



CREER...CREAR...CRECER

**TRABAJO ESPECIAL**

**LICENCIATURA EN FÍSICA**

# **Caracterización de materiales bidimensionales mediante microscopías por barrido de punta**

**Estudiante:** Álvaro Julián Rosa

**Directores:** Dres. Gustavo Morales y Manuel Otero

**Institución:** Universidad Nacional de Río Cuarto

**Comisión Evaluadora:** Dres. Gustavo Morales, Manuel Otero y Rodrigo Ponzio

Marzo de 2021



## Índice

<b>Agradecimientos</b> .....	<b>iii</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1 Nanotecnología y materiales nanoestructurados .....	1
1.2 Materiales bidimensionales .....	2
1.3 Microscopías por barrido de punta (SPM) .....	5
1.3.1 Microscopio de fuerza atómica - AFM.....	7
1.3.2 Microscopio de efecto túnel - STM .....	11
<b>2. Motivaciones y objetivos del trabajo</b> .....	<b>15</b>
Objetivos generales .....	16
Objetivos específicos.....	16
<b>3. Metodología</b> .....	<b>17</b>
3.2. Equipo SPM, montaje de muestras y software.....	17
3.3. Exfoliación y caracterización de cristales $\text{TiSe}_2$ .....	18
3.4. Láminas de GO en humedad variable .....	21
3.5. Fabricación de puntas STM.....	22
<b>4. Resultados y discusiones</b> .....	<b>33</b>
4.1 Exfoliación y caracterización de cristales $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ .....	33
4.2 Láminas de GO en humedad variable .....	38
4.3 Fabricación de puntas STM .....	43
<b>5. Conclusiones y perspectivas</b> .....	<b>48</b>
<b>6. Impactos del trabajo</b> .....	<b>50</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>51</b>

## **Agradecimientos**

Me gustaría expresar mi agradecimiento a todas las personas que de una u otra manera me han ayudado a lo largo de la carrera. Afortunadamente no han sido pocas.

Agradezco a los docentes que me acompañaron en todos estos años de formación profesional, quienes con sus conocimientos, experiencia y motivación han logrado que pueda terminar mis estudios con éxito. Especialmente a mi director Gustavo Morales, por introducirme al ámbito experimental de la física y por su insistencia en postularme a todas y cada una de las becas de investigación que se me presentaron, las cuales resultaron ser un gran complemento en mi formación como científico.

Agradezco con ímpetu a mi familia y amigos por su apoyo e incentivo a lo largo de estos años. Muy especialmente a mi madre, por todo el esfuerzo hecho para que yo aproveche de la mejor manera posible las oportunidades que se me presentan, permitiéndome desarrollar mi carrera sin preocupaciones más que las académicas, y por enseñarme la importancia del estudio con la palabra y ejemplo.

Agradezco también a cada uno de mis compañeros físicos y matemáticos con quienes compartí distintas materias, por todos los mates, juntas y horas de estudio compartidas, haciendo mucho más ameno mi recorrido por la Universidad.

¡Muchas gracias!

## Resumen

Desde la aislación del grafeno en el año 2004, por exfoliación de grafito, la síntesis y caracterización de materiales bidimensionales se ha incrementado notablemente debido a las excepcionales propiedades físicas que presentan. En este Trabajo Especial se aborda el estudio de dos materiales bidimensionales: diseleniuro de titanio ( $\text{TiSe}_2$ ) y óxido de grafeno (GO). En el primer caso se procedió con la exfoliación solvotérmica de cristales tridimensionales  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ , con el fin de sintetizar y aislar láminas únicas de  $\text{TiSe}_2$ . Las muestras se caracterizaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), comprobando que se obtienen láminas con una altura de  $(0,61 \pm 0,08)$  nm, correspondiente al espesor de una única lamina del material. En el segundo caso se caracterizaron monocapas de GO mediante AFM, con el fin de obtener la altura media de las láminas en distintas condiciones de humedad relativa. Se observó que el grosor de las monocapas aumenta un 10% cuando la humedad aumenta del 1 al 75%. Esta expansión en la altura de las láminas puede deberse a la presencia de moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del GO, debido a sus grupos funcionales oxigenados.

Además, se abordó el diseño e implementación de un circuito controlador del voltaje de corte de una fuente de corriente alterna, basado en Arduino UNO. El circuito fue utilizado con éxito para automatizar la fabricación de puntas ultra agudas de una aleación de Platino-Iridio, necesarias para obtener resolución atómica en el microscopio de efecto túnel (STM).

**Palabras clave:** Microscopía por barrido de sonda, Materiales bidimensionales, Sólidos de van der Waals,  $\text{TiSe}_2$ , Grafeno.

## Abstract

Since the isolation of graphene in 2004, by graphite exfoliation, the synthesis and characterization of two-dimensional materials has increased notably due to their exceptional properties. This Diploma Thesis addresses the study of two different two-dimensional materials: titanium diselenide ( $\text{TiSe}_2$ ) and graphene oxide (GO). In the first case, the synthesis is based in a solvothermic exfoliation of three-dimensional  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  crystals, which allows to isolate two-dimensional  $\text{TiSe}_2$  single sheets. The samples were characterized by atomic force microscopy (AFM), verifying that sheets of  $(0.60 \pm 0.08)$  nm thick are obtained, corresponding to a single  $\text{TiSe}_2$  sheet thickness. In the second case, GO monolayers were characterized by AFM, in order to obtain the monolayers average height in different relative humidity conditions. It was observed that the thickness of the monolayers increases 10% when the humidity increases from 1 to 75%. This height expansion may be due to the presence of water molecules adsorbed on the surface of the GO, due to its oxygenated functional groups.

In addition, a driver circuit for the cut-off voltage of an alternating current source was designed and implemented. The circuit, based on Arduino UNO, was successfully used to automate the fabrication of ultra-sharp Platinum-Iridium tips, necessary to obtain atomic resolution in the scanning tunneling microscope (STM).

**Keywords:** Scanning Probe Microscopy, Two-dimensional Materials, van der Waals Solids,  $\text{TiSe}_2$ , Graphene.

# 1. Introducción

## 1.1 Nanotecnología y materiales nanoestructurados

Cuando hablamos de nanotecnología nos referimos al estudio y manipulación de la materia a escala nanométrica ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Como la nanotecnología está definida por el tamaño de la materia con la cual se trabaja, es naturalmente un campo muy amplio que incluye diferentes disciplinas de la ciencia, tan diversas como la física de superficies, química orgánica e inorgánica, biología, física de los semiconductores, etc. Las investigaciones y aplicaciones asociadas son igualmente diversas, ya sea en medicina, electrónica, biomateriales o producción y almacenamiento de energía.

La nanotecnología concierne a los avances científicos y tecnológicos basados en materiales nanoestructurados, los cuales tienen un tamaño menor a los  $\sim 100$  nanómetros en al menos una de sus dimensiones espaciales. Si bien el valor de  $\sim 100 \text{ nm}$  es generalmente utilizado en bibliografía, el mismo puede variar entre distintos autores. Realmente la característica de material nanométrico se da cuando existe un efecto particular sobre sus propiedades como consecuencia del tamaño. Como se muestra en la Figura 1, si sólo una de las dimensiones del material es nanométrica (o dos dimensiones no nanométricas) se dice que es un *material bidimensional* o 2D (por ejemplo, el grafeno), si sólo dos dimensiones son nanométricas es un material 1D (por ejemplo, nanotubos de carbono), y si las tres dimensiones son nanométricas es un material 0D (por ejemplo, nanopartículas esféricas de oro).

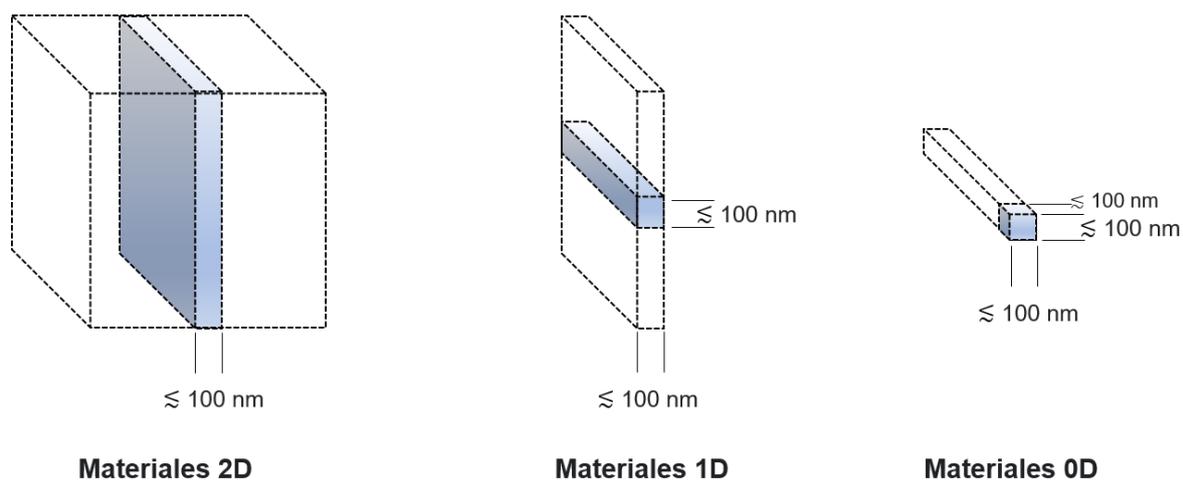


Figura 1: Materiales nanoestructurados. Los materiales 2D tienen una de sus dimensiones con una extensión menor a los 100 nanómetros, los materiales 1D tienen dos dimensiones en esta pequeña escala, mientras que los materiales 0D no exceden los  $\sim 100$  nanómetros en ninguna de sus direcciones.

Debido a las propiedades excepcionales de estos materiales y al gran potencial en aplicaciones, el estudio de nuevos materiales nanoestructurados recibió especial atención en los últimos años y avanzó notablemente. Las primeras nanoestructuras en estudiarse experimentalmente fueron las de carbono, comenzando con los fullerenos (0D) en 1985, y desde ese momento y hasta la fecha se lograron sintetizar y caracterizar gran variedad de nanoestructuras de diferentes materiales con distintas propiedades. Una característica común de las nanoestructuras es que tienen una gran área superficial en relación a su volumen, lo cual los hace mucho más reactivos al aumentar la interacción entre los átomos del material y el medio en el cual se encuentren inmersos. Además, según el material, se encuentran propiedades mecánicas, ópticas, electrónicas y magnéticas de gran interés, que no se observan en la forma macroscópica del mismo compuesto.

Para caracterizar estos materiales nanoestructurados se cuenta con diversas técnicas de espectroscopías y microscopías. Este trabajo se enfoca particularmente en el estudio de materiales bidimensionales (Sección 1.2) y su caracterización mediante microscopías por barrido de punta (Sección 1.3).

## **1.2 Materiales bidimensionales**

Existen materiales conocidos como sólidos de van der Waals, que pueden aislarse de manera relativamente sencilla en láminas de un único átomo o molécula de espesor. En estos sólidos, los átomos o moléculas se encuentran unidos –mediante enlace covalente– en una estructura bidimensional, formando láminas 2D. Estas láminas interactúan entre sí mediante las fuerzas atractivas de van der Waals (vdW) para conformar una estructura tridimensional. Estas fuerzas son muy débiles en comparación de los enlaces covalentes que conforman las láminas 2D, pero como actúan sobre toda la superficie de átomos entre láminas adyacentes, las fuerzas de vdW son suficientes para mantener unido el cristal en una estructura 3D energéticamente muy estable. Para aislar láminas bidimensionales únicas se deben vencer las fuerzas de vdW, lo cual se conoce como proceso de exfoliación.

El grafito es el ejemplo más tradicional de un sólido de vdW, el cual se encuentra formado por láminas de carbono de un átomo de espesor. Dichas láminas llevan el nombre grafeno y son el material bidimensional más conocido y estudiado hasta el momento (Figura 2). El grafeno se conforma por átomos de carbono ordenados en una estructura hexagonal bidimensional. Esta lámina única de átomos de carbono puede obtenerse mediante la

exfoliación de grafito. Los estudios teóricos del grafeno comenzaron en 1947 pero se aisló por primera vez en el 2004 <sup>[1]</sup>, motivo por el cual Geim y Novoselov obtuvieron el Premio Nobel de Física en 2010.

A diferencia del grafito, que es quebradizo, opaco y conductor, el grafeno es muy resistente, maleable, transparente y además se comporta electrónicamente como un semimetal. Los semimetales son semiconductores con un band gap igual a cero, es decir que las bandas de valencia y de conducción se tocan en un punto, conocido como punto de Dirac. Esto permite la fácil excitación de electrones desde la banda de valencia a la de conducción por efectos térmicos y/o absorción de fotones, dando lugar a que los portadores de carga sean tanto huecos como electrones. Además, el alto ordenamiento en la red bidimensional del grafeno permite una excelente movilidad electrónica, mientras que el grafito presenta muchos más defectos de red. Por esto, en la práctica, el grafeno se comporta como un excelente conductor.

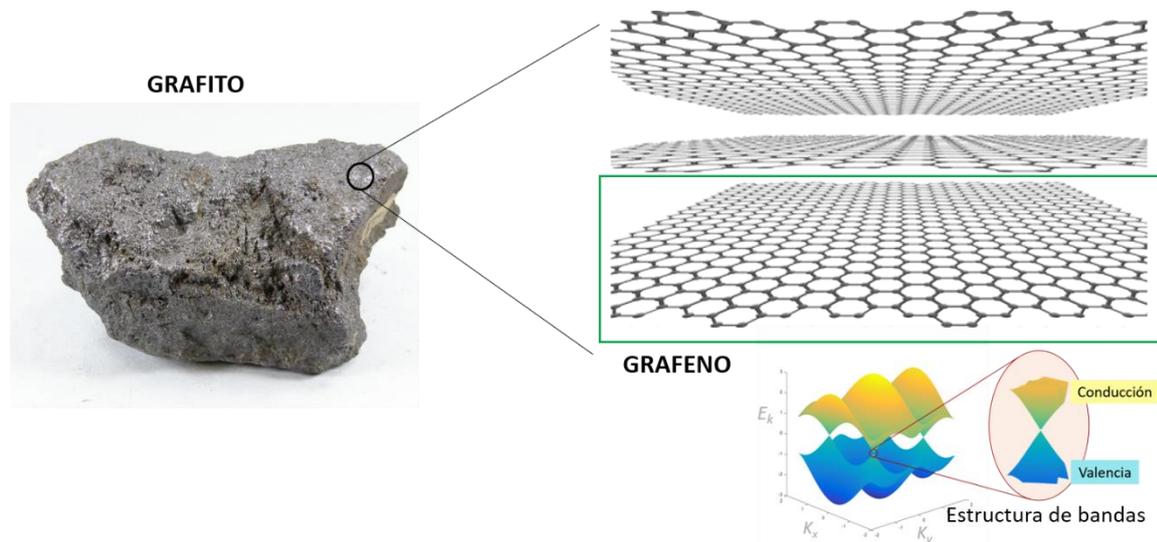


Figura 2: El grafito (3D) se conforma por múltiples láminas bidimensionales de carbono que se solapan entre sí mediante fuerzas de van der Waals. Una lámina bidimensional con un único átomo de espesor se conoce como grafeno (2D). El grafito es un conductor mientras que el grafeno es un semimetal, es decir que las bandas de conducción y valencia se tocan en un punto y los portadores de carga son huecos y electrones, con alta movilidad electrónica.

Si bien en la teoría obtener grafeno parece sencillo, en la práctica no lo es; de hecho, su producción es un área de investigación muy activa todavía hoy <sup>[2]</sup>. Experimentalmente, se puede obtener de manera eficiente y en grandes cantidades un material derivado del grafeno conocido como óxido de grafeno (GO). EL GO es un grafeno en donde algunos de los carbonos de la red bidimensional  $sp^2$  se han transformado en  $sp^3$  generando defectos. Estos átomos de carbono  $sp^3$

usualmente están unidos a un átomo de oxígeno dando lugar a un grafeno con defectos y distintas funcionalidades oxigenadas. Esto cambia las propiedades del material, principalmente las eléctricas, ya que el GO se comporta como un semiconductor con un band gap distinto de cero. Mientras mayor sea el grado de oxidación más grande será el band gap, llegando incluso a comportarse como un aislante<sup>[3]</sup>. Con el fin de minimizar el gap y mejorar las propiedades de conducción se puede reducir el GO para obtener óxido de grafeno reducido (rGO), eliminando tantos grupos funcionales como sea posible. En la Figura 3 se comparan las estructuras de banda entre el grafeno y el GO.

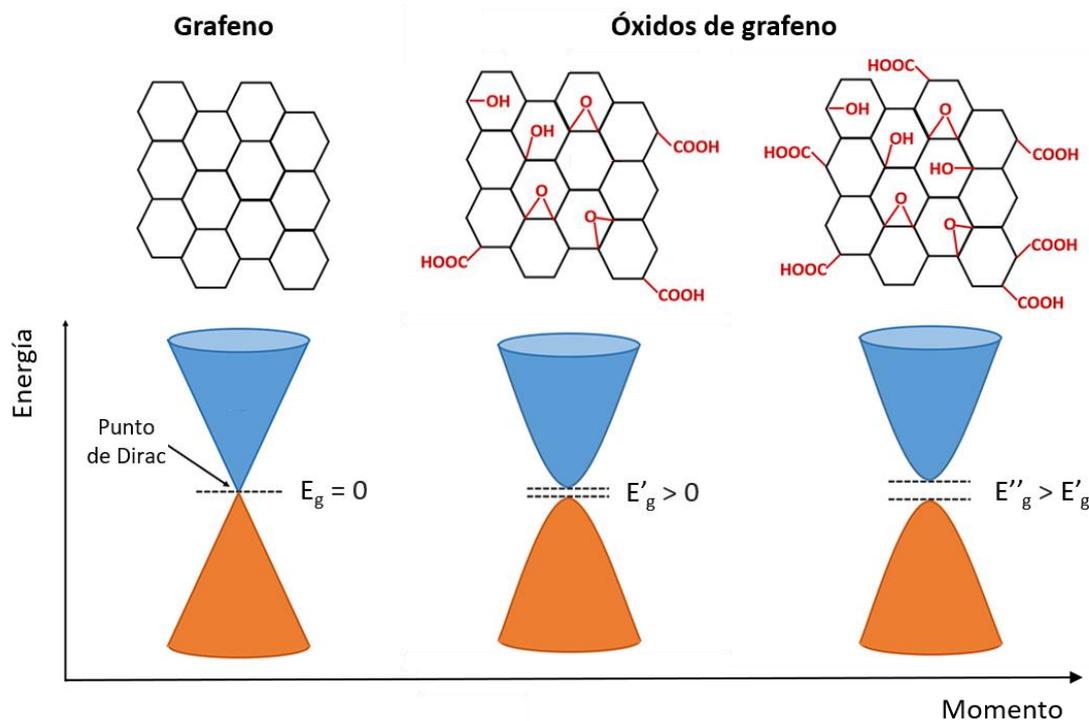


Figura 3: Cuando al grafeno se enlazan grupos funcionales de oxígeno (oxidación) cambia la estructura de bandas del material, pasando de semimetal a semiconductor debido a un band gap mayor a cero. Mientras mayor sea la oxidación, mayor será el band gap.

Desde la aislación del grafeno en año el 2004 por exfoliación de grafito, la síntesis y caracterización de nuevos materiales bidimensionales de van der Waals se ha incrementado notablemente<sup>[4]</sup> (Figura 4). Así, en el 2009 se aisló por primera vez el nitruro de boro hexagonal (h-BN)<sup>[5]</sup>, el cual es un aislante con un gap en el orden de los 6 eV. Dos años después se sintetizaron los primeros dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs)<sup>[6]</sup>, los cuales son compuestos de la forma  $\text{MX}_2$ , con M un metal de transición y X un átomo calcógeno (azufre, selenio o telurio). Como algunos ejemplos de TMDCs se pueden mencionar  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{TiSe}_2$ , etc. En general, la síntesis de los TMDCs bidimensionales se realiza

mediante deposición química en fase de vapor (CVD), exfoliación mecánica o exfoliación en fase líquida.

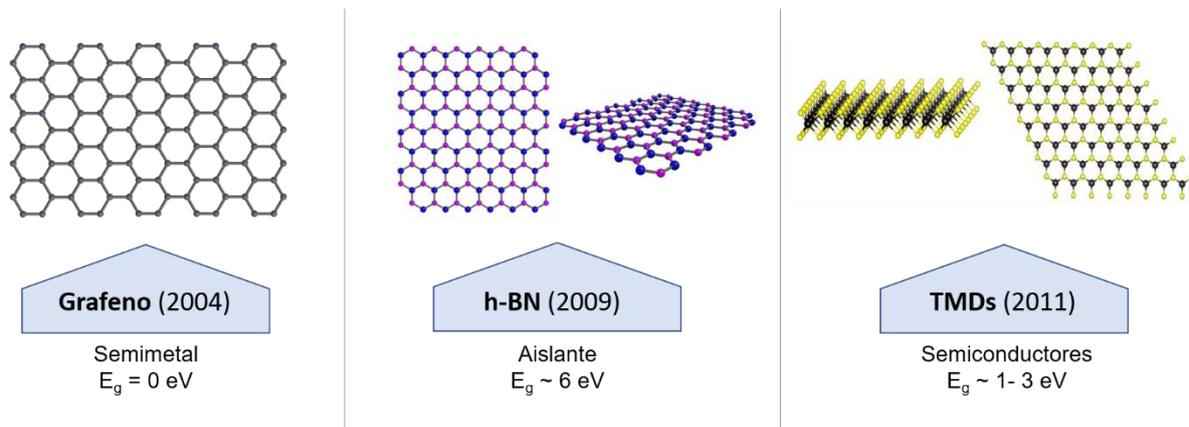


Figura 4: El descubrimiento del grafeno en 2004 dio lugar al descubrimiento de nuevos materiales 2D. Por ejemplo, en el 2009 se sintetizó el primer aislante con estructura 2D: el nitrato de boro hexagonal (h-BN), y en el 2011 se descubrieron los primeros semiconductores bidimensionales: los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), entre los cuales se pueden nombrar MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub>, etc.

La familia de los materiales 2D conocidos en la actualidad, incluye a la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Como ya se mencionó, esto deriva en una gran variedad de propiedades electrónicas incluyendo metales, semimetales, aislantes y semiconductores con band gaps directos e indirectos, que van desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. Esto da lugar a que los materiales bidimensionales tengan potenciales aplicaciones en una nueva generación de dispositivos electrónicos con una altísima eficiencia, tales como fotodetectores, emisores de luz, celdas fotovoltaicas, dispositivos termoeléctricos, nanogeneradores piezoeléctricos, entre otros [7].

### 1.3 Microscopías por barrido de punta (SPM)

Para el desarrollo de la nanotecnología es necesario contar con técnicas que permitan caracterizar estos materiales con una resolución nanométrica o incluso mayor. Al pensar en una escala tan pequeña, naturalmente asociamos al microscopio como la herramienta de trabajo. En la actualidad, para el estudio de la naturaleza se utilizan distintos tipos de microscopios los cuales se complementan entre sí cubriendo desde escalas micrométricas (10<sup>6</sup> m) a las del ángstrom (10<sup>-10</sup> m). Antes de describir las microscopías por barrido de punta **SPM** (por sus siglas en inglés, *scanning probe microscopy*), con el fin de contextualizar su desarrollo, se mencionarán algunas de las técnicas de microscopía más importantes y utilizadas hasta la fecha.

El primer microscopio en desarrollarse fue el microscopio óptico, el cual tiene más de 400 años. Su funcionamiento se basa en lentes ópticas y la fuente de radiación utilizada para la observación es la luz visible, razón por la cual su resolución se limita a cientos de nanómetros debido al criterio de Rayleigh. Este microscopio es útil en la nanotecnología para identificar regiones de interés en la muestra, o evaluar preliminarmente una muestra antes de su caracterización por una técnica más compleja y de mayor resolución.

En la década de 1930 se desarrollaron los microscopios electrónicos, los cuales permiten una resolución mayor que los ópticos ya que en este caso se utiliza un haz de electrones como medio de observación y su longitud de onda es menor a la de los fotones visibles. Entre ellos tenemos el microscopio electrónico de transmisión TEM (por sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscope*) y el de barrido SEM (por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscope*). El TEM es el más costoso y complejo, pero permite obtener mayor resolución, logrando en algunas condiciones visualizar átomos individuales, mientras que el SEM es más versátil ya que se pueden obtener imágenes de casi cualquier superficie conductora rápidamente, aunque en general no se alcanza una resolución nanométrica. La resolución de este último está limitada; entre otras cosas, por la repulsión electrostática entre los electrones que conforman el haz.

La primera vez que se logró “observar” un átomo individual fue en 1982, con el desarrollo de la microscopía por barrido de punta SPM. Su funcionamiento se basa en una sonda (o punta) muy pequeña y afilada que barre la superficie de la muestra, midiendo alguna interacción física de interés entre los átomos de la punta y los átomos de la muestra. A partir de estas interacciones, que pueden ser mecánicas o eléctricas (corrientes), se obtiene información de la topografía y diferentes propiedades físicas de la superficie con resolución nanométrica e incluso atómica. Esta información puede representarse en forma de imagen.

Existen dos tipos de microscopios de barrido de punta: el microscopio de fuerza atómica **AFM** (por sus siglas en inglés, *Atomic Force Microscope*) y el microscopio de efecto túnel **STM** (por sus siglas en inglés, *Scanning Tunneling Microscope*).

El primer SPM fue el STM, desarrollado por Heinrich Rohrer y Gerd Binnig <sup>[8]</sup>, razón por la cual obtuvieron el Premio Nobel de Física en 1986. Su funcionamiento se basa en el efecto túnel de la mecánica cuántica (Sección 1.3.2). Así pueden obtenerse imágenes representando la densidad electrónica de la superficie con resolución atómica. La mayor

limitante del STM es que sólo se puede medir sobre muestras conductoras o semiconductoras. Esto fue resuelto con la invención del AFM<sup>[9]</sup>, el cual se puede utilizar para medir casi cualquier superficie sin importar sus propiedades eléctricas (incluso muestras biológicas, sin dañarlas), ya que la magnitud física a medir es la fuerza entre los átomos punta-muestra. La versatilidad del AFM permitió que el mismo se haya aplicado a muchas ramas de la investigación científica.

A continuación, se describen en detalle los microscopios AFM y STM, respectivamente.

### **1.3.1 Microscopio de fuerza atómica - AFM**

En la Figura 5 se presenta un esquema general del funcionamiento de un AFM. En este microscopio el sensor es un cantiléver (sonda) que en su extremo tiene una punta muy pequeña y afilada, generalmente de silicio, con la cual se barre la superficie de la muestra. Debido a las fuerzas de atracción o repulsión entre los átomos de la punta con los átomos de la muestra, el cantiléver se defleca (la magnitud de la deflexión depende de la fuerza de interacción punta-muestra y de las propiedades mecánicas del cantiléver). La deflexión del cantiléver se mide por medio de un láser que se refleja en la parte superior del mismo e incide en un fotodetector de cuatro cuadrantes. La señal recibida en el detector se utiliza para establecer un sistema de retroalimentación (feedback) que controla el movimiento en el eje Z mientras la punta barre la superficie.

En los SPM el barrido en el plano de la muestra (dirección X-Y) y la distancia punta-muestra (dirección Z), se controla de manera ultra precisa; generalmente mediante piezoeléctricos o con bobinas electromagnéticas.

El AFM basa su funcionamiento en que la fuerza de atracción o repulsión existente entre dos átomos depende de la distancia. Físicamente esta interacción se describe con el potencial de Lennard Jones (Figura 6). Según la distancia que hay entre la punta y la muestra durante la medición, se definen diferentes modos de operación del microscopio: modo contacto, no contacto y de contacto intermitente, entre otros.

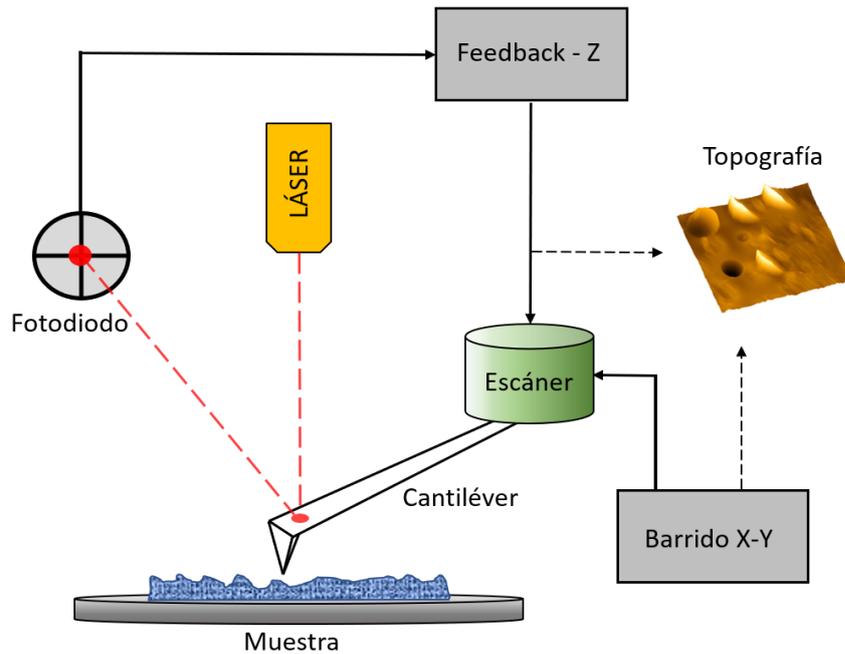


Figura 5: Diagrama de un AFM convencional. La señal recibida en el fotodiodo se utiliza como feedback para controlar el movimiento del escáner en Z (distancia punta-muestra) y así medir la topografía de la muestra mientras se barre la superficie. También se pueden medir propiedades mecánicas de la superficie, según el modo de operación del microscopio.

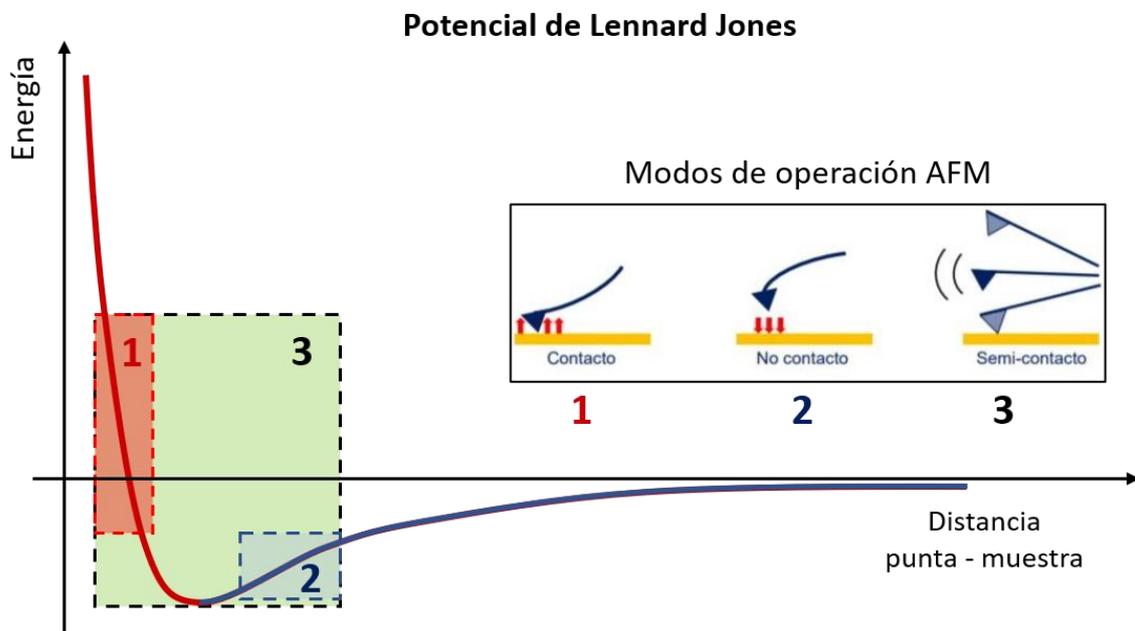


Figura 6: Potencial de Lennard Jones y modos de operación del AFM. Cuando la distancia entre los átomos de la punta y los de la muestra es muy pequeña dominan las fuerzas repulsivas de Pauli (curva roja), mientras que a distancias mayores dominan las fuerzas atractivas de van der Waals (curva azul). Esto permite que el microscopio pueda operar en distintos modos según la distancia punta - muestra: modo contacto, de no contacto y de contacto intermitente.

En el **modo no contacto** la distancia punta-muestra es relativamente grande y la fuerza siempre es atractiva y muy débil. Este modo presenta la ventaja de minimizar deformaciones en muestras blandas (como muestras biológicas) producto de la interacción con la punta. Sin embargo, la resolución suele ser pobre debido a que las fuerza medidas son de muy baja intensidad, obteniendo una baja relación señal/ruido y por tanto no es el modo más habitual de medida.

En el **modo contacto** la distancia punta – muestra está en la región donde la fuerza es repulsiva y fuerte (domina la repulsión de Pauli), en tanto que la punta toca físicamente la muestra, aplicándole una fuerza constante. En este modo el sistema de feedback controla el escáner en Z de manera tal que la fuerza punta-muestra se mantenga constante. Esto permite medir la topografía (por medio de la deflexión vertical del cantiléver) y las fuerzas de fricción entre la punta y la muestra (por medio de la deflexión lateral del cantiléver). Este modo de medición es bastante invasivo y se corre riesgo de modificar o deformar la muestra. Sólo es conveniente medir en modo contacto si se buscan medir fuerzas de fricción además de la topografía.

El **modo** más utilizado para medir en AFM es el **de contacto intermitente** (denominado también como Tapping o de semi contacto). El modo de semi contacto es una combinación de los dos anteriores, ya que la punta oscila entre distancias de contacto y no contacto, y es más complejo de tratar teóricamente porque las fuerzas operativas son dinámicas en el tiempo. Además de la topografía, se mide simultáneamente una imagen de *contraste de fase* que permite diferenciar materiales por sus propiedades mecánicas.

Cada cantiléver, según su fabricación, tiene una frecuencia de resonancia característica. En el modo de contacto intermitente el cantiléver se encuentra oscilando cerca de su frecuencia de resonancia por encima de la superficie de la muestra con una amplitud  $A$ . La Figura 7-A presenta la dependencia de la amplitud de oscilación con la frecuencia  $A(f)$ , donde  $f_0$  es la frecuencia de resonancia. Durante la medición se selecciona una frecuencia fija de oscilación ( $f_i$ ) un poco menor que  $f_0$  de manera tal que la pendiente de la curva  $A(f)$  sea máxima (así, pequeños desplazamientos en la curva de resonancia producen grandes desplazamientos en la amplitud de oscilación logrando una mayor sensibilidad)<sup>[10]</sup>.

Cuando la punta interacciona con la superficie de la muestra, la curva de resonancia del cantiléver se desplaza (a izquierda o a derecha, dependiendo de la naturaleza de la interacción),

y como el cantiléver está forzado externamente a oscilar siempre a la misma frecuencia ( $f_1$ ) esto implica un cambio en la amplitud de oscilación del cantiléver ( $\Delta A$ ) (Figura 7-B). Al producirse cambios en la amplitud, el sistema de feedback cambia la distancia punta-muestra (accionando los piezoeléctricos en tiempo real) para mantener la amplitud de oscilación constante y de esta manera se mide la topografía de la muestra.

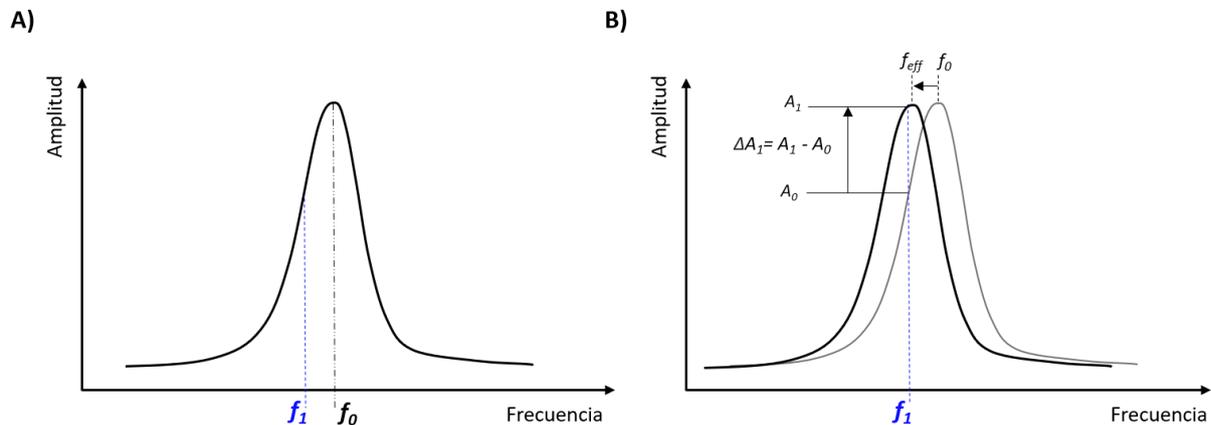


Figura 7: (A) Gráfica esquemática de la amplitud de oscilación en función de la frecuencia, donde  $f_0$  es la frecuencia de resonancia del cantiléver y  $f_1$  la frecuencia fija en la medición. (B) Desplazamiento de  $f_0$  a  $f_{eff}$  luego de que la punta interactuare con la muestra. Como el cantiléver oscila siempre a  $f_0$ , el cambio en la frecuencia de resonancia implica un cambio en la amplitud  $\Delta A$ .

Además, se registra el cambio en la fase de oscilación del cantiléver, que ocurre cuando la punta interactuare con una superficie con propiedades mecánicas diferentes. Esto genera una imagen de *contraste de fase*. Este fenómeno se debe a que la punta entra en contacto con la superficie de la muestra periódicamente y este comportamiento es afectado por la influencia de distintos factores tales como la dureza de la muestra, la elasticidad y la adhesión (Figura 8). Si la superficie de la muestra no es homogénea en estas propiedades, la disipación mecánica tampoco lo será y se obtendrá un corrimiento en la fase de oscilación<sup>[11]</sup>.

A diferencia de la topografía, donde además de la imagen cualitativa se pueden obtener medidas cuantitativas, la imagen de fase es útil sólo de manera cualitativa. Es decir, se puede distinguir entre materiales a partir del contraste entre fases, pero en la práctica no se cuantifica una propiedad mecánica en particular a partir del corrimiento de fase medido.

Las principales ventajas de este modo de operación radican en que se obtienen mapas topográficos de mayor calidad que en el modo no contacto, y el riesgo de dañar o modificar la muestra en una medición es menor que en el modo contacto, ya que la fuerza lateral punta-muestra se reduce considerablemente por el corto tiempo de interacción.

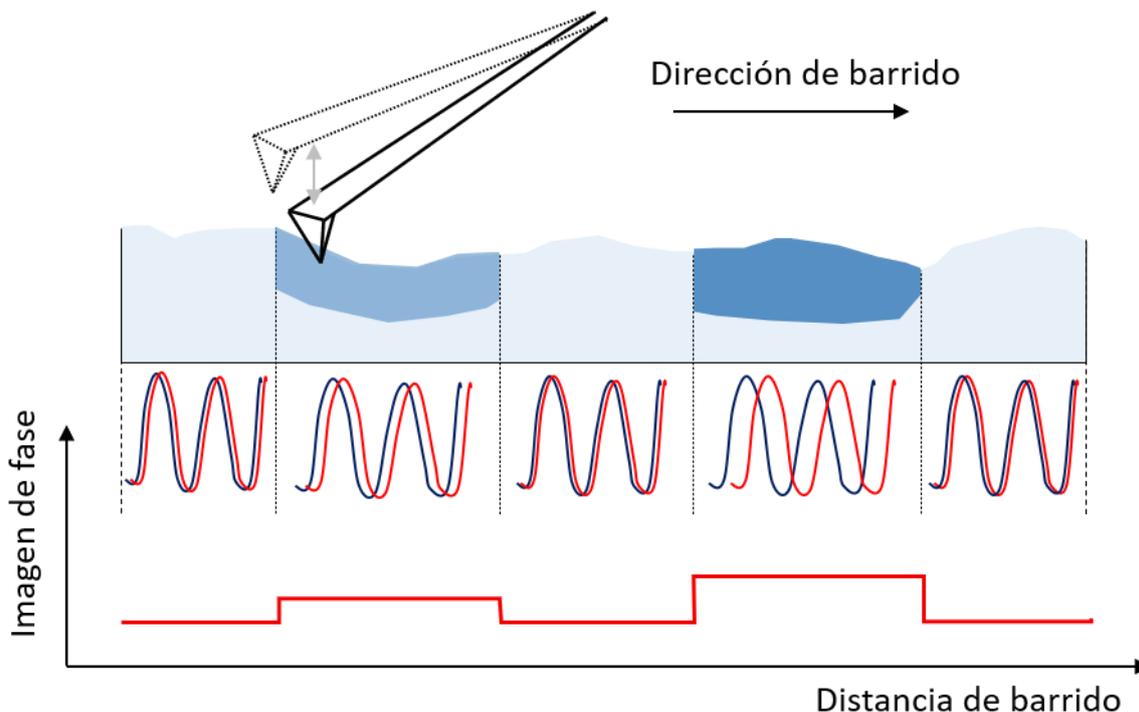


Figura 8: Cuando la punta interactúa con diferentes materiales hay un corrimiento en la fase de oscilación, debido a las diferentes propiedades mecánicas de los materiales en la muestra. Este corrimiento de fase se representa como imagen, además de la topografía.

### 1.3.2 Microscopio de efecto túnel - STM

El STM tiene una resolución extraordinaria, tanto lateralmente como en altura. Como se muestra en la Figura 9-B se puede medir el relieve de átomos de una superficie atómicamente plana, como la del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG).

Una punta conductora muy afilada se aproxima a la superficie que desea estudiarse (Figura 9-A). Los electrones ubicados tanto en la punta como en la superficie de la muestra poseen una energía menor a la que tendría un electrón en el espacio vacío que los separa, en tanto que el vacío es una barrera de potencial  $U$ . Esto se debe a la atracción entre los electrones y los iones que conforman la punta y la muestra respectivamente. Según la mecánica clásica, si se aplica una diferencia de potencial pequeña (menor que  $U/e$ ) entre la punta y la muestra, los electrones no podrían moverse entre la superficie y la punta porque no tienen la suficiente energía para escapar de los materiales. Pero, debido a que los electrones cumplen las leyes de la mecánica cuántica, el comportamiento ondulatorio de la materia permite una probabilidad de que los electrones se abran paso a través de la barrera de espacio vacío, generando así una corriente entre la punta y la superficie. Este fenómeno se conoce como efecto túnel, y se representa en la Figura 10.

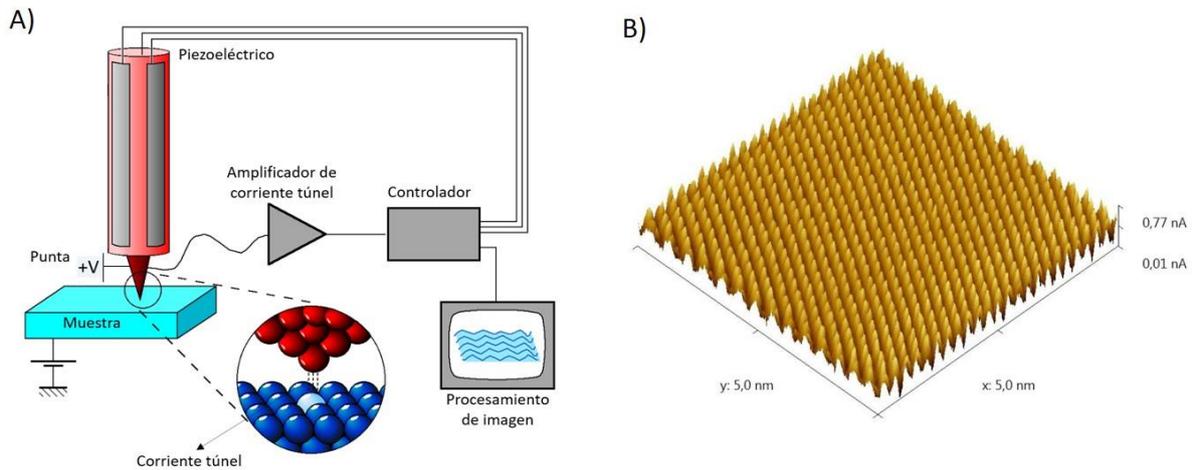


Figura 9: (A) - Se muestra un esquema simplificado del funcionamiento del STM, donde se aplica una diferencia de potencial entre la punta y la muestra, y al medir la corriente de túnel se obtiene información de la superficie. (B)- Imagen por STM de la superficie de HOPG, donde se observan los picos de la densidad electrónica con resolución atómica. La imagen fue tomada en el laboratorio nanotecnológico de la UNRC<sup>[12]</sup>.

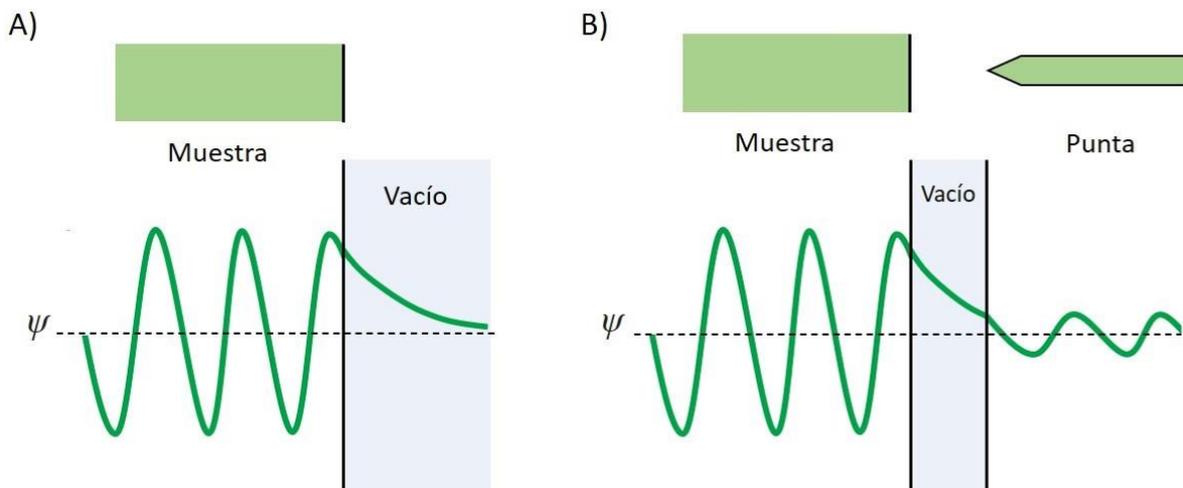


Figura 10: (A)- Función de onda de un electrón de la superficie de la muestra se extiende en la región del espacio vacío y decae exponencialmente con la distancia a la superficie, en tanto que la probabilidad de encontrar el electrón allí es pequeña pero no nula. (B)- La punta de una sonda conductora se acerca a la superficie. La función de onda del electrón superficial penetra en la región de la punta, de tal manera que existe una probabilidad de que el electrón traspase el espacio vacío.

Se puede obtener un modelo sencillo del efecto túnel si se considera al electrón como una partícula libre en la región de la superficie de la muestra (Figura 10-A). La región del espacio vacío es una barrera de potencial, en tanto que la amplitud de la función de onda del electrón decae exponencialmente con la distancia punta - muestra, como una onda evanescente (Figura 10-B). La probabilidad de que un electrón traspase la barrera hacia la región de la punta es igual al coeficiente de transmisión  $T$  de la onda, y la corriente de electrones que cruzan la

barrera será proporcional a  $T$ . Con esta aproximación se obtiene que la densidad de corriente túnel está dada por<sup>[13]</sup>

$$J \approx \frac{e^2 V}{4\pi^2 \hbar L \delta} e^{-2L/\delta}$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $V$  el voltaje entre la superficie y la punta,  $\delta$  es la longitud característica de tunelaje y  $L$  es la distancia punta - muestra. Cuando la energía necesaria para remover a un electrón (función trabajo) está en el orden de los 4 eV, la longitud característica está en el orden de 1 Å.

A partir de la expresión de  $J$  es evidente que el STM es muy sensible a la separación  $L$  entre la punta y la muestra. El decaimiento exponencial de la corriente túnel con la distancia este es el motivo de la enorme resolución del STM, ya que al variar la altura sólo en fracciones del angstrom se puede medir un cambio exponencial en la corriente túnel. Por ejemplo, si la punta está a una distancia  $\delta$  de la superficie y se aleja sólo 0,01 Å, la corriente baja un 2%, lo cual es detectado por el microscopio.

Hay principalmente dos modos de operar con el STM: modo de corriente constante y de altura constante. En el modo de corriente constante se ajusta la altura entre la punta y la muestra para mantener constante la corriente de túnel mientras la sonda barre la superficie, obteniendo así un mapa topográfico. Por otro lado, en el modo de altura constante se barre la superficie siempre a la misma distancia y se mide la corriente de túnel, obteniendo una imagen de corriente en la superficie. Este modo es recomendado para medir superficies atómicamente planas, como es el caso del HOPG en la Figura 9-B. También es posible de realizar una espectroscopía de corriente en puntos de interés de la muestra, obteniendo curvas de corriente túnel vs distancia punta-muestra desde donde se pueden obtener parámetros eléctricos de la superficie.

### **Fabricación de puntas para STM**

Si bien pareciera ser en extremo difícil fabricar una punta que termine en un átomo de espesor, es *relativamente* fácil de lograr. Con mucha suerte, puede bastar con cortar un alambre de tungsteno en ángulo con una tijera afilada o afilando el alambre con una piedra de amolar fina, ya que los átomos de la punta se reordenan por sí mismos en una configuración atómicamente puntiaguda. El problema es que estos métodos no son reproducibles y las puntas

que se obtienen deben descartarse en la mayoría de los casos ya que no siempre son útiles para una medición de STM con resolución atómica. Por ejemplo, si el extremo de la punta tiene más de un átomo a la misma distancia de la superficie, la corriente de túnel se dará por medio de varios átomos reduciendo así la resolución de la medición.

Es por esto que uno de los desafíos de esta técnica es la fabricación *reproducible* de puntas simétricas y afiladas que terminen en un único átomo en el extremo, permitiendo medir la corriente túnel desde ese único átomo. Estas puntas son propensas a degradarse con el tiempo, por lo cual sería conveniente fabricarlas en el mismo laboratorio donde se las utilizará en lugar de comprarlas a un fabricante. Cabe destacar que, en contraste con el STM la situación en el AFM es diferente, las puntas generalmente son de silicio o nitruro de carbono, no se degradan tan fácilmente y el procedimiento de microfabricación requiere de facilidades específicas.

La forma de la punta y lo puntiaguda que ésta sea no es el único aspecto a tener en cuenta, pues además debe ser algo resistente a esfuerzos mecánicos y ser buen conductor. El tungsteno reúne estas propiedades, pero se oxida fácilmente, por lo cual es recomendable sólo si se almacena la punta en vacío después de ser fabricada. Otro material que resulta cumplir con estas propiedades es la aleación de Platino-Iridio (80/20 o 70/30)<sup>[14]</sup>, siendo mucho más resistente a la oxidación que el Tungsteno en tanto que puede utilizarse días después de su fabricación y en condiciones ambientales estándar.

El método que mejor resulta hasta el momento para la fabricación de puntas STM se basa en la disolución controlada de un alambre mediante un proceso electroquímico (etching)<sup>[15]</sup>. El resultado en la fabricación dependerá de diferentes parámetros, como pueden ser la solución electrolítica, densidad de corriente, frecuencia AC y tiempo de etching. Incluso fijando estos parámetros, la reproducibilidad en las puntas fabricadas continúa siendo un desafío experimental.

## 2. Motivaciones y objetivos del trabajo

El impacto de los materiales 2D ha sido tan grande que hoy se la puede considerar una nueva área de trabajo dentro de la ciencia de materiales. Este interés está basado en las excepcionales propiedades físicas predichas teóricamente y posteriormente validadas experimentalmente en grafeno, y posteriormente en otros cristales 2D. Si bien el estudio sobre estos materiales en la última década ha sido muy voluminoso, produciendo grandes avances tecnológicos en distintas áreas de la ciencia y la tecnología<sup>[16]</sup>, la obtención de este tipo de materiales como lámina única –aun con rendimientos moderados– permanece como un gran desafío para la mayoría de los cristales 2D conocidos, incluido el grafeno<sup>[2]</sup>. Para poder evaluar el éxito del proceso utilizado para la síntesis de este tipo de estructuras se requiere de una técnica que permita diferenciar una monocapa de una bicapa o multicapas. Teniendo en cuenta de que, en alguno de estos materiales, el espesor de la monocapa es de unos pocos átomos (incluso un único átomo, como en el caso del grafeno); se requiere de una técnica con resolución (en altura) atómica. Los microscopios de barrido de punta, tanto el AFM como el STM, cumplen con este requerimiento. Ambos pueden ser utilizados para la caracterización de materiales 2D trabajando en condiciones ambientales; el STM permite obtener imágenes bidimensionales con resolución atómica y el AFM permite medir alturas con mucha precisión.

El presente Trabajo Especial aborda la caracterización de materiales 2D por técnicas de SPM (mayormente AFM). Esto incluye el proceso de preparación de muestra, evaluando distintas alternativas, hasta su análisis final por SPM. En lo que respecta a los materiales a analizar, se trabajó con dos sistemas diferentes: diseleniuro de titanio ( $\text{TiSe}_2$ ) y óxidos de grafeno (GO). El  $\text{TiSe}_2$  se estudió por su importancia como semiconductor bidimensional al pertenecer a la familia de TMDCs. Además, hasta la fecha ha mostrado ser un material difícil de exfoliar por una técnica que no sea crecimiento epitaxial<sup>[17]</sup>. El GO se seleccionó ya que por modificación química se puede cambiar fácilmente el grado de oxidación<sup>[18]</sup>, y por lo tanto sus propiedades superficiales (hidrofilicidad-hidrofobicidad) permitiendo así estudiar efectos ambientales, como la humedad relativa ambiente, sobre las imágenes obtenidas por AFM. Finalmente, los datos experimentales fueron analizados mediante el software libre Gwyddion, permitiendo la visualización y el análisis de las imágenes obtenidas.

Para poder utilizar la técnica de STM, por cuestiones de costo, reproducibilidad y calidad, se requiere construir las puntas a utilizar en los experimentos. Como se mencionó en

la sección 1.3.2, este proceso puede realizarse mediante erosión electroquímica de un alambre de Pt/Ir. El método electroquímico con el cual se contaba en el laboratorio nanotecnológico de la UNRC había sido previamente estudiado e implementado por M. Otero y G. Morales<sup>[12]</sup>. Este método requiere que el proceso de etching se detenga en el momento en que se corta el alambre por erosión y esto dependía de un operador que realizara el corte de manera manual, en tanto que no se podía garantizar la reproducibilidad en la fabricación de puntas. Para mejorar la reproducibilidad del método, en este trabajo se aborda el diseño y construcción de un circuito empleando Arduino UNO que permite detener el proceso electroquímico de manera automática e inmediata cuando la punta está lista.

### **Objetivos generales**

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar y caracterizar materiales 2D mediante microscopías por barrido de punta. Para ello se deben encontrar, para cada material, métodos que permitan preparar la muestra de manera que posibilite visualizar –si existen– monocapas y diferenciarlas de multicapas. Además, por tratarse de experimentos en condiciones ambientales (estos experimentos se realizan en muchos casos en condiciones controladas, ej. ultra alto vacío y bajas temperaturas, 4K), se debe estudiar posibles efectos ambientales sobre los datos experimentales.

### **Objetivos específicos**

1. Implementar diferentes métodos de exfoliación (electroquímico, solvotérmico o una combinación de ambos) en un cristal 3D de  $\text{TiSe}_2$  para obtener láminas bidimensionales del material. Preparar las muestras de manera que puedan caracterizarse por AFM y evaluar la calidad del proceso de exfoliación mediante las imágenes obtenidas.

2. Estudiar efectos de la humedad ambiente en las imágenes topográficas obtenidas por AFM en una muestra de óxido de grafeno.

3. Diseñar e implementar un dispositivo de control utilizando Arduino UNO que permita la fabricación de puntas de STM por erosión electroquímica de manera eficiente y reproducible.

### 3. Metodología

#### 3.2. Equipo SPM, montaje de muestras y software

La Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC) cuenta con un equipo Agilent 5500 SPM (Figura 11). Según el escáner que se utiliza, este equipo permite realizar mediciones de STM o AFM en todos los modos descritos en la introducción. El equipo cuenta con una cámara cerrada que facilita el control de humedad ambiente, y un sistema de aislación acústica que filtra vibraciones ambientales de distinta frecuencia que puedan interferir con las mediciones.



Figura 11: Microscopio Agilent 5500 SPM (AFM - STM). UNRC – Laboratorio nanotecnológico.

En los experimentos se utilizaron chips de cuatro cantilévers (All-In-One-AI, BudgetSensors®) con frecuencias de 15, 80, 150 y 350 kHz y una constante de fuerza de 0,2, 2,7, 7,4 y 40 N/m respectivamente. Las dos primeras puntas son útiles si se quiere medir en modo contacto, y para las mediciones en modo acústico (contacto intermitente) se utilizan las dos últimas.

En general las muestras se preparan utilizando como sustrato base mica (recién exfoliada), carbono pirolítico altamente orientado (HOPG), o silicio. El material 2D se dispersa en agua o solventes orgánicos de alta presión de vapor, se deposita por goteo (*drop casting*) y se evapora el solvente (en una atmosfera libre de agua en el caso de las dispersiones acuosas y por bajo vacío en el caso de los solventes orgánicos). En este trabajo, tanto las muestras de TiSe<sub>2</sub> como las de GO se prepararon en dispersión acuosa y se utiliza mica o HOPG como sustrato.

La concentración de la muestra en la solución es un factor muy importante para obtener una buena imagen con AFM. Si la concentración es muy alta será difícil medir la altura de una lámina debido a un exceso de material, y si la concentración de las láminas es muy baja pueden ser muy difíciles de localizar en el campo de 10x10 μm que puede barrer el escáner del microscopio. Se deberán analizar distintas concentraciones de las dispersiones para finalmente disponer de muestras con la densidad y calidad adecuada para las medias experimentales.

Las imágenes obtenidas se analizaron en el software libre Gwyddion (<http://gwyddion.net/>), el cual permite visualizar y procesar datos de SPM. El programa dispone de herramientas que permiten nivelar el fondo de la imagen, reducir ruido, ajustar escala de colores y contrastes, medir perfiles topográficos y también obtener una distribución de alturas (o magnitud correspondiente según la medición), entre otras funciones de análisis de datos.

### **3.3. Exfoliación y caracterización de cristales TiSe<sub>2</sub>**

#### **Cristales TiSe<sub>2</sub>**

El diseleniuro de titanio, TiSe<sub>2</sub>, es un cristal 2D con estructura hexagonal como se muestra en la Figura 12. En la naturaleza, estas las láminas 2D se encuentran unidas entre sí formando un cristal 3D (sólido de van der Waals) perteneciente a la familia de los TMDCs, como se detalló en la sección 1.2.

En este material las interacciones de vdW se dan principalmente entre los átomos de selenio de láminas contiguas. Por este motivo, si se logra que un compuesto externo interactúe fuertemente con los átomos de selenio, podrían vencerse las fuerzas de vdW y producirse la exfoliación del cristal en láminas 2D.

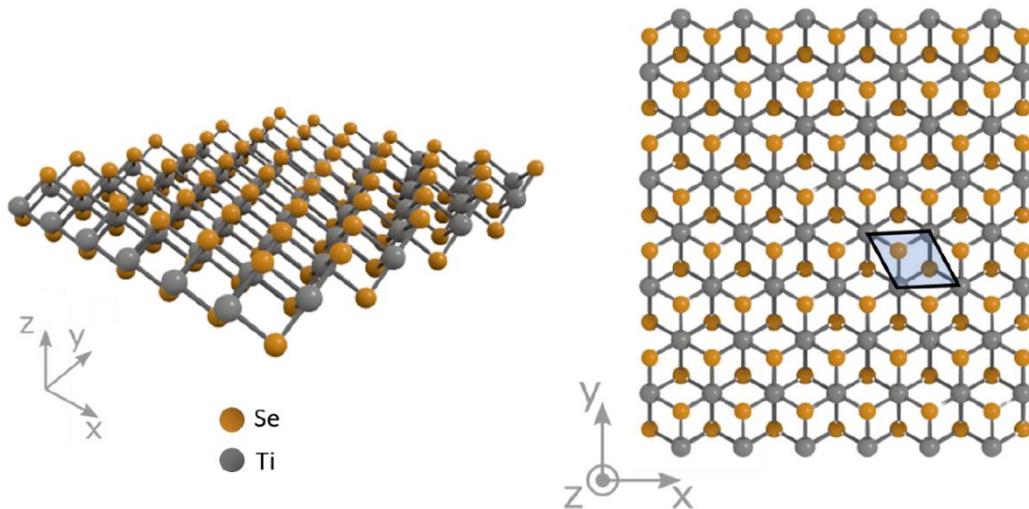


Figura 12: Estructura cristalina de una monocapa de diseleniuro de titanio. En la imagen se representan los átomos de Selenio como esferas naranjas, y a los de Titanio con esferas grises. También se representa una celda unidad con estructura hexagonal, la cual queda definida por los parámetros  $a = b = 0,354 \text{ nm}$ ,  $c = 0,601 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

Como un primer método, el cristal es sometido a un tratamiento electroquímico en medio ácido, donde a potenciales negativos (reducción) la producción de  $\text{H}_2$  y la intercalación de iones necesarios para compensar la carga generada puede actuar como agente exfoliante por estrés mecánico <sup>[19]</sup>. Como segundo método se exploró la posibilidad de exfoliación mediante un proceso solvotérmico en condiciones subcríticas utilizando hidracina como solvente. En este caso, se espera que la hidracina intercale entre las láminas produciendo la exfoliación. Para que el proceso sea exitoso, estos compuestos deberían interactuar físicamente con los átomos de selenio sin ocasionar modificación química alguna en el cristal 2D.

Como punto de partida se utilizaron cristales de  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  sintetizados mediante el método estándar de transporte de vapor de yodo <sup>[20]</sup> (Figura 13). En el caso de  $x \neq 0$  el cristal está dopado con átomos de Cu (0) que se encuentran intercalados entre las láminas de  $\text{TiSe}_2$ . Este tipo de dopaje se utiliza con el objetivo de modificar las propiedades del  $\text{TiSe}_2$ . Por ejemplo, la intercalación del cobre en  $\text{TiSe}_2$  produce la aparición de estados superconductores <sup>[21]</sup>.

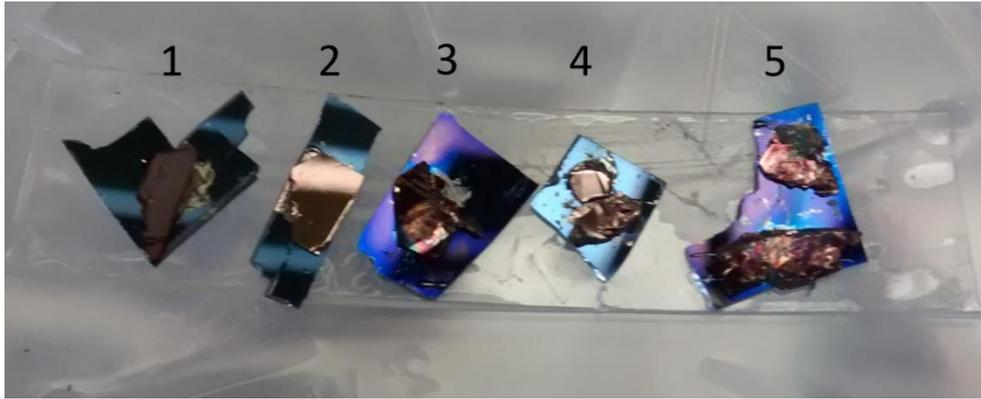


Figura 13: Cristales 3D de  $\text{TiSe}_2$ . Los mismos fueron sintetizados por el grupo del Prof. Goran Karapetrov<sup>[20]</sup>, Universidad de Drexel. El cristal (1) es  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ , con  $x=0,11$ , el cristal (2) es  $\text{TiSe}_2$  sin dopado con Cu. Los cristales (3), (4) y (5) son  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ , con  $x=0,065$ .

### **Exfoliación electroquímica**

De manera similar al método desarrollado para la exfoliación de grafito para obtener grafeno <sup>[19]</sup>, el proceso incluye el tratamiento electroquímico mediante métodos potencioestáticos y potenciodinámicos en tetrahidrofurano (THF) o agua conteniendo ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) capaz de producir  $\text{H}_2$  por reducción. El material sintetizado se purificó mediante centrifugaciones sucesivas usando agua ultrapura. Se aplicó este método en los cristales etiquetados como (3) y (4).

### **Exfoliación solvotérmica**

Para exfoliar los cristales en láminas 2D se procedió con una síntesis solvotérmica, colocando el material en hidracina y posteriormente en un horno a  $180^\circ\text{C}$  en aire durante tres horas. Se realizó la exfoliación en condiciones subcríticas (presión y temperatura por debajo del punto crítico de la hidracina, en una coexistencia de fases líquido - gaseoso) utilizando una autoclave (Parr, modelo-4744) provista de un vaso de politetrafluoroetileno (PTFE) de 40 mL. En la Figura 14 se muestra un esquema del reactor y el proceso.

El material disperso en hidracina es posteriormente centrifugado para eliminar impurezas y fragmentos del cristal que no se exfoliaron. El sobrenadante conteniendo láminas de  $\text{TiSe}_2$  dispersas en hidracina se almacena en ausencia de luz hasta ser analizado por AFM.

En los cristales (1), (2) y (5) se procedió de manera directa con el método solvotérmico.

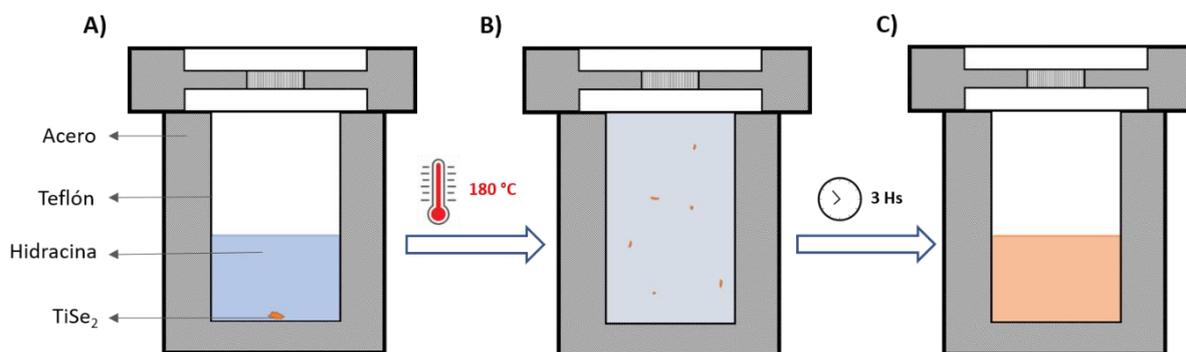


Figura 14: (A) Esquema del reactor utilizado para la síntesis solvotérmica de láminas de  $\text{TiSe}_2$ . Se lo coloca en un horno a  $180^\circ$ , por encima del punto de ebullición de la hidracina ( $114^\circ\text{C}$ ). (B) Una vez que el sistema alcanza las condiciones subcríticas, la interacción entre la hidracina y los átomos de selenio aumenta acelerando así el proceso de exfoliación. (C) Luego de tres horas en el horno, las láminas de  $\text{TiSe}_2$  están dispersas en la hidracina y se obtiene una solución rojiza casi uniforme.

### 3.4. Láminas de GO en humedad variable

Las propiedades fisicoquímicas superficiales del GO dependerán de la distribución y tipo de grupos funcionales, lo cual depende del proceso de reducción implementado durante el proceso de síntesis de la muestra. En este caso, se utiliza GO sintetizado según el método de Marcano modificado <sup>[22][18]</sup>, posteriormente tratado durante 6 horas en agua a ebullición (GO- $\text{H}_2\text{O}$ ).

Se espera que las láminas 2D de GO presenten distintos comportamientos frente a variaciones en la humedad durante el barrido de AFM. Se debe puntualizar que, a diferencia del grafeno, el GO es hidrofílico debido a los grupos oxigenados presentes en la estructura del GO, en tanto que se dispersa fácilmente en agua y algunos solventes orgánicos para formar coloides acuosos estables.

Los experimentos de AFM se realizaron en una atmósfera seca y también en humedad, a fines de observar posibles variaciones en la altura de las láminas de GO al modificar las condiciones ambientales. La humedad relativa ambiente de la cámara se mantendrá en 75,3% HR mediante el uso de una solución acuosa saturada en  $\text{NaCl}$  a  $25^\circ\text{C}$  <sup>[23]</sup>. Para secar la cámara se empleará  $\text{CuSO}_4$  anhidro o  $\text{P}_2\text{O}_5$  en combinación con tamices moleculares con un tamaño de poro de  $3 \text{ \AA}$  <sup>[24]</sup>. Este último es capaz de mantener la humedad relativa ambiente menor al 1%.

Es muy importante resaltar que las mediciones deben hacerse sin modificar los parámetros del AFM que se controlan desde el software, tales como setpoint, amplitud, drive y ganancia. También es conveniente realizar las mediciones con una misma punta de AFM, o

al menos manteniendo las características mecánicas del cantiléver a utilizar (constante elástica de 40 N/m y frecuencia de resonancia de 350kHz).

### 3.5. Fabricación de puntas STM

#### 3.5.1. Corrosión electroquímica sobre un alambre Platino – Iridio

La fabricación de puntas ultra agudas de Pt-Ir se puede lograr por medio de un proceso electroquímico. El método empleado hasta la fecha en el laboratorio de la UNRC consiste utilizar un alambre de Pt-Ir (80/20) de 0,2 mm de diámetro como electrodo, un cilindro de acero inoxidable de 3 cm de diámetro y 5 cm de alto como contraelectrodo, y NaOH 10 M como solución electrolítica. Como se muestra en el esquema de la Figura 15-A, el alambre se coloca en el centro del cilindro (para asegurar homogeneidad de campo eléctrico) y se sumerge unos 2mm en la solución, luego se aplica una señal AC con una frecuencia de 14Hz en forma senoidal.

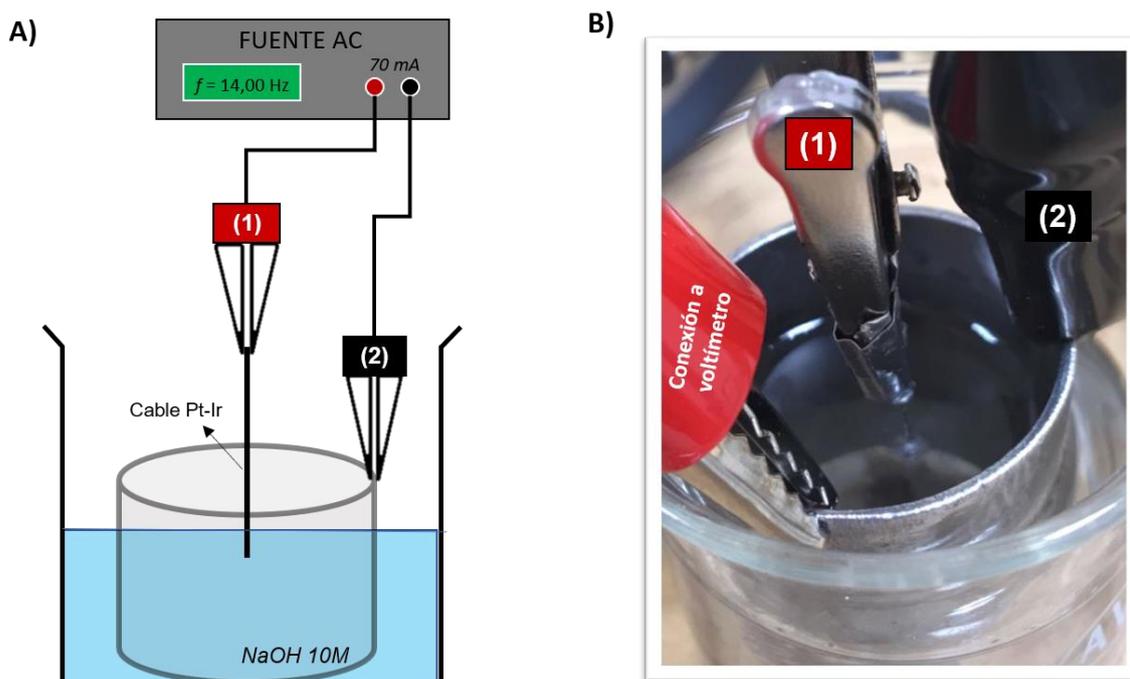


Figura 15: (A) Esquema de la celda electroquímica. El alambre de Pt-Ir es el electrodo (1) y el cilindro de acero inoxidable es el contraelectrodo (2). Como solución electrolítica se utiliza NaOH 10 M, y se aplica una señal alterna senoidal de 14 Hz. La corriente es de 70 mA (máxima corriente entregada por la fuente) y se mantiene constante durante todo el proceso. (B) Fotografía de la celda electroquímica utilizada en el laboratorio, donde se observa el alambre de Pr-Ir sumergido en la solución y las burbujas de H<sub>2</sub> en la superficie. (El cable rojo que se observa en la fotografía es una conexión para medir voltaje y no está representado en el esquema A).

Durante el proceso electroquímico el alambre de Pt-Ir se desgasta de manera simétrica en la interface aire-solución (pues el proceso de oxidación requiere de oxígeno), hasta que la punta se corta. Justo en ese momento se desea detener la señal que entrega la fuente, pues el extremo del alambre está extremadamente afilado y seguir aplicando una señal alterna lo desgasta redondeándolo. El operador del equipo podría estar esperando el momento en que el alambre se corta para detener la fuente, pero esto no es tan sencillo ya que, en la interface, donde ocurre el desgaste del alambre, se producen burbujas (Figura 15-B) (hidrógeno, producto de la reducción del agua) que no permiten visualizar el proceso, y el cilindro (contra electrodo) que rodea el alambre no permite observar la caída del mismo.

Para aplicar la señal alterna en la celda se dispone de una fuente BK Precision 3011B<sup>[25]</sup>. Esta fuente de voltaje permite variar el voltaje de pico ( $V_p$ ) a circuito abierto entre 0,00 y 10,00 V, y puede entregar una corriente máxima de hasta  $I_{rms} = 70$  mA. En este experimento se coloca el voltaje de la fuente en 10,00  $V_p$ , pero debido a la baja impedancia de la celda electroquímica la fuente entrega su máxima corriente durante todo el *etching* electroquímico. Es decir que a fines prácticos se la utiliza como una fuente de corriente, y el voltaje real aplicado en la celda electroquímica es menor que los 10  $V_p$  (se mide con un voltímetro). Se observa que, si el alambre se sumerge aproximadamente 2mm en la solución electrolítica, al aplicar la corriente de 70 mA se mide un voltaje inicial de unos 4  $V_p$ , es decir que el sistema tiene una impedancia en el orden de los 40  $\Omega$ .

El voltaje aumentará paulatinamente a lo largo del proceso debido a que aumenta la resistencia del sistema mientras el alambre se desgasta en la interface, hasta llegar a unos 7  $V_p$ . Luego se observa un salto abrupto a 10  $V_p$  (voltaje de la fuente a circuito abierto), lo cual indica un aumento brusco en la resistencia. Esto ocurre cuando la punta se corta.

Mientras más sumergido esté el alambre mayor será el área de contacto alambre-solución por la cual se difunde la corriente entregada por la fuente, lo cual disminuye la resistencia inicial de la celda electroquímica y por lo tanto también el voltaje aplicado. Es decir que, según el voltaje inicial medido en la celda se tiene una referencia de cuán sumergido esté el electrodo de Pt-Ir. Se observó que esto está relacionado directamente con cuánto tiempo toma el proceso de oxidación hasta que la punta se corte. En el caso en que el voltaje inicial es de 4  $V_p$  el tiempo es de 35 minutos, mientras que si se miden 5  $V_p$  (menos sumergida) el tiempo es de 20 minutos.

El tiempo exacto del proceso es difícil de predecir y el operador debería estar muy atento mirando la señal de voltaje para detener el proceso en el momento indicado. Por esto mismo se planteó el diseño e implementación de un dispositivo electrónico con el cuál se pueda automatizar el proceso de fabricación de las puntas para STM. Esto se puede lograr deteniendo la señal alterna de la fuente en el momento en que el alambre se corta, es decir, cuando el voltaje medido supera cierto valor de corte, que podríamos considerarlo entre los 9,50 y 10,0 Vp.

Inicialmente se consideró implementar un circuito comparador, pero en tal caso el voltaje de corte estaría fijado según las componentes del circuito. Por este motivo se optó por utilizar Arduino UNO, siendo en este caso mucho más versátil y práctico, ya que permite programar diferentes voltajes de corte e incluso pulsos de AC durante cierto intervalo de tiempo, permitiendo controlar en su totalidad el proceso de fabricación de la punta.

### **3.5.2. Componentes del circuito**

#### **Arduino UNO**

Arduino es una plataforma de creación de electrónica de código abierto, la cual está basada en hardware y software libre, flexible y fácil de utilizar. Esta plataforma permite crear diferentes tipos de microordenadores de una sola placa a los que se les puede dar diferentes tipos de uso. En este proyecto se utiliza Arduino UNO (Figura 16), una placa basada en un microcontrolador ATMEL. Los microcontroladores son circuitos integrados en los que se pueden grabar instrucciones, las cuales se escriben con el lenguaje de programación en el software Arduino IDE (Entorno de desarrollo integrado). Estas instrucciones permiten crear programas que interactúan con los circuitos de la placa.

La conexión USB del Arduino UNO permite la comunicación con el software Arduino IDE, además de alimentar la placa. Desde la placa hay dos salidas de voltaje, de 3,3V y 5V, que pueden utilizarse para alimentar componentes del circuito. En el circuito implementado, los 5V de Arduino UNO son suficientes para alimentar todos los componentes.

#### *– Pines*

En la Figura 16 se puede visualizar que Arduino UNO tiene 14 pines digitales (de entrada, o salida) y 6 pines analógicos (de entrada), todos programables con Arduino IDE.

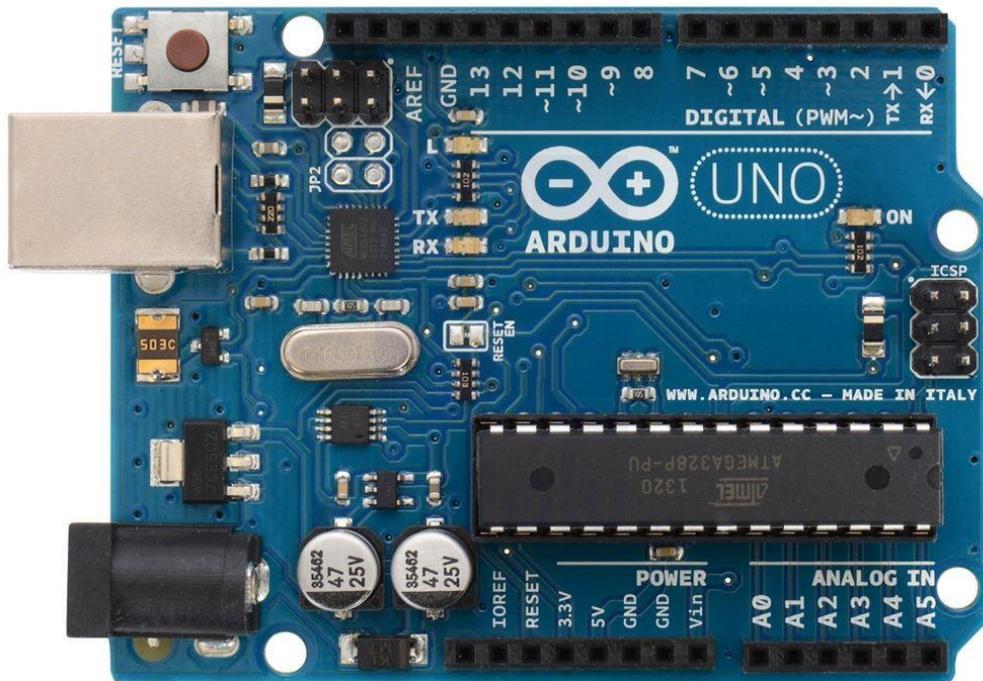


Figura 16: La placa Arduino UNO es de hardware libre y es la que se implementará en el desarrollo de este proyecto.

Los pines digitales pueden aplicar 0 V o 5 V de entrada o salida (según si el pin se configura como entrada o salida desde el software). El voltaje del pin indica si el mismo está en estado bajo (Low = 0 V) o alto (High = 5 V), es decir que los pines digitales son binarios (0 o 1). Un ejemplo simple de implementación sería utilizar un pin de entrada que se lea como High (1) cuando un botón está presionado y como Low (0) cuando está sin presionar. A partir de esta lectura podría accionarse otro componente del circuito que esté conectado a un pin de salida, como un LED. En este caso el Arduino puede encender o apagar el LED según si el botón este o no apretado. Dentro de los 14 pines digitales, hay 6 de ellos que pueden utilizarse como salida analógica (marcados con un símbolo ~), donde se puede regular la tensión de salida entre 0 y 5 V particionando el intervalo en 256 bits (del 0 al 255). Retomando el ejemplo anterior, estos pines podrían utilizarse para controlar el brillo de un LED. En este circuito se utilizarán únicamente pines de salida digitales.

Por otro lado, hay seis pines analógicos que permiten leer tensiones entre 0 y 5 V, particionando el intervalo en 1024 bits. Es decir, podemos leer un intervalo de tensiones desde 0 V hasta 5 V detectando cambios de voltaje de 0,004 V. En el mercado se encuentran muchos sensores de bajo costo para Arduino, que traducen alguna señal física (temperatura, corriente,

voltaje, movimiento, luz, etc.) en una señal de voltaje entre 0 y 5 V. Para este proyecto se utiliza un sensor de voltaje DC que puede leer entre 0 y 25 V.

#### – Código

La estructura básica de un programa de Arduino, denominado *sketch*, se compone de al menos dos partes: Setup() y Loop(). Estas dos partes son obligatorias y encierran bloques que contienen declaraciones, estamentos o instrucciones.

Setup() es la parte del código que se ejecuta una única vez. Se utiliza para inicializar variables, importar librerías y declarar los pines digitales a utilizar como entrada o salida (los pines analógicos se declaran automáticamente como entradas).

Loop() es la parte del código que se ejecuta cíclicamente y por lo general contiene la información principal del *sketch*, ya que se lee información de los pines de entrada (analógicos o digitales) y se pueden realizar acciones a partir de estas lecturas utilizando los pines de salida.

#### **Sensor de voltaje**

Si bien la entrada analógica de Arduino lee voltajes entre 0 y 5 V, en este proyecto se precisa medir un voltaje en el orden de 10 V. Esto no resulta un problema, ya que se puede medir un voltaje superior a 5 V utilizando un divisor de tensión resistivo apropiado según la magnitud de voltaje que se requiera medir. En el mercado ya se encuentra un módulo sensor de voltaje para medir en el intervalo de 0 a 25 V, el cual se basa en un divisor de voltaje y tiene una resolución analógica de 0,0244 V (Figura 17). Se utilizó este sensor de voltaje para la implementación del proyecto.

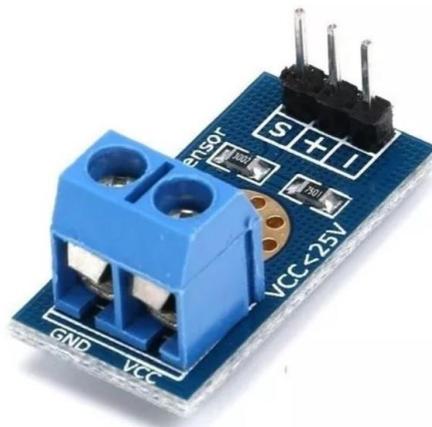


Figura 17: Módulo sensor de voltaje para Arduino. Se basa en un divisor de voltaje resistivo para medir voltajes DC en el intervalo de 0 a 25 V. Los pines + y – se conectan a 5 V y GND del Arduino. El pin S se conecta a un pin analógico (de entrada). El voltaje a medir se aplica en las entradas GND y VCC.

## Relé

El relé o relevador es un aparato eléctrico que funciona como un interruptor que es accionado eléctricamente. Como se muestra en la Figura 18, funciona con un electroimán que se enciende al pasar una pequeña corriente por la bobina.

Desde Arduino puede programarse lo siguiente: si el voltaje medido por el sensor es superior a cierto voltaje de corte ( $V_c$ ) se acciona el relé, deteniendo el proceso electroquímico al abrir el circuito de la fuente alterna. Una vez abierto el circuito no se vuelve a cerrar, dando por finalizada la fabricación de la punta, en tanto que el voltaje medido por el sensor será cero una vez accionado el relé.

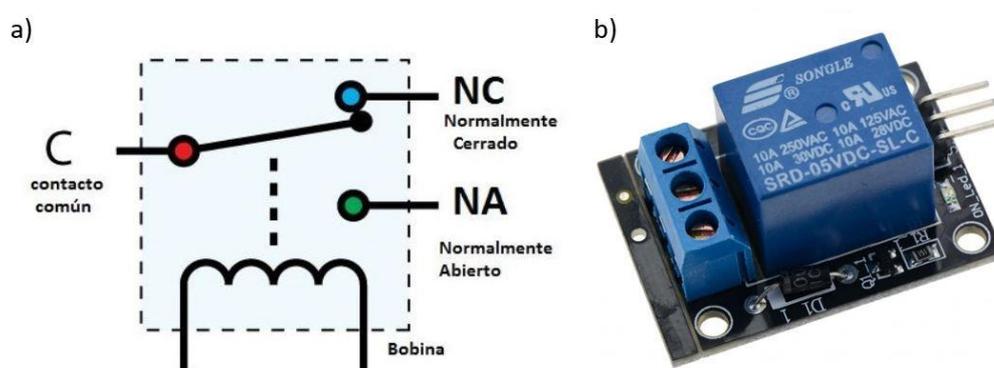


Figura 18: (A) Esquema del funcionamiento de un relé. Mientras no pasa corriente por la bobina el imán está apagado y las entradas C (común) y NC (normalmente cerrado) están en contacto, mientras que C está abierto con NA (normalmente abierto). Cuando circula corriente por la bobina se acciona el electroimán, el cual mueve la llave desde NC (abriéndolo de C) hasta NA (cerrándolo con C). (B) Módulo relé para Arduino. Los pines + y - se conectan a 5 V y GND del Arduino. El pin S se conecta a un pin digital de salida, desde donde se enciende o apaga el relé.

## LED RGB indicador

Por cuestiones de practicidad, es conveniente incluir un LED que sirva como indicador de cuando el proceso electroquímico está activo. Así, se realizó el diseño de manera tal de que mientras la punta de Pt-Ir se está fabricando, un LED rojo esté encendido, y una vez acabado el proceso (cuando el relé se enciende), que un LED verde parpadee cada un segundo. Para esto se utiliza un único LED RGB de ánodo común como el que se muestra en la Figura 19. Al ser un LED de ánodo común la programación desde Arduino se realiza con “lógica negativa”, es decir que si el estado del pin es HIGH el LED se apaga, y si es LOW se enciende.

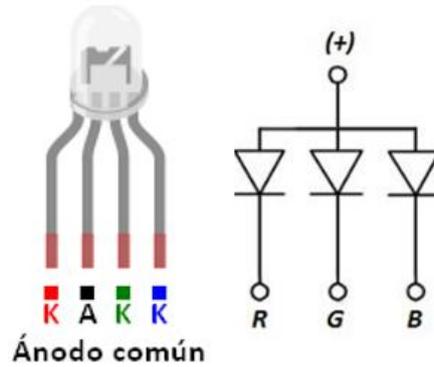


Figura 19: Esquema de un LED de ánodo común, utilizado en el proyecto. El pin (+) se conecta a los 5V de Arduino, y los pines RGB a utilizar se conectan a pines digitales de Arduino.

Cada uno de los LED's a utilizar deben ir conectados a una resistencia (R) para disminuir la corriente en el circuito y evitar que se queme el LED. Un valor adecuado para las R's es de  $330\Omega$ .

### 3.5.3. Método de medición de una señal alterna

El módulo de sensor de voltaje descrito en la sección anterior es para medir corrientes DC, pero puede utilizarse para medir corrientes AC realizando una programación adecuada del *sketch*.

Cuando se aplica una polarización opuesta en el sensor (el positivo en GND y el negativo en VCC) el sensor no mide. Así, la señal de la fuente alterna leída por el sensor de voltaje tendrá la forma de la parte positiva de la señal senoidal. El problema es que la medición del voltaje desde Arduino se realiza en un instante dado, en tanto que el valor medido caerá en cualquier punto de esta señal y podría medirse cualquier valor entre 0,00 V y el voltaje de pico, como se muestra en la Figura 20.

Lo que se desea medir es el  $V_p$ , y esto se soluciona con una implementación conveniente del código: En cada Loop se realizan 150 mediciones del voltaje, espaciadas cada un milisegundo. Para una señal de 14 Hz (frecuencia de la fuente) el período es de 72 ms, en tanto que las 150 mediciones abarcan poco más de dos períodos. La Figura 21 presenta un ejemplo de dichas mediciones. Estos datos se guardan en un arreglo (vector) de 150 componentes y luego se toma como voltaje de pico al valor máximo. Debido a la alta velocidad de muestreo, dicho valor máximo es un muy buen representante del verdadero valor de pico.

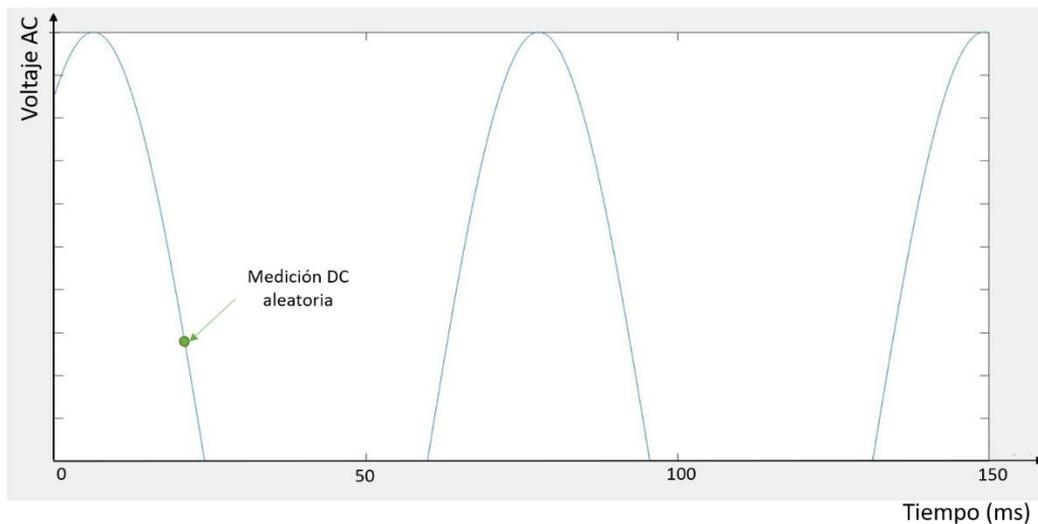


Figura 20: El sensor de voltaje observa como “cero” a la región negativa de la señal aplicada por la fuente. Cualquier medida realizada por el sensor de voltaje caerá en algún punto aleatorio de la señal AC y lo más probable es que el punto medido no sea el voltaje de pico.

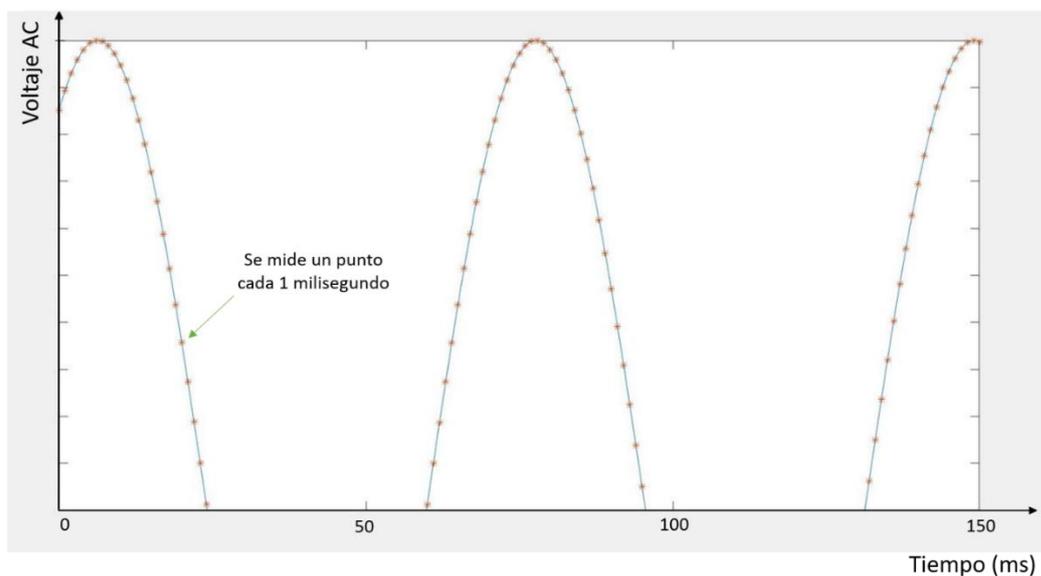


Figura 21: Si se realizan 150 mediciones equiespaciadas en un milisegundo (puntos rojos) podemos garantizar que el punto máximo medido será el valor de pico. Este método es eficiente para frecuencias en el orden de los 14Hz, ya que a frecuencias menores no se garantiza que haya un máximo dentro del intervalo y a frecuencias mucho mayores no se asegura que alguno de los 150 puntos medidos caerá en un máximo.

### 3.5.4. Diseño del circuito y conexión a la celda electroquímica

Una vez definidos los componentes del circuito se realizó un esquema en el software de código abierto Fritzing (<https://fritzing.org/>), como se muestra en la Figura 22.

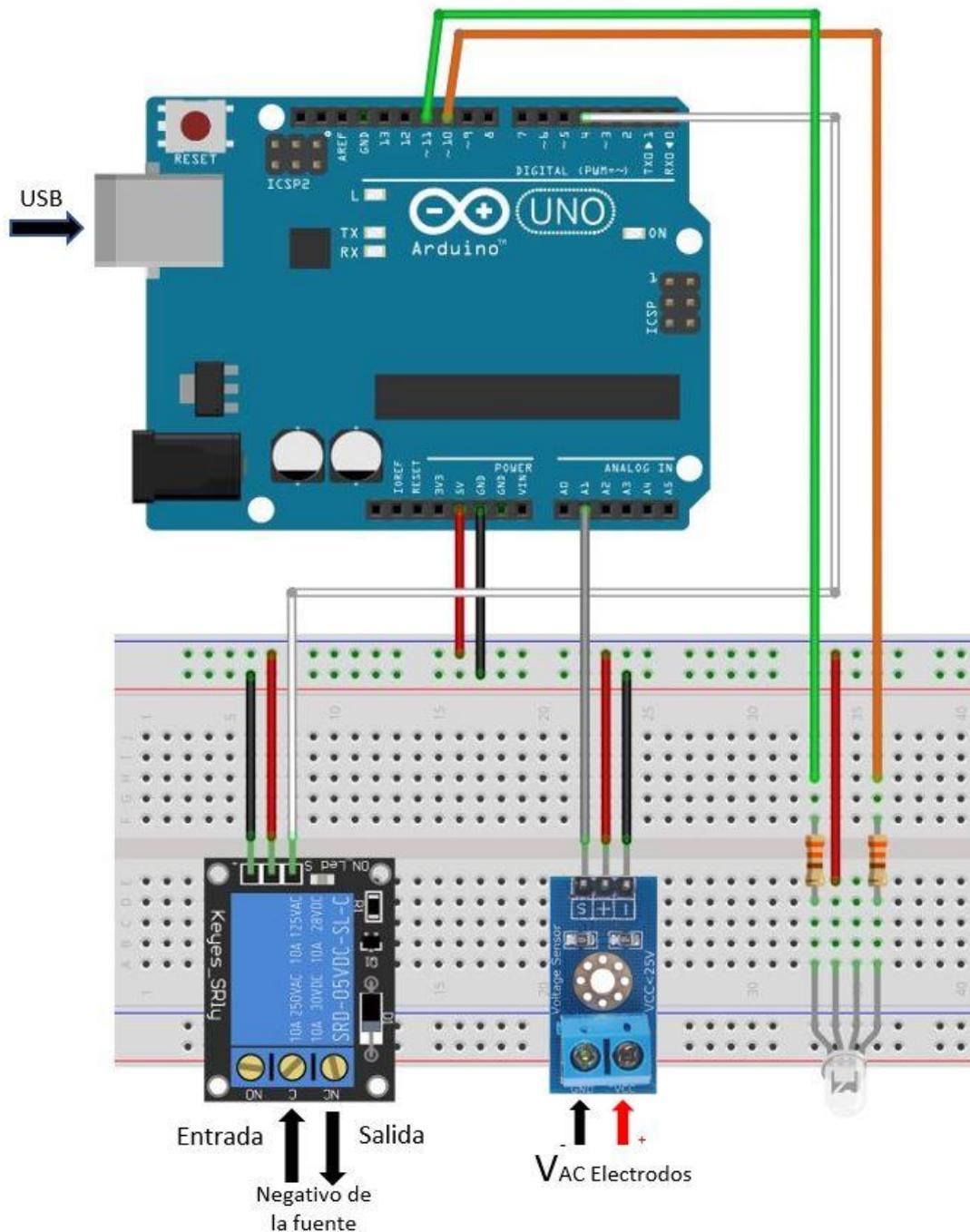


Figura 22: Diseño del circuito a implementar en Fritzing. La placa Arduino UNO se alimenta por medio del USB. El relé y los LED's rojo y verde se conectan a pines digitales, mientras que el sensor de voltaje a un pin analógico de entrada. Todos estos componentes se alimentan con los 5 V de Arduino. Las resistencias utilizadas en los LED's son de 330  $\Omega$ .

En la Figura 23 se esquematiza cómo se conecta el equipo a la celda electroquímica. Uno de los cables (rojo) de la fuente AC se conecta directamente al electrodo de Pt-Ir. El otro cable (negro) de la fuente se conecta al punto C del relé, y el punto NC del relé se conecta al contra electrodo de la celda (cilindro de acero). De este modo, mientras el relé esté apagado y

la fuente AC encendida, el proceso electroquímico estará en marcha. Además, se conectan el electrodo y contraelectrodo al sensor de voltaje para Arduino, el cual medirá el voltaje de pico aplicado en la celda electroquímica (como se detalló en la sección anterior).

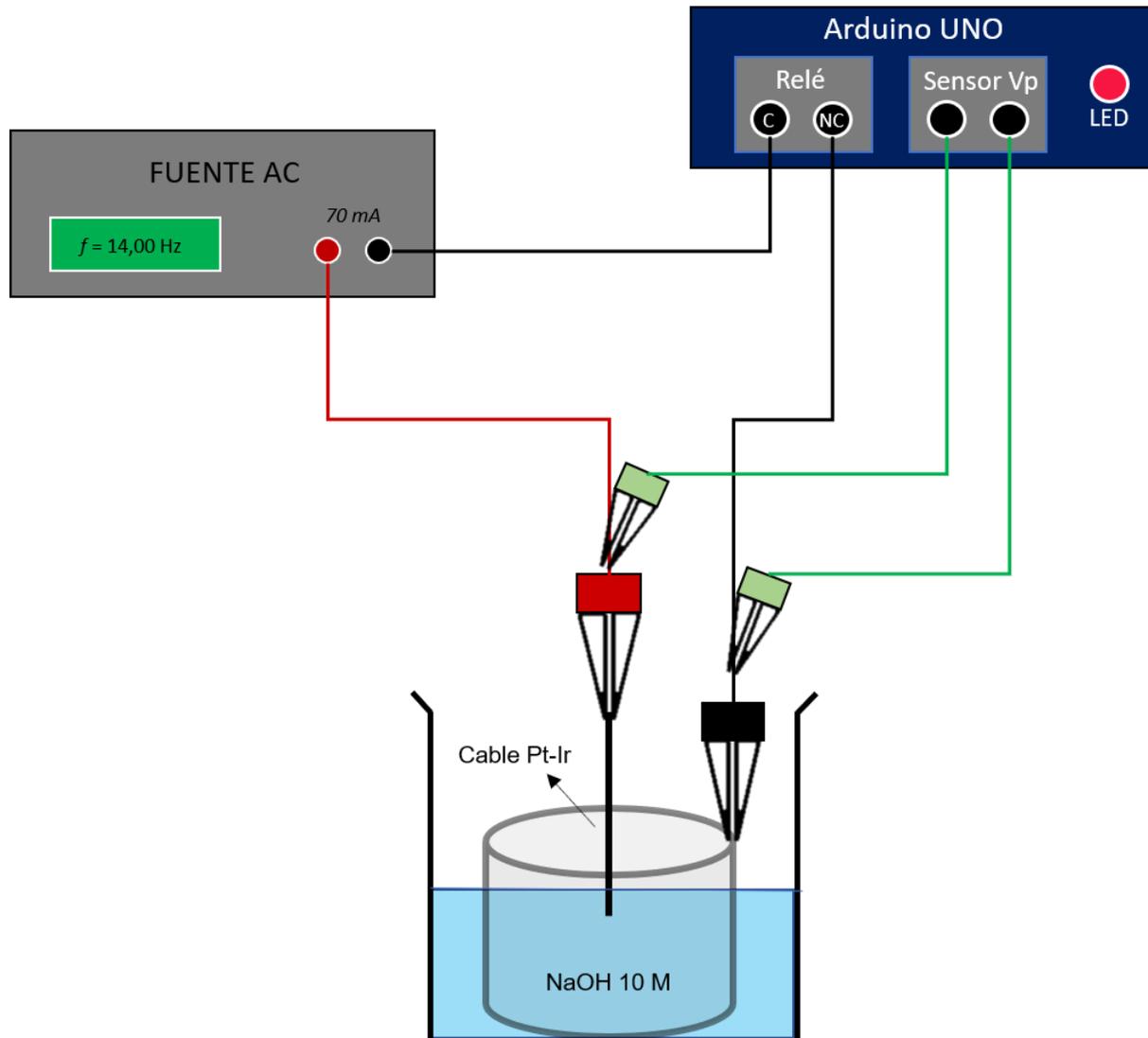


Figura 23: Esquema de conexiones de la fuente AC y el circuito Arduino a la celda electroquímica. Inicialmente el relé está apagado y ocurre el etching electroquímico. Cuando la punta se corta, el voltaje medido por el sensor de Arduino alcanza los 10 V, lo cual acciona el relé y detiene la señal AC aplicada en la celda.

Al ejecutar el código de Arduino, inicialmente el LED rojo estará encendido y el relé apagado. Las mediciones de voltaje se muestran en el monitor serial del software cada 300 ms, permitiendo una lectura cómoda del voltaje a medida que transcurre la erosión del cable. Cuando el voltaje medido alcanza cierto valor de corte (10 V, que es la fuente AC a circuito abierto) se acciona el relé y se apaga el LED rojo. Luego se realiza otra medición del voltaje, la cual también se muestra en el monitor serial (será la última medición mostrada en pantalla),

con el fin de asegurar que el sistema ha funcionado correctamente y que el voltaje en la celda cayó a cero. Luego el LED se enciende de color verde, parpadeando cada 1 segundo, indicando que el proceso terminó.

## 4. Resultados y discusiones

### 4.1 Exfoliación y caracterización de cristales $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$

#### Exfoliación electroquímica y solvotérmica

En una primera instancia se intentó la exfoliación electroquímica de cristales  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  con  $x = 0,11$  en una celda de tres electrodos. El producto de exfoliación, ya sea en medio acuoso u orgánicos, usando un método potenciostático o por barrido de potencial, fue analizado por espectroscopia infrarroja (FTIR), mostrando claros indicios de degradación, probablemente por reducción del  $\text{Ti}^{+4}$ . El potencial de reducción de la cupla  $\text{Ti}^{+4}/\text{Ti}^{+3}$  en medio ácido es de  $\sim 50\text{mV}$  (vs el electrodo normal de hidrógeno) [26]. En la Figura 24 se muestra la celda utilizada y el producto resultante del proceso de exfoliado. Estos resultados demuestran que la exfoliación electroquímica no es simple debido a que el potencial necesario para la producción de hidrogeno molecular esta superpuesto a la reducción de los iones  $\text{Ti}^{+4}$ . La reducción del  $\text{Ti}^{+4}$  implica un cambio en la naturaleza química del material; con lo cual, lo que se obtendrá como producto es una mezcla de sustancias en lugar de láminas de  $\text{TiSe}_2$ . Estos datos demuestran que la exfoliación electroquímica puede llegar a ser un desafío experimental que requeriría un estudio más detallado del comportamiento electroquímico de cristales de  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ .

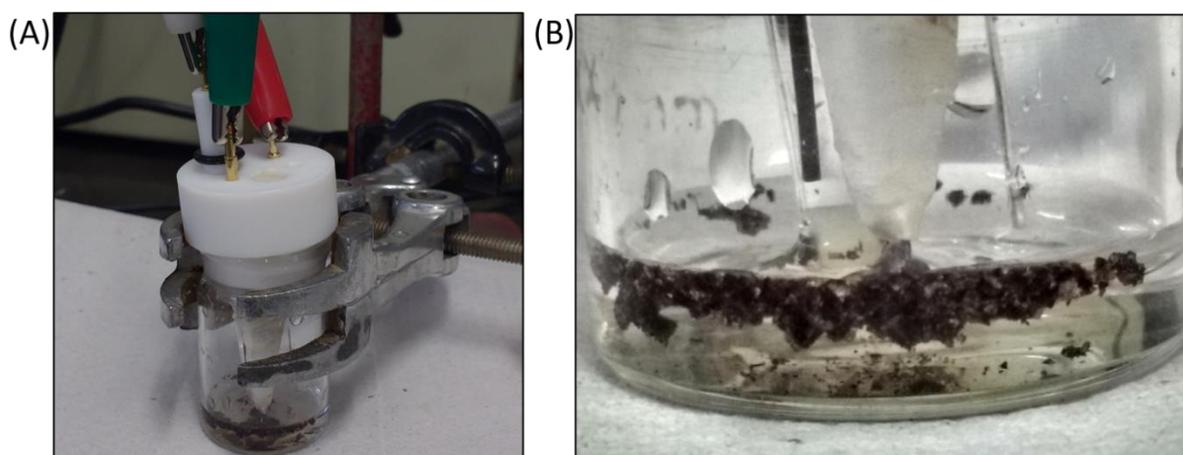


Figura 24: (A) Celda electroquímica empleada en los experimentos. Se utilizó  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  como electrodo de trabajo y un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo normal de hidrogeno (en medio acuoso) o un alambre de Ag (en THF) como electrodo de referencia o pseudoreferencia respectivamente. (B) Imagen del material expandido luego de ser sometido a un proceso de reducción.

Por otro lado, se intentó exfoliar el cristal mediante un proceso solvotérmico, colocándolo en un reactor con hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) en condiciones subcríticas. La hidracina como intercalante parece ser muy eficiente, ya que luego de unas pocas horas a temperatura ambiente

y presión atmosférica se observa fácilmente una expansión en el cristal de  $\text{TiSe}_2$ . Las condiciones subcríticas aceleran notablemente el proceso y en tres horas a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  se encuentran pocos restos masivos del cristal en el reactor (Figura 25). Posteriormente, el material exfoliado se precipita y lava por centrifugación, intercambiando parte de la hidracina por agua como solvente.

Dada la simplicidad y aparente eficiencia de exfoliación obtenida mediante la síntesis solvotérmica se dejaron de lado nuevos intentos de exfoliación por medios electroquímicos y se centró el estudio en la exfoliación solvotérmica.



Figura 25: Imagen de la dispersión de  $\text{TiSe}_2$  luego del tratamiento solvotérmico en hidracina a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Se observa una dispersión conteniendo algunos fragmentos macroscópicos en la parte inferior del recipiente, los cuales son eliminados por centrifugación.

### **Caracterización por microscopía de fuerza atómica**

#### **$\text{Cu}_{0.11}\text{TiSe}_2$ - cristal (1) y $\text{TiSe}_2$ - cristal (2)**

Se utilizaron los cristales 1 y 2 de la Figura 13 y se realizó la exfoliación a partir de hidracina con el método solvotérmico a temperatura y presión atmosférica, y en condiciones de alta temperatura y presión (por debajo del punto crítico).

El primer cristal está dopado con átomos de cobre,  $\text{Cu}_{0.11}\text{TiSe}_2$ . En este caso se puede observar que el proceso de expansión se produce espontáneamente en condiciones de presión y temperatura ambiente a las pocas horas de que el cristal entra en contacto con el solvente. Las imágenes por AFM de las muestras, tratadas tanto en condiciones ambiente como subcríticas, muestran una alta densidad de nanopartículas que impiden visualizar láminas del

crystal  $\text{TiSe}_2$ . Aquí se debe puntualizar que, al producirse la exfoliación, resulta muy probable que se liberen átomos de Cu que posteriormente terminen interaccionando entre sí para dar lugar a partículas de cobre de tamaño manométrico. Entonces, para poder caracterizar este material se debería previamente aplicar un método de separación que elimine las nanopartículas, quedando esto fuera del objetivo de este trabajo.

El cristal de  $\text{TiSe}_2$ , sin Cu como dopante ( $x=0$ ), requiere para su exfoliación tratamiento en condiciones subcríticas; no se visualiza expansión en condiciones de presión y temperatura ambiente. Esto es esperable porque se sabe que los átomos de cobre están interaccionando con los átomos de selenio de láminas adyacentes y produciendo una expansión del cristal [27]. Las medidas de topografía del producto de exfoliación mediante AFM muestran una baja densidad de láminas 2D, y los fragmentos encontrados presentan alturas entre los 3 y 10 nm (Figura 26). Es decir que el cristal no se ha exfoliado completamente hasta obtener láminas únicas ( $\sim 0,60$  nm). Esto evidencia una baja eficiencia en el proceso de exfoliación y lograr una completa exfoliación en láminas únicas requiere de una optimización del proceso que involucre una mayor temperatura y/o tiempos de tratamiento.

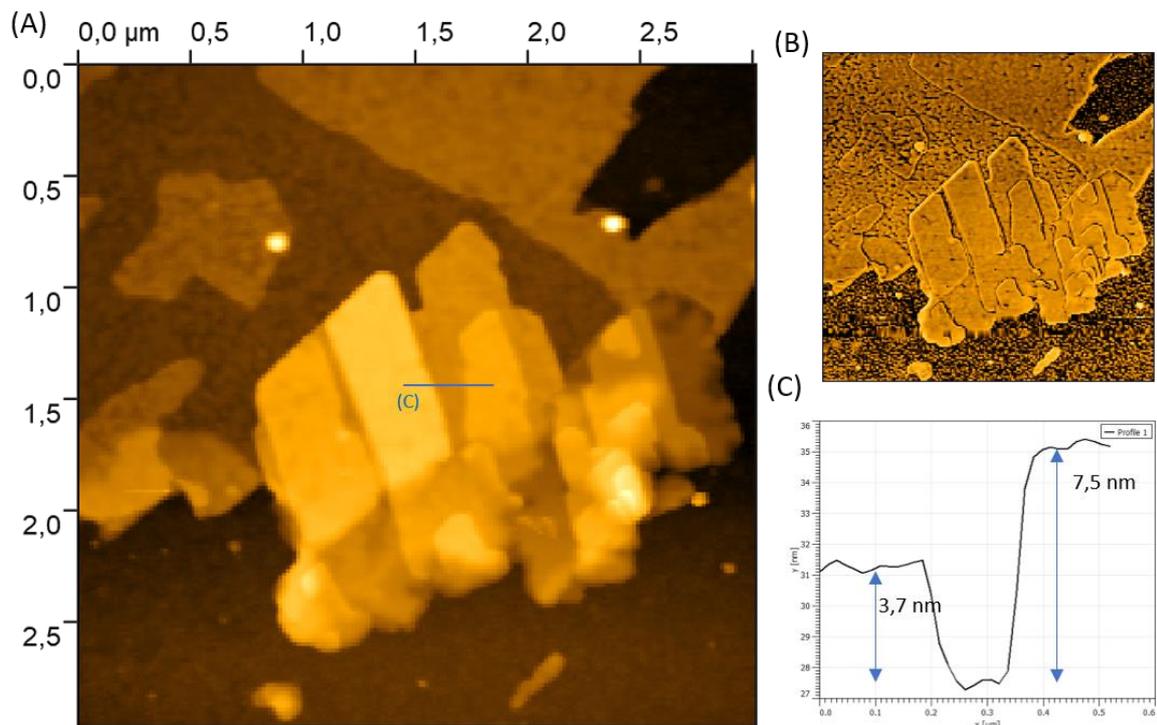


Figura 26: (A) Imagen de topografía de  $3 \times 3 \mu\text{m}$  de láminas  $\text{TiSe}_2$  obtenidas con AFM en modo de contacto intermitente. Se observa una aglomeración de láminas bidimensionales de  $\text{TiSe}_2$  con diferentes alturas. (B) Imagen de fase. Las láminas de  $\text{TiSe}_2$  se pueden distinguir del sustrato (mica) debido a diferentes propiedades mecánicas. (C) El perfil de altura marcado en la figura (A) se representa gráficamente de derecha a izquierda. Se miden dos

pasos de 3,7 y 7,5 nm entre láminas, lo que corresponde a la altura de seis y doce monocapas de TiSe<sub>2</sub> (~0,60 nm) respectivamente.

Evidentemente la presencia de los átomos de cobre cumple un papel muy importante en el proceso de exfoliación. Por un lado, la distancia entre láminas de TiSe<sub>2</sub> es mayor y por tanto su interacción más baja; y por el otro, la hidracina interacciona con los átomos de cobre aumentando la distancia interlaminar.

### **Cu<sub>0,065</sub>TiSe<sub>2</sub> - cristal (5)**

Si la presencia del cobre produce el efecto mencionado en el párrafo anterior, un nivel de dopado menor debería hacer más dificultoso la exfoliación y disminuir la presencia de nanopartículas como impurezas. Se trabajó entonces con el cristal 5 de la Figura 13 cuyo contenido en cobre es prácticamente la mitad, y se realizó la exfoliación en hidracina con el método solvotérmico. Aquí, si bien se observaron la presencia de pequeñas partículas que podrían ser nanopartículas de cobre, su cantidad es mucho menor, y diluyendo lo suficiente se pudieron encontrar regiones de la muestra libres de ellas.

Las mediciones de topografía mediante AFM muestran que la altura de estas láminas es de (0,61±0,08) nm, midiendo con respecto al sustrato de mica (Figura 27). Esto concuerda con los reportes previos en monocapas de TiSe<sub>2</sub> sintetizadas por crecimiento epitaxial y también se corresponde a la separación entre capas en la red tridimensional del material (c~0.60 nm) [17].

A continuación, se discute otro punto que, si bien en este caso particular puede no ser muy importante, en otros sistemas 2D puede ser relevante. Como se mencionó en la introducción (sección 1.3.1), el AFM medirá topografías a partir de la interacción entre la punta y la muestra, y esta interacción tiene la forma del potencial de Lennard Jones el cual depende cuantitativamente de los materiales que interaccionan entre sí. Es decir que, cuando la punta del AFM pasa de un material a otro hay un cambio en la interacción punta - material, que en algunos casos puede ser medido como un cambio en la amplitud de oscilación del cantiléver y ser incorrectamente interpretado por el AFM como un cambio en la topografía. Entonces, al medir alturas (y sobre todo si se tratan de valores muy pequeños, como alturas de materiales 2D) siempre que sea posible se deben medir entre dos materiales idénticos. De esta manera la medida realizada será puramente topográfica, sin contribuciones de cambios en las fuerzas de interacción punta-muestra.

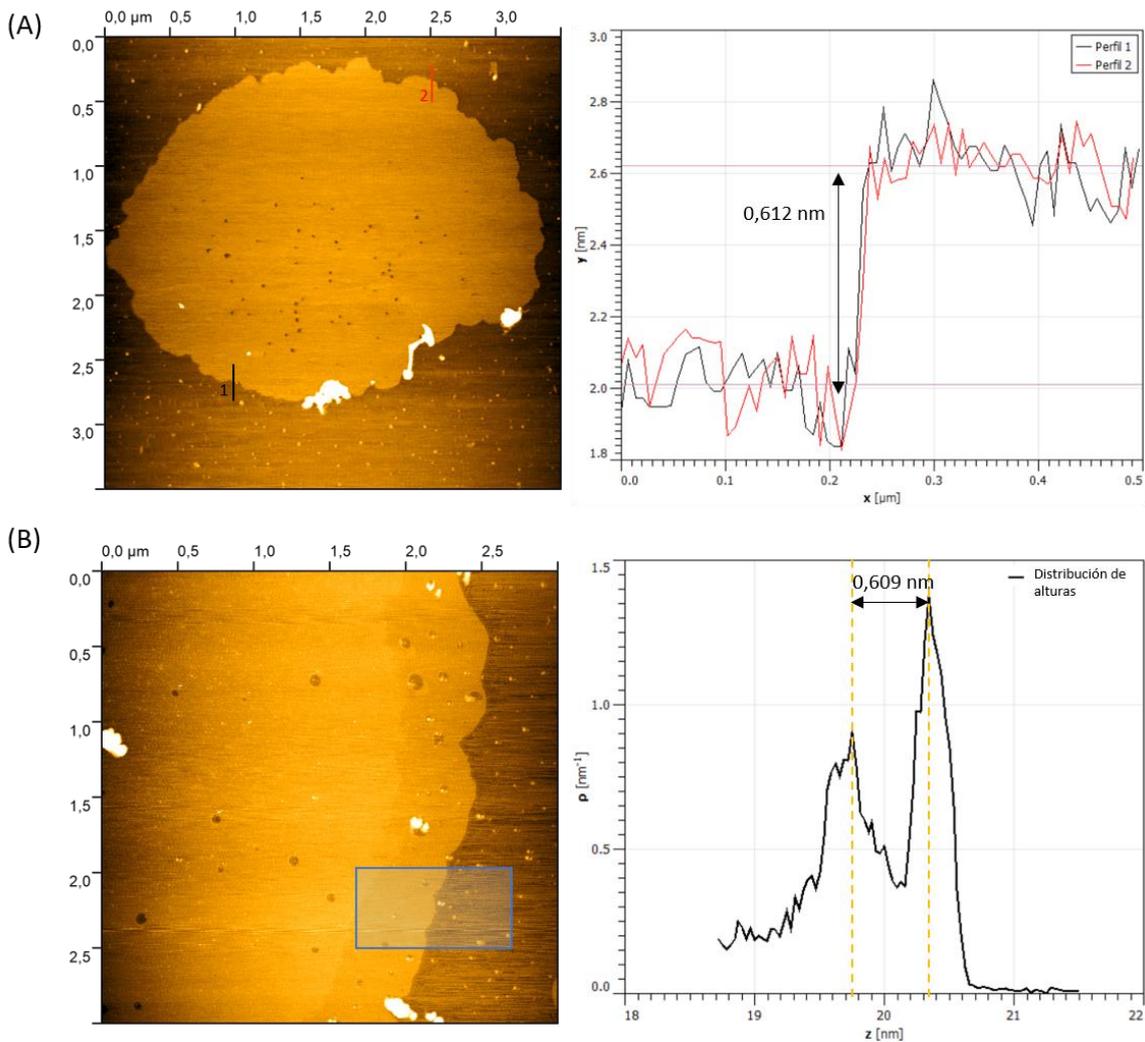


Figura 27: Imágenes de topografía de 3,5x3,5 μm y 3x3 μm obtenidas con AFM en modo contacto intermitente. Se observan láminas únicas de TiSe<sub>2</sub> con alturas de (0,61±0,08) nm. (A) Se mide la topografía de manera directa mediante dos perfiles de altura. (B) Se obtiene la distancia entre la lámina y el fondo de mica por medio de una distribución de alturas en el área seleccionada (herramienta de Gwyddion).

En esta muestra, las láminas de TiSe<sub>2</sub> están muy dispersas en la superficie de mica debido a que la muestra se diluyó para evitar la presencia de nanopartículas, por lo tanto, no fue posible encontrar láminas de TiSe<sub>2</sub> encimadas entre sí y se midió la topografía con respecto al sustrato de mica. Si bien hay un cambio real en la topografía TiSe<sub>2</sub> - mica, puede que un porcentaje (no determinado) de la altura medida se deba en realidad al cambio en las propiedades superficiales de los materiales. De igual manera, en esta caracterización particular se buscó distinguir monocapas TiSe<sub>2</sub>, en tanto que cualquier pequeña variación en la topografía debido al cambio de material es despreciable frente a la altura de una bicapa (~1,20 nm) o multicapas.

El tamaño o área de las láminas individuales es otra propiedad importante de determinar. No obstante, una distribución del tamaño lateral de las láminas fue difícil de evaluar por limitaciones del campo máximo de escaneo del microscopio ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ ), ya que en general sus dimensiones laterales son mayores a los 10 micrones. Por otra parte, el análisis bajo microscopio óptico de las muestras permite ver las láminas grandes, pero no las pequeñas. Se debería emplear otra técnica de microscopía, como ser la electrónica de barrido, para poder realizar esta evaluación.

Se observa además en la Figura 27 que las láminas presentan pequeños defectos (huecos). Algo que restaría de determinar es si los defectos son consecuencia del método de exfoliación solvotérmica –por *etching* químico– o si bien ya existían en el cristal. Una posibilidad sería medir las láminas mediante STM e identificar, con resolución atómica, que la ubicación de las densidades electrónicas sea la correspondiente a una lámina de  $\text{TiSe}_2$  obtenida por crecimiento epitaxial.

## **4.2 Láminas de GO en humedad variable**

En primera instancia se utilizó una muestra muy diluida de GO en agua, depositándola sobre mica por *drop casting* y permitiendo que el solvente se evapore en un desecador a temperatura y presión ambiente. Ocurre que la densidad de láminas en la muestra es baja y además las láminas son muy extensas, en tanto que es difícil encontrar saltos entre láminas para medir la topografía. De igual manera, con el fin de discutir algunos detalles en el análisis de las imágenes, en la Figura 28 se muestra una medición particularmente interesante de esta muestra de GO en una atmósfera controlada de 75% humedad relativa (HR).

Debido a que el GO es hidrofílico, las moléculas de agua son adsorbidas a lo largo de todo el material. El agua también cubre el sustrato de mica, pero a diferencia del GO, al no ser tan hidrofílica, hay algunas regiones donde no se observa la presencia agua. Estas regiones son fácilmente identificables como depresiones en la topografía (en el orden de 1 y 1,5 nanómetros), pero son más identificables aún en la imagen de fase ya que las interacciones mecánicas entre el cantiléver y las regiones con agua son muy diferentes a la de las regiones sin agua. Además, en la imagen de fase se puede notar un contraste entre el GO y la mica.

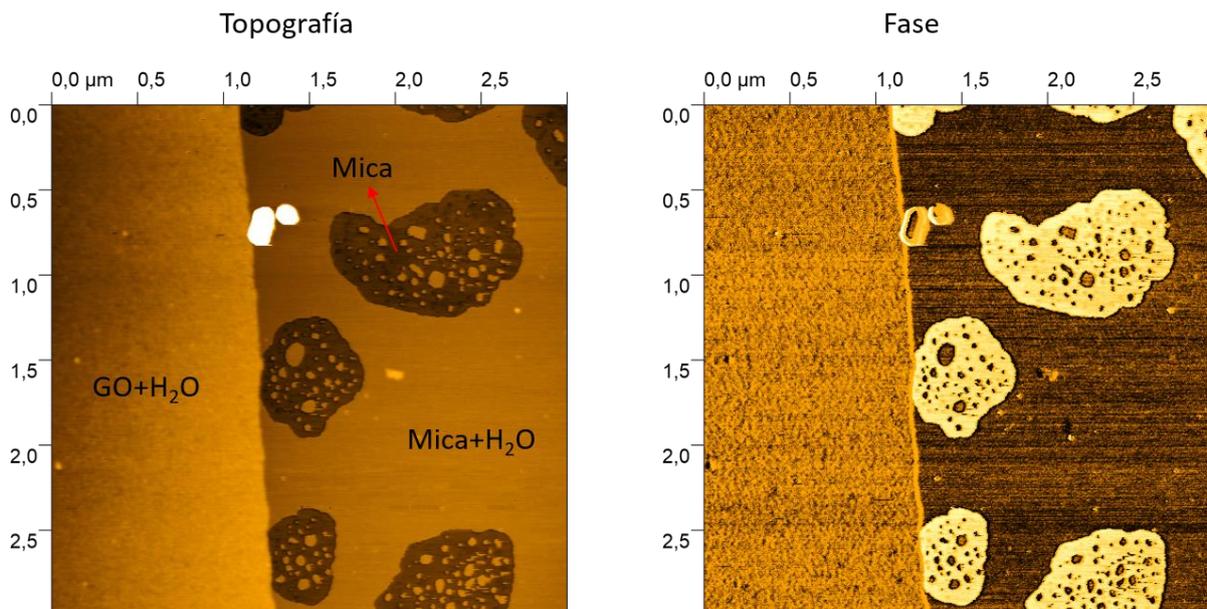


Figura 28: Imagen por AFM en modo acústico (intermitente) de una muestra de GO sobre mica en una atmosfera de aire con un 75% HR. Se muestran la topografía y la imagen de fase de una región de 3x3  $\mu\text{m}$ . Las dos imágenes en conjunto facilitan identificar los diferentes materiales en la muestra. El GO es hidrofílico en tanto que el agua lo cubre de manera homogénea, mientras que en el caso de la mica hay regiones sin agua.

En este caso particular se tiene la información de que el GO debe ser más alto que la mica y se sabe que el GO es altamente hidrofílico (por lo cual no sería posible encontrar regiones sin agua como en el caso de la mica). Esta información permitiría identificar los materiales en la muestra a partir de la imagen de topografía únicamente, pero en general se requiere de la imagen de fase junto a la topografía para hacer este análisis.

En este experimento es muy importante distinguir las distintas regiones, ya que se desean medir las diferencias de alturas entre láminas de GO, y no entre el GO y la mica. Si se mide la topografía entre el GO y mica, parte de esta variación será por el cambio de material además del cambio de topografía, como se discutió en la Sección 4.1 para el caso del  $\text{TiSe}_2$ . Además, y quizás más influyente en este caso, las moléculas de agua que cubren tanto mica como GO se adsorben de forma diferente en cada superficie, por lo que medir entre materiales distintos aportaría una variación topográfica debida exclusivamente al ordenamiento estructural de las moléculas de agua. Otro punto es que en este experimento se busca comparar la altura entre monocapas de GO en distintas condiciones ambientales, en tanto que se requiere una mayor precisión que en el caso del  $\text{TiSe}_2$  donde se buscaba distinguir monocapas de multicapas.

Como el fin es medir los bordes de las láminas, es conveniente que las láminas 2D no sean tan extensas. Para asegurar que se encontrarán bordes en el campo de  $10 \times 10 \mu\text{m}$  del escáner, se utiliza una muestra de GO menos diluida y se la expone durante una hora a ultrasonido, con el fin de romper las láminas y encontrar más bordes.

Primero se reduce la humedad en la cámara a valores menores que el 1%. Se realizan mediciones con AFM y luego, manteniendo fijos los parámetros de medición y utilizando siempre el mismo cantiléver, se modifica la humedad al 75% para realizar nuevas mediciones sobre la misma muestra. Se seleccionan las mejores imágenes tanto en 1%HR como en 75%HR, y se miden muchos bordes de láminas para realizar una distribución de alturas y así obtener un valor con el menor error porcentual posible.

En la Figura 29 se muestran dos de las imágenes de GO sobre mica que se utilizaron para medir alturas entre láminas. Notar que en la imagen (A), la mica se ve como una región oscura en la imagen de fase y como se mencionó, se debe procurar medir entre láminas de GO y no respecto del sustrato. En esta figura se muestran como ejemplo algunos de los saltos entre láminas medidos (entre todas las imágenes se midieron hasta 150 escalones, para cada condición de humedad). Con estos datos se realiza un histograma (Figura 30) y así se obtiene la altura media y desviación para ambos casos: con humedad controlada al 75%HR y menor al 1%HR.

A partir de los datos representados en la Figura 30 se obtiene que la altura media de las láminas de GO varía según las condiciones de humedad ambiente, pasando de 0,97 nm en una atmósfera seca, a 1,08 nm en una humedad del 75%. Esto implica un aumento en la altura en el orden del 10%. Los resultados se condicen con lo esperado ya que el GO es altamente hidrofílico debido a la presencia de grupos oxigenados, los cuales interaccionan fuertemente con las moléculas de agua adsorbiéndolas en la superficie y aumentando así el espesor de las láminas.

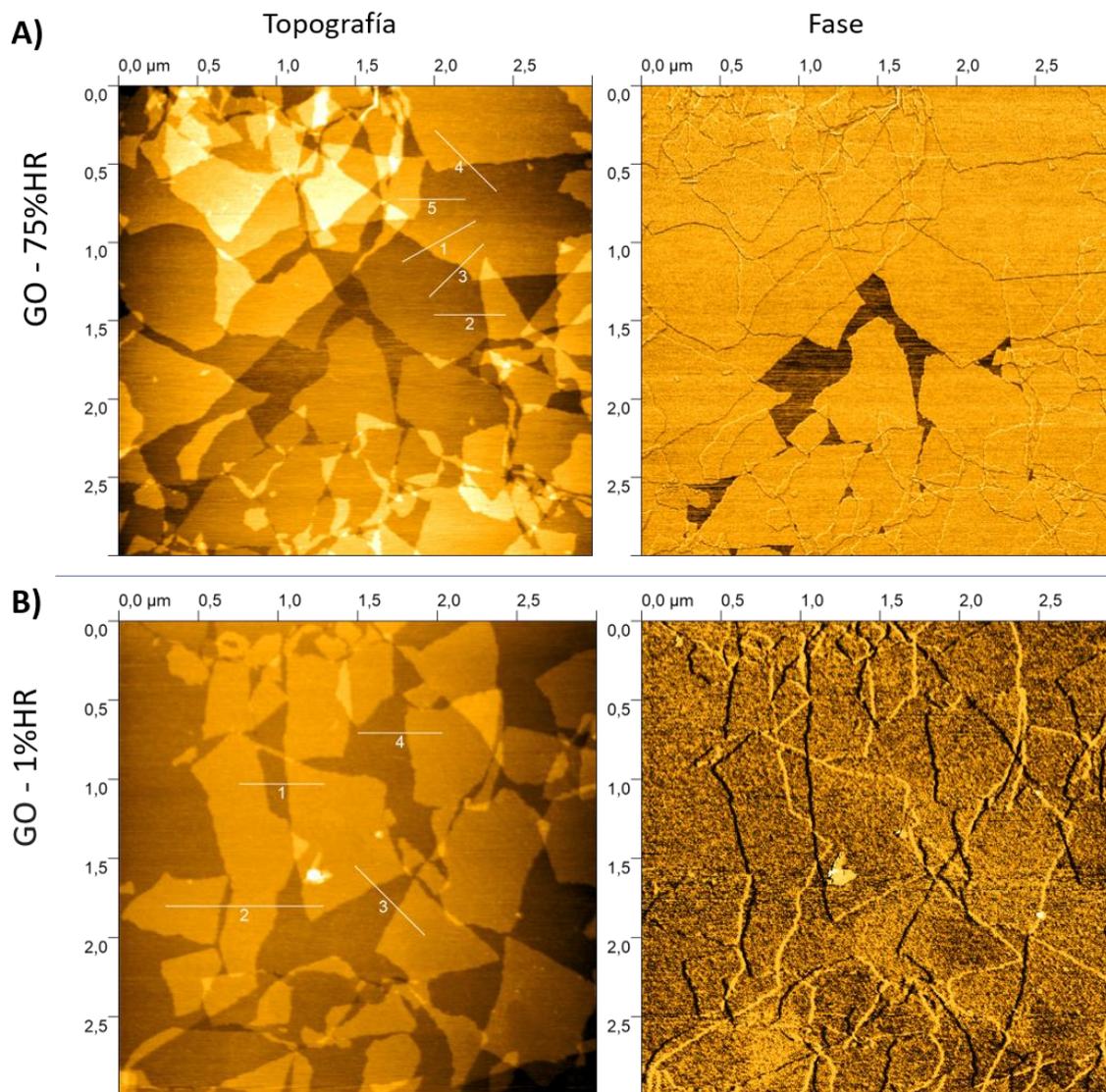


Figura 29: Imágenes por AFM en modo acústico de láminas de GO sobre mica en distintas condiciones de humedad ambiente (75% y menor al 1%). En cada caso se muestra la imagen de topografía y de fase. En la imagen de fase (A) se observa una región de mica la cual hay que evitar al medir alturas, mientras que en la fase de (B) se verifica que todo el material en esa región es GO. En las imágenes de topografía (A) y (B) se muestran, de manera orientativa, algunos de los perfiles de las alturas medidas.

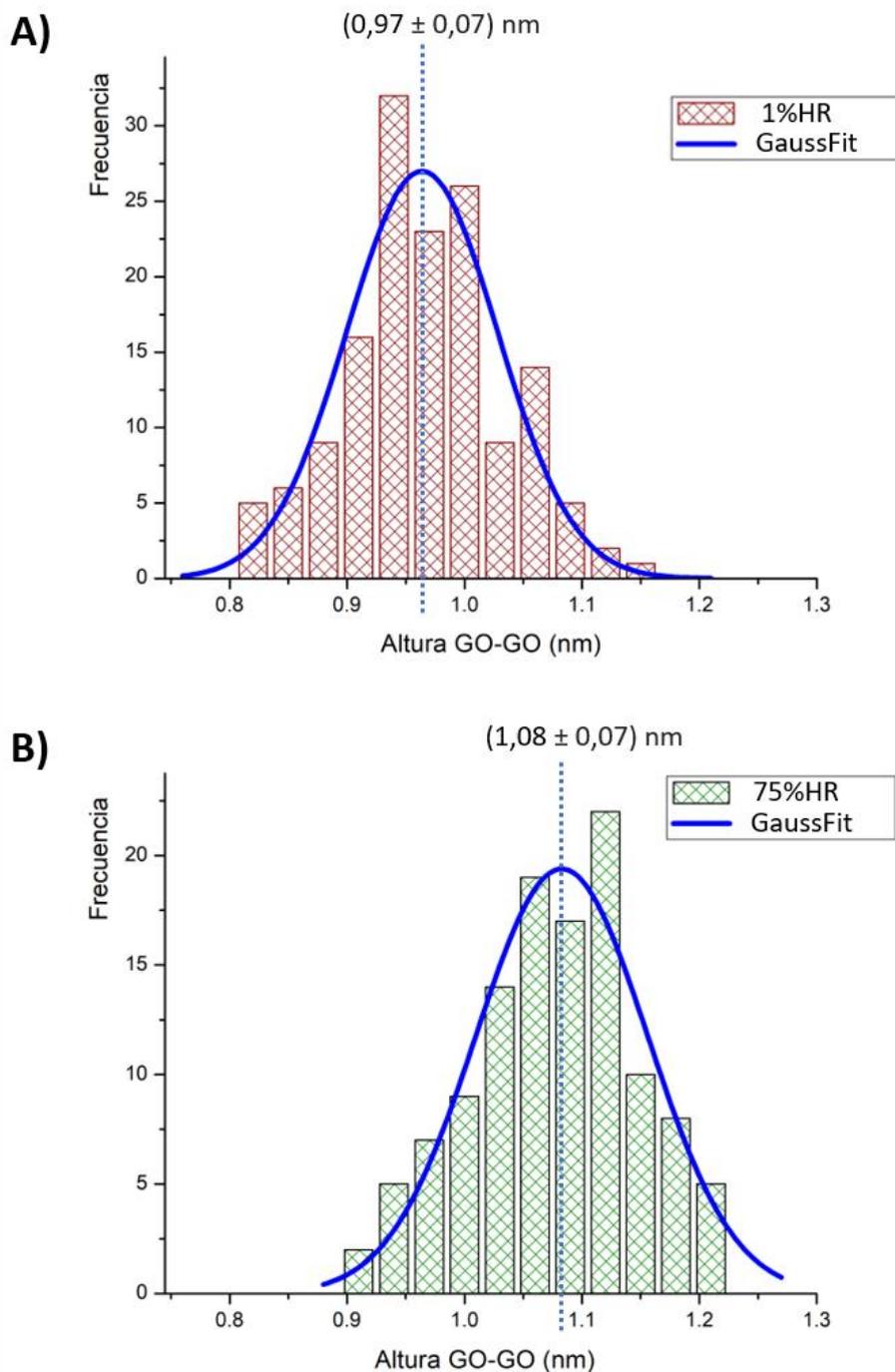


Figura 30: Histogramas de alturas medidas entre láminas de GO y ajuste de curva gaussiana. (A) En condiciones controladas de humedad menor al 1%HR la altura de las láminas de GO resulta ser de  $(0,97 \pm 0,07)$  nm. En este histograma se utilizaron 148 datos. (B) En condiciones de humedad de 75%HR la altura entre láminas es  $(1,08 \pm 0,07)$  nm. Se utilizaron 117 mediciones para este histograma.

Si se utiliza la herramienta de distribución de alturas desde el software Gwyddion, tal como se realizó en el caso del  $\text{TiSe}_2$  (Figura 27), no es posible distinguir esta sutil diferencia entre la topografía de láminas. Esto puede deberse a que hay ciertas irregularidades en la

muestra (partículas contaminantes e incluso homogeneidades de la misma muestra) o al ruido en ciertas regiones de las imágenes. Con el fin de obtener una imagen lo más clara posible, el software de interface del AFM realiza una primera corrección para compensar la inclinación del porta muestras, y además se utilizan herramientas del software Gwyddion para nivelar la topografía de las imágenes y eliminar ruido. Aun así, es difícil limpiar todas las imperfecciones en la imagen en tanto que no siempre se pueden identificar picos correctamente con la distribución de alturas. Por este motivo, resulta más adecuado medir los perfiles de altura de manera manual eligiendo las mejores regiones de la muestra y realizar un histograma a partir de estos datos (notar que el error de la altura media es de 7%).

Con el fin de analizar la reversibilidad del proceso, luego de medir en 75% HR se volvió a reducir la humedad en la cámara al 1% HR y se realizaron mediciones dos días después (para asegurar que se alcanzó un equilibrio completo en toda la cámara). Los resultados de las mediciones realizadas a 1% HR antes y después de que el GO sea puesto en contacto con un ambiente de alta humedad coinciden dentro del error experimental. Luego se modificó nuevamente la humedad al 75% y dos días después se realizaron mediciones, coincidiendo nuevamente con las alturas ya obtenidas en esas condiciones. Esto muestra que el cambio en la altura de las láminas se debe probablemente a la adsorción de las moléculas de agua por las láminas de GO y no existen –al menos en estas condiciones– procesos que alteren la estructura química del material de manera irreversible.

### **4.3 Fabricación de puntas STM**

Como prototipo, se implementó el circuito diseñado en la Figura 22 en una protoboard. En primer lugar, se comprueba experimentalmente la funcionalidad del *sketch* de Arduino discutido en la sección 3.4.3 para medir voltajes AC de baja frecuencia (menores que 100 Hz), utilizando la fuente BK Precision. Se observa que el voltaje medido responde inmediatamente a cualquier variación del voltaje de la fuente y es muy estable para frecuencias superiores a los 8Hz (los valores medidos se leen en el monitor serial del software de Arduino). Para frecuencias más bajas no se puede asegurar que el voltaje de pico esté dentro del intervalo de 150ms y se observan fluctuaciones en el valor de la medición. Esto podría corregirse aumentando la cantidad de puntos medidos (midiendo sobre un intervalo de tiempo mayor), o agregando un puente rectificador para medir el doble de puntos positivos en el mismo tiempo. Como en este

proyecto se trabaja con una frecuencia de 14 Hz no fue necesario utilizar ninguna de las dos estrategias mencionadas.

Luego se comprobó, como se muestra en la Figura 31, que el LED rojo permanece encendido mientras el voltaje medido es menor que el voltaje de corte. Una vez que se supera dicho voltaje, el relé se acciona interrumpiendo la señal AC de la fuente, y el LED cambia a verde intermitente.

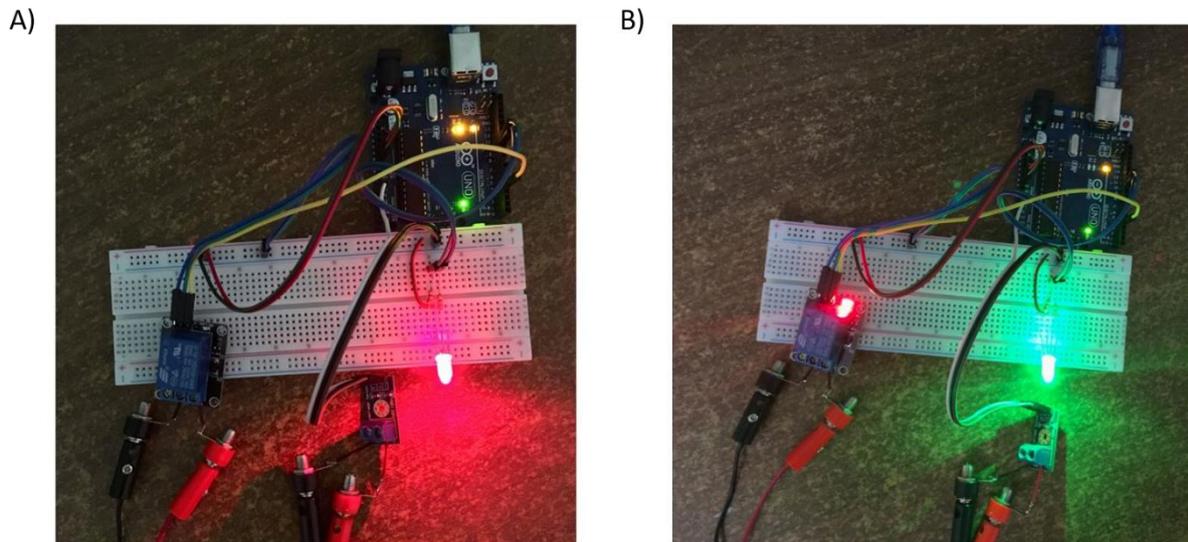


Figura 31: (A) Mientras el voltaje medido es menor que el voltaje de corte  $V_c$ , el LED rojo permanece encendido y el relé apagado. (B) Una vez que el voltaje medido por el sensor de Arduino UNO supera  $V_c$  se enciende el relé interrumpiendo la señal alterna de la fuente, además se apaga el LED rojo y comienza a titilar el verde.

Finalmente se implementó el circuito para la fabricación de puntas STM (Figura 32), conectándolo a la celda electroquímica como se mencionó en la Sección 3.5.4.

El proceso de oxidación en el alambre de Pt-Ir ocurre en la interface de la solución electrolítica (NaOH 10M), lo cual desgasta el alambre hasta que se corta. Como se mencionó en la metodología, la fuente entrega su corriente máxima durante todo el proceso y el corte del alambre implica un aumento brusco de la resistencia de la celda, lo cual implica también un salto en el voltaje hasta los 10 V<sub>p</sub> (voltaje de pico dado por la fuente a circuito abierto). Esto se comprobó experimentalmente mediante la curva de voltaje medido (graficada en el software de Arduino). Como se muestra en la Figura 33, cuando ocurre el salto desde los 6 V<sub>p</sub> hasta los 10 V<sub>p</sub> se acciona el relé y el voltaje cae a cero.

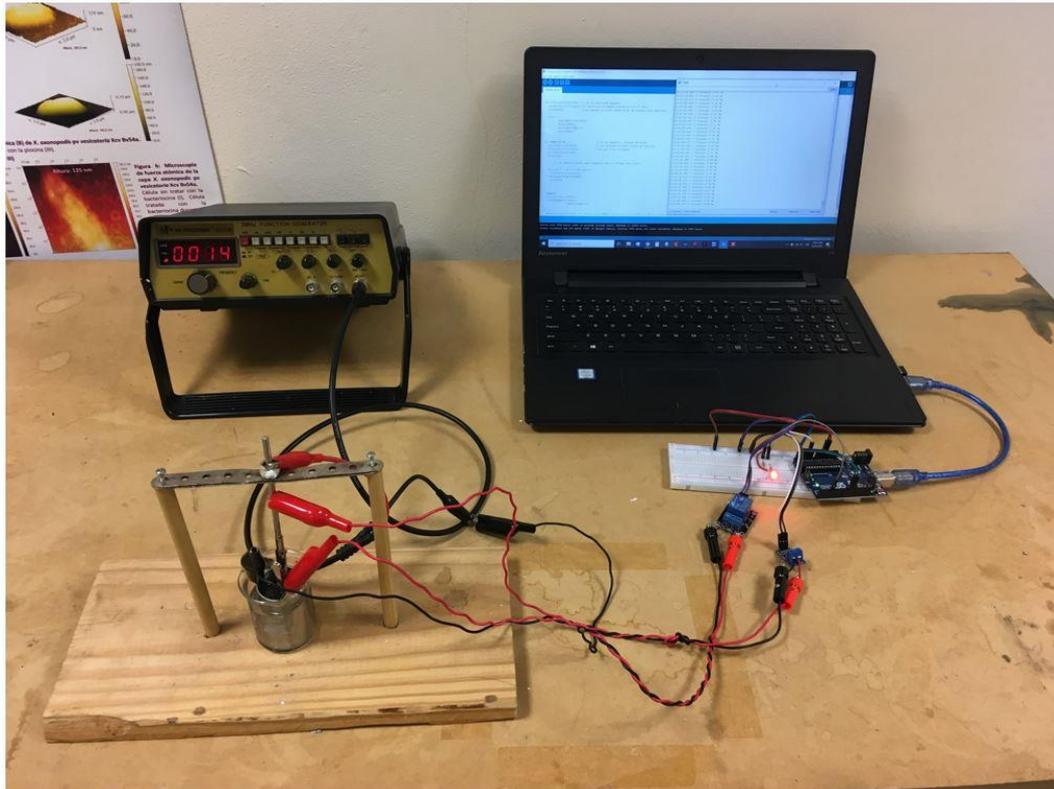


Figura 32: Circuito controlador del voltaje de corte basado en Arduino UNO, conectado a la celda electroquímica utilizada para la fabricación de puntas de Platino Iridio para microscopía de efecto túnel (STM).

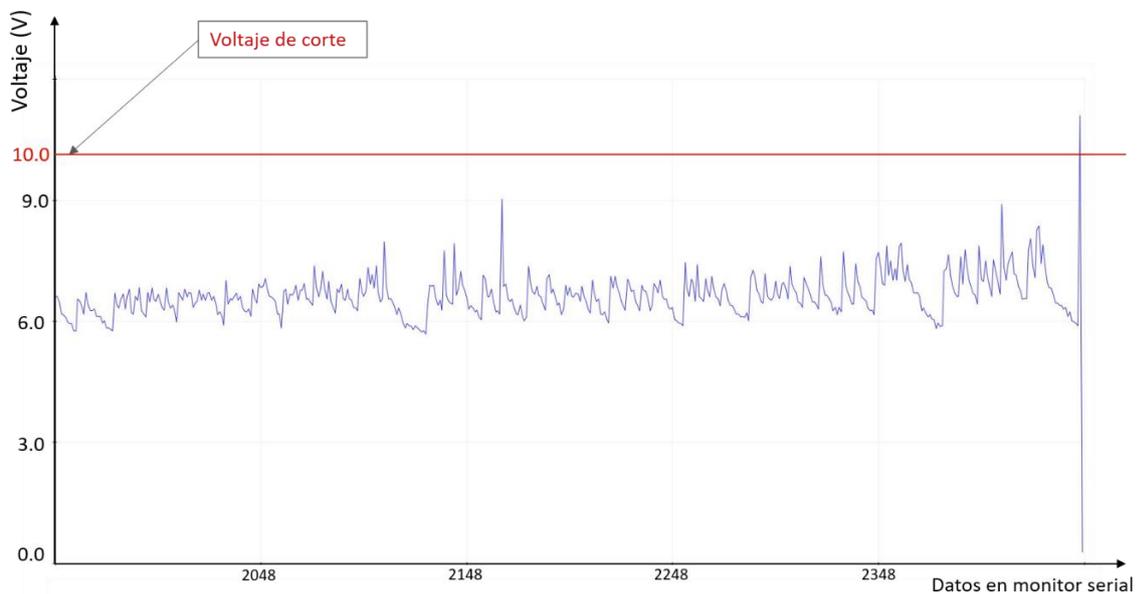


Figura 33: Curva de voltaje medido (en voltios) en el software de Arduino. La curva está en función del número de puntos informados como medición. Según el *sketch* programado se realizan cada 300 ms, en tanto que se grafican los últimos 150 segundos del proceso electroquímico. Al final de la curva se observa un salto abrupto superando los 10 Vp debido al corte de la punta (aumento en la resistencia de la celda), lo cual activa el relé que interrumpe la señal de la fuente, cayendo el voltaje a cero.

## Caracterización de las puntas Pt-Ir mediante SEM

Algunas de las puntas fabricadas con el sistema de corte automático se caracterizaron mediante SEM (microscopía por barrido de electrones). Al ojo desnudo, el alambre de Pt-Ir presenta una morfología puntiaguda y simétrica. No obstante, cuando se lo observa en el microscopio electrónico (Figura 34) se ven algunos defectos en el extremo de la punta. Esto es normal e intrínseco del proceso de fabricación; para mejorar esta apariencia se pueden realizar procesos de pulido electroquímico. Sin embargo, en la práctica estas puntas normalmente son lo suficientemente buenas como para producir imágenes de STM con resolución atómica. Para obtener resolución atómica, lo importante es que la corriente se origine en un único átomo. Si la punta presenta irregularidades o múltiples puntas, el átomo más cercano a la superficie de la muestra puede ir cambiando durante el barrido y así obtener imágenes con artefactos o bien disminuir notoriamente la resolución. Cabe recordar el decaimiento exponencial de la corriente túnel con la distancia entre los átomos de la punta y la muestra (Sección 1.3.2), lo cual lleva a que una diferencia de unos pocos ángstroms sea suficiente para producir grandes cambios en la corriente.

La automatización del corte en el proceso de fabricación de las puntas es un gran avance para garantizar la reproducibilidad de los experimentos, los cuales permitirán generar un protocolo óptimo de fabricación que garantice una alta calidad en las puntas. En este trabajo, se fabricaron puntas modificando la profundidad del alambre de Pt-Ir sumergido en la solución electrolítica observando que esto modifica el tiempo de fabricación. Resta determinar si este es un parámetro relevante en la calidad de la punta o si sólo modifica el tiempo de fabricación (lo cual sería muy ventajoso ya que sería posible fabricar puntas de calidad más rápidamente).

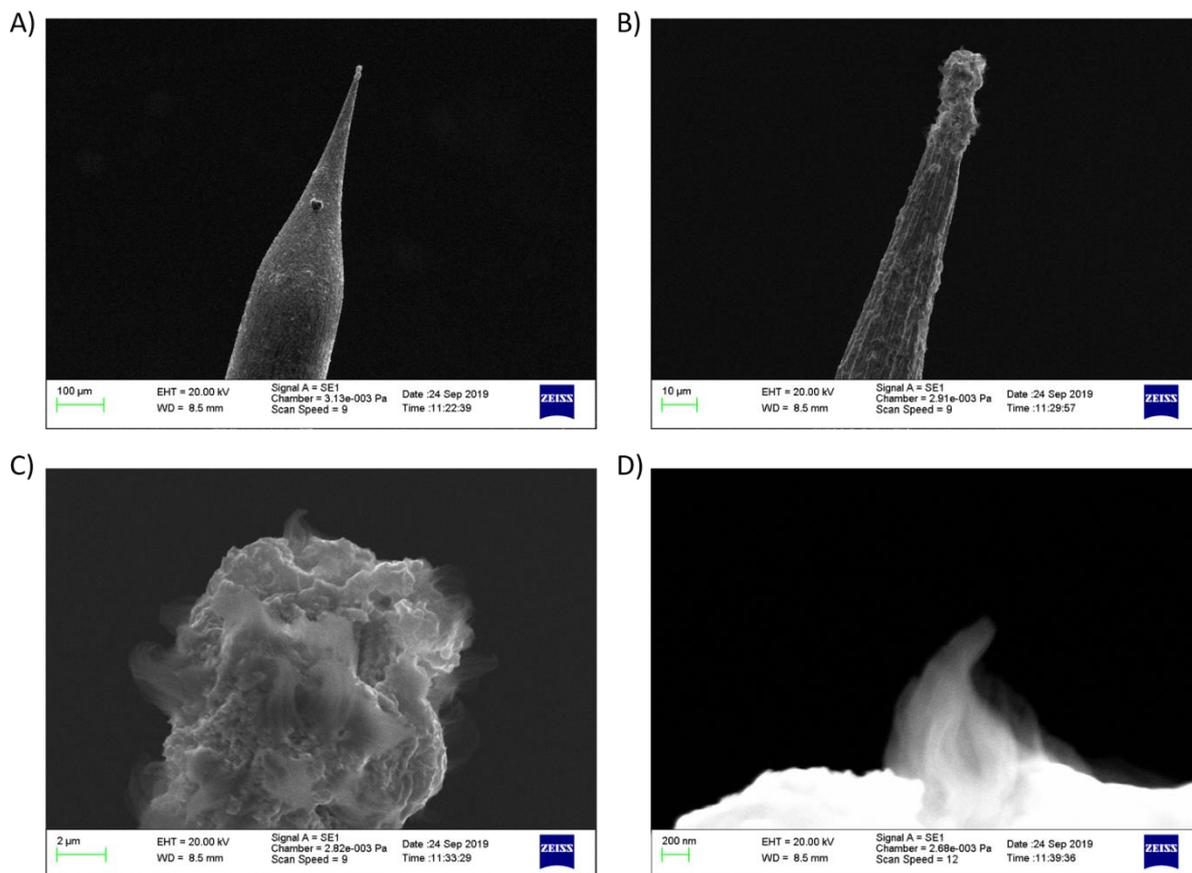


Figura 34: Imágenes por SEM de una punta Pt-Ir fabricada por corrosión electroquímica implementando el corte automático por Arduino UNO. La barra en cada imagen muestra la escala de tamaño: (A) 100 μm, (B) 10 μm, (C) 2 μm y (D) 200 nm.

## 5. Conclusiones y perspectivas

En referencia al estudio de materiales bidimensionales de  $\text{TiSe}_2$ , las imágenes obtenidas por AFM permiten concluir que es posible sintetizar y aislar láminas 2D únicas a partir de cristales 3D  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ , mediante un proceso de exfoliación solvotérmico utilizando hidracina como solvente. El dopaje de cobre disminuye la interacción entre laminas y facilita el proceso de exfoliación, pero también se dispersan gran cantidad de Cu-NPs en el medio lo cual dificulta la aislación de láminas. Se aplicó el método solvotérmico sobre un cristal con  $x = 0,065$  y se logró la exfoliación del material en láminas bidimensionales únicas con una altura de  $(0,61 \pm 0,08)$  nm, lo cual se corresponde con la altura de láminas  $\text{TiSe}_2$  obtenidas por crecimiento epitaxial. Este proceso de exfoliación es de un solo paso y muy sencillo de implementar, y se pueden obtener láminas bidimensionales de  $\text{TiSe}_2$  con un rendimiento relativamente alto. A futuro, sería importante poder comprobar mediante medidas adicionales la conservación de la estructura química del  $\text{TiSe}_2$  durante el proceso de exfoliación. Para ello se deberían obtener imágenes por STM con resolución atómica y comprobar que la estructura cristalina de la laminas exfoliadas permanece inalterada.

En cuanto a la investigación orientada al óxido de grafeno, se comprobó experimentalmente que la altura media de las monocapas varía según las condiciones de humedad ambiente. Para ello se realizaron imágenes por AFM de láminas de GO en equilibrio con aire a distintas humedades relativas. Los resultados muestran que al aumentar la humedad del 1 al 75%, la altura media de las láminas aumenta de  $(0,97 \pm 0,07)$  a  $(1,08 \pm 0,07)$  nm. Esto es esperable debido a la presencia de grupos oxigenados en GO que pueden interaccionar muy eficientemente con las moléculas de agua produciendo así una expansión medible en la topografía. Para corroborar esta hipótesis, se deberían realizar medidas a valores de humedad relativa intermedias y también en medio líquido (agua). Por otra parte, se podrían usar GO con distinto grado de oxidación para comprobar si el efecto de aumento de altura correlaciona con un aumento en el número de grupos funcionales oxigenados en la lámina de GO a humedad relativa constante.

En búsqueda de mejorar el método de preparación de puntas de STM, se diseñó e implementó con éxito un circuito controlador del voltaje de corte de una fuente de corriente alterna, basado en Arduino UNO. El circuito fue utilizado con éxito en el laboratorio para automatizar la fabricación de puntas ultra delgadas a partir de un alambre de Platino-Iridio

(80/20), necesarias para obtener resolución atómica en la microscopía de efecto túnel. Hasta el momento se caracterizaron puntas fabricadas mediante SEM y se observó que el diámetro en el extremo de la punta es menor a los 200 nm (midiendo en la máxima resolución posible del SEM), en tanto que resta utilizar las puntas en el STM para verificar que se obtiene resolución atómica al medir sobre una superficie plana y conductora (como el HOPG). La placa Arduino UNO resultó ser muy práctica, ya que permite controlar parte del experimento por medio de la PC o Notebook. Este sistema no solo permitiría optimizar el método usado en este trabajo (por ejemplo, cambiando la profundidad en la que se introduce el alambre en el medio básico, frecuencia o solución electrolítica), si no que también abre la posibilidad de probar nuevos métodos de fabricación, tales como aplicar pulsos de corriente AC cada cierto intervalo de tiempo con el fin de obtener puntas más agudas.

## 6. Impactos del trabajo

El trabajo de síntesis y caracterización de láminas bidimensionales de diseleniuro de titanio ( $\text{TiSe}_2$ ) fue publicado como artículo y póster en el “*2do Simposio de Nanomateriales 2D, grafeno, dispositivos y aplicaciones*”, organizado por la Universidad Tecnológica Nacional de Buenos Aires y llevado a cabo los días 3 y 4 de diciembre de 2020. El trabajo fue premiado en la categoría Mejor Trabajo del Simposio y puede visualizarse en:

<https://nanomateriales2d.frba.utn.edu.ar/wp-content/uploads/sites/91/2020/11/Solvothermal-synthesis-and-AFM-characterization-of-TiSe2-two-dimensional-sheets-Alvaro-Rosa.pdf>.

Por otro lado, el circuito implementado en este Trabajo Especial para la automatizar la fabricación de puntas de Pt-Ir para medir en el STM queda a disposición del Laboratorio Nanotecnológico de la Universidad Nacional de Río Cuarto.

## Referencias

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric field in atomically thin carbon films,” *Science* (80-. ), vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [2] H. Tao, Y. Zhang, Y. Gao, Z. Sun, C. Yan, and J. Texter, “Scalable exfoliation and dispersion of two-dimensional materials-an update,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 2. 2017, doi: 10.1039/c6cp06813h.
- [3] V. Gupta, N. Sharma, U. Singh, M. Arif, and A. Singh, “Higher oxidation level in graphene oxide,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 143, 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.05.100.
- [4] S. Das, J. A. Robinson, M. Dubey, H. Terrones, and M. Terrones, “Beyond Graphene: Progress in Novel Two-Dimensional Materials and van der Waals Solids,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 45, no. April, pp. 1–27, 2015, doi: 10.1146/annurev-matsci-070214-021034.
- [5] C. R. Dean *et al.*, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 10, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.172.
- [6] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS2 transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, 2011, doi: 10.1038/nnano.2010.279.
- [7] M. Zeng, Y. Xiao, J. Liu, K. Yang, and L. Fu, “Exploring Two-Dimensional Materials toward the Next-Generation Circuits: From Monomer Design to Assembly Control,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 13, pp. 6236–6296, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00633.
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “Surface studies by scanning tunneling microscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 1, 1982, doi: 10.1103/PhysRevLett.49.57.
- [9] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic force microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [10] Park Systems Corporation, “Nx10 User ’ S Manual,” 2015.
- [11] “NT-MDT User manual.” NT-MDT, [Online]. Available: [http://if.pw.edu.pl/~michalski/dyd/nmchm/afm\\_manual.pdf](http://if.pw.edu.pl/~michalski/dyd/nmchm/afm_manual.pdf).
- [12] M. Otero, “Estudio de grafenos empleando técnicas nanoscópicas modernas,” Tesis para obtener el grado de Licenciado en Física - UNRC, 2012.
- [13] S. M. Moyer, *Modern Physics*, Third edit. Thomson, 2005.
- [14] A. H. Sørensen, U. Hvid, M. W. Mortensen, and K. A. Mørch, “Preparation of platinum/iridium scanning probe microscopy tips,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 70, no. 7, 1999, doi: 10.1063/1.1149891.
- [15] J. A. M. Meza *et al.*, “Reverse electrochemical etching method for fabricating ultra-sharp platinum/iridium tips for combined scanning tunneling microscope/atomic force microscope based on a quartz tuning fork,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 9, 2015, doi: 10.1016/j.cap.2015.05.015.
- [16] D. Akinwande *et al.*, “Graphene and two-dimensional materials for silicon technology,” *Nature*, vol. 573, no. 7775, pp. 507–518, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1573-9.
- [17] J. P. Peng *et al.*, “Molecular beam epitaxy growth and scanning tunneling microscopy study of TiSe2 ultrathin films,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 91,

- no. 12, pp. 1–4, 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.121113.
- [18] M. Zensich, “Preparación y caracterización de nanomateriales carbonosos avanzados. Aplicaciones en energía,” - Tesis para obtener el grado de Doctor en Cs. Químicas - UNRC, Mayo de 2019.
- [19] G. M. Morales *et al.*, “High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 8, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.03.008.
- [20] D. B. Lioi, D. J. Gosztola, G. P. Wiederrecht, and G. Karapetrov, “Photon-induced selenium migration in TiSe<sub>2</sub>,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 8, 2017, doi: 10.1063/1.4976745.
- [21] E. Morosan *et al.*, “Superconductivity in Cu<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>,” *Nat. Phys.*, vol. 2, no. 8, 2006, doi: 10.1038/nphys360.
- [22] D. C. Marcano *et al.*, “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [23] L. Greenspan, “HUMIDITY FIXED POINTS OF BINARY SATURATED AQUEOUS SOLUTIONS,” *J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem*, vol. 81 A, no. 1, 1977, doi: 10.6028/jres.081A.011.
- [24] A. S. Mujumdar, “Handbook of Industrial Drying,” *Handb. Ind. Dry.*, 2006, doi: 10.1201/9780429289774.
- [25] M. International CORP, “Instruction Manual for Model 3011B 2 MHz DIGITAL DISPLAY FUNCTION GENERATOR.”
- [26] Y. A. Lisitsyn and N. V. Busugina, “Electrochemical behavior of Ti(IV)/Ti(III) redox couple on dropping mercury electrode in sulfuric acid aqueous and aqueous-organic media,” *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 79, no. 7, 2009, doi: 10.1134/S1070363209070019.
- [27] A. R. Jurelo, R. A. P. Ribeiro, S. R. De Lazaro, and J. F. H. L. Monteiro, “Structural, vibrational and electronic properties of the superconductor Cu:XTiSe<sub>2</sub>: Theoretical and experimental insights,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 42, 2018, doi: 10.1039/c8cp04154g.