

ARXIU DE LES SECCIONS DE CIÈNCIES, CLIV

Caracterització optoelectrònica de materials bidimensionals a altes freqüències

DAVID ARCOS GUTIÉRREZ

Premi IEC de la Secció de Ciències i Tecnologia de Ciències
Físiques (en honor de Montserrat Casas) 2023



Institut
d'Estudis
Catalans

SECCIÓ
DE CIÈNCIES
I TECNOLOGIA

Caracterització
optoelectrònica
de materials bidimensionals
a altes freqüències

ARXIUS DE LES SECCIONS DE CIÈNCIES, CLIV

Caracterització optoelectrònica de materials bidimensionals a altes freqüències

DAVID ARCOS GUTIÉRREZ

Premi IEC de la Secció de Ciències i Tecnologia de Ciències
Físiques (en honor de Montserrat Casas) 2023

Barcelona, 2024



Institut
d'Estudis
Catalans

SECCIÓ
DE CIÈNCIES
I TECNOLOGIA

Arcos Gutiérrez, David, autor

Caracterització optoelectrònica de materials bidimensionals a altes freqüències. — Primera edició. — (Arxius de les seccions de ciències ; 154)

Bibliografia. — Premi IEC de la Secció de Ciències i Tecnologia de Ciències Físiques (en honor de Montserrat Casas) 2023

ISBN 9788499657721

I. Institut d'Estudis Catalans. Secció de Ciències i Tecnologia. II. Títol III.

Col·lecció: Arxius de les seccions de ciències ; 154

1. Materials bidimensionals — Propietats òptiques 2. Materials bidimensionals — Propietats elèctriques 3. Grafè 4. Optoelectrònica

620.3-026.61

620.3:537

547.6

535:621.38

© del text i de les imatges David Arcos Gutiérrez

© 2024, Institut d'Estudis Catalans, per a aquesta edició

Carrer del Carme, 47. 08001 Barcelona

Primera edició: novembre de 2024

Text revisat lingüísticament per la Unitat d'Edició del Servei Editorial de l'IEC

Disseny de la coberta: Azcunce | Ventura

Imprès a Service Point FMI, SA

ISBN: 978-84-9965-772-1

Dipòsit Legal: B 21582-2024

DOI: 10.2436/10.2000.83.1



Aquesta obra és d'ús lliure, però està sotmesa a les condicions de la llicència pública de Creative Commons. Es pot reproduir, distribuir i comunicar l'obra sempre que se'n reconegui l'autoria i l'entitat que la publica i no se'n faci un ús comercial ni cap obra derivada. Es pot trobar una còpia completa dels termes d'aquesta llicència a l'adreça: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/deed.ca>.

A proposta de la ponència formada per la senyora Carme Jordi Nebot i el senyor David Jou i Mirabent, membres de la Secció de Ciències i Tecnologia, i del senyor Joan Parellada Sabata, membre de la Societat Catalana de Física, l'Institut d'Estudis Catalans, en sessió plenària tinguda el dia 22 de març de 2023, acordà de concedir el Premi IEC de la Secció de Ciències i Tecnologia de Ciències Físiques (en honor de Montserrat Casas) al senyor David Arcos Gutiérrez pel seu treball *Caracterització optoelectrònica de materials bidimensionals a altes freqüències*.

Així mateix, d'acord amb les bases del premi, la Secció de Ciències i Tecnologia publica la dita obra, la qual, amb el títol *Caracterització optoelectrònica de materials bidimensionals a altes freqüències*, és editada a cura del senyor David Jou i Mirabent, membre de l'Institut d'Estudis Catalans.

Taula

1. INTRODUCCIÓ	9
1.1. Motivació	9
1.2. Grafè i altres materials 2D	10
1.3. Espectre i tècniques emprades	13
2. ESPECTROSCÒPIA RAMAN	15
2.1. Fonaments	15
2.2. Caracterització de grafè	16
2.3. Caracterització de MoS ₂ i WS ₂	19
2.4. Caracterització d'heteroestructures	20
3. MESURES THZ-TDS	25
3.1. Descripció del sistema de mesura	25
3.2. Fonaments teòrics	27
3.3. Procediment de mesura	30
3.4. Caracterització de dicalcogenurs metàl·lics	33
3.5. Caracterització d'heteroestructures	36
4. MESURES AMB EL RESSONADOR DIELÈCTRIC DE RÚTIL	39
4.1. Ressonadors dielèctrics	39
4.2. Sistema de mesura	40
4.3. Procediment de mesura	41
4.4. Caracterització de materials compactats	42
4.4.1. Configuració metall-mostra amb $t_s > 3\delta_s$	42
4.4.2. Configuració mostra-mostra amb $t_s \sim \delta_s$	43
4.5. Caracterització de materials 2D	43

5. MESURES A FREQUÈNCIES SUPERIORS: INFRAROIG, VISIBLE I ULTRAVIOLAT	45
5.1. Mesures en l'infraroig	45
5.2. Mesures en l'interval ultraviolat i en el visible	47
6. CONCLUSIONS	49
7. BIBLIOGRAFIA	51

1. Introducció

1.1. MOTIVACIÓ

Un dels àmbits de recerca més actius actualment és el de la ciència de materials, que busca establir lligams entre les propietats macroscòpiques dels materials i l'estructura que presenten. La caracterització dels materials ha estat sempre un motor per al desenvolupament de l'enginyeria de materials i també de la tecnologia en general. Els transistors o els leds, per exemple, són dispositius que es basen en el coneixement de les propietats electròniques i òptiques dels semiconductors. Avui en dia, hi ha transistors i leds en la major part dels aparells electrònics d'ús quotidià i tant la seva producció com la seva capacitat d'integració no deixen d'augmentar. La recerca activa en aquest camp impulsa constantment l'enginyeria de materials fins al punt que, ara per ara, es pot dir que els materials se sintetitzen *ad hoc* amb unes propietats determinades per a cada aplicació.

El 2004 es va obtenir experimentalment per primer cop el grafè, una capa mono-atòmica d'àtoms de carboni, a partir de l'exfoliació micromecànica del grafit [26]. Aquesta fita va motivar l'interès pels anomenats *materials bidimensionals* (2D), materials laminars amb gruixos d'entre una i deu capes atòmiques, i les seves propietats singulars van obrir les portes al desenvolupament de noves tècniques i dispositius en el camp de la nanotecnologia, en concret, per les seves aplicacions a altes freqüències. El grafè, per exemple, s'usa en l'interval de les microones per fabricar transistors d'efecte de camp (FET, de l'anglès *field-effect transistor*), antenes o atenuadors [7]. També s'ha demostrat el potencial dels materials 2D en l'interval dels terahertz, ja que es poden usar en les etapes d'emissió i de detecció dels sistemes de transmissió, així com en la producció de dispositius encara més específics, com moduladors o portes lògiques òptiques [36]. Les publicacions sobre materials 2D i les seves aplicacions en l'interval òptic també han experimentat un creixement exponencial en els darrers anys [1].

La unió de materials 2D laminars dona lloc a heteroestructures de Van der Waals, que permeten combinar les propietats dels materials o, fins i tot, obtenir-ne de noves. Avui dia, aquestes heteroestructures ja han demostrat el seu gran potencial per a la creació de dispositius de gruix atòmic [28], com els transistors 2D, els díodes electro-luminescents orgànics (OLED, de l'anglès *organic light-emitting diode*) flexibles, les cel·les de memòria basades en heteroestructures de grafè (Gr) i disulfur de molibdè (MoS_2) o els fotodetectors 2D [32]. A més, l'alta capacitat d'integració d'aquestes heteroestructures amb la tecnologia actual del silici [1] encara potencia més la necessitat de caracteritzar-ne el comportament a altes freqüències (> 1 GHz). Tenint en compte això, els objectius principals de l'estudi experimental són els següents:

- Estudiar, aplicar i comparar mètodes no destructius de caracterització optoelectrònica de materials 2D a altes freqüències.
- Mesurar i comparar les propietats optoelectròniques de mostres de materials 2D sobre diferents substrats.
- Mesurar i comparar les propietats optoelectròniques d'heteroestructures de Gr/ WS_2 i Gr/ MoS_2 sobre quars fos.

Aquest estudi és un primer pas que precedeix la creació de nous dispositius optoelectrònics flexibles i transparents per a aplicacions a altes freqüències.

1.2. GRAFÈ I ALTRES MATERIALS 2D

El material 2D més estudiat és, sens dubte, el grafè, que està format per cel·les hexagonals d'àtoms de carboni units per hibridacions sp^2 , que recorden les bresques de les abelles. La cel·la unitat del grafè monocapa es pot veure en la figura 1.1. Els vectors generadors de la xarxa cristal·lina són \vec{a}_1 i \vec{a}_2 , amb norma $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,464 \text{ \AA}$. Això implica que la separació entre els àtoms en el grafè és d'1,423 Å, aproximadament.

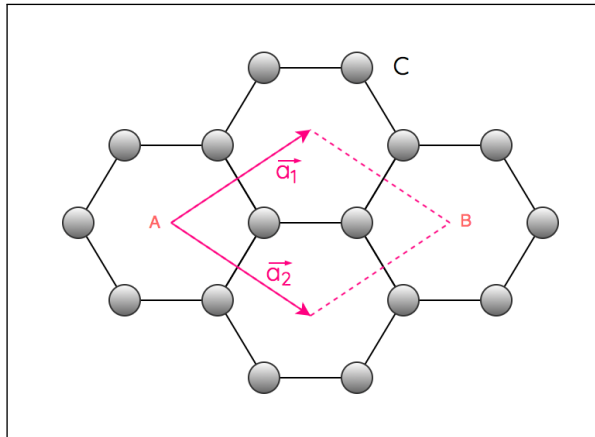


FIGURA 1.1. Estructura del grafè.

Les propietats electròniques inusuals del grafè provenen principalment de la seva estructura de bandes electròniques en forma de doble con, que el situen a mig camí

entre un semiconductor i un metall (vegeu la figura 1.2). El grafè es pot considerar un semiconductor amb banda prohibida (*gap*) nul·la i relació de dispersió lineal, és a dir, amb les bandes de valència i de conducció unides per un sol punt formant un con al voltant del nivell de Fermi (E_F). Això, juntament amb la seva gran superfície, el fa especialment útil per al desenvolupament de sensors [40]. Aquesta estructura de bandes d'energia també provoca que, en certes condicions, els electrons en el grafè experimentin l'anomenat *transport balístic*, és a dir, sense resistència. A més, en el grafè es pot observar l'efecte Hall quàntic, fins i tot, a temperatura ambient [27].

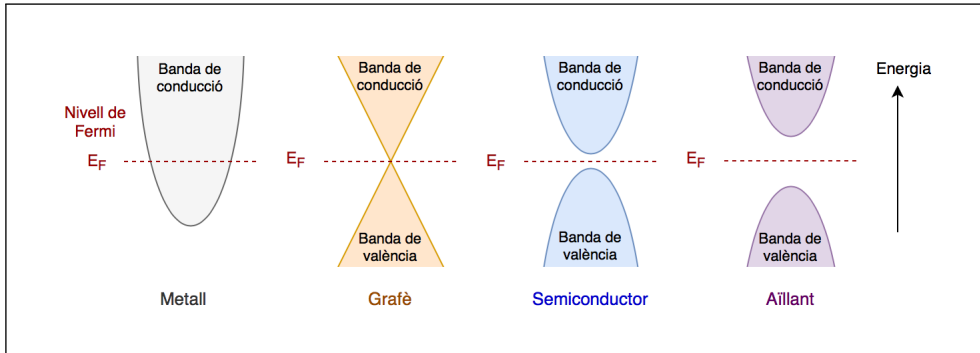


FIGURA 1.2. Estructura de bandes i nivell de Fermi (E_F) per a metalls, grafè, semiconductors i aïllants.

La transmitància òptica de cada capa de grafè, en l'interval comprès entre 450 nm i 800 nm, és elevada, al voltant del 97,7% [24]. En aquest interval, l'absorció és dominada per la dispersió interbanda i el comportament s'estén fins a l'infraroig proper (~ 200 THz), on la transmitància passa a dependre del nivell de Fermi, és a dir, de la concentració de càrregues en el grafè, de manera que s'obtenen uns valors que poden anar des del 97,7% fins al 100%. Per freqüències per sota dels 20 THz, la dispersió intrabanda esdevé dominant i produeix una transmitància menor. Les propietats òptiques converteixen el grafè en un material prometedori també en el camp de la fabricació d'elèctrodes transparents.

D'altra banda, el grafè es pot presentar en forma d'un paper fosc compactat d'òxid de grafè (GO). Aquest derivat del grafè és aïllant i es pot obtenir mitjançant una oxidació química humida de pols de grafit a baixa temperatura. La reducció d'aquest tipus de material dona lloc a l'òxid de grafè reduït (rGO), que, tot i no ser tan bon conductor com el grafè pur, presenta una conductivitat elevada.

Els dicalcogenurs metàl·lics (TMDC, de l'anglès *transition metal dichalcogenides*) són una família de materials laminars important per les seves possibles aplicacions en els camps de la microelectrònica i la nanotecnologia. Es tracta d'un conjunt d'uns quaranta materials formats per la concatenació de làmines dèbilment unides mitjançant forces de Van der Waals. Cada làmina està formada per tres capes o plans atòmics superposats: una capa intermèdia d'un metall de transició, com el tungstè (W) o el molibdè (Mo), entre dues capes d'un calcogenur, com el sofre (S) o el seleni (Se). Tot i que els diversos TMDC presenten estructures relativament similars, aquesta família de materials inclou conductors, semiconductors i, fins i tot, aïllants [9].

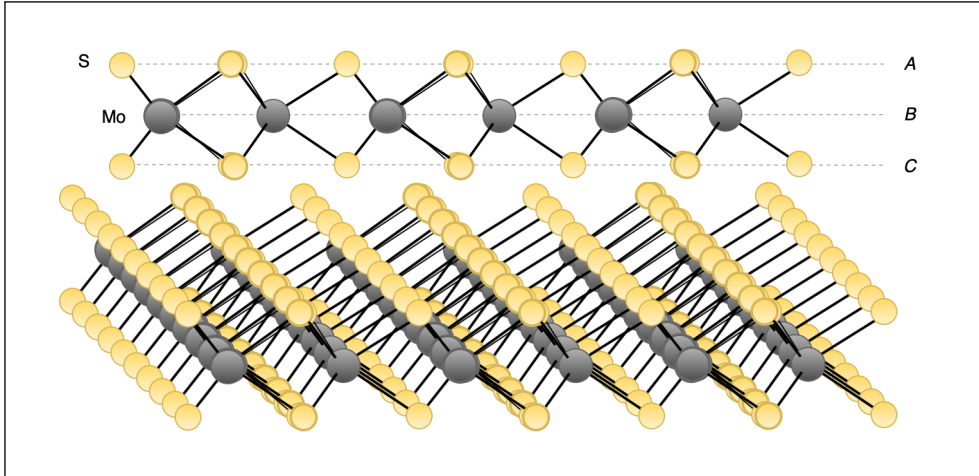


FIGURA 1.3. Estructura laminar d'una capa de MoS₂. Els àtoms de sofre (S) s'han representat en groc, i els de molibdè (Mo), en gris. A i C són plans de sofre i B és un pla de molibdè.

El MoS₂ és un dels TMDC més coneguts i estudiats [37]. La seva estructura laminar està formada per plans d'àtoms de molibdè entre parells de plans d'àtoms de sofre (vegeu la figura 1.3).

La vista superior del MoS₂ monocapa recorda la del grafè, però cada àtom de molibdè està connectat a sis àtoms de sofre, tres de cada pla, i, per tant, la cel·la unitat està composta per tres àtoms. En la figura 1.4.a, es pot veure que el paràmetre de la cel·la és $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 3,12 \text{ \AA}$, i la separació vertical entre els àtoms de sofre és de $3,11 \text{ \AA}$ [8].

Al MoS₂ es deu, en part, l'interès pels TMDC bidimensionals, ja que es va detectar una banda prohibida directa d'1,89 eV en el MoS₂ monocapa en contraposició amb la banda prohibida indirecta de fins a 1,23 eV del MoS₂ tridimensional [14]. De fet, és possible fabricar FET usant una única capa de MoS₂ per al canal aprofitant la banda prohibida intrínseca [31] i, segons el nombre de capes, la banda prohibida es pot modular per ajustar les propietats en funció de l'aplicació [12].

Un altre TMDC interessant és el disulfur de tungstè o disulfur de wolframi (WS₂), d'estructura idèntica a la del MoS₂, però substituint els àtoms de molibdè per àtoms de tungstè. La banda prohibida del WS₂ també depèn del nombre de capes. En el cas del WS₂ monocapa, la banda prohibida és directa i de valor 2,03 eV, mentre que en el WS₂ tridimensional, és indirecta i val 1,32 eV [14]. S'ha demostrat que la banda prohibida directa del WS₂ monocapa fa que presenti fotoluminescència i això el converteix en un bon candidat per crear dispositius optoelectrònics transparents, flexibles i eficients [15].

Un altre material 2D rellevant és el nitrur de bor hexagonal (h-BN), que s'usa en la síntesi d'heteroestructures 2D per l'estabilitat i les propietats antioxidants que presenta [17]. També ho són alguns halurs metàl·lics, com el iodur de plom(II) o el bromur de magnesi (MgBr₂), entre d'altres [6].

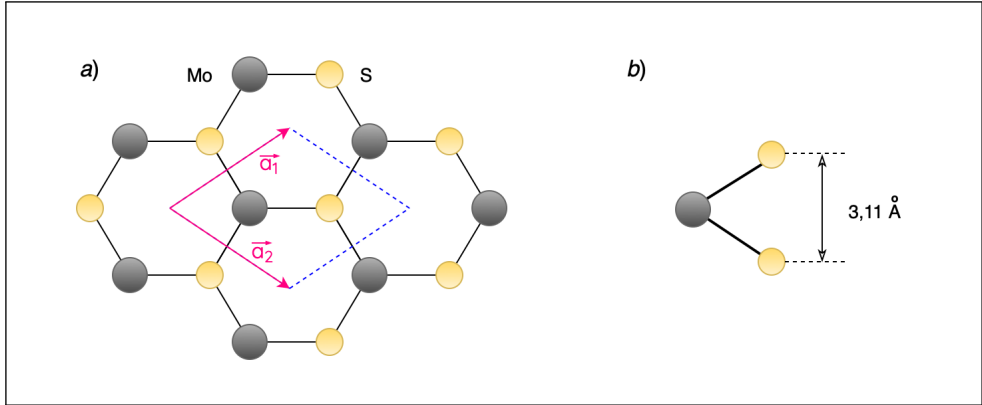


FIGURA 1.4. a) Vista superior de l'estructura del MoS₂. b) Vista lateral de la cel·la unitat del MoS₂.

1.3. ESPECTRE I TÈCNiques EMPRADES

L'espectre electromagnètic es divideix en franges o intervals que se solen delimitar a partir de la longitud d'ona (λ) o la freqüència (f). La figura 1.5 mostra l'espectre electromagnètic en la regió compresa entre 1 GHz (10^9 Hz) i 10 PHz (10^{16} Hz), amb les diverses escales logarítmiques usades en la caracterització optoelectrònica de materials: longituds d'ona (mm), energies dels fotons (eV), nombres d'ona (cm^{-1}) i freqüències (THz). La figura també inclou les tècniques que s'han aplicat i que es detallen en els capítols següents.

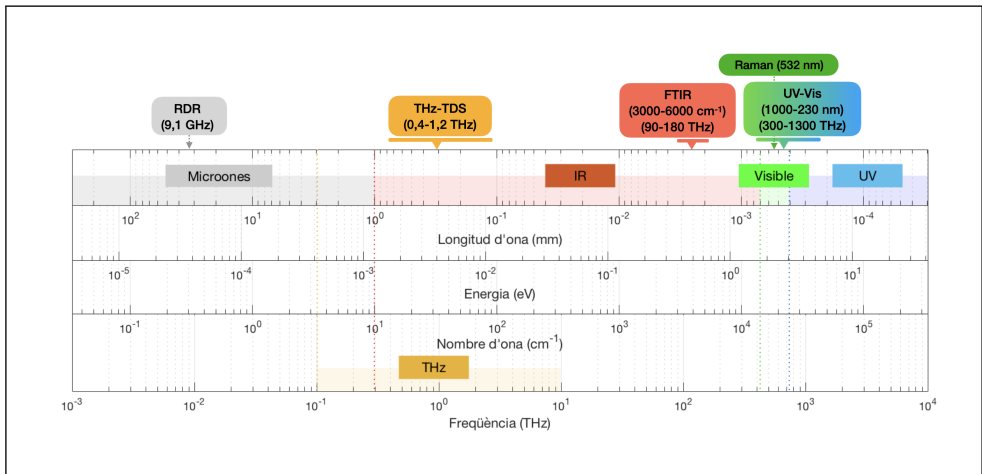


FIGURA 1.5. L'espectre electromagnètic i les tècniques emprades: tècnica del resonador dielèctric de rútil (RDR), espectroscòpia en el domini temporal en l'interval dels THz (THz-TDS), espectroscòpia infraroja de transformada de Fourier (FTIR) i espectroscòpia ultraviolada-visible (UV-Vis).

En les regions ultraviolada, $\lambda \in [10^{-8}, 4 \cdot 10^{-7}]$ m, i visible, $\lambda \in [4 \cdot 10^{-7}, 7 \cdot 10^{-7}]$ m, s'han fet mesures de transmissió òptica amb espectroscòpia ultraviolada-visible (UV-Vis). Per avaluar l'estructura del material s'ha usat l'espectroscòpia Raman, que també se situa en la regió visible (làser de 532 nm).

L'infraroig, $\lambda \in [7 \cdot 10^{-7}, 10^{-3}]$ m, se sol dividir en tres subregions: l'infraroig proper, $\lambda \in [7 \cdot 10^{-7}, 1,1 \cdot 10^{-6}]$ m; l'infraroig mitjà, $\lambda \in [1,1 \cdot 10^{-6}, 10^{-5}]$ m, i l'infraroig llunyà o tèrmic, $\lambda \in [10^{-5}, 10^{-3}]$ m. Part de l'infraroig s'ha cobert amb les tècniques d'espectroscòpia infraroja de transformada de Fourier (FTIR, de l'anglès *Fourier transform infrared spectrometry*), per obtenir l'absorbància i la transmissió, i d'espectroscòpia en el domini temporal en l'interval dels THz (THz-TDS, de l'anglès *terahertz time domain spectroscopy*), per obtenir la transmissió i la conductivitat superficial.

Per sota d'aquesta regió hi ha la franja de les ones hertzianes, que engloba les microones, amb $\lambda \in [10^{-3}, 1]$ m, i les ones de ràdio, amb longituds d'ona per sobre d'1 m, que no es considera alta freqüència. En la regió de les microones únicament s'ha usat la tècnica del ressonador dielèctric de rútil (RDR) a una freqüència concreta ($\sim 9,1$ GHz).

2. Espectroscòpia Raman

2.1. FONAMENTS

L'espectroscòpia Raman és un mètode de caracterització que consisteix a fer incidir llum monocromàtica sobre la superfície dels materials i captar els canvis d'energia inelàstics produïts a causa dels modes de baixa freqüència [35]. Quan la llum incideix sobre els materials, si les energies cedides no són suficients per fer saltar els electrons a nivells electrònics superiors, passen a un estat excitat transitori (estat virtual). Normalment, l'energia és retornada en forma de llum de la mateixa freqüència de partida (*difusió Rayleigh*) i torna a l'estat inicial. En alguns casos, però, els fotons retornats tenen una freqüència inferior (*difusió Raman Stokes*) o, en casos encara més rars, superior (*difusió Raman anti Stokes*), de manera que s'absorbeix part de l'energia del fotó o s'entrega part de l'energia que es tenia a l'inici. En la figura 2.1 es pot veure el diagrama amb els tres tipus de difusió.

Les energies que els materials poden absorbir o cedir depenen dels modes permesos (com els vibratoris o els rotatoris) i, per tant, estan relacionades amb la composició i l'estructura molecular: distància entre àtoms, tipus d'enllaços, etc. L'espectre Raman és com una empremta digital dels materials amb bandes o modes característics. La posició, intensitat relativa i forma de les bandes estan tabulades per a un gran nombre de materials. En particular, l'espectroscòpia és una tècnica molt usada per caracteritzar el grafè, ja que l'absència de banda prohibida d'aquest material fa que totes les longituds d'ona incidents ressonin [11].

El mètode no requereix cap preparació prèvia de les mostres i, després de la mesura, s'obté un espectre amb els desplaçaments de freqüència que s'han mesurat. Cal processar l'espectre per fer-ne la desconvolució en corbes lorentzianes (distribució de Cauchy-Lorentz) o gaussianes (distribució normal), segons el cas, i eliminar-ne la línia de base deguda a efectes ambientals. Per descriure cada corba s'usen tres valors: la

posició del centre, x_0 ; la intensitat de la línia (alçada), i el paràmetre HWHM (*half width at half maximum*), és a dir, la semiamplada a la meitat de l'alçada màxima.

Aquesta tècnica s'aplica a mostres de materials 2D per determinar el nombre de capes i la qualitat de les mostres. En aquest treball, s'ha aplicat a grafè sobre diversos substrats, materials compactats basats en grafè (GO i rGO), MoS₂ i WS₂ i heteroestructures de grafè sobre MoS₂ i WS₂.

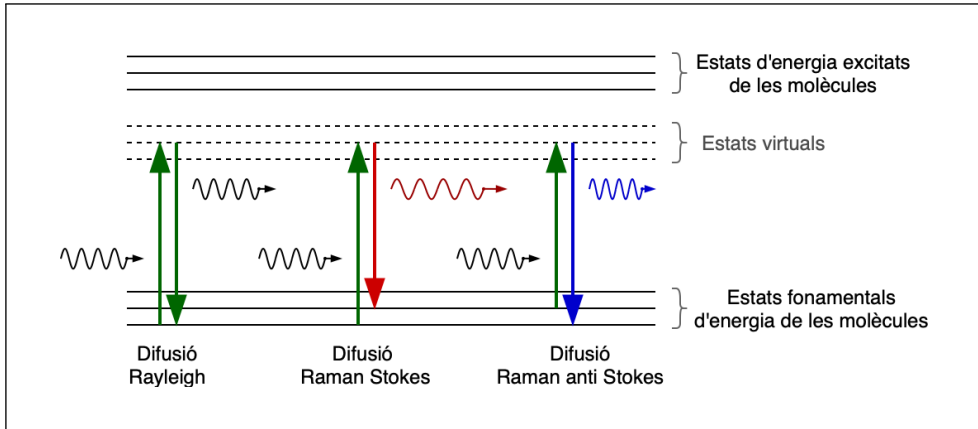


FIGURA 2.1. Diagrama de les difusions Rayleigh, Raman Stokes i Raman anti Stokes.

2.2. CARACTERITZACIÓ DE GRAFÈ

L'espectre Raman del grafè es caracteritza per tenir tres bandes principals, que són: $D \sim 1345 \text{ cm}^{-1}$, $G \sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ i $2D \sim 2685 \text{ cm}^{-1}$ [39]. La banda G es deu a vibracions en el pla dels àtoms de carboni amb enllaços sp^2 , mentre que la banda $2D$ és deguda a una doble dispersió dels electrons entre dos cons de Dirac adjacents [38]. La banda D s'associa a defectes, ja que es deu a vibracions radials dels anells de carboni quan hi ha defectes en la xarxa. Segons el tipus de mostra, també es poden trobar altres bandes secundàries associades a defectes com, per exemple, la banda $D' \sim 1625 \text{ cm}^{-1}$.

Per avaluar el nombre de capes i la qualitat del grafè s'usen les ràtios d'intensitat de les bandes $2D$ i D respecte de la banda G i també la forma, el tipus d'ajust i la posició de la banda $2D$ [11, 39]. Com que la intensitat de la banda G creix linealment amb el nombre de capes [38], la ràtio I_{2D}/I_G és un indicador del nombre de capes: $I_{2D}/I_G > 1$ per a grafè monocapa i $I_{2D}/I_G \ll 1$ per al cas del grafit. La forma de la banda $2D$ s'ajusta a una única lorentziana en el cas d'un grafè monocapa, però en calen diverses si no ho és. L'amplada de les bandes G i $2D$ (HWHM) també se sol usar per avaluar el nombre de capes [18]. Quant als defectes, la ràtio I_D/I_G n'és un indicador, ja que tendeix a zero en mostres pures de grafè i creix progressivament quan ho fan els defectes. En la figura 2.2 es veu l'espectre Raman d'una mostra de grafè (Gr-S2) dipositada sobre quars fos. La ràtio $I_{2D}/I_G \approx 1,86$ és característica d'un grafè monocapa i la ràtio $I_D/I_G \approx 0,07$ indica que hi ha pocs defectes.

En la caracterització del grafè, els substrats poden condicionar molt tant els espectres com els indicadors. A més, la posició i intensitat de les bandes dels substrats

poden emmascarar les bandes del grafè. La figura 2.3 mostra els espectres Raman de grafè monocapa sobre diòxid de silici (SiO_2/Si), quars (Qu) i tereftalat de polietilè (PET), en comparació amb els substrats respectius. En el cas del PET és molt complicat avaluar la qualitat del grafè, mentre que en el SiO_2/Si les bandes del grafè són fàcils d'identificar.

Pel que fa al GO i al rGO, aquests materials es caracteritzen per unes bandes *D* i *G* amples i parcialment superposades. Durant el procés d'oxidació del grafit, la banda *2D* desapareix gradualment, mentre que la banda *D*, que en el grafit és inexistent, creix fins a arribar —o fins i tot, superar— la banda *G*, que es fa més ampla [34]. En la figura 2.4 es comparen els espectres d'una mostra de GO i dues de rGO (rGO-1 i rGO-2). Les figures 2.5, 2.6 i 2.7 mostren les desconvolucions dels espectres representats en la figura 2.4.

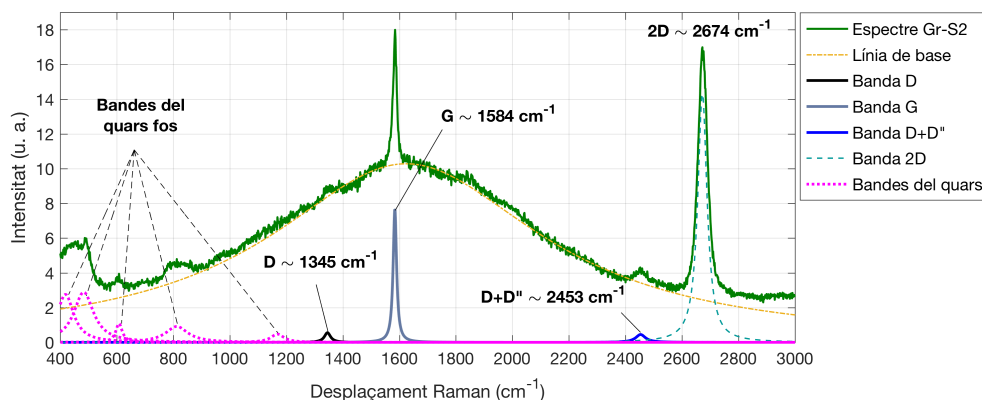


FIGURA 2.2. Espectre Raman de grafè monocapa sobre quars.

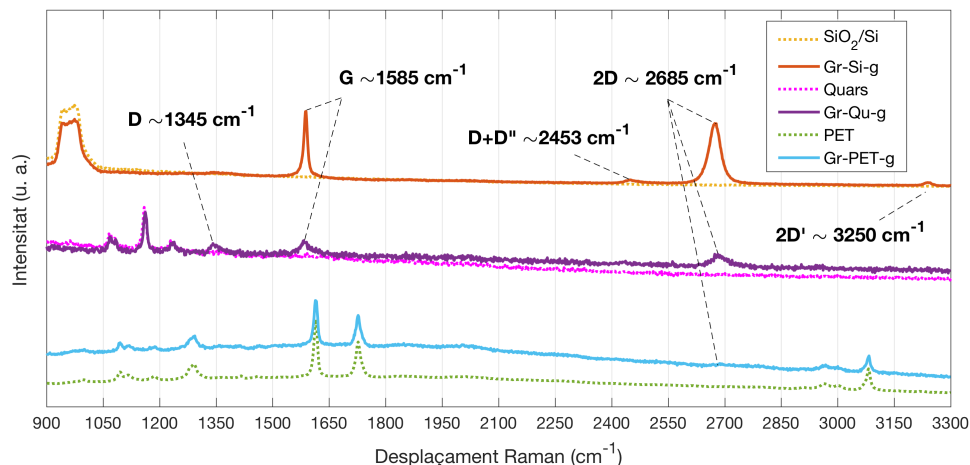


FIGURA 2.3. Espectres Raman de grafè sobre SiO_2/Si , quars (Qu) i PET, en comparació amb els substrats sols.

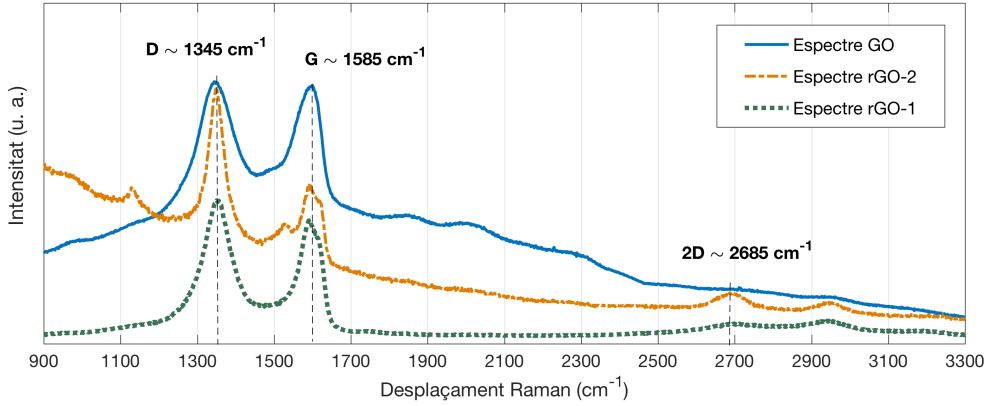


FIGURA 2.4. Espectres Raman de GO i de rGO-1 i rGO-2.

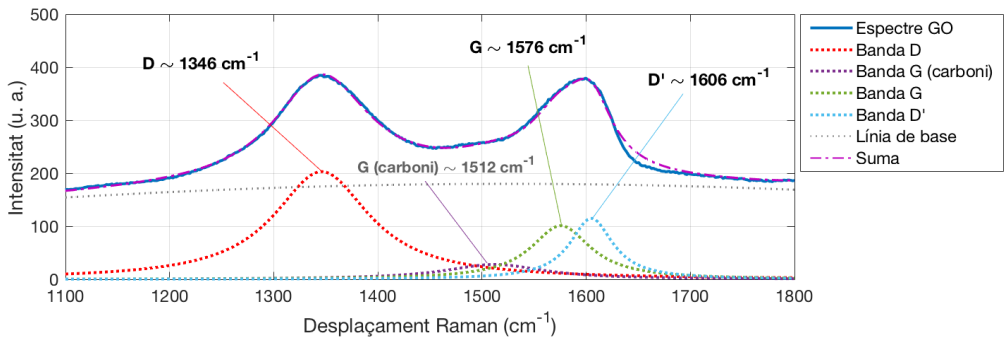


FIGURA 2.5. Espectre Raman de la mostra GO.

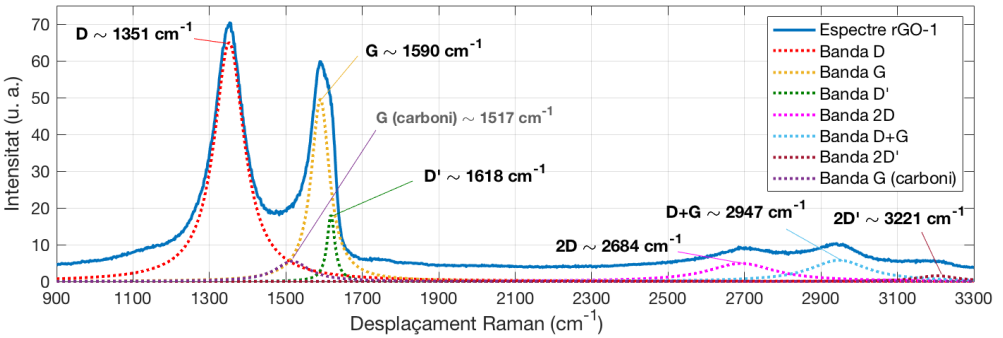


FIGURA 2.6. Espectre Raman de la mostra rGO-1.

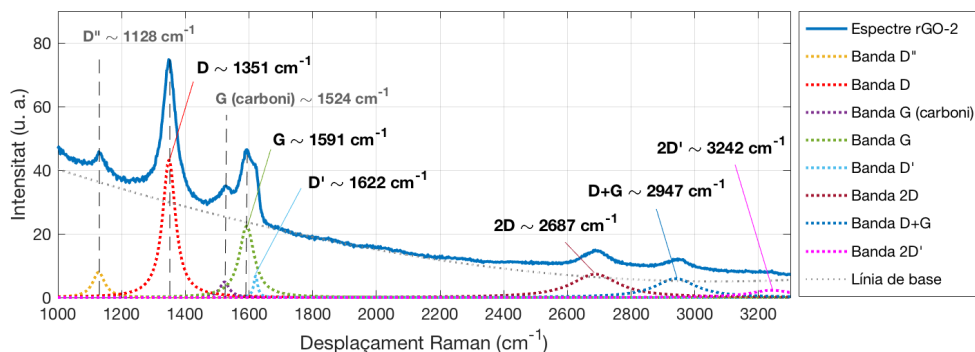
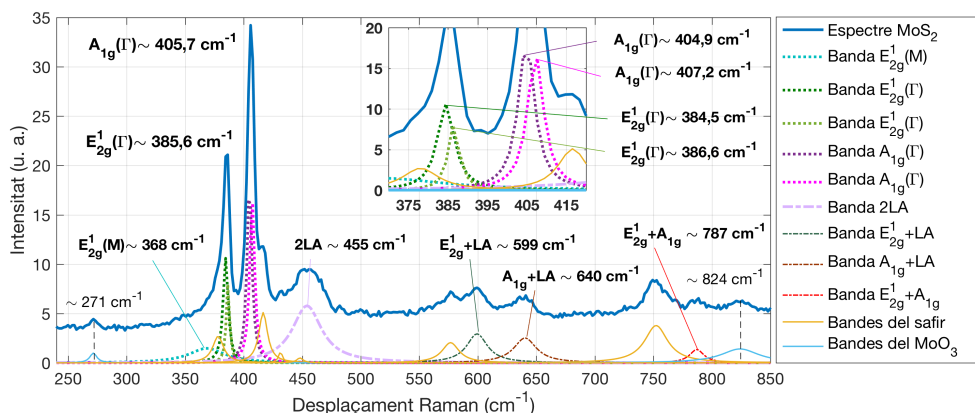


FIGURA 2.7. Espectre Raman de la mostra rGO-2.

2.3. CARACTERITZACIÓ DE MoS₂ I WS₂

Per a l'anàlisi del MoS₂ s'usen el mode $E_{2g}^1 \sim 383 \text{ cm}^{-1}$, que prové de la vibració dels àtoms de sofre respecte dels àtoms de molibdè en el pla de la làmina de MoS₂, i el mode $A_{1g} \sim 408 \text{ cm}^{-1}$, que es deu a vibracions dels àtoms de sofre en la direcció de l'eix perpendicular. La forma i la posició de les bandes depèn del nombre de capes del MoS₂, i la distància relativa entre els seus màxims decreix quan ho fa el nombre de capes, que passa d'uns 25 cm^{-1} en el cas del MoS₂ tridimensional a menys de 20 cm^{-1} quan és monocapa [21].

Les figures 2.8 i 2.9 mostren, respectivament, els espectres d'un MoS₂ monocapa sobre safir i d'un MoS₂ amb defectes sobre quars, que, tot i no ser monocapa, tampoc no és tridimensional; es tracta, doncs, d'un MoS₂ de poques capes (*few-layer MoS₂*). En aquestes figures també es veu la influència dels substrats i la disminució de la distància entre els pics principals en el cas del MoS₂ monocapa.

FIGURA 2.8. Espectre Raman de mostres de MoS₂ monocapa sobre safir.

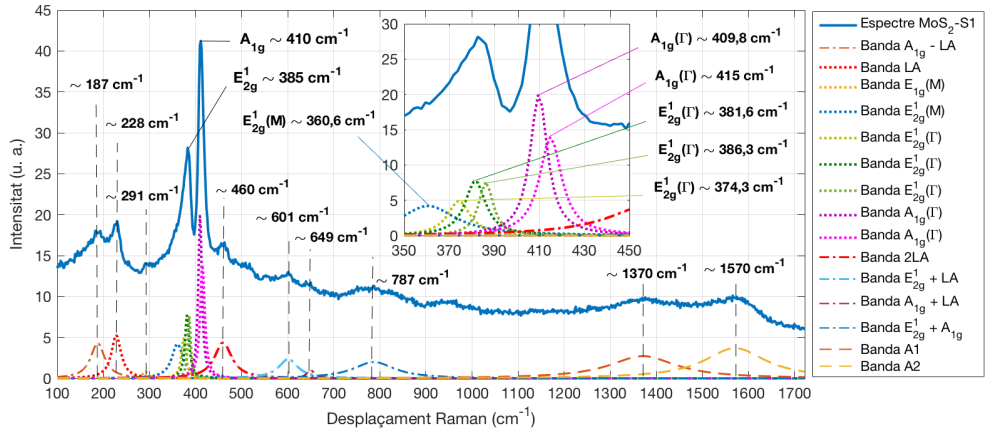


FIGURA 2.9. Espectre Raman d'una mostra de MoS₂ sobre quars fos.

En el cas del WS₂, l'espectre Raman es caracteritza per les bandes $E_{2g}^1(\Gamma) \sim 351 \text{ cm}^{-1}$ i $A_{1g}(\Gamma) \sim 420 \text{ cm}^{-1}$. En el WS₂ monocapa, la distància entre aquestes bandes disminueix: la banda $E_{2g}^1(\Gamma)$ es desplaça cap al blau ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$) i la $A_{1g}(\Gamma)$ ho fa cap al vermell ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) [23]. Aquest efecte és present en les mostres de WS₂ sobre quars fos de la figura 2.10. La banda situada a $\sim 352 \text{ cm}^{-1}$ es desconvoluciona en tres lorentzianes corresponents a les bandes $E_{2g}^1(M) \sim 343 \text{ cm}^{-1}$, $2LA(M) \sim 351 \text{ cm}^{-1}$ i $E_{2g}^1(\Gamma) \sim 355 \text{ cm}^{-1}$. La ràtio I_{2LA}/I_{A1g} s'usa per determinar el nombre de capes en el WS₂, ja que varia des de 0,5 (WS₂ tridimensional) fins a 0,9 (WS₂ bicapa). En aquest cas, es conclou que la mostra és bicapa o tricapa.

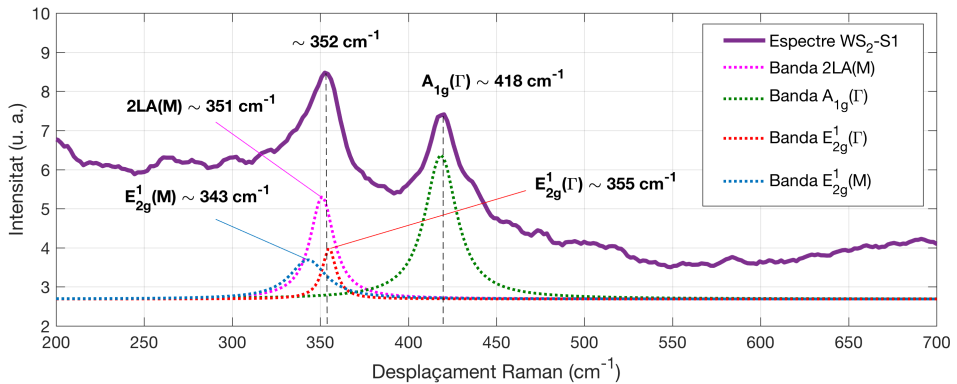


FIGURA 2.10. Espectre Raman d'una mostra de WS₂ sobre quars fos.

2.4. CARACTERITZACIÓ D'HETEROESTRUCTURES

Els espectres Raman d'heteroestructures 2D són, en general, complicats d'analitzar, ja que el gruix atòmic de les capes fa que coexisteixin les bandes de tots els materials. Tot i això, en el cas de l'heteroestructura Gr/MoS₂ sobre quars i de l'heteroestructura Gr/WS₂ sobre quars es parteix de termes de materials que s'han analitzat prèviament.

S'ha vist que les bandes del grafè no se superposen amb les bandes del MoS₂ o el WS₂ i, tot i que el quarz fos presenta bandes amples a la regió dels TMDC, el fet de disposar d'un substrat de quarz sol en facilita la desconvolució. En la figura 2.11 es pot veure l'espectre de les mostres de Gr/MoS₂ sobre quarz en la regió des de 250 cm⁻¹ fins a 3000 cm⁻¹, per tal de cobrir totes les bandes d'interès. Les bandes del MoS₂ i del grafè es poden veure ampliades en les figures 2.12 i 2.13.

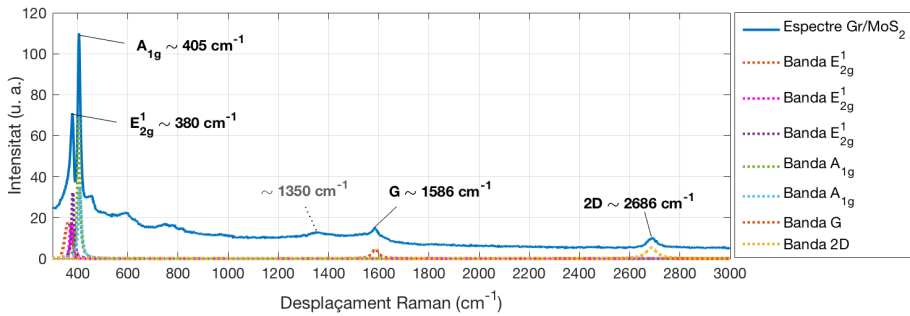


FIGURA 2.11. Espectre Raman complet del Gr/MoS₂ sobre quarz.

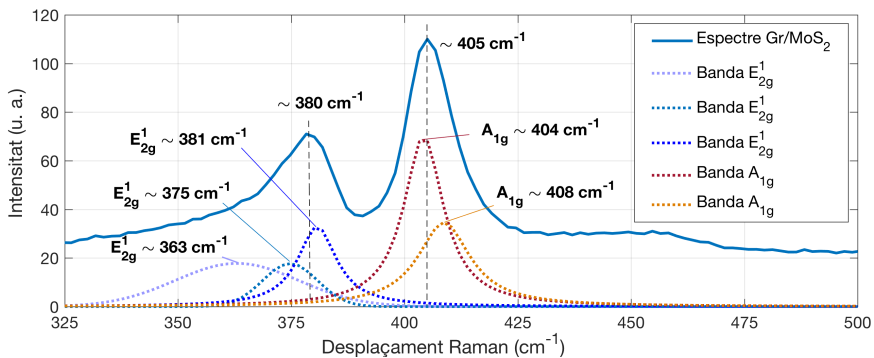


FIGURA 2.12. Espectre Raman de les bandes de MoS₂ del Gr/MoS₂ sobre quarz.

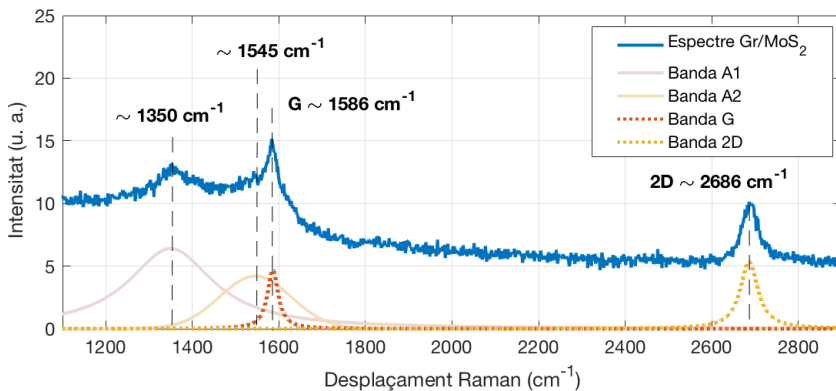


FIGURA 2.13. Espectre Raman de les bandes del grafè del Gr/MoS₂ sobre quarz.

L'espectre obtingut en el Gr/WS₂ sobre quars (figura 2.14) és molt similar al del Gr/MoS₂. Les bandes característiques del grafè i les del WS₂ es poden veure ampliades en les figures 2.15 i 2.16, respectivament.

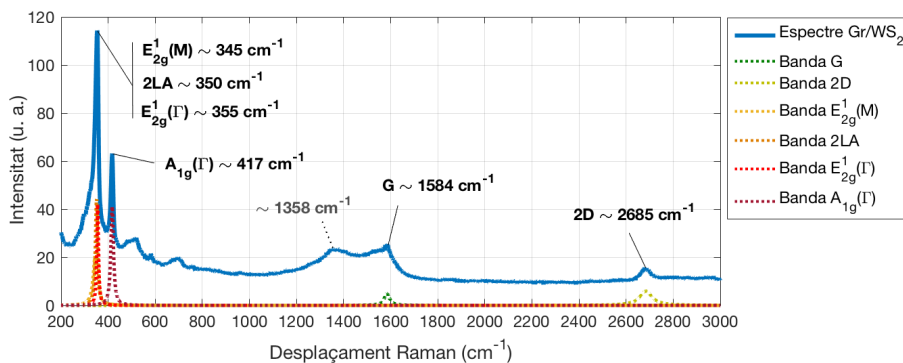


FIGURA 2.14. Espectre Raman complet del Gr/WS₂ sobre quars.

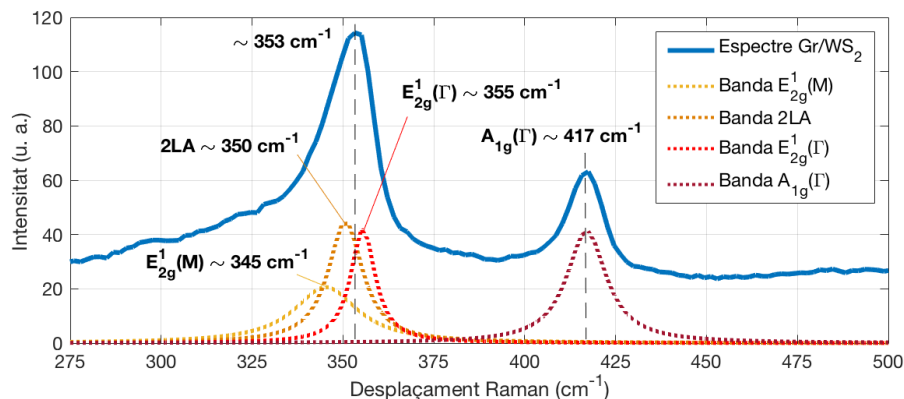


FIGURA 2.15. Espectre Raman de les bandes de WS₂ del Gr/WS₂ sobre quars.

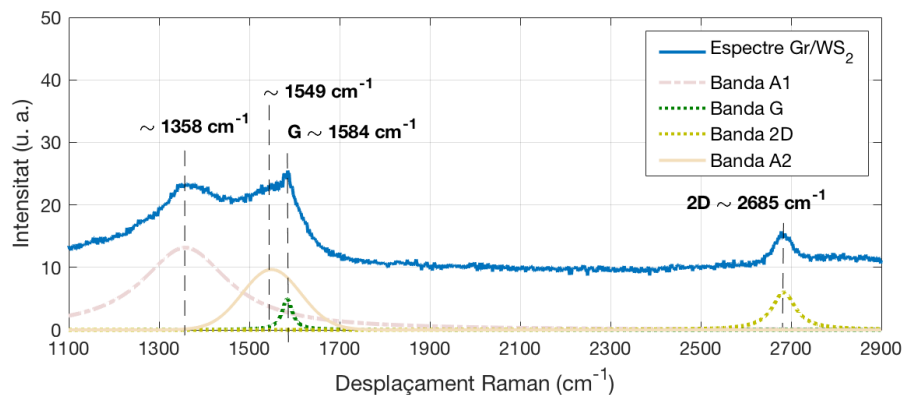


FIGURA 2.16. Espectre Raman de les bandes del grafè del Gr/WS₂ sobre quars.

Les taules 2.1 i 2.2 recullen els resultats de l'anàlisi. El nombre de capes del WS₂ és inferior al del MoS₂. De fet, pel valor de la ràtio $I_{2LA}/I_{A_{1g}}$ i per la distància entre les bandes E_{2g}^1 i A_{1g} no es descarta que sigui monocapa. El MoS₂, en canvi, no és monocapa, ja que la distància entre E_{2g}^1 i A_{1g} és massa gran. Pel que fa al grafè, la ràtio $I_{2D}/I_G > 1$ i l'ajust de la banda $2D$ fan pensar que es tracta d'un material monocapa; tot i això, les bandes $2D$ són amples, més coherents amb un grafè bicapa. Quant als defectes, en les dues mostres es veu una banda ampla i intensa al voltant d'on s'esperaria trobar la banda D del grafè, tot i que no es pot assignar al grafè, ja que és present en els espectres de les mostres que no en contenen.

TAULA 2.1. *Resum de les característiques dels TMDC de les heteroestructures*

<i>Mostra</i>	E_{2g}^1	A_{1g}	$I_{2LA}/I_{A_{1g}}$	<i>Capes de TMDC</i>
Gr/MoS ₂	380 cm ⁻¹	405 cm ⁻¹	—	≥ 3
Gr/WS ₂	355 cm ⁻¹	417 cm ⁻¹	1,09	1-2

TAULA 2.2. *Resum de les característiques del grafè de les heteroestructures*

<i>Mostra</i>	G	$2D$	I_{2D}/I_G	<i>HWHM</i> $2D$	<i>Ajust</i> $2D$	<i>Capes de grafè</i>
Gr/MoS ₂	1 586 cm ⁻¹	2 686 cm ⁻¹	1,15	26 cm ⁻¹	1 Loren.	1-2
Gr/WS ₂	1 584 cm ⁻¹	2 685 cm ⁻¹	1,20	31 cm ⁻¹	~ 1 Loren.	1-2

3. Mesures THz-TDS

3.1. DESCRIPCIÓ DEL SISTEMA DE MESURA

L'espectroscòpia en el domini temporal en l'interval dels terahertz (THz-TDS, de l'anglès *terahertz time domain spectroscopy*) és una tècnica per a obtenir imatges i caracteritzar materials que permet estudiar l'interval comprès entre 100 GHz i 10 THz. Aquesta porció de l'espectre ha despertat un gran interès en els darrers anys i és molt usada en la recerca actual en àmbits com la biologia, l'anàlisi química o la caracterització optoelectrònica de materials. La THz-TDS presenta avantatges respecte a altres tècniques de caracterització: d'una banda, és un mètode adequat per mesurar materials delicats, com és el cas dels materials 2D, ja que no calen contactes elèctrics amb les mostres i les potències dels senyals són baixes, i, de l'altra, l'amplada de banda és extensa i cobreix zones de l'espectre on moltes substàncies i materials presenten característiques identificadores.

La tècnica es basa en la detecció coherent dels polsos generats per una antena emissora de THz que és excitada per un làser òptic polsat. Cada pols que envia el làser es divideix en dos polsos que recorren camins òptics diferents. En un dels camins, es col·loca un mirall mòbil que crea un retard relatiu entre els dos polsos òptics. L'antena emissora emet un pols de THz quan rep un dels polsos òptics, mentre que en l'antena receptora es mesura el camp elèctric del pols de THz, que ha estat modificat pel canal, just en l'instant en què es rep l'altre pols òptic. Per tant, si el canal es manté invariant, enviant múltiples polsos idèntics i incrementant el retard en cada pols, és possible reproduir punt a punt la forma d'un dels polsos en el domini temporal. El sistema d'adquisició obté la forma del pols de THz en el domini temporal, alterada per la presència de la mostra, i la transformada de Fourier permet estudiar la relació entre els espectres dels polsos abans i després de situar-hi la mostra [25].

En la figura 3.1 es pot veure un esquema simplificat d'una configuració típica en mode de transmissió, és a dir, travessant la mostra que es vol caracteritzar. Això no obstant, hi ha altres configuracions que es poden utilitzar segons el tipus de mostra de què es disposi.

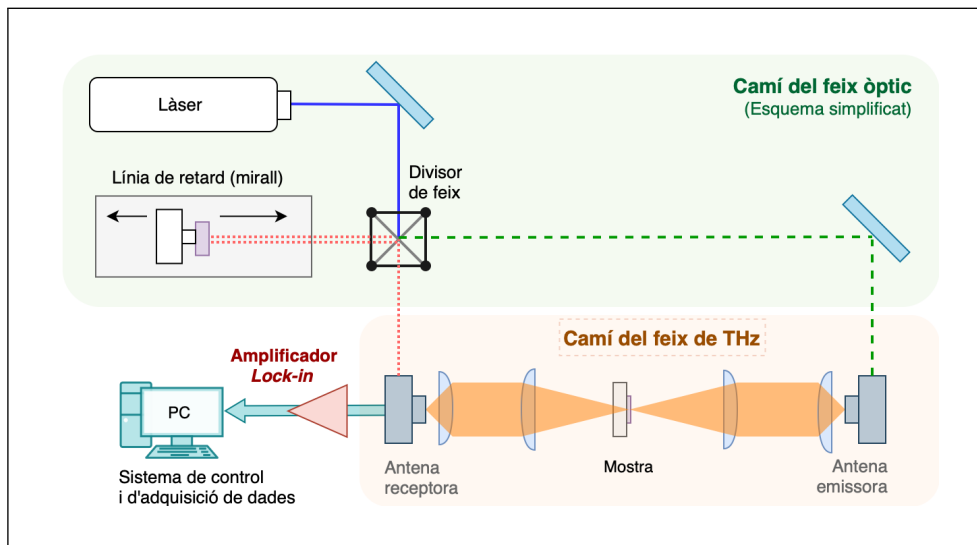


FIGURA 3.1. Esquema d'una configuració de transmissió de la THz-TDS.

En Arcos (2022) [2] s'explica amb més detall el funcionament del sistema concret que s'ha usat en les mesures dels materials 2D. La figura 3.2 mostra la disposició de part dels elements del sistema d'espectròscopia usat.

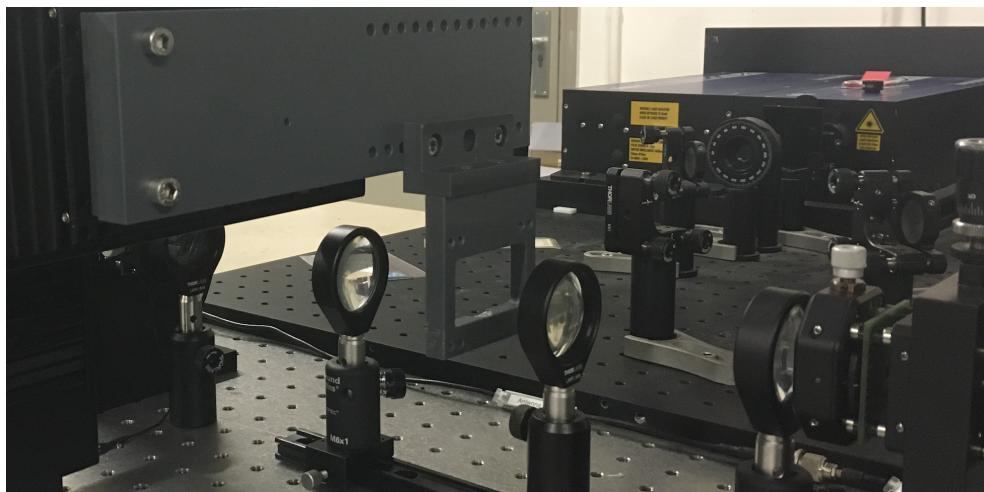


FIGURA 3.2. Fotografia del sistema de mesura de la THz-TDS en mode de transmissió.

3.2. FONAMENTS TEÒRICS

Per extreure les propietats dels materials s'usen els models de propagació d'ones en el domini freqüencial. Com que els materials 2D es troben dipositats sobre substrats, cal, a més, fer una caracterització prèvia del substrat, ja que els substrats també formen part del canal. Es parteix, doncs, de l'esquema de la figura 3.3, en què s'han representat tant la transformada de Fourier del pols generat per l'antena emissora, $E_0(w)$, com la dels senyals que han passat pel canal de referència (aire), $S_0(w)$, pel mateix canal amb una regió de gruix d_{sub} de substrat sol, $S_{\text{sub}}(w)$, i per un canal amb les tres capes, $S_{2D}(w)$ [10].

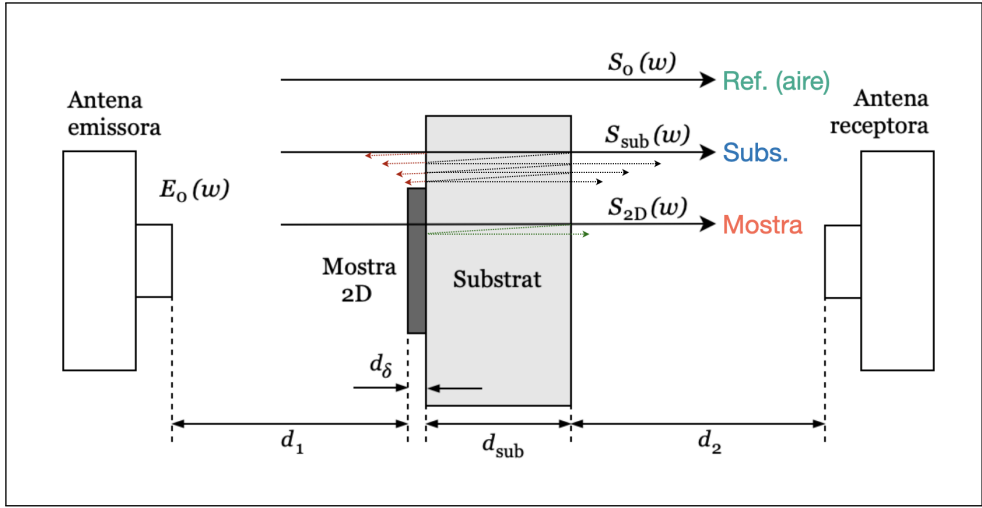


FIGURA 3.3. Esquema dels senyals transmesos.

En el domini freqüencial, els tres senyals mesurats a l'antena receptora s'expressen com el producte del senyal d'entrada per la funció de transferència del canal, $H(w)$:

$$S_0(w) = H_0(w) \cdot E_0(w) \quad (3.1)$$

$$S_{\text{sub}}(w) = H_{\text{sub}}(w) \cdot E_0(w) \quad (3.2)$$

$$S_{2D}(w) = H_{2D}(w) \cdot E_0(w). \quad (3.3)$$

El coeficient de transmissió complex del substrat, $\mathbb{T}_{\text{sub}}(w)$, s'obté dividint el senyal $S_{\text{sub}}(w)$ entre el senyal de referència, $S_0(w)$. Així, la mesura no depèn de $E_0(w)$:

$$\mathbb{T}_{\text{sub}}(w) = \frac{S_{\text{sub}}(w)}{S_0(w)} = \frac{H_{\text{sub}}(w)}{H_0(w)}. \quad (3.4)$$

El coeficient de transmissió complex efectiu de la mostra completa, $\mathbb{T}_{2D}(w)$, és a dir, del substrat amb la capa del material bidimensional, s'obté dividint el senyal $S_{2D}(w)$ entre el senyal de referència, $S_0(w)$:

$$\mathbb{T}_{2D}(w) = \frac{S_{2D}(w)}{S_0(w)} = \frac{H_{2D}(w)}{H_0(w)}. \quad (3.5)$$

Per caracteritzar les funcions de transferència, cal analitzar les diferents regions que travessa el camp elèctric quan es propaga des de l'antena emissora a la receptora. El coeficient de propagació, $p_a(w, d_x)$, expressat a l'equació 3.6, descriu la relació que hi ha entre el camp elèctric a la posició x i a la posició $x + d_x$ quan l'ona es propaga a través del material a , que presenta un índex de refracció complex $\tilde{n}_a = n_a - i\kappa_a$, on n_a és l'índex de refracció i κ és l'índex d'extinció:

$$p_a(w, d_x) = e^{-i \frac{\tilde{n}_a w d_x}{c}}. \quad (3.6)$$

D'altra banda, els coeficients de Fresnel de transmissió, $t_{a,b}(w)$, i reflexió, $r_{a,b}(w)$, en la frontera entre dos materials, a i b , quan l'ona es propaga des del material a fins al b , i considerant una incidència normal, són els que es descriuen en les equacions 3.7 i 3.8 [30]:

$$t_{a,b}(w) = \frac{2\tilde{n}_a}{\tilde{n}_a + \tilde{n}_b} \quad (3.7)$$

$$r_{a,b}(w) = \frac{\tilde{n}_a - \tilde{n}_b}{\tilde{n}_a + \tilde{n}_b}. \quad (3.8)$$

A partir d'aquestes definicions es poden expressar les funcions de transferència $H_0(w)$, $H_{\text{sub}}(w)$ i $H_{2D}(w)$ en termes dels gruixos (definites en la figura 3.3) i dels índexs de refracció de l'aire, $\tilde{n}_0 = 1$, del substrat, \tilde{n}_{sub} , i de la mostra, \tilde{n}_{2D} [10, 22]. Llavors, es pot obtenir l'expressió analítica del coeficient de transmissió complex del substrat:

$$\mathbb{T}_{\text{sub}}(w) = \frac{4\tilde{n}_{\text{sub}}}{(\tilde{n}_{\text{sub}} + 1)^2} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{\text{sub}} - 1) w d_{\text{sub}}}{c}} \cdot \sum_{m=0}^M f p_{\text{sub}}^m \quad (3.9)$$

$$f p_{\text{sub}}(w) = \left(\frac{\tilde{n}_{\text{sub}} - 1}{\tilde{n}_{\text{sub}} + 1} \right)^2 \cdot e^{-2i \frac{\tilde{n}_{\text{sub}} w d_{\text{sub}}}{c}}, \quad (3.10)$$

on M denota el nombre de reflexions Fabry-Pérot del substrat que es tenen en compte en la mesura. Si el gruix del substrat és prou prim en relació amb la finestra temporal, de manera que el senyal registrat inclou moltes reflexions, es considera que $M \rightarrow \infty$ i l'expressió del sumatori se simplifica:

$$\mathbb{T}_{\text{sub}}(w) \Big|_{M \rightarrow \infty} = \frac{4\tilde{n}_{\text{sub}}}{(\tilde{n}_{\text{sub}} + 1)^2} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{\text{sub}} - 1) w d_{\text{sub}}}{c}} \cdot \frac{1}{1 - f p_{\text{sub}}(w)}. \quad (3.11)$$

Per contra, si s'ignoren les reflexions Fabry-Pérot —suposant que el substrat és gruixut en comparació amb la finestra temporal—, el sumatori desapareix:

$$\mathbb{T}_{\text{sub}}(w) \Big|_{M=0} = \frac{4\tilde{n}_{\text{sub}}}{(\tilde{n}_{\text{sub}} + 1)^2} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{\text{sub}} - 1) w d_{\text{sub}}}{c}}. \quad (3.12)$$

Així s'obté una relació directa entre el gruix del substrat, l'índex de refracció i el coeficient de transmissió complex a cada freqüència, que és el que es mesura.

Per estudiar el material 2D s'usa el coeficient $\mathbb{T}_{2\text{D}}$. Com que el gruix del material 2D és cinc ordres de magnitud inferior a la longitud d'ona del pols incident, el camp es considera uniforme en el material 2D i, per tant, la capa es tracta com una condició de contorn del substrat amb una conductivitat superficial, $\sigma_{2\text{D}}$. Aleshores, els coeficients de Fresnel es poden reescriure en funció de la conductivitat superficial de la mostra i les impedàncies del buit, Z_0 , i del substrat, $Z_0/\tilde{n}_{\text{sub}}$ [22]:

$$\hat{t}_{0,\text{sub}}(w) = \frac{2}{1 + \tilde{n}_{\text{sub}} + \sigma_{2\text{D}} Z_0} \quad (3.13)$$

$$\hat{r}_{\text{sub},0}(w) = \frac{2\tilde{n}_{\text{sub}}}{1 + \tilde{n}_{\text{sub}} + \sigma_{2\text{D}} Z_0} - 1. \quad (3.14)$$

De manera que el coeficient de transmissió de l'equació 3.5 queda com es mostra a les equacions 3.15, 3.16 i 3.17:

$$\hat{\mathbb{T}}_{2\text{D}}(w) = \frac{4X\tilde{n}_{\text{sub}}}{\tilde{n}_{\text{sub}} + 1} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{\text{sub}} - 1) w d_{\text{sub}}}{c}} \cdot \sum_{m=0}^M f p_{\text{contorn}}^m \quad (3.15)$$

$$f p_{\text{contorn}}(w) = \frac{\tilde{n}_{\text{sub}} - 1}{\tilde{n}_{\text{sub}} + 1} \cdot (2\tilde{n}_{\text{sub}} X - 1) \cdot e^{-2i \frac{\tilde{n}_{\text{sub}} w d_{\text{sub}}}{c}} \quad (3.16)$$

$$X = \frac{1}{1 + \tilde{n}_{\text{sub}} + \sigma_{2\text{D}} Z_0}. \quad (3.17)$$

De nou, M denota el nombre de reflexions Fabry-Pérot que es tenen en compte en la mesura i es poden repetir les estratègies que s'han seguit amb el substrat per simplificar el sumatori. En particular, en cas que el substrat sigui prou ample en relació amb la finestra temporal, de manera que s'observa un perfil temporal amb els polsos principal i secundari totalment diferenciats, es pot truncar el senyal i negligir totalment els efectes de les reflexions que es produeixen a l'interior del substrat, és a dir, $M=0$. Llavors, l'equació 3.15 té solució analítica:

$$\sigma_{2\text{D}} = \frac{1}{Z_0} \left(\frac{4\tilde{n}_{\text{sub}}}{\hat{\mathbb{T}}_{2\text{D}}(w) \cdot (\tilde{n}_{\text{sub}} + 1)} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{\text{sub}} - 1) w d_{\text{sub}}}{c}} - 1 - \tilde{n}_{\text{sub}} \right). \quad (3.18)$$

En cas que no sigui possible truncar, a causa d'un substrat massa prim, és preferible prendre una finestra temporal llarga per considerar que, a la pràctica, s'hi han inclòs totes les reflexions, i obtenir la conductivitat a partir de l'equació 3.19:

$$\hat{\mathbb{T}}_{2D}(w) \Big|_{M \rightarrow \infty} = \frac{4X\tilde{n}_{\text{sub}}}{\tilde{n}_{\text{sub}} + 1} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{\text{sub}} - 1) w d_{\text{sub}}}{c}} \cdot \frac{1}{1 - fp_{\text{contorn}}(w)}. \quad (3.19)$$

En la configuració de transmissió, els substrats han de ser molt transparents i, per tant, les reflexions Fabry-Pérot estan molt atenuades. Com a conseqüència, els resultats obtinguts a partir de les equacions 3.18 (cap reflexió) i 3.19 (infinites reflexions) són molt similars.

3.3. PROCEDIMENT DE MESURA

Un cop definits els models teòrics, es descriu el procediment seguit per mesurar una mostra de grafè monocapa sobre quars fos d'1 mm de gruix. Amb aquest objectiu, se subjecten substrat i mostra en el portamostres mitjançant cinta adhesiva als extrems i es posen en el braç d'un posicionador XY controlat per ordinador (vegeu la figura 3.4). D'altra banda, cal tenir present que aquest sistema de mesura no requereix cap preparació prèvia de les mostres.

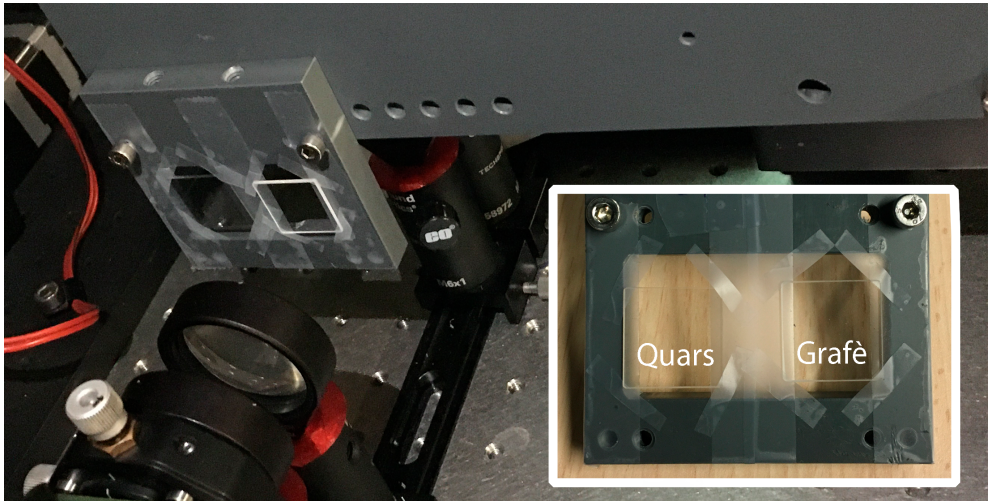


FIGURA 3.4. Fotografia d'una mostra de grafè en el portamostres.

Es fan mesures del camp elèctric en el domini temporal al llarg d'una línia horitzontal. En la figura 3.5 es mostra la forma del camp elèctric mesurat. S'hi identifiquen perfectament els polsos dels feixos de THz i com se'n modifica la forma en funció del material que travessen. A més, s'hi han marcat les tres corbes que s'usen per als senyals temporals de la referència, $y_0(t)$, del substrat, $y_{\text{sub}}(t)$, i de la mostra, $y_{2D}(t)$. També s'hi indiquen els punts on apareixen les primeres reflexions Fabry-Pérot.

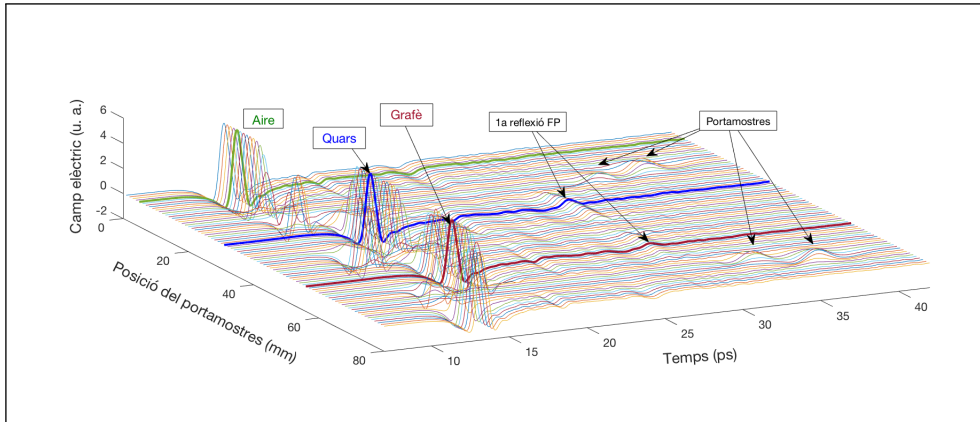


FIGURA 3.5. Camp elèctric en el domini temporal en unitats arbitràries (u. a.) de la mostra de grafè sobre quars, en funció de la posició del portamostres.

Si se seleccionen els màxims dels pics principals de cada pols, s'obté el perfil unidimensional del portamostres (vegeu la figura 3.6), en què es poden diferenciar les mesures fetes a l'aire, als laterals del portamostres, a les zones amb cinta adhesiva i a les dues superfícies d'interès: el substrat de quars i la mostra de grafè (concretament, la mostra Gr-S2).

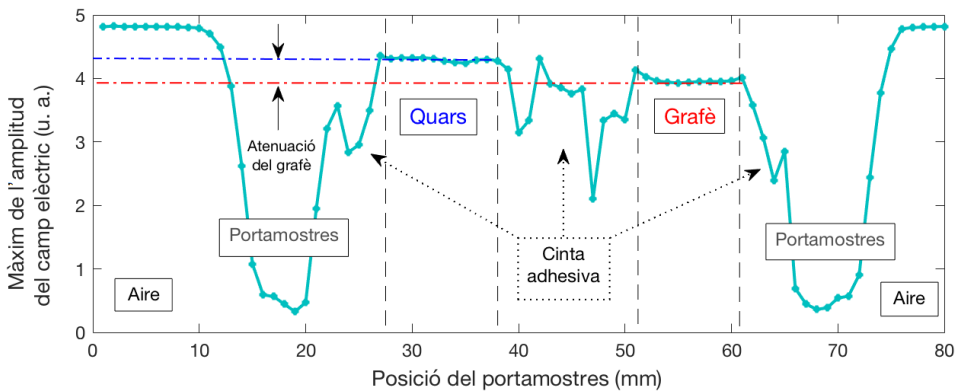


FIGURA 3.6. Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal.

La figura 3.7 mostra els tres senyals d'interès corresponents als camps elèctrics en el domini temporal: $y_0(t)$, $y_{\text{sub}}(t)$ i $y_{2D}(t)$. S'hi veuen les atenuacions i els retards que es produeixen en $y_{\text{sub}}(t)$ i $y_{2D}(t)$ respecte de $y_0(t)$, i també l'amplitud i el retard provocat per les primeres reflexions Fabry-Pérot. A partir d'aquesta informació es poden estimar les dades del substrat.

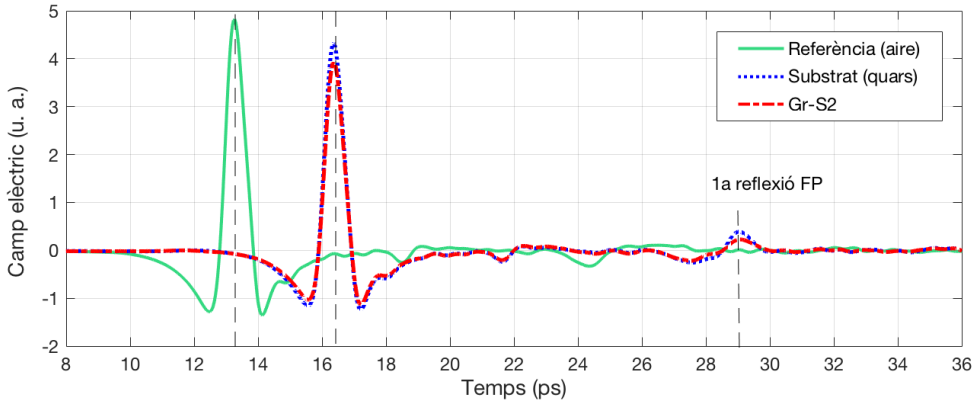


FIGURA 3.7. Camp elèctric en el domini temporal de la referència $y_0(t)$, del substrat de quars $y_{\text{sub}}(t)$ i de la mostra de grafè sobre quars $y_{2D}(t)$.

Per analitzar l'atenuació s'usen els espectres en el domini freqüencial. La figura 3.8 mostra l'amplitud de la transformada ràpida de Fourier (FFT, de l'anglès *fast Fourier transform*) dels senyals de la figura 3.7, tot verificant que tant el substrat com la capa de grafè atenuen el senyal a totes les freqüències. Es pot veure que l'amplitud del senyal de referència cau ràpidament per sobre d'1,2 THz i que hi ha múltiples pics d'absorció deguts, principalment, a la humitat de l'atmosfera [33].

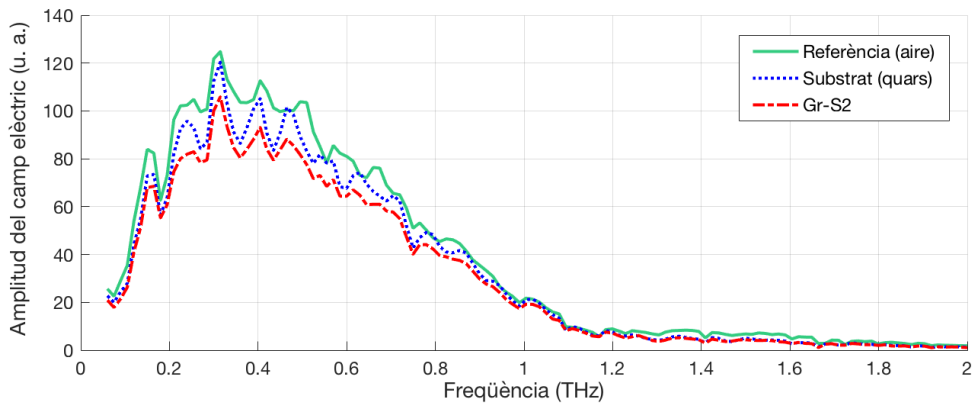


FIGURA 3.8. Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial de la referència $S_0(w)$, del substrat de quars $S_{\text{sub}}(w)$ i de la mostra de grafè sobre quars $S_{2D}(w)$.

El substrat deixa passar al voltant del 90% del senyal fins a 1,2 THz. La transmissió del grafè respecte del senyal que passa pel substrat es troba lleugerament per sobre del 90%. Aquest valor és molt il·lustratiu de l'alta absorció del grafè, ja que el seu gruix és entre cinc i sis ordres de magnitud inferior al del substrat. A partir de $T_{\text{sub}}(w)$ es calcula l'índex de refracció del substrat amb el model de l'equació 3.11, que considera infinites reflexions Fabry-Pérot i pren una finestra temporal llarga. L'índex

de refracció del substrat és aproximadament 1,92, constant en tot l'interval. L'índex d'extinció és pràcticament 0, de manera que les pèrdues degudes a la propagació a través del quars són negligibles. Un cop obtingut l'índex de refracció a cada freqüència s'obté la conductivitat superficial a partir de l'equació 3.18. El resultat es mostra en la figura 3.9.

La conductivitat superficial es troba entre 0,6 i 1 mS/sq per sota d'1,2 THz. A freqüències superiors, la relació senyal-soroll (SNR, de l'anglès *signal-to-noise ratio*) és baixa i els resultats no són fiables. Els valors obtinguts són molt propers als obtinguts per Liang *et al.* [22] i per Gabriel *et al.* [13]. Aquesta tècnica s'ha aplicat en mostres de grafè sobre quars i sobre PET i s'han obtingut resultats similars, segons el substrat, entre 0,5 i 3,5 mS/sq.

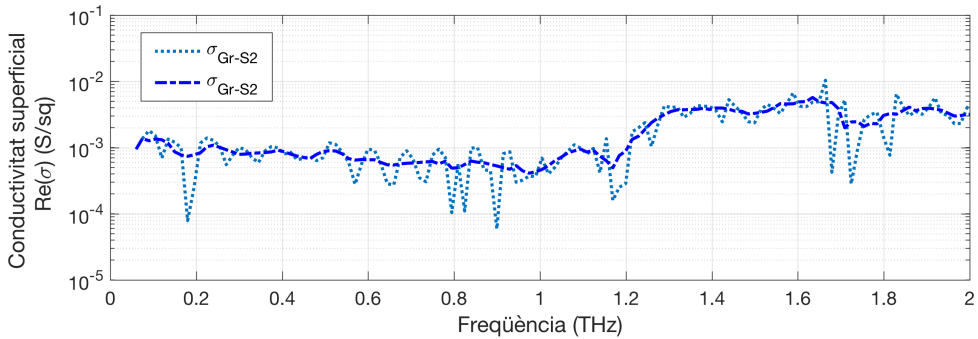


FIGURA 3.9. Conductivitat superficial del grafè sobre quars fos.

3.4. CARACTERITZACIÓ DE DICALCOGENURS METÀL·LICS

Mitjançant el mètode THz-TDS en mode de transmissió s'analitzen mostres de dicalcogenurs metàl·lics: concretament, de MoS₂ sobre safir i de WS₂ sobre quars. Les figures 3.10 i 3.11 mostren els senyals temporals i freqüencials d'una de les mesures de MoS₂.

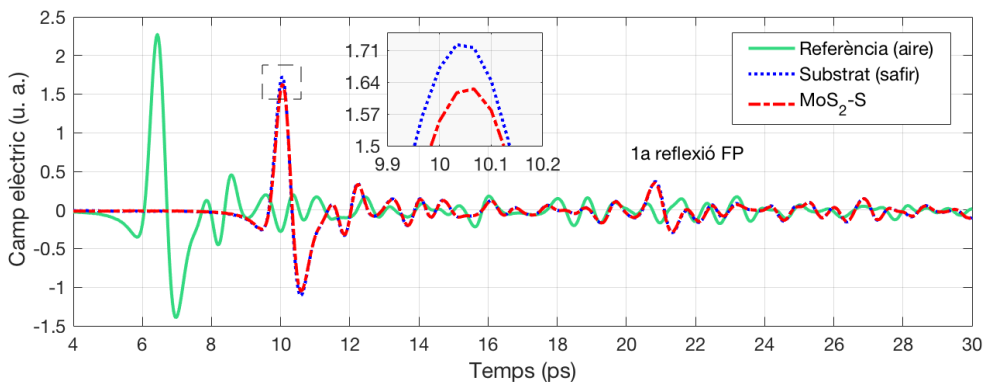


FIGURA 3.10. Camp elèctric en el domini temporal de la referència (aire), del safir i de la mostra de MoS₂.

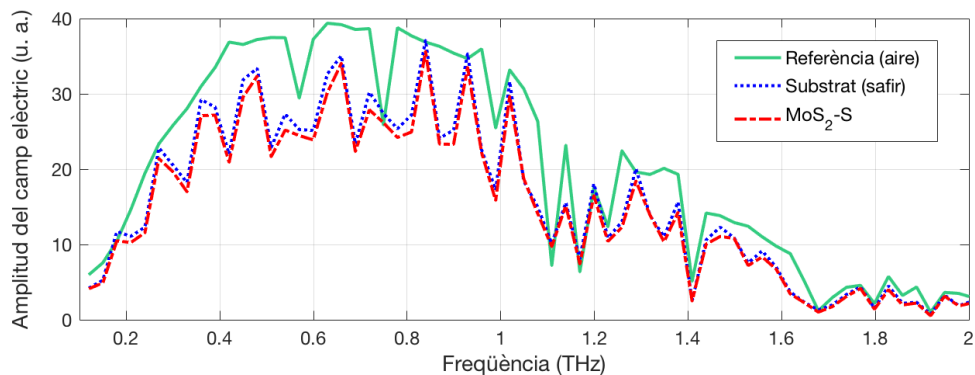


FIGURA 3.11. Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial de la referència (aire), del safir i de la mostra de MoS₂.

La transmitància del MoS₂ és elevada: es troba al voltant del 95%. La del safir, en canvi, és inferior que la del quar (al voltant del 80%) i presenta molta variabilitat a causa dels pics d'absorció addicionals que apareixen a l'espectre del substrat. Les dades del safir són $n_{\text{sub}} \approx 3,1$ i $\kappa_{\text{sub}} \approx 0$. La conductivitat superficial del MoS₂ sobre safir es pot veure en la figura 3.12. Per sota d'1 THz, els valors són inferiors als del grafè, entre 0,1 i 0,9 mS/sq.

En el cas del WS₂, els resultats són també molt similars. En les figures 3.13 i 3.14 es mostren els senyals temporals i freqüencials de la referència, del substrat de quar i de la mostra de WS₂ sobre quar fos. L'índex de refracció és proper a 1,92 i el coeficient d'extinció és pràcticament zero, tal com passa en altres substrats de quar analitzats.

Finalment, la conductivitat superficial es troba entre 0,9 i 1,8 mS/sq fins a 1,6 THz (vegeu la figura 3.15). Els valors són molt propers als del grafè sobre el mateix substrat i als del MoS₂ sobre safir.

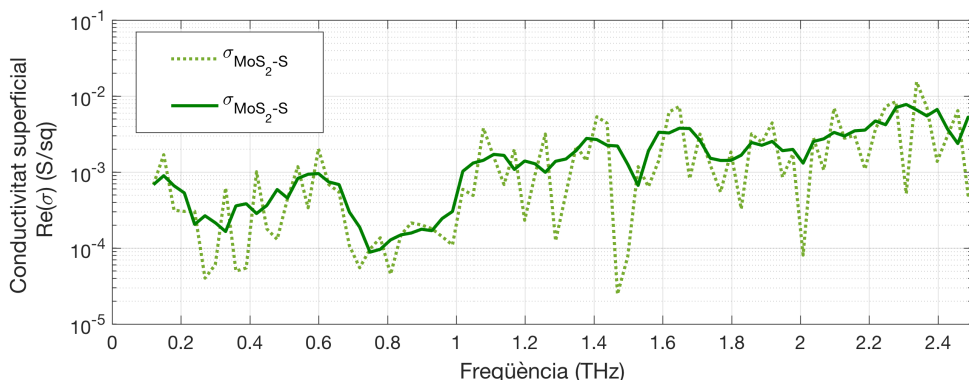


FIGURA 3.12. Conductivitat superficial de MoS₂ sobre safir.

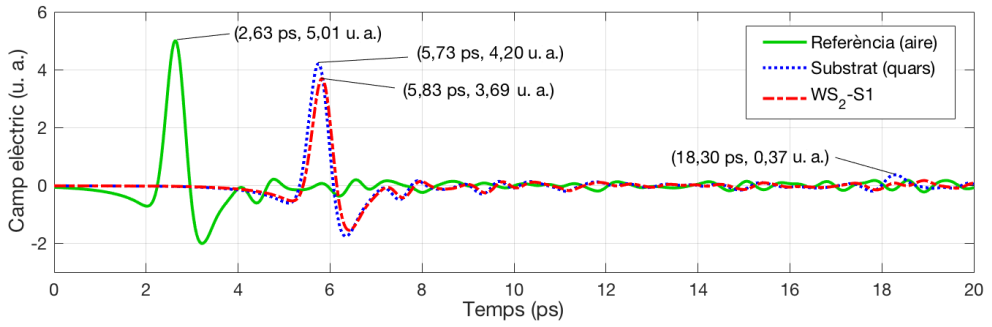


FIGURA 3.13. Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i d'una mostra de WS₂ sobre quars.

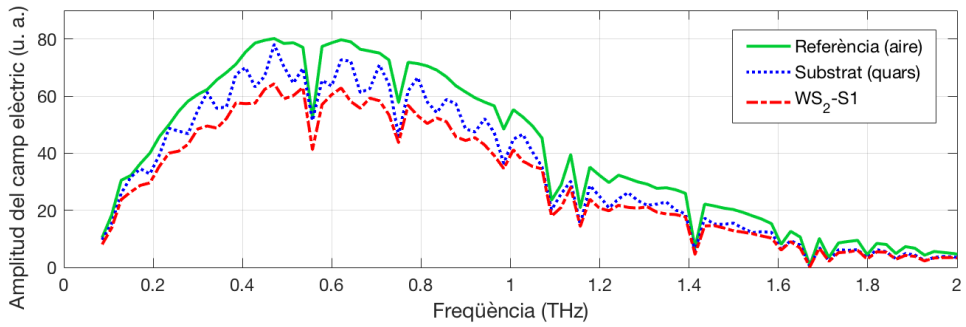


FIGURA 3.14. Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i d'una mostra de WS₂.

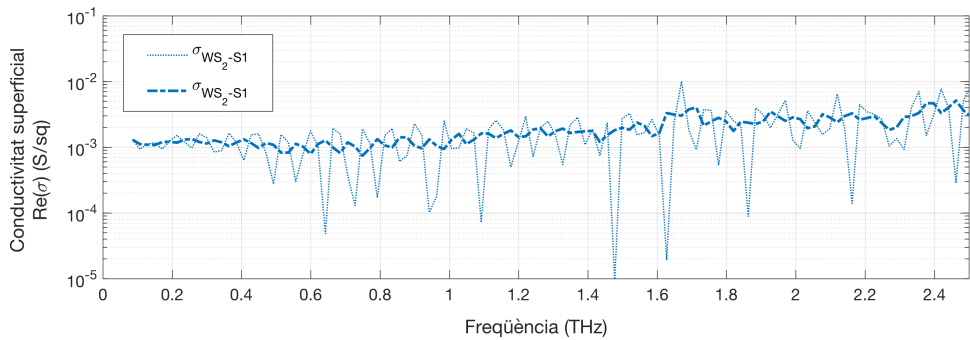


FIGURA 3.15. Conductivitat superficial de WS₂ sobre quars.

3.5. CARACTERITZACIÓ D'HETEROESTRUCTURES

Un cop caracteritzats els materials 2D de manera individual, es mesuren les heteroestructures de grafè sobre TMDC: Gr/WS₂ i Gr/MoS₂. Com que el gruix total de les capes 2D és molt inferior a la longitud d'ona dels fotons incidents, es tracten com a nous materials amb una certa conductivitat superficial combinada [4]. Per aquest motiu, s'aplica el mateix mètode que en les mostres amb un sol material 2D. L'objectiu és comprovar experimentalment quina és la relació entre les conductivitats superficials i les transmittàncies de les heteroestructures respecte de les capes individuals i també analitzar les variacions que hi ha en aquestes magnituds en canviar el TMDC que hi ha entre el grafè i el quars.

En les figures 3.16 i 3.17 es mostren, respectivament, les transmittàncies obtingudes per a les capes de materials 2D del Gr/WS₂ i del Gr/MoS₂, amb valors molt propers als obtinguts per als materials aïllats. No hi ha diferències apreciables entre les dues heteroestructures analitzades.

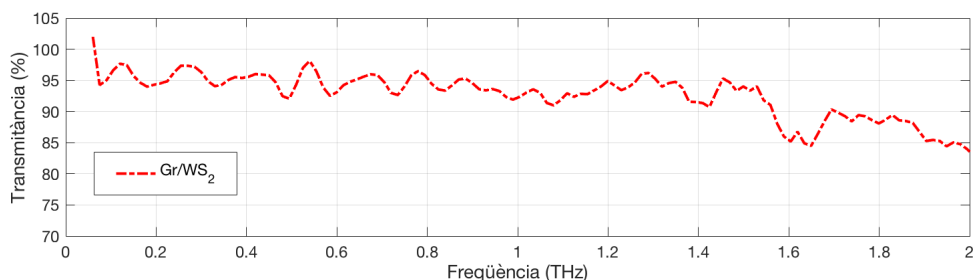


FIGURA 3.16. Transmittància de la capa de Gr/WS₂.

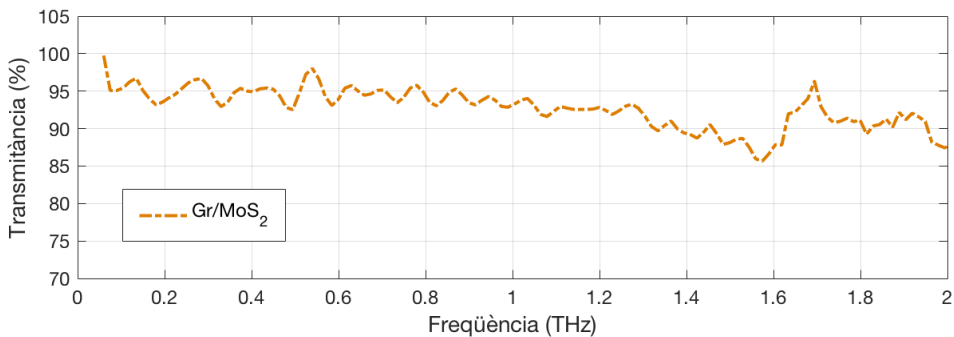
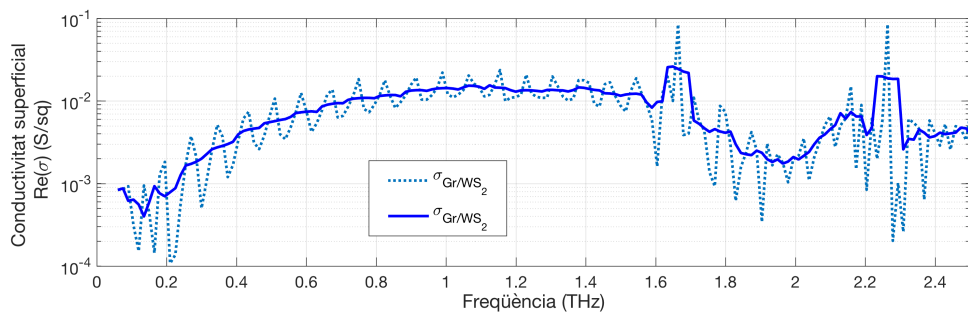
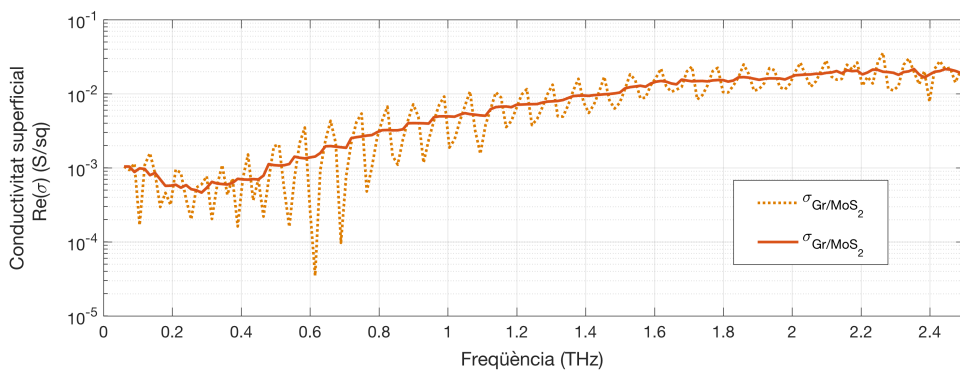


FIGURA 3.17. Transmittància de la capa de Gr/MoS₂.

En relació amb la conductivitat, els valors obtinguts usant el model d'infinites reflexions Fabry-Pérot es poden veure en les figures 3.18 i 3.19. Tot i que hi ha força variacions, s'observa que la conductivitat de les heteroestructures és superior a la de les capes 2D dels materials individuals, tal com s'esperava.

FIGURA 3.18. Conductivitat superficial d'una mostra de Gr/WS₂ sobre quars fos.FIGURA 3.19. Conductivitat superficial d'una mostra de Gr/MoS₂ sobre quars fos.

4. Mesures amb el resonador dielèctric de rútil

4.1. RESSONADORS DIELÈCTRICS

Hi ha diverses tècniques de caracterització optoelectrònica de materials conductors i dielèctrics en la banda de les microones que són àmpliament usades per a làmines primes o recobriments superconductors i, més recentment, per a materials 2D [16, 29]. Les cavitats ressonants amb nucli dielèctric en són un cas particular. Es basen en l'ús d'un material dielèctric amb un índex de refracció elevat, com el safir o el rútil, situat a l'interior d'una cavitat metàl·lica en la qual s'introdueix un camp electromagnètic d'alta freqüència. El camp excita un determinat mode ressonant, que depèn de la geometria i de les propietats dels materials a l'interior de la cavitat, i s'hi indueixen corrents volumètrics. Com que part de la radiació és absorbida en forma de pèrdues, l'anàlisi dels camps permet relacionar la resistència superficial amb el factor de qualitat, Q , del resonador, que és la relació entre l'energia emmagatzemada i l'energia dissipada en la cavitat per cicle, a la freqüència de ressonància, f_0 . La figura 4.1 mostra algunes configuracions per a les cavitats.

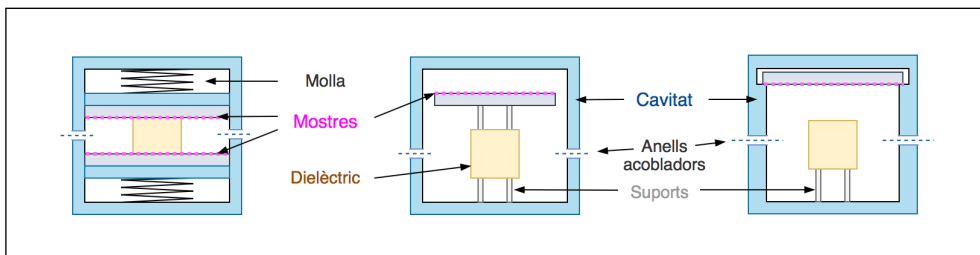


FIGURA 4.1. Diferents configuracions dels resonadors dielèctrics.

A continuació, es detallen el sistema, la metodologia i els resultats obtinguts en usar un ressonador dielèctric de rútil (RDR) basat en la primera configuració de la figura 4.1. L'objectiu és avaluar la capacitat del mètode per caracteritzar materials compactats basats en grafè i mostres de grafè sobre substrats dielèctrics.

4.2. SISTEMA DE MESURA

El nucli del sistema és una cavitat de llautó amb un disseny Hakki-Coleman. El dielèctric és un cilindre de rútil (TiO_2) que se situa entre dues mostres quadrades subjectades per dos blocs de llautó. El rútil concentra les línies de camp electromagnètic, generades i mesurades per un parell d'anells acobladors connectats a un analitzador de xarxes vectorial (VNA, de l'anglès *vector network analyzer*). L'esquema de la figura 4.2 mostra la secció transversal i les capes internes de la cavitat.

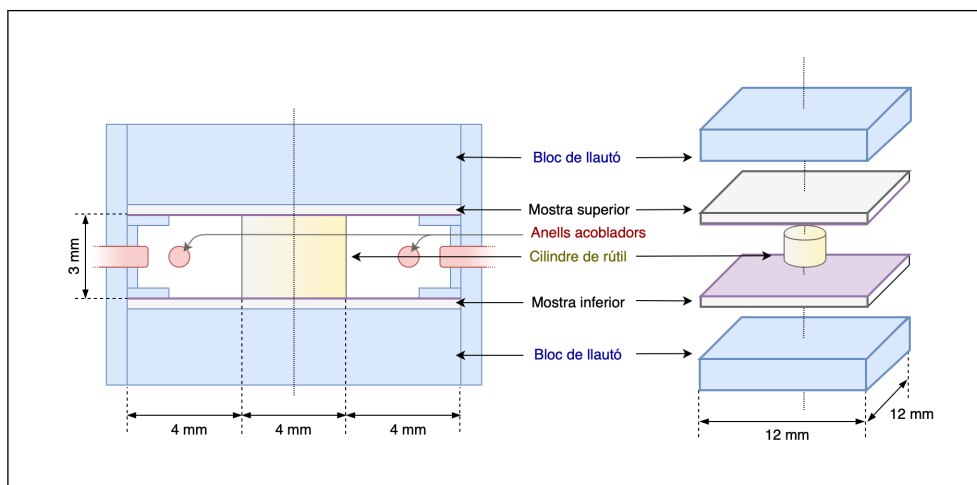


FIGURA 4.2. Esquemes de la secció transversal i de les capes internes de la cavitat del RDR.

Un anell acoblador (port 1) genera un camp electromagnètic en el mode TE_{011} . Les línies de camp es concentren a l'interior de la cavitat, principalment, a l'interior del cilindre de rútil, a causa de l'alta permetivitat d'aquest material ($\epsilon_r \sim 100$) respecte de l'aire. S'indueixen corrents volumètrics que es concentren a les superfícies de les mostres i la resistència superficial del material provoca pèrdues. Mitjançant un altre anell acoblador (port 2) s'obté el paràmetre de dispersió S_{21} , que mesura la relació entre el senyal transmès al port 2 i l'injectat en el port 1. La geometria de la cavitat i els materials que hi ha a l'interior fan que, per a una determinada freqüència (propera a 9,1 GHz), les ones se sumen constructivament fins a la situació de ressonància, de manera que el paràmetre S_{21} presenta un pic intens a partir del qual es pot calcular el factor Q . La figura 4.3 mostra els valors obtinguts en mesures de coure (Cu), titani (Ti) i carboni (C).

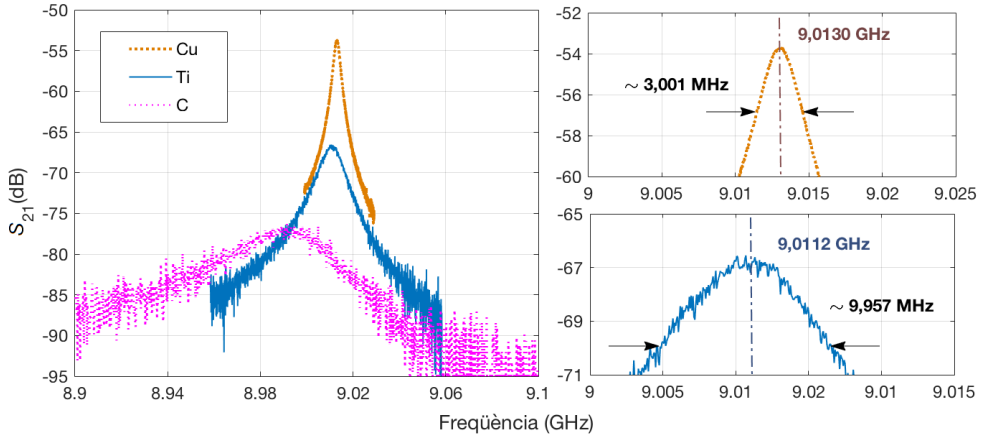


FIGURA 4.3. A l'esquerra, paràmetres S_{21} en parelles de làmines de coure (Cu), titani (Ti) i carboni (C). A la dreta, ampliació dels pics del coure (a dalt) i del titani (a baix).

Per tant, canviar els materials situats dins de la cavitat, que és el que es fa en posar-hi les mostres, provoca una diferència tant en la freqüència de ressonància f_0 com en el factor Q de la cavitat, ja que la mostra absorbeix energia. Això és el que s'usa per obtenir la resistència superficial i la conductivitat elèctrica de les mostres.

4.3. PROCEDIMENT DE MESURA

El factor de qualitat experimental, Q_L , s'obté a partir de l'espectre del paràmetre S_{21} , dividint la freqüència de ressonància entre l'amplada de banda a -3 dB (equació 4.1):

$$Q_L = \frac{f_0}{\Delta f_{-3\text{dB}}}. \quad (4.1)$$

Amb tècniques més avançades se'n pot millorar la precisió i reduir el soroll [20]. D'altra banda, el factor de qualitat del ressonador es pot expressar en funció de les resistències superficials de les superfícies que encapsulen la cavitat (equació 4.2) a partir de la definició i la distribució del camp elèctric a l'interior de la cavitat [19, 3]:

$$\frac{1}{Q} = \sum_i \frac{R_{S_i}}{R_{GS}} + p \cdot \tan(\delta), \quad (4.2)$$

on R_{S_i} són les resistències superficials de les mostres; $R_{GS} = 242,529 \Omega$ [19] és un factor geomètric que depèn dels camps i de la geometria de la cavitat; $p \sim 1$, la ràtio entre l'energia emmagatzemada en el rútil respecte del ressonador complet, i $\tan(\delta) = 1,2496 \times 10^{-4}$, la tangent de pèrdues del rútil a temperatura ambient.

Si les dues mostres són idèntiques, la resistència superficial queda directament en funció del factor Q , com es mostra en l'equació 4.3:

$$R_S = \frac{R_{GS}}{2} \left(\frac{1}{Q} - p \cdot \tan(\delta) \right). \quad (4.3)$$

La profunditat de penetració (*skin depth*), δ_s , d'un conductor a una freqüència donada depèn de la resistivitat (equació 4.4). D'altra banda, δ_s es comporta com un gruix efectiu del material i relaciona la resistència superficial, R_S , i la resistivitat, ρ (equació 4.5):

$$\delta_s = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \cdot f \cdot \mu_0}} \quad (4.4)$$

$$R_S = \frac{\rho}{\delta_s} \quad (4.5)$$

Així, combinant les equacions 4.4 i 4.5 es pot calcular la resistivitat, ρ , de la mostra a partir del factor Q i la freqüència de ressonància, f_0 , com recull l'equació 4.6:

$$\rho = \frac{R_S^2}{\pi \cdot f_0 \cdot \mu_0} \quad (4.6)$$

Cal notar que aquesta equació només permet obtenir la resistivitat en el cas que les mostres metàl·liques siguin prou gruixudes per evitar que els camps les travessin. Es considera que el gruix de la mostra, t_s , ha de ser, com a mínim, $3\delta_s$.

4.4. CARACTERITZACIÓ DE MATERIALS COMPACTATS

4.4.1. Configuració metall-mostra amb $t_s > 3\delta_s$

Es disposa d'una mostra d'òxid de grafè reduït (rGO-1, amb $t_s = 20 \mu\text{m}$) que es considera prou gruixuda ($t_s > 3\delta_s$) per aplicar el mètode. Com que només es disposa d'una unitat, cal fer una mesura extra amb un metall conegut (coure) per extreure'n la resistivitat i després aplicar l'equació 4.2, corresponent al factor de qualitat combinat, utilitzant la resistència superficial del metall conegut a la nova freqüència de ressonància. La taula 4.1 mostra els valors obtinguts en les configuracions metall-metall i metall-mostra.

TAULA 4.1. Freqüència de ressonància (f_0), factor de qualitat (Q), resistència superficial (R_s) i resistivitat (ρ) de l'òxid de grafè reduït (rGO-1)

Mostra superior	Mostra inferior	f_0 [GHz]	Q	R_s [mΩ]	ρ [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]
Coure	Coure	9,0131	3052	24,6	1,70
rGO-1	Coure	9,0135	878,0	221,3	138

La profunditat de penetració obtinguda per al coure és $0,69 \mu\text{m}$, molt inferior al gruix de la làmina. La mesura feta amb la mostra sobre una de les làmines de coure presenta un factor de qualitat de 878,0, menys d'un terç del valor de la configuració coure-coure. La resistivitat obtinguda és $\sim 138 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ i la profunditat de penetració és $6,22 \mu\text{m}$, de manera que la hipòtesi de partida és ajustada, ja que $3\delta_s = 18,7 \mu\text{m}$, que és menor que el gruix de la mostra ($t_s = 20 \mu\text{m}$). No es descarta que una part del camp arribi al metall, de manera que la resistivitat resultant podria estar subestimada.

4.4.2. Configuració mostra-mostra amb $t_s \sim \delta_s$

Es disposa de parelles de mostres de materials compactats que són més primes i, per tant, no es pot garantir la condició $t_s > 3\delta_s$. Es tracta de dues mostres d'òxid de grafè (GO), que és aïllant, i de dues d'òxid de grafè reduït (rGO-2). En aquest cas, les mostres s'adhereixen a làmines de coure i es tracten com un sistema doble format per dos metalls amb resistivitats ρ_s , la de la mostra, i ρ_{Cu} , la del coure. El gruix de la mostra, t_s , passa a ser una dada més del sistema compost i ρ_{Cu} s'ha de calcular a part, com en el cas de disposar d'una sola mostra. Els resultats es recullen en la taula 4.2.

TAULA 4.2. Freqüència de ressonància (f_0), factor de qualitat (Q), resistència superficial (R_s) i resistivitat (ρ) de l'òxid de grafè (GO) i de l'òxid de grafè reduït (rGO-2)

Mostres	t_s [μm]	f_0 [GHz]	Q	R_s [m Ω]	ρ [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]
Coure	>100	9,0135	3 001	25,2	1,79
GO	13 ± 1	9,0075	3 006	—	—
rGO-2	10 ± 1	8,9870	476,4	452	576,5

En el cas del GO, que és aïllant, no hi ha diferència en el factor Q i la f_0 es modifica molt poc. En les mostres rGO-2, en canvi, es veu clarament el descens en el factor Q . Les mostres rGO-2 són més primes i menys brillants que la rGO-1, de manera que una conductivitat menor és coherent. A més, s'obté $\delta_s = 12,7 \mu\text{m}$ i es corrobora la hipòtesi de gruix.

4.5. CARACTERITZACIÓ DE MATERIALS 2D

En els materials 2D, els gruixos de les capes conductores són negligibles i s'espera que la major part dels camps les travessin. A més, els substrats modifiquen la geometria de la cavitat i la distribució dels camps a l'interior. Per tant, els factors geomètrics canvien i l'equació 4.2 deixa de ser vàlida. De totes maneres, és interessant veure fins a quin punt el ressonador és sensible a la presència dels materials 2D. L'objectiu és veure els canvis progressius que es produeixen tant en el factor de qualitat com en la freqüència de ressonància quan es van substituint els substrats sols per mostres que contenen grafè. En la taula 4.3 es mostren els resultats obtinguts per a mostres de grafè sobre PET i sobre quars. Es pot apreciar que les freqüències de ressonància quan hi ha quars o PET són inferiors a les que s'han obtingut en mesures anteriors a causa del canvi efectiu de la mida de la cavitat. Els factors Q disminueixen quan es van afegint les capes de grafè.

La figura 4.4 mostra els paràmetres S_{21} de les tres mesures de grafè sobre PET en comparació amb una mesura feta directament sobre el coure. Es veu que el fet d'incloure el PET provoca un descens en la freqüència de ressonància, que s'incrementa lleugerament de manera progressiva quan s'hi introdueixen les capes de grafè. El factor de qualitat de la configuració PET-PET és, fins i tot, superior al del coure, però quan s'introdueix el grafè en una de les tapes, el valor disminueix dràsticament. Així doncs, el sistema és molt sensible a la presència del grafè.

TAULA 4.3. *Freqüència de ressonància (f_0) i factor de qualitat (Q) obtinguts per a mostres de grafè (Gr) sobre PET i sobre quars (Qu)*

<i>Mostra superior</i>	<i>Mostra inferior</i>	f_0 [GHz]	Q
PET-g	PET-g	8,3200	4 023
Gr-PET-g	PET-g	8,4577	608
Gr-PET-g	Gr-PET-g	8,4829	447
Quars-g	Quars-g	8,1336	4 628
Gr-Qu-g	Quars-g	8,1193	305
Gr-Qu-g	Gr-Qu-g	8,1289	227

En les mostres de grafè sobre quars, les pèrdues són encara més elevades. Quan es posa una de les mostres amb grafè dins de la cavitat, el factor Q disminueix en més d'un ordre de magnitud. Les freqüències de ressonància són inferiors, ja que el quars és el doble de gruixut que el PET.

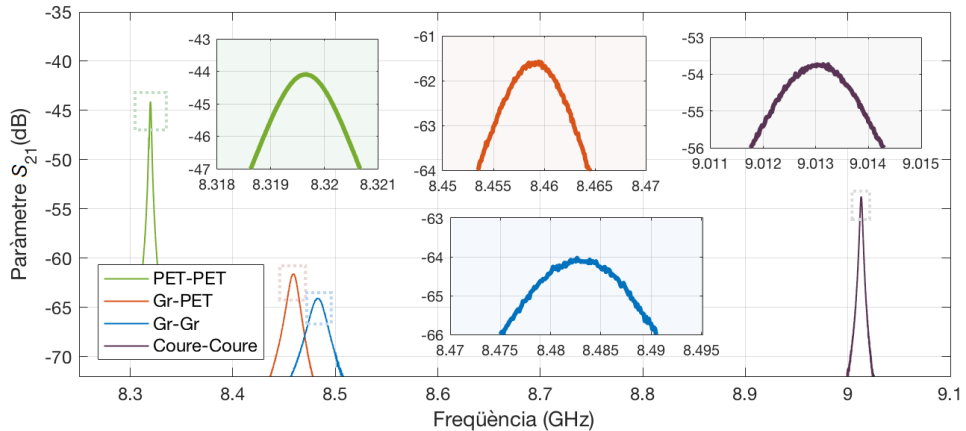


FIGURA 4.4. Paràmetres S_{21} de mostres de grafè sobre PET, en comparació amb dues làmines de coure.

5. Mesures a freqüències superiors: infraroig, visible i ultraviolat

5.1. MESURES EN L'INFRAROIG

El comportament òptic de les heteroestructures Gr/WS₂ i Gr/MoS₂ s'analitza en l'interval situat entre 12 i 180 THz mitjançant espectroscòpia infraroja de transformada de Fourier (FTIR, de l'anglès *Fourier transform infrared spectrometry*). En aquesta regió, l'absorció de la radiació també produeix canvis en l'energia vibracional de les molècules i apareixen bandes d'absorció. En la figura 5.1 es mostren alguns dels espectres obtinguts, que representen la transmittància efectiva de tota la mostra respecte de l'aire. El valor individual de cada capa s'obté indirectament i per aquest motiu es mesura grafè monocapa sobre quars (Gr-S2), ja que inclou les parts comunes de les heteroestructures.

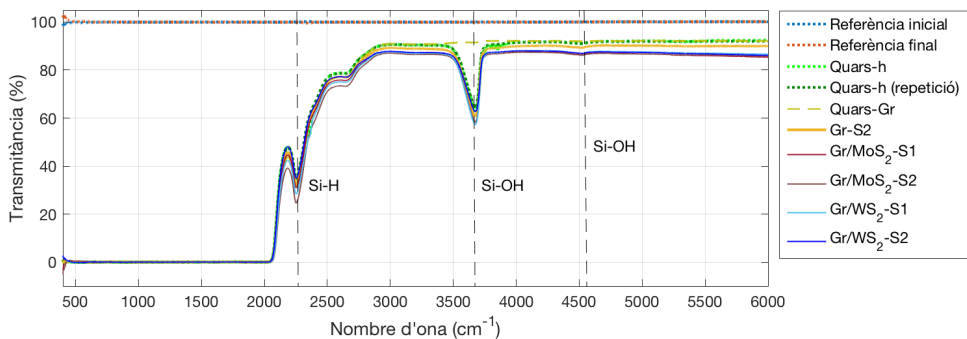


FIGURA 5.1. Mesures FTIR de les heteroestructures en comparació amb el grafè monocapa i els substrats.

Tal com es veu en la figura 5.1, els substrats sols són els més transparents, amb transmittàncies superiors al 92 % en certs intervals. Les transmittàncies de les heteroestructures són les més baixes, al voltant del 87 %, amb un comportament similar entre elles. En la regió entre 400 i 2100 cm^{-1} , el substrat és opac i les bandes d'absorció situades a 2250 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} i 4520 cm^{-1} són degudes a les impureses d'hidrògens i hidroxils dels substrats. La figura 5.2 mostra la regió més plana dels espectres, entre 4000 i 6000 cm^{-1} . La diferència de transmittància entre els substrats sols i el grafè sobre el substrat és constant i propera al 2,1 % absolut (2,3 % relatiu), cosa que és coherent amb un grafè monocapa [24].

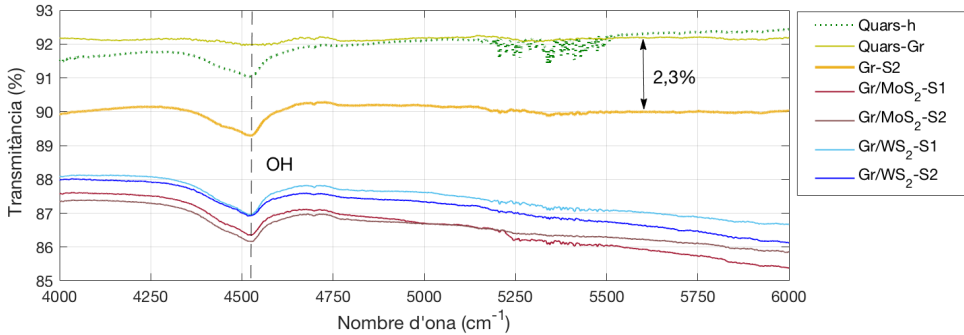


FIGURA 5.2. Transmittància FTIR de les heteroestructures Gr/MoS₂ i Gr/WS₂ i del grafè monocapa.

Com s'aprecia en les figures anteriors, en les heteroestructures, la tendència és decreixent amb la freqüència i encaixa amb el que s'obté per a WS₂ sol [5]. Les heteroestructures Gr/WS₂ són, en general, més transparents que les de Gr/MoS₂, al voltant d'un 1 % relatiu. Per calcular la disminució relativa de la transmittància deguda a cada capa, ΔT_{capa} , s'usa l'equació 5.1:

$$\Delta T_{\text{capa}}(f) = \frac{T_0(f) - T_s(f)}{T_0(f)}, \quad (5.1)$$

on $T_0(f)$ i $T_s(f)$ són, respectivament, les transmittàncies de la referència i de la mostra a la freqüència f . En el cas de les heteroestructures, per extreure la transmittància dels TMDC s'ha optat per usar directament la mostra Gr-S2 com a referència. En la taula 5.1 es recullen alguns dels valors de transmittància obtinguts. Tot i que en aquesta regió de l'espectre el grafè presenta una transmittància òptica constant, el WS₂ i el MoS₂ mostren una disminució de la transmittància aproximadament lineal amb la freqüència.

TAULA 5.1. Transmittàncies en l'infraroig (en %) de les mostres i de les capes dels materials 2D

Nombre d'ona (cm^{-1})	3 000	4 000	5 000	6 000
Freqüència (THz)	90	120	150	180
Quars	90,6	91,6	92,1	92,2
Gr-S2	89,3	89,9	90,2	90,0
Grafè	98,4	98,3	98,1	97,8

Taula 5.1. Transmittàncies en l'infraroig (en %) de les mostres i de les capes dels materials 2D (Continuació)

Nombre d'ona (cm^{-1})	3 000	4 000	5 000	6 000
Frequència (THz)	90	120	150	180
Gr/WS ₂ -S1	87,6	88,1	87,6	86,7
WS ₂	98,2	98,0	97,2	96,3
Gr/WS ₂ -S2	87,8	88,0	87,3	86,1
WS ₂	98,4	97,9	96,9	95,7
Gr/MoS ₂ -S1	87,7	87,6	86,7	85,4
MoS ₂	98,2	97,4	96,1	94,8
Gr/MoS ₂ -S2	87,1	87,3	86,7	85,9
MoS ₂	97,5	97,1	96,1	95,4

5.2. MESURES EN L'INTERVAL ULTRAVIOLAT I EN EL VISIBLE

L'estudi del comportament òptic segueix amb l'anàlisi de l'interval visible, entre 400 i 700 nm, i les bandes adjacents: l'infraroig (IR) proper i l'ultraviolat (UV) proper. És un interval especialment rellevant en el cas de les heteroestructures, ja que les energies de les bandes prohibides directes del WS₂ i del MoS₂ monocapa es troben al voltant dels 2 eV (~ 620 nm), i la dels multicapa, que són indirectes, es troben en l'infraroig proper, al voltant d'1,3 eV (~ 950 nm). Per tant, s'espera un canvi important en les transmittàncies. De nou, es comparen les transmittàncies dels substrats, del grafè (Gr-S2) i de les heteroestructures.

La figura 5.3 mostra les transmittàncies obtingudes en l'interval [273, 1 300] THz. S'observa que a 273 THz la transmittància dels substrats és aproximadament un 1,5 % superior a la dels resultats de la FTIR i, per tant, també ho és la de grafè en la mateixa proporció. En conseqüència, la transmittància relativa introduïda per la capa de grafè es manté molt propera al 97,7 % teòric del grafè monocapa.

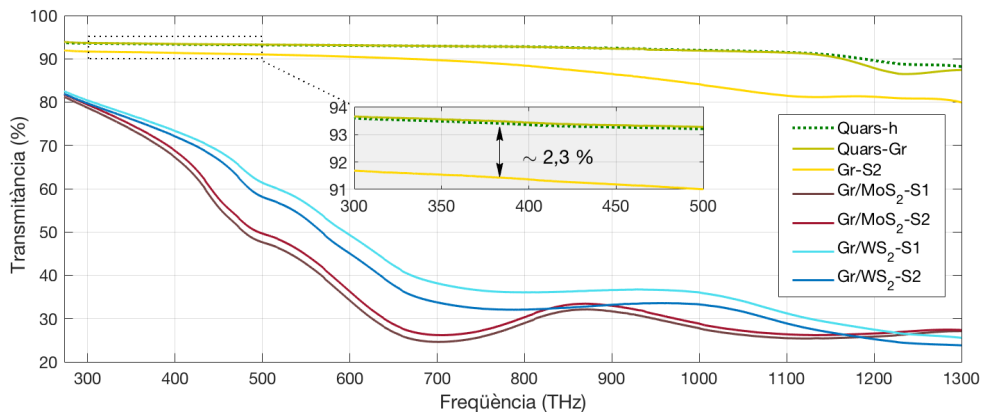


FIGURA 5.3. Transmittància en l'interval UV-visible de les heteroestructures en comparació amb el grafè monocapa i els dos substrats de quars fos.

En la regió UV, la transmitància del grafè disminueix progressivament, però es manté per sobre del 89 % relatiu, de manera que la capa no afecta gaire la transmitància total de les heteroestructures. En aquesta regió, els dos tipus d'heteroestructura presenten un comportament diferent. Hi ha canvis irregulars en la zona visible, entre 428 THz i 750 THz, amb una caiguda de la transmitància superior al 40 %. Hi ha uns descensos bruscos de la transmitància a prop de les freqüències on s'esperaria la banda prohibida directa de cada TMDC (457 THz en el cas del MoS₂ i 491 THz en el cas del WS₂). Això confirma la naturalesa bidimensional dels TMDC i concorda amb el resultat de l'anàlisi Raman. A més, en les mostres amb MoS₂ es pot veure un increment de la transmitància al voltant de 850 THz, que també s'ha observat en mostres de MoS₂ sense grafè, de manera que es considera una propietat intrínseca del TMDC.

La taula 5.2 recull alguns valors de transmitància obtinguts per cada capa en aquestes regions. Els valors s'han calculat amb les mateixes referències que en la taula 5.1.

TAULA 5.2. *Transmitàncies UV-visible (en %) de les mostres i de les capes individuals dels materials 2D*

	<i>IR</i>	<i>Visible</i>		<i>UV</i>	
<i>Longitud d'ona (nm)</i>	<i>1 000</i>	<i>700</i>	<i>400</i>	<i>353</i>	<i>273</i>
<i>Freqüència (THz)</i>	<i>300</i>	<i>428</i>	<i>750</i>	<i>850</i>	<i>1 100</i>
Quars	93,6	93,3	92,8	92,6	91,5
Gr-S2	91,7	91,3	89,2	87,5	81,4
Grafè	98,0	97,9	96,1	94,5	89,0
Gr/WS ₂ -S1	80,4	71	36,5	36,3	31,1
WS ₂	87,7	77,8	40,9	41,5	38,2
Gr/WS ₂ -S2	79,7	69,4	32,3	32,5	28,8
WS ₂	86,9	76,0	36,2	37,1	35,4
Gr/MoS ₂ -S1	78,7	61,6	25,7	31,9	25,5
MoS ₂	85,8	67,5	28,8	36,5	31,3
Gr/MoS ₂ -S2	79,4	63,5	27,2	33,2	26,4
MoS ₂	86,6	69,6	30,5	37,9	32,4

En resum, el grafè és transparent (transmitància superior al 90 %) fins al voltant dels 300 nm. Pel que fa a les heteroestructures, tot i que en l'interval corresponent a l'infraroig les transmitàncies dels TMDC són altes, superiors al 80 %, disminueixen en més d'un 50 % en l'interval visible i, per sobre dels 750 THz, són inferiors al 40 %. Per tant, la transmitància de les heteroestructures Gr/TMDC està totalment dominada pels TMDC.

6. Conclusions

Les tècniques presentades són no destructives i, a més, són adequades per analitzar materials 2D. Permeten mesurar la conductivitat elèctrica i la transmitància a altes freqüències i es complementen. L'espectroscòpia Raman és útil per avaluar les propietats estructurals dels materials 2D: en concret, el nombre de capes i la qualitat, però els indicadors depenen del material i del substrat. En el cas de les heteroestructures (Gr/MoS₂ i Gr/WS₂), es poden obtenir les propietats de cada capa. La tècnica THz-TDS presenta bona resolució espectral en un interval ampli i permet fer mesures locals amb una resolució espacial de l'ordre dels mil·límetres. En comparació amb altres mètodes, la mesura és lenta i l'anàlisi de dades també. En la tècnica del RDR, el procés de calibratge, de mesura i d'obtenció de dades és ràpid i fiable. El mètode és adequat per obtenir la resistivitat de mostres conductores de materials 2D compactats. Es mesura a una sola freqüència, f_0 , que depèn de la cavitat i de les propietats del dielèctric. Les mostres han de ser planes, uniformes i de gruix constant, i la forma i la superfície depenen de la cavitat i són fixes. Amb aquesta tècnica no s'han pogut mesurar les propietats dels materials 2D sense compactar, però s'ha vist que el mètode és molt sensible a la presència dels materials 2D. Les tècniques d'espectroscòpia òptica (FTIR i UV-visible) són sistemàtiques, fiables i ràpides. La transmitància s'obté en un interval espectral molt ampli, però amb una baixa resolució espacial.

La conductivitat superficial obtinguda per al grafè amb la tècnica THz-TDS es troba entre 0,5 i 3 mS/sq i depèn del substrat. La conductivitat obtinguda per al WS₂ i el MoS₂ és similar a la del grafè. En el cas de les heteroestructures de Gr/WS₂ i Gr/MoS₂, la conductivitat és superior respecte de la que presenten les capes individuals.

La transmitància del grafè és elevada, per sobre del 90%, i aproximadament constant en tot l'interval analitzat. La dels TMDC és similar a la del grafè en l'interval dels THz, però en la regió IR decreix amb la freqüència i, en la regió visible, cau

bruscament, fins a menys del 30 % en l'UV. En les heteroestructures, la transmissió òptica està dominada pel comportament dels TMDC. Aquest fet demostra el potencial d'aquestes heteroestructures en el disseny de dispositius fotònics conductors, transparents, flexibles i sensibles en l'interval visible.

7. Bibliografia

- [1] AN, J.; ZHAO, X.; ZHANG, Y.; LIU, M.; YUAN, J.; SUN, X.; ZHANG, Z.; WANG, B.; LI, S.; LI, D. «Perspectives of 2D materials for optoelectronic integration». *Advanced Functional Materials*, vol. 32, núm. 14 (2022), 2110119.
- [2] ARCOS, D. *Caracterització optoelectrònica de materials bidimensionals a altes freqüències*. Tesi doctoral. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 2022.
- [3] ARCOS, D.; KRKOTIĆ, P.; O'CALLAGHAN, J. M.; PONT, M.; AMETLLER, L.; FERRER-ANGLADA, N. «Contactless electrical resistance of 2D materials using a rutile resonator». *Physica Status Solidi (B)*, vol. 256, núm. 12 (2019), 1900428.
- [4] ARCOS, D.; NUÑO, D.; KHAN, M. F.; EOM, J.; AMETLLER, L.; FERRER-ANGLADA, N. «Optoelectronic characterization of 2D graphene based heterostructures. Gr/MoS₂ and Gr/WS₂». *Physica Status Solidi (B)*, vol. 260, núm. 12 (2023), 2300202.
- [5] ARCOS, D.; NUÑO, D.; SANTOS, M. C.; AMETLLER, L.; FERRER-ANGLADA, N. «High-frequency contactless characterization of 2D materials. Graphene, WS₂». *Physica Status Solidi (B)* (2020), 2000476.
- [6] AVOURIS, P.; HEINZ, T. F.; LOW, T. *2D Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2017.
- [7] BOZZI, M.; PIERANTONI, L.; BELLUCCI, S. «Applications of graphene at microwave frequencies». *Radioengineering*, vol. 24, núm. 3 (2015), p. 661–669.
- [8] CAO, T.; WANG, G.; HAN, W.; YE, H.; ZHU, C.; SHI, J.; NIU, Q.; TAN, P.; WANG, E.; LIU, B.; FENG, J. «Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide». *Nature Communications*, vol. 3, núm. 1 (2012), p. 1–5.

- [9] CHHOWALLA, M.; SHIN, H. S.; EDA, G.; LI, L.-J.; LOH, K. P.; ZHANG, H. «The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets». *Nature Chemistry*, vol. 5, núm. 4 (2013), p. 263–275.
- [10] DUVILLARET, L.; GARET, F.; COUTAZ, J.-L. «A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy». *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 2, núm. 3 (1996), p. 739–746.
- [11] FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. «Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene». *Nature Nanotechnology*, vol. 8, núm. 4 (2013), p. 235–246.
- [12] FURCHI, M. M.; POSPISCHIL, A.; LIBISCH, F.; BURGDÖRFER, J.; MUELLER, T. «Photovoltaic effect in an electrically tunable Van der Waals heterojunction». *Nano Letters*, vol. 14, núm. 8 (2014), p. 4785–4791.
- [13] GABRIEL, D.; SEMPERE, B.; COLOMINAS, C.; FERRER-ANGLADA, N. «THz-conductivity of CVD graphene on different substrates». *Physica Status Solidi (B)*, vol. 252, núm. 11 (2015), p. 2423–2428.
- [14] GUSAKOVA, J.; WANG, X.; SHIAU, L. L.; KRIVOSHEEVA, A.; SHAPOSHNIKOV, V.; BORISENKO, V.; GUSAKOV, V.; TAY, B. K. «Electronic properties of bulk and monolayer TMDs». *Physica Status Solidi (A)*, vol. 214, núm. 12 (2017), 1700218.
- [15] GUTIÉRREZ, H. R.; PEREA-LÓPEZ, N.; ELÍAS, A. L.; BERKDEMIR, A.; WANG, B.; LV, R.; LÓPEZ-URÍAS, F.; CRESPI, V. H.; TERRONES, H.; TERRONES, M. «Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS₂ monolayers». *Nano Letters*, vol. 13, núm. 8 (2013), p. 3447–3454.
- [16] HAO, L.; GALLOP, J.; GONISZEWSKI, S.; SHAFOROST, O.; KLEIN, N.; YAKIMOVA, R. «Non-contact method for measurement of the microwave conductivity of graphene». *Applied Physics Letters*, vol. 103, núm. 12 (2013), 123103.
- [17] JIA, L.; WU, J.; ZHANG, Y.; QU, Y.; JIA, B.; CHEN, Z.; MOSS, D. J. «Fabrication technologies for the on-chip integration of 2D materials». *Small Methods*, vol. 6, núm. 3 (2022), 2101435.
- [18] KARAMAT, S.; SONUŞEN, S.; ÇELİK, Ü.; UYSALLI, Y.; ÖZGÖNÜL, E.; ORAL, A. «Synthesis of few layer single crystal graphene grains on platinum by chemical vapour deposition». *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 25, núm. 4 (2015), p. 291–299.
- [19] KRKOTIĆ, P.; AGUASCA, A.; O'CALLAGHAN, J. M. «Small footprint evaluation of metal coatings for additive manufacturing». A: *2018 48th European Microwave Conference (EuMC)*. IEEE, 2018, p. 882–885.
- [20] KRKOTIĆ, P.; GALLARDO, Q.; TAGDULANG, N. D.; PONT, M.; O'CALLAGHAN, J. M. «Algorithm for resonator parameter extraction from symmetrical and asymmetrical transmission responses». *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 69, núm. 8 (2021), p. 3917–3926.

- [21] LI, H.; ZHANG, Q.; YAP, C. C. R.; TAY, B. K.; EDWIN, T. H. T.; OLIVIER, A.; BAILLARGEAT, D. «From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman scattering». *Advanced Functional Materials*, vol. 22, núm. 7 (2012), p. 1385–1390.
- [22] LIANG, M.; WU, Z.; CHEN, L.; SONG, L.; AJAYAN, P.; XIN, H. «Terahertz characterization of single-walled carbon nanotube and graphene on-substrate thin films». *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 59, núm. 10 (2011), p. 2719–2725.
- [23] LOH, T. A.; CHUA, D. H.; WEE, A. T. «One-step synthesis of few-layer WS₂ by pulsed laser deposition». *Scientific Reports*, vol. 5 (2015), 18116.
- [24] NAIR, R. R.; BLAKE, P.; GRIGORENKO, A. N.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, T. J.; STAUBER, T.; PERES, N. M.; GEIM, A. K. «Fine structure constant defines visual transparency of graphene». *Science*, vol. 320, núm. 5881 (2008), p. 1308.
- [25] NEU, J.; SCHMUTTENMAER, C. A. «Tutorial: An introduction to terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS)». *Journal of Applied Physics*, vol. 124, núm. 23 (2018), 231101.
- [26] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-E.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. «Electric field effect in atomically thin carbon films». *Science*, vol. 306, núm. 5696 (2004), p. 666–669.
- [27] NOVOSELOV, K. S.; JIANG, Z.; ZHANG, Y.; MOROZOV, S.; STORMER, H. L.; ZEITLER, U.; MAAN, J.; BOEBINGER, G.; KIM, P.; GEIM, A. K. «Room-temperature quantum Hall effect in graphene». *Science*, vol. 315, núm. 5817 (2007), p. 1379–1379.
- [28] NOVOSELOV, K. S.; MISHCHENKO, O. A.; CARVALHO, O. A.; NETO, A. C. «2D materials and Van der Waals heterostructures». *Science*, vol. 353, núm. 6298 (2016), aac9439.
- [29] OBRZUT, J.; EMIROGLU, C.; KIRILLOV, O.; YANG, Y.; ELMQUIST, R. E. «Surface conductance of graphene from non-contact resonant cavity». *Measurement*, vol. 87 (2016), p. 146–151.
- [30] OUGHSTUN, K. E.; PALOMBINI, C. L. «Fresnel reflection and transmission coefficients for complex media». A: *2017 XXXIIInd General Assembly and Scientific Symposium of the International Union of Radio Science (URSI GASS)*. IEEE, 2017, p. 1–2.
- [31] RADISAVLJEVIC, B.; RADENOVIC, A.; BRIVIO, J.; GIACOMETTI, V.; KIS, A. «Single-layer MoS₂ transistors». *Nature Nanotechnology*, vol. 6, núm. 3 (2011), p. 147–150.
- [32] ROY, K.; PADMANABHAN, M.; GOSWAMI, S.; SAI, T. P.; RAMALINGAM, G.; RAGHAVAN, S.; GHOSH, A. «Graphene–MoS₂ hybrid structures for multifunctional photoresponsive memory devices». *Nature Nanotechnology*, vol. 8, núm. 11 (2013), p. 826–830.

- [33] SERGHIU, D.; KHALILY, M.; JOHNY, S.; STANLEY, M.; FATADIN, I.; BROWN, T. W.; RIDLER, N.; TAFAZOLLI, R. «Ultra-wideband terahertz channel propagation measurements from 500 to 750 GHz». A: *2020 International Conference on UK-China Emerging Technologies (UCET)*. IEEE, 2020, p. 1–4.
- [34] SKÁKALOVÁ, V.; KOTRUSZ, P.; JERDEL, M.; SUSI, T.; MITTELBERGER, A.; VRETNÁR, V.; ŠIFFALOVÍČ, P.; KOTAKOSKI, J.; MEYER, J. C.; HULMAN, M. «Chemical oxidation of graphite: Evolution of the structure and properties». *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, núm. 1 (2018), p. 929–935.
- [35] SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman spectroscopy: A practical approach*. Nova York: John Wiley & Sons, 2019.
- [36] WANG, M.; YANG, E.-H. «THz applications of 2D materials: Graphene and beyond». *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 15 (2018), p. 107–113.
- [37] WANG, Z. M. (ed.). *MoS₂: Materials, physics, and devices*. Cham: Springer, 2013.
- [38] WU, J.; XIE, L. «Structural quantification for graphene and related two-dimensional materials by Raman spectroscopy». *Analytical Chemistry*, vol. 91, núm. 1 (2018), p. 468–481.
- [39] XU, W.; MAO, N.; ZHANG, J. «Graphene: A platform for surface-enhanced Raman spectroscopy». *Small*, vol. 9, núm. 8 (2013), p. 1206–1224.
- [40] ZHAN, B.; LI, C.; YANG, J.; JENKINS, G.; HUANG, W.; DONG, X. «Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing». *Small*, vol. 10, núm. 20 (2014), p. 4042–4065.

ARXIUS DE LES SECCIONS DE CIÈNCIES

Títols publicats*

- 1/1 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 1, núm. 1 (1 novembre 1911)
- 1/2 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 1, núm. 2 (1 juliol 1912)
- 1/3 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 1, núm. 3 (31 desembre 1912)
- 2/1 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 2, núm. 1 (1913)
- 2/2 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 2, núm. 2 (1914)
- 2/3 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 2, núm. 3 (1914)
- 3/1 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 3, núm. 1 (1915)
- 3/2 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 3, núm. 2 (1915)
- 3/3 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 3, núm. 3 (1915)
- 4/1 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 4, núm. 1 (1916)
- 4/2 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 4, núm. 2 (1916)
- 4/3 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 4, núm. 3 (1916)
- 4/4 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 4, núm. 4 (1916)
- 4/5 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 4, núm. 5 (1916)
- 4/6 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 4, núm. 6 (1916)
- 4/7 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 4, núm. 7 (1916)
- 4/8 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 4, núm. 8 (1916)
- 4/9 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 4, núm. 9 (1916)
- 5/1 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 5, núm. 1 (1917)
- 5/2 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 5, núm. 2 (1917)
- 5/3 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 5, núm. 3 (1917)
- 5/4 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 5, núm. 4 (1917)
- 5/5 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 5, núm. 5 (1917)
- 5/6 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 5, núm. 6 (1917)
- 6/1 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 6, núm. 1 (1918)
- 6/2-5 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 6, núm. 2-5 (1918)
- 6/6-9 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 6, núm. 6-9 (1918)
- 7 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 7 (1919)
- 8 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 8 (1920)
- 9 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 9 (1921)
- 10 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 10 (1922)
- 11 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 11 (1923)
- 12 *Arxius de l'Institut de Ciències*, any 12 (1924)
- 13 Frederic DURAN, *Histopatologia d'una nova capa d'epiteli semiescamós pla que cobreix les mucoses digestives* (1947)
- 14 Eduard FONTSERÈ, *Assaig d'un vocabulari meteorològic català* (1948)

* Els volums 1 al 12 es corresponen amb els volums (anys) de la revista *Arxius de l'Institut de Ciències*, que es deixà d'editar l'any 1924. Així mateix, els volums 28, 29, 32, 34, 36, 38 al 42, 44, 46, 47, 50, 52 i 55 es corresponen amb els números 18 al 33 de la revista *Treballs de la Societat Catalana de Biologia*, que es continua editant com a publicació periòdica independent. D'altra banda, fins al volum 99, aquesta col·lecció es denominà «Arxius de la Secció de Ciències», ja que les dues seccions de ciències actuals (la Secció de Ciències Biològiques i la Secció de Ciències i Tecnologia) eren una sola, la Secció de Ciències.

- 15 Pius FONT I QUER, *Morfologia, nomenclatura i geografia de l'«Arenaria aggregata» (L.) Lois* (1948)
- 16 Enric GUITER, *Estudis sobre la hidròlisi en química mineral* (1949)
- 17 Ferran SUNYER I BALAGUER, *Una nova generalització de les funcions gairebé-periòdiques* (1949)
- 18 Pius FONT I QUER (dir.), *Flora catalana. Descripció de les plantes que es fan a les terres catalanes i països limítrofs*, vol. 1, 'Scabiosa' L. (1950)
- 19 Leandre CERVERA, *L'acció de les radiacions sobre les cèl·lules vives* (1950)
- 20 Leandre CERVERA (cur.), *Homenatge a Ramon Turró. Recull d'estudis sobre la seva vida i la seva obra* (1950)
- 21 Eduard FONTSERÈ, *La tramuntana empordanesa i el mestral del golf de Sant Jordi* (1950)
- 22 Josep-Ramon GUIX, *Potencialització dels antibiòtics per mitjà dels raigs X* (1953)
- 23 Francesc MASCLANS, *Els noms vulgars de les plantes a les terres catalanes* (1954)
- 24 Josep LAPORTE, *Noves idees sobre farmacologia de la coagulació* (1954)
- 25 P[are] SALVADOR DE LES BORGES, *Arnau de Vilanova moralista* (1957)
- 26 Oriol de BOLÒS, *El paisatge vegetal de dues comarques naturals: la Selva i la Plana de Vic* (1959)
- 27 Delfí ABELLA, *L'orientació antropològica existencial de la psiquiatria* (1962)
- 28 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1963), vol. 18
- 29 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1964), vol. 19
- 30 Francesc MASCLANS, *Flora del Segrià i l'Urgell, a la plana occidental catalana* (1966)
- 31 Maria-Antònia MASSANELL, *Algues aquàtiques del Parc d'Aigües Tortes* (1966)
- 32 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1966), vol. 20
- 33 Ferran SUNYER I BALAGUER, *Sobre un espai de funcions enteres d'ordre infinit* (1967)
- 34 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1967), vol. 21
- 35 Fernando GONZÁLEZ-NÚÑEZ, *La hidronefrosi. La seva correcció quirúrgica* (1967)
- 36 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1967), vol. 22
- 37 Josep VIGO, *La vegetació del massís de Penyagolosa* (1968)
- 38 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1968), vol. 23
- 39 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1968), vol. 24
- 40 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1968), vol. 25
- 41 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1969), vol. 26
- 42 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1969), vol. 27
- 43 August COROMINAS, *Contribució a l'estudi bioquímic dels lípids: lipidúries* (1970)
- 44 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1970), vol. 28
- 45 Enric CASASSAS, *Estudi sobre la reactivitat envers els ions metàl·lics d'alguns reactius quelatants amb grups-SH i sobre la formació de complexos per alguns mercaptoàcids alifàtics* (1971)
- 46 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1971), vol. 29
- 47 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1971), vol. 30
- 48 Joan ALSINA, *La mercaptohidroquinona com a reactiu en l'anàlisi inorgànica* (1972)
- 49 Salvador MIRACLE, *Una formulació variacional de la mecànica estadística dels sistemes infinits i la regla de les fases de Gibbs* (1972)
- 50 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1972), vol. 31
- 51 Robert BARGALLÓ, *Morfologia ultrastructural de l'espermioïgenesis de «Sagitta setosa»* (1972)

- 52 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1973), vol. 32
- 53 Joan RIERA, *Idealisme i positivisme en la medicina catalana del segle XIX* (1973)
- 54 Francesc MASCLANS, *Els noms catalans dels bolets. (Ordre dels agaricals)* (1975)
- 55 *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (1976), vol. 33
- 56 Josep M. NÚÑEZ i Josep PÉREZ, *Distribució del balanç de la radiació a Catalunya* (1977)
- 57 Salvador ALEGRET, *Diccionari de l'utilitatge químic* (1977)
- 58 Lluís MARQUET, *Vocabulari de luminotècnia* (1979)
- 59 M. Àngels CARDONA, *Funcionalisme i ecologia d'algunes comunitats vegetals barcelonines* (1980)
- 60 Ramon FOLCH I GUILLÈN, *La flora de les comarques litorals compreses entre la riera d'Alforja i el riu Ebre* (1980)
- 61 *Centenari de la naixença d'Albert Einstein* (1981)
- 62 Daniel de MAS, *La geomorfologia del Vallès Oriental* (1981)
- 63 Josep M. DRUDIS, *Síntesi de compostos policíclics pentagonals* (1982)
- 64 Joan J. GUIMERÀ, *Estudi estructural de les zones de fractura de Garrafi de Vallcarca (massís de Garraf)* (1982)
- 65 Jaume AGUSTÍ, *Ciència i tècnica a Catalunya en el segle XVIII. La introducció de la màquina de vapor* (1983)
- 66 Enric RAS, *Directrius per a un enllaç Mallorca-Eivissa de transmissió d'energia mitjançant corrent continu* (1982)
- 67 Joan J. GUINOVART, Àngels MOR i Emili ITARTE, *Estudi de les proteïno-quinases independents d'AMP cíclic de fetge de rata* (1983)
- 68 Ramon M. MASALLES, *Flora i vegetació de la Conca de Barberà* (1983)
- 69 Ramon LAPIEDRA, *Les equacions de la mecànica relativista predictiva. Una família de solucions* (1983)
- 70 Antoni MÉNDEZ, *Cotes sobre l'aparent violació de la simetria d'inversió temporal a les interaccions febles* (1984)
- 71 M. Àngels MARQUÈS, *Les formacions quaternàries del delta del Llobregat* (1984)
- 72 Joan Manuel VILAPLANA, *Estudi del glacialisme de les valls de la Valira d'Ordino i d'Arinsal (Andorra)* (1984)
- 73 Joandomènec ROS, Ignasi OLIVELLA i Josep M. GILI, *Els sistemes naturals de les illes Medes* (1984)
- 74 Esmaragda CAUS, *Biostratigrafia i micropaleontologia de l'Eocè mitjà i superior del Pre-pirineu català* (1984)
- 75 Manuel CASTELLET (cur.), *El desenvolupament de les matemàtiques al segle XIX* (1984)
- 76 David JOU, *Equacions de Gibbs generalitzades i extensió de la termodinàmica dels processos irreversibles* (1984)
- 77 Joaquim CASAL, *Contribució a l'estudi de la fluïdització homogènia* (1984)
- 78 Rosa M. CROS, *Flora briològica del Montnegre* (1985)
- 79 Josep A. PLANA, *Estudi climàtic i balanç hídric de la conca de la Noguera Ribagorçana* (1985)
- 80 Néstor L. HLADUN, *Aportació a la flora, morfologia i vegetació dels líquens de la part alta del Montseny* (1985)
- 81 Oriol RIBA i Salvador REGUANT, *Una taula dels temps geològics* (1986)
- 82 Adriana GARAU, *Deambulació al camp obert i postulat dels fàrmacs d'Eysenck* (1986)

- 83 Joan M. MATA, *Estructura fina del camp de vent superficial i difusió de contaminants en certes situacions de mesoscala* (1986)
- 84 Mikel ZABALA, *Fauna dels briozous dels Països Catalans* (1986)
- 85 Joan de SOLÀ-MORALES, *Equacions de Navier-Stokes en un canal amb obstacle* (1986)
- 86 Josep MIRET, *Contribució a l'estudi de la imatge psicològica de la pell* (1986)
- 87 Daniel de MAS, *El relleu del Vallès Occidental. (L'evolució geomorfològica quaternària del Vallès Occidental)* (1989)
- 88 Xavier FONT, *Estructura, tipologia i ecologia de les pastures montanes de la Cerdanya* (1989)
- 89 Josep M. TURA, Joan RODÉS i Adolf TRAVERIA, *Estudi per tècniques físiques d'anàlisi (SEM, EDX, SIMS, LAMMA, XRD i XRF) de microcristalls exògens i endògens i de traces metàl·liques en patologia humana* (1989)
- 90 Àngel M. ROMO, *Flora i vegetació del Montsec. (Pre-pirineus catalans)* (1989)
- 91 M. Victòria VIVES, *Contribució al coneixement de la fauna herpetològica de Catalunya* (1990)
- 92 Albert PERMANYER, *Sedimentologia i diagènesi dels esculls miocènics de la conca del Penedès* (1990)
- 93 Josep M. MATA, *Els minerals de Catalunya* (1990)
- 94 Carme JUNQUÉ, *Desorganització diferencial del català i el castellà en afàsics bilinües* (1990)
- 95 Jordi CASAL, *Contribució a l'estudi de la leucosi bovina. Mètodes de diagnòstic i prevalença a Catalunya* (1990)
- 96 Josep M. MONTANER, *La modernització de l'utilatge mental de l'arquitectura a Catalunya: 1714-1859* (1990)
- 97 F. Xavier de las HERAS, *Geoquímica orgànica de conques lacustres fòssils* (1991)
- 98 Cèsar BLANCHÉ, *Revisió biosistemàtica del gènere 'Delphinium' L. a la península Ibèrica i a les illes Balears* (1991)
- 99 Empar CARRILLO i Josep M. NINOT, *Flora i vegetació de les valls d'Espot i de Boí* (1992), 2 v.
- 100 Josep AMAT i Enric CASASSAS (cur.), *Trenta-dos aspectes de ciència i tecnologia* (1995)
- 101 Enric BALLESTEROS, *Els vegetals i la zonació litoral: espècies, comunitats i factors que influeixen en la seva distribució* (1992)
- 102 Joaquim SALES, *Composts organometàl·lics d'elements de transició amb grups policlorofenil. Influència dels efectes estèrics i electrònics en llur estabilitat* (1992)
- 103 Assumpció MALGOSA, *La població talaiòtica de Mallorca. Les restes humanes de l'illot des Porros (s. VI-II aC)* (1992)
- 104 Josep CHABÀS, *L'astronomia de Jacob ben David Bonjorn* (1992)
- 105 Xavier FONT, *Estudis geobotànics sobre els prats xeròfils de l'estatge montà dels Pirineus* (1993)
- 106 Agustí REVENTÓS, *Geometria axiomàtica* (1993)
- 107 Josep PLA, *Axiomes alternatius de la teoria de conjunts i llur influència en matemàtiques* (1993)
- 108 Christian PAPIÓ, *Ecologia del foc i regeneració en garrigues i pinedes mediterrànies* (1994)
- 109 Teresa FRANQUESA, *El paisatge vegetal de la península del cap de Creus* (1995)
- 110 Boris P. SOBOLEV (ed.), *Multicomponent crystals based on heavy metal fluorides for radiation detectors* (1994)

- 111 Ferran SAGARRA, *Barcelona, ciutat de transició (1848-1868). El projecte urbà a través dels treballs de l'arquitecte Miquel Garriga i Roca* (1996)
- 112 David JOU, *Matèria i materialisme* (1997)
- 113 Mireia GIRALT, *Líquens epífits i contaminació atmosfèrica a la plana i les serralades litorals tarragonines* (1996)
- 114 Oriol de BOLÒS, *La vegetació de les illes Balears. Comunitats de plantes* (1996)
- 115 Romà TAULER, *Anàlisi de mescles mitjançant resolució multivariant de corbes* (1997)
- 116 Josep YLLA, *Història natural del lepidòpter 'Graellsia isabelae' (Graells, 1849)* (1997)
- 117 Carles CASTELL, *Ecofisiologia de dues espècies rebrotadores mediterrànies: l'arboç ('Arbutus unedo') i l'alzina ('Quercus ilex')* (1997)
- 118 Eulàlia PLANAS, *Incendis d'hidrocarburs. Efectes sobre equips de procés* (1998)
- 119/1 Lluís CORTADA, *Estructures territorials, urbanisme i arquitectura poliòrcètics a la Catalunya preindustrial*, vol. 1, *De l'antiguitat al segle XVII* (1998)
- 119/2 Lluís CORTADA, *Estructures territorials, urbanisme i arquitectura poliòrcètics a la Catalunya preindustrial*, vol. 2, *Segles XVIII i XIX* (1998)
- 120 Maria BOSCH, *Biologia de la reproducció de la tribu 'Delphinieae' a la Mediterrània occidental* (1999)
- 121 Carles FERNÀNDEZ, *Morfoestructura i paleobiologia dels ortofragminíds de la Mesogea (Discocyclinidae i Orbitoclypeidae, Foraminifera)* (1999)
- 122 Joan SIMON i Josep VICENS, *Estudis biosistemàtics en 'Euphorbia' L. a la Mediterrània occidental* (1999)
- 123 Estanislau ROCA, *Montjuïc, la muntanya de la ciutat* (2a ed., 2000; la 1a ed. [1994] no fou publicada per l'IEC)
- 124 Boris P. SOBOLEV, *The rare earth trifluorides*, part 1, *The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides* (2000)
- 125 Carles MARTÍN-CLOSAS, *Els caròfits del Juràssic superior i el Cretaci inferior de la península Ibèrica = Upper Jurassic and lower Cretaceous charophytes from the Iberian Peninsula* (2000)
- 126 Sergi BONET, M[ailo] BRIZ, E[lisabet] PINART, S[ílvia] SANCHO, N[úria] GARCIA-GIL i E[lena] BADIA, *Morfologia espermàtica en porcí = Morfología espermática en porcino = Morphology of boar spermatozoa* (2000)
- 127 Montserrat BOQUERAS, *Líquens epífits i fongs liquenícoles del sud de Catalunya. Flora i comunitats* (2000)
- 128 Lluís MERCADER, Domènec LLORIS i Jaume RUCABADO, *Tots els peixos del mar català. Diagnosi i claus d'identificació* (2001; 2a ed., actual., 2003)
- 129 Anna M. ROMANÍ, *Biofilms fluvials. Metabolisme heterotròfic i autotròfic en rius mediterranis* (2001)
- 130 Lluís ROVIRA, Pau SENRA i David JOU, *Estudis bibliomètrics sobre la recerca en física a Catalunya* (2001)
- 131 *El delta de l'Ebre. Estudi multidisciplinari* (2001)
- 132 Boris P. SOBOLEV, *The rare earth trifluorides*, part 2, *Introductions to materials science of multicomponent metal fluoride crystals* (2001)
- 133 Jacint CORBELLA i Edelmira DOMÈNECH, *Científics del Priorat* (2002)
- 134 *Una mostra de la biologia i la patologia cel·lulars del sistema nerviós a Catalunya. Cent cinquantè aniversari del naixement del Santiago Ramón y Cajal* (2003)
- 135 Carles BAS, Francesc MAYNOU, Francesc SARDÀ i Jordi LLEONART, *Variacions demogràfiques a les poblacions d'espècies demersals explotades. Els darrers quaranta anys a Blanes i Barcelona* (2003)

- 136 Emil G. RACOVITZA, *Assaig sobre els problemes bioespeleològics* (2004)
- 137 Àngels LONGÁN, *Els líquens epífits com a indicadors de l'estat de conservació del bosc mediterrani* (2006)
- 138 Josep GESTI, *El poblament vegetal dels Aiguamolls de l'Empordà* (2006)
- 139 M. Carme CASAS, *Estudi tipològic, ecològic i funcional de les pastures de la plana de Vic* (2008)
- 140 Jacint CORBELLÀ, *L'Institut de Fisiologia de Barcelona (1920-1939)* (2009)
- 141 Esther CLAVERO, *Diatomees d'ambients hipersalins costaners. Taxonomia, distribució i empremtes en el registre sedimentari* (2009)
- 142 Teresa BUCHACA, *Pigments indicadors: estudi del senyal en estanys dels Pirineus i de la seva aplicació en paleolimnologia* (2009)
- 143 Alfons CARPIO, *Ciència i política exterior francesa a l'Espanya de Franco: el cas dels físics catalans* (2010)
- 144 Manuel CASTELLET (cur.), *Selecta Ferran Sunyer i Balaguer* (2012)
- 145 Jacint CORBELLÀ, *Metges i medicina d'Occitània* (2012)
- 146 Núria CARRERA, *Inversió tectònica i evolució estructural de la Cordillera Oriental meridional (Valles Calchaquíes, NW de l'Argentina)* (2013)
- 147 Enric ORTEGA, *Diccionari etimològic dels noms científics dels ocells dels Països Catalans* (2017)
- 148 *Natura: ús o abús? (2018-2019). Ús i abús de la natura, impactes i propostes de gestió. El cas de Catalunya com a paradigma* (2021)
- 149 Maria del Mar ROVIRA, *Casa de la Congregació de la Missió a Barcelona. De l'església de Sant Sever i Sant Carles Borromeu dels paüls a la parròquia mercedària de Sant Pere Nolasc (1703-2017)* (2021)
- 150 Sergi GONZÁLEZ, *Precipitació i circulacions mesoescalars en zones d'orografia complexa* (2021)
- 151 Natàlia BLÁZQUEZ-PALLÍ, *Estratègies de bioremediació en aqüífers contaminats. Mètodes per investigar la viabilitat d'aquests processos i per implementar in situ aquesta tecnologia d'una manera exitosa* (2022)
- 152 Guillem BLANCO, *La conjectura de Yano* (2023)
- 153 Mercè CISNEROS, *El clima del passat recent a la regió mediterrània occidental. Reconstruccions dels darrers 2.700 anys a partir de sediments marins i estalagmites de coves* (2023)
- 154 David ARCOS, *Caracterització optoelectrònica de materials bidimensionals a altes freqüències* (2024)

