogenide dispersions in low-boiling point solvent for flexible electronics. *Nanoscale*, 11(22):10746–10755, 2019.
- [4] Juntong Zhu, Jiang Wu, Yinghui Sun, Jianwen Huang, Yufei Xia, Hao Wang, Haibo Wang, Yun Wang, Qinghua Yi, and Guifu Zou. Thickness-dependent bandgap tunable molybdenum disulfide films for optoelectronics. *RSC Advances*, 6(112):110604–110609, 2016.
- [5] Marisol Faraldos and Consuelo Goberna. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. 2011.
- [6] Scanning Tunneling Microscopy. Lab unit 5 : Scanning tunneling microscopy. *Microscopy*, pages 117–134, 2009.
- [7] Didier Stiévenard. Scanning tunneling microscopy. *Nanoscience: Nanotechnologies and Nanophysics*, pages 69–89, 2007.
- [8] Aidar Kemelbay, Aldiyar Kuntubek, Nicholas Chang, Christopher T. Chen, Christoph Kastl, Vassilis J. Inglezakis, Alexander Tikhonov, Adam M. Schwartzberg, Shaul Aloni, and Tevye R. Kuykendall. Lithographically defined synthesis of transition metal dichalcogenides. *2D Materials*, 6(4), 2019.
- [9] Zahra Gholamvand, David McAteer, Andrew Harvey, Claudia Backes, and Jonathan N. Coleman. Electrochemical Applications of Two-Dimensional Nanosheets: The Effect of Nanosheet Length and Thickness. *Chemistry of Materials*, 28(8):2641–2651, 2016.
- [10] J. P. Wilcoxon, P. P. Newcomer, and G. A. Samara. Synthesis and optical properties of MoS₂ and isomorphous nanoclusters in the quantum confinement regime. *Journal of Applied Physics*, 81(12):7934–7944, 1997.

- [11] Jerry Wu, Yin-Lin Shen, Kitt Reinhardt, Harold Szu, and Boqun Dong. A Nanotechnology Enhancement to Moore's Law. *Applied Computational Intelligence and Soft Computing*, 2013:1–13, 2013.
- [12] Gordon E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, 11(3):33–35, 2009.
- [13] Mark Ratner. A brief history of molecular electronics. *Nature Nanotechnology*, 8(6):378–381, 2013.
- [14] Does molecular electronics compute? *Nature Nanotechnology*, 8(6):377, 2013.
- [15] Matin Amani, Robert A. Burke, Robert M. Proie, and Madan Dubey. Flexible integrated circuits and multifunctional electronics based on single atomic layers of MoS₂ and graphene. *Nanotechnology*, 26(11):115202, 2015.
- [16] Xiao Li and Hongwei Zhu. Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications. *Journal of Materiomics*, 1(1):33–44, 2015.
- [17] Vishnu Sresht, Ananth Govind Rajan, Emilie Bordes, Michael S. Strano, Agílio A.H. Pádua, and Daniel Blankshtein. Quantitative Modeling of MoS₂-Solvent Interfaces: Predicting Contact Angles and Exfoliation Performance using Molecular Dynamics. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(16):9022–9031, 2017.
- [18] Goki Eda, Hisato Yamaguchi, Damien Voiry, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, and Manish Chhowalla. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Letters*, 11.
- [19] Xiaobin Fan, Pengtao Xu, Yuguang C. Li, Dekai Zhou, Yifan Sun, Minh An T. Nguyen, Mauricio Terrones, and Thomas E. Mallouk. Controlled Exfoliation of MoS₂ Crystals into Trilayer Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 138(15):5143–5149, 2016.
- [20] Hai Li, Jumiati Wu, Zongyou Yin, and Hua Zhang. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets. *Accounts of Chemical Research*, 47(4):1067–1075, 2014.
- [21] Na Liu, Paul Kim, Ji Heon Kim, Jun Ho Ye, Sunkook Kim, and Cheol Jin Lee. Large-area atomically thin MoS₂ nanosheets prepared using electrochemical exfoliation. *ACS Nano*, 8(7):6902–6910, 2014.
- [22] Yagang Yao, Lorenzo Tolentino, Zhongzheng Yang, Xiaojuan Song, Wen Zhang, Yongsheng Chen, and Ching Ping Wong. High-concentration aqueous dispersions of MoS₂. *Advanced Functional Materials*, 23(28):3577–3583, 2013.
- [23] Vignesh, Siddharth Kaushik, Umesh K. Tiwari, Ravi Kant Choubey, Kamaldeep Singh, and Ravindra K. Sinha. Study of sonication assisted synthesis of molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets. *Materials Today: Proceedings*, 21:1969–1975, 2020.

- [24] Xiao Huang, Zhiyuan Zeng, and Hua Zhang. Metal dichalcogenide nanosheets: Preparation, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 42(5):1934–1946, 2013.
- [25] Jiawen You, Md Delowar Hossain, and Zhengtang Luo. Synthesis of 2D transition metal dichalcogenides by chemical vapor deposition with controlled layer number and morphology. *Nano Convergence*, 5, 2018.
- [26] Yi Hsien Lee, Xin Quan Zhang, Wenjing Zhang, Mu Tung Chang, Cheng Te Lin, Kai Di Chang, Ya Chu Yu, Jacob Tse Wei Wang, Chia Seng Chang, Lain Jong Li, and Tsung Wu Lin. Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, 24(17):2320–2325, 2012.
- [27] Claudia Backes, Beata M. Szydłowska, Andrew Harvey, Shengjun Yuan, Victor Vega-Mayoral, Ben R. Davies, Pei Liang Zhao, Damien Hanlon, Elton J.G. Santos, Mikhail I. Katsnelson, Werner J. Blau, Christoph Gadermaier, and Jonathan N. Coleman. Production of highly monolayer enriched dispersions of liquid-exfoliated nanosheets by liquid cascade centrifugation. *ACS Nano*, 10(1):1589–1601, 2016.
- [28] Valeria Nicolosi, Manish Chhowalla, Mercuri G. Kanatzidis, Michael S. Strano, and Jonathan N. Coleman. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 340(6139), 2013.
- [29] Kai Ge Zhou, Nan Nan Mao, Hang Xing Wang, Yong Peng, and Hao Li Zhang. A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(46):10839–10842, 2011.
- [30] Owen T. Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy. *Hewlett-Packard Company*, pages 38–61, 1996.
- [31] Swee Ching Tan Fuad Indra Alzakia, Win Jonhson, Jun Ding. Ultrafast Exfoliation of 2D Materials by Solvent Activation and One-step Fabrication of All-2D-Materials Photodetectors by Electrohydrodynamic Printing. *ACS Appl. Mater*, 2(1):1–5, 1997.
- [32] Keith R. Paton and Jonathan N. Coleman. Relating the optical absorption coefficient of nanosheet dispersions to the intrinsic monolayer absorption. *Carbon*, 107:733–738, 2016.
- [33] Patrycja Makuła, Michał Pacia, and Wojciech Macyk. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23):6814–6817, 2018.
- [34] Nanosurf. EasyScan 2 AFM Version 1.3 : Operating Instructions. page 73, 2005.
- [35] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1), 2007.
- [36] Nanosurf. EasyScan 2 STM: Operating Instructions. pages 1–155, 2007.

- [37] Signe G. Sørensen, Henrik G. Füchtbauer, Anders K. Tuxen, Alex S. Walton, and Jeppe V. Lauritsen. Structure and electronic properties of in situ synthesized single-layer MoS₂ on a gold surface. *ACS Nano*, 8(7):6788–6796, 2014.
- [38] Saban M. Hus, Ruijing Ge, Po An Chen, Liangbo Liang, Gavin E. Donnelly, Wonhee Ko, Fumin Huang, Meng Hsueh Chiang, An Ping Li, and Deji Akinwande. Observation of single-defect memristor in an mos₂ atomic sheet. *Nature Nanotechnology*, 16(1):58–62, 2021.
- [39] Chendong Zhang, Amber Johnson, Chang Lung Hsu, Lain Jong Li, and Chih Kang Shih. Direct imaging of band profile in single layer MoS₂ on graphite: Quasiparticle energy gap, metallic edge states, and edge band bending. *Nano Letters*, 14(5):2443–2447, 2014.
- [40] Fabio A Guarnieri. Microbalanza De Cristal De Cuarzo : Diseño Y. XXVIII:3–6, 2009.
- [41] Ronan J. Smith, Paul J. King, Mustafa Lotya, Christian Wirtz, Umar Khan, Suktanta De, Arlene O’Neill, Georg S. Duesberg, Jaime C. Grunlan, Gregory Moriarty, Jun Chen, Jiazhao Wang, Andrew I. Minett, Valeria Nicolosi, and Jonathan N. Coleman. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. *Advanced Materials*, 23(34):3944–3948, 2011.
- [42] Eswaraiah Varrla, Claudia Backes, Keith R. Paton, Andrew Harvey, Zahra Gholamvand, Joe McCauley, and Jonathan N. Coleman. Large-scale production of size-controlled MoS₂ nanosheets by shear exfoliation. *Chemistry of Materials*, 27(3):1129–1139, 2015.
- [43] Arlene O’Neill, Umar Khan, and Jonathan N. Coleman. Preparation of high concentration dispersions of exfoliated MoS₂ with increased flake size. *Chemistry of Materials*, 24(12):2414–2421, 2012.
- [44] Meirong Yi and Chenhui Zhang. The synthesis of two-dimensional MoS₂ nanosheets with enhanced tribological properties as oil additives. *RSC Advances*, 8(17):9564–9573, 2018.
- [45] S. V.Prabhakar Vattikuti and Chan Byon. Synthesis and Characterization of Molybdenum Disulfide Nanoflowers and Nanosheets: Nanotribology. *Journal of Nanomaterials*, 2015(c), 2015.
- [46] S. V.Prabhakar Vattikuti, Chan Byon, Ch Venkata Reddy, and R. V.S.S.N. Ravikumar. Improved photocatalytic activity of MoS₂ nanosheets decorated with SnO₂ nanoparticles. *RSC Advances*, 5(105):86675–86684, 2015.
- [47] Sagar Dutta Md. Shahjahan Ali Subrata Das, Angkita Mistry Tama and M. A. Basith. Facile high-yield synthesis of MoS₂ nanosheets with enhanced photocatalytic performance using ultrasound driven exfoliation technique. *Materials Research Express*, pages 0–12, 2019.

- [48] Daqiang Gao, Mingsu Si, Jinyun Li, Jing Zhang, Zhipeng Zhang, Zhaolong Yang, and Desheng Xue. Ferromagnetism in freestanding MoS₂ nanosheets. *Nanoscale Research Letters*, 8(1):1–8, 2013.
- [49] Ram B. Choudhary, Mandira Majumder, and Anukul K. Thakur. Two-Dimensional Exfoliated MoS₂ Flakes Integrated with Polyindole for Supercapacitor Application. *Chemistry Select*, 4(23):6906–6912, 2019.
- [50] Dong Min Sim, Hyeuk Jin Han, Soonmin Yim, Min Jae Choi, Jaebeom Jeon, and Yeon Sik Jung. Long-Term Stable 2H-MoS₂ Dispersion: Critical Role of Solvent for Simultaneous Phase Restoration and Surface Functionalization of Liquid-Exfoliated MoS₂. *ACS Omega*, 2(8):4678–4687, 2017.
- [51] C. Prabukumar, M. Mohamed Jaffer Sadiq, D. Krishna Bhat, and K. Udaya Bhat. Effect of solvent on the morphology of MoS₂ nanosheets prepared by ultrasonication-assisted exfoliation. *AIP Conference Proceedings*, 1943, 2018.