



Escola Tècnica Superior d'Enginyeria  
de Telecomunicació de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Programa de Doctorat en Física Computacional i Aplicada  
Departament de Física de la Universitat Politècnica de Catalunya

## TESI DOCTORAL

# Caracterització optoelectrònica de materials bidimensionals a altes freqüències

Tesi doctoral realitzada per

**DAVID ARCOS GUTIÉRREZ**

per obtenir el títol de doctor

per la Universitat Politècnica de Catalunya

Dirigida per

Dra. Núria Ferrer Anglada    Dr. Lluís Ametller Congost

Maig del 2022

# ÍNDEX

<b>Índex de figures</b>	<b>5</b>
<b>Índex de taules</b>	<b>10</b>
<b>Agraïments</b>	<b>13</b>
<b>Resums del treball</b>	<b>15</b>
Resum . . . . .	15
Resumen . . . . .	15
Abstract . . . . .	16
<b>Constants físiques</b>	<b>17</b>
<b>1 Introducció i objectius</b>	<b>18</b>
1.1 Introducció i motivació de la recerca . . . . .	18
1.2 Objectius i aportacions originals . . . . .	19
1.3 Metodologia . . . . .	20
1.4 Estructura del treball . . . . .	21
<b>2 Marc teòric</b>	<b>23</b>
2.1 Caracterització de materials . . . . .	23
2.2 L'espectre electromagnètic . . . . .	25
2.3 Propietats optoelectròniques . . . . .	26
2.3.1 Propietats electròniques . . . . .	26
2.3.2 Propietats òptiques . . . . .	28
2.4 Introducció als materials bidimensionals (2D) . . . . .	30
2.4.1 Grafè . . . . .	31
2.4.2 Disulfur de molibdè, MoS <sub>2</sub> . . . . .	33
2.4.3 Disulfur de tungstè, WS <sub>2</sub> . . . . .	34
2.4.4 Nitrur de bor hexagonal, h-BN . . . . .	34

2.5	Mètodes de caracterització . . . . .	35
2.5.1	Espectroscòpia Raman . . . . .	35
2.5.2	Espectroscòpia en el domini temporal en THz (THz-TDS) . . . . .	36
2.5.3	Ressonadors dielèctrics . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Descripció de les mostres</b>	<b>41</b>
3.1	Inventari de mostres . . . . .	41
3.2	Substrats i proveïdors . . . . .	44
3.3	Mètodes de fabricació . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Espectroscòpia Raman</b>	<b>47</b>
4.1	Descripció del sistema de mesura . . . . .	47
4.2	Procediment de mesura . . . . .	48
4.3	Caracterització Raman de mostres de grafè . . . . .	49
4.3.1	Grafè monocapa sobre quars fos . . . . .	51
4.3.2	Grafè sobre diversos substrats . . . . .	52
4.3.3	Òxid de grafè i òxid de grafè reduït . . . . .	55
4.4	Caracterització Raman de mostres de MoS <sub>2</sub> . . . . .	58
4.4.1	MoS <sub>2</sub> sobre quars fos . . . . .	59
4.4.2	MoS <sub>2</sub> sobre safir . . . . .	60
4.5	Caracterització Raman de mostres de WS <sub>2</sub> . . . . .	61
4.6	Caracterització Raman d'heteroestructures . . . . .	62
4.6.1	Grafè/MoS <sub>2</sub> sobre quars fos . . . . .	62
4.6.2	Grafè/WS <sub>2</sub> sobre quars fos . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Mesures THz-TDS</b>	<b>67</b>
5.1	Descripció del sistema de mesura . . . . .	67
5.2	Anàlisi teòrica . . . . .	72
5.2.1	Coeficients de transmissió complexos de les mostres . . . . .	72
5.2.2	Funcions de transferència . . . . .	74
5.2.3	Índex de refracció del substrat . . . . .	75
5.2.4	Conductivitat superficial de les mostres 2D . . . . .	77
5.3	Procediment de mesura . . . . .	78
5.3.1	Calibratge . . . . .	78
5.3.2	Mesures al laboratori . . . . .	80
5.3.3	Processament de dades . . . . .	81
5.4	Caracterització THz-TDS del grafè . . . . .	82
5.4.1	Grafè monocapa sobre quars . . . . .	82
5.4.2	Grafè sobre diferents substrats . . . . .	88
5.5	Caracterització THz-TDS del MoS <sub>2</sub> . . . . .	95
5.5.1	MoS <sub>2</sub> CVD-S sobre safir . . . . .	96
5.5.2	MoS <sub>2</sub> CVD-H <sub>2</sub> S sobre safir . . . . .	98
5.6	Caracterització THz-TDS del WS <sub>2</sub> . . . . .	100
5.7	Caracterització THz-TDS del h-BN . . . . .	103
5.8	Caracterització THz-TDS de les heteroestructures: grafè/WS <sub>2</sub> i grafè/MoS <sub>2</sub>	106
5.8.1	Gr/WS <sub>2</sub> sobre quars fos . . . . .	107
5.8.2	Gr/MoS <sub>2</sub> sobre quars fos . . . . .	110
5.8.3	Anàlisi comparativa . . . . .	112

<b>6</b>	<b>Interferòmetre de Michelson amb el THz-TDS</b>	<b>114</b>
6.1	Descripció del sistema de mesura . . . . .	114
6.1.1	Configuracions . . . . .	116
6.2	Anàlisi teòrica . . . . .	119
6.3	Procediment de mesura . . . . .	121
6.3.1	Calibratge . . . . .	121
6.3.2	Mesures al laboratori . . . . .	122
6.3.3	Processament de dades . . . . .	124
6.4	Caracterització de mostres de WS <sub>2</sub> . . . . .	125
<b>7</b>	<b>Mesures amb el ressonador dielèctric de rútil (RDR)</b>	<b>129</b>
7.1	Descripció del sistema de mesura . . . . .	129
7.2	Fonaments teòrics . . . . .	131
7.3	Procediment de mesura . . . . .	133
7.3.1	Calibratge . . . . .	133
7.3.2	Mesures al laboratori . . . . .	134
7.3.3	Processament de dades . . . . .	134
7.4	Caracterització de metalls comuns amb el RDR . . . . .	135
7.5	Caracterització de materials 2D amb el RDR . . . . .	138
7.5.1	Configuració metall-mostra amb $t_s \gg \delta_s$ . . . . .	138
7.5.2	Configuració mostra-mostra amb $t_s \sim \delta_s$ . . . . .	139
7.5.3	Configuració mostra-mostra amb $t_s \ll \delta_s$ sobre substrats dielèctrics . . . . .	140
<b>8</b>	<b>Mesures a freqüències superiors: IR, Visible i UV</b>	<b>144</b>
8.1	Mesures en l'infraroig (FTIR) . . . . .	144
8.1.1	FTIR de grafè monocapa i de WS <sub>2</sub> . . . . .	145
8.1.2	FTIR de les heteroestructures: grafè/WS <sub>2</sub> i grafè/MoS <sub>2</sub> . . . . .	146
8.2	Mesures UV-Visible . . . . .	150
8.2.1	Anàlisi UV-Visible dels TMDC: WS <sub>2</sub> i MoS <sub>2</sub> . . . . .	151
8.2.2	Anàlisi UV-Visible de les heteroestructures . . . . .	152
<b>9</b>	<b>Conclusions i línies de futur</b>	<b>155</b>
9.1	Conclusions . . . . .	155
9.2	Línies de futur . . . . .	157
	<b>Annexos</b>	<b>158</b>
<b>A</b>	<b>Anàlisi de medis multicapa</b>	<b>159</b>
A.1	Anàlisi de les capes . . . . .	159
A.2	Codi Swift . . . . .	163
<b>B</b>	<b>Codi Matlab del THz-TDS</b>	<b>169</b>
B.1	Mesures al laboratori . . . . .	169
B.2	Obtenció de les magnituds . . . . .	170
B.3	Obtenció de les magnituds amb l'interferòmetre de Michelson . . . . .	178

<b>C</b>	<b>Anàlisi dels substrats en el domini temporal</b>	<b>183</b>
C.1	Anàlisi del substrat de la mostra h-BN-3 . . . . .	183
C.1.1	Anàlisi dels retards . . . . .	184
C.1.2	Codi Matlab . . . . .	185
C.2	Anàlisi dels substrats del mètode de l'interferòmetre de Michelson . . . . .	186
C.2.1	Anàlisi de retards . . . . .	186
C.2.2	Codi Matlab . . . . .	188
<b>D</b>	<b>Codi Matlab del RDR</b>	<b>189</b>
D.1	Mesures amb dues mostres iguals . . . . .	189
D.2	Mesures amb una única mostra . . . . .	190
<b>E</b>	<b>Taules de transmissió ampliadades</b>	<b>191</b>
<b>F</b>	<b>Anàlisi XPS</b>	<b>193</b>
F.1	Anàlisi XPS . . . . .	193
F.2	Mesures d'òxid de grafè i d'òxid de grafè reduït . . . . .	193
	<b>Bibliografia i referències</b>	<b>195</b>

# ÍNDEX DE FIGURES

2.1	Esquema simplificat dels actors principals en el procés de caracterització experimental d'un material . . . . .	24
2.2	L'espectre electromagnètic . . . . .	25
2.3	Model geomètric de la resistència d'un material . . . . .	27
2.4	Model geomètric de la resistència superficial d'un material laminar . . . . .	27
2.5	Diagrama de rajos a la interfície de dos materials . . . . .	29
2.6	Estructura del grafit i del grafè . . . . .	32
2.7	Estructura de bandes electròniques i nivell de Fermi per a metalls, grafè, semiconductors i aïllants . . . . .	32
2.8	Estructura laminar d'una capa de MoS <sub>2</sub> . . . . .	33
2.9	Vista superior de l'estructura hexagonal del MoS <sub>2</sub> . . . . .	34
2.10	Estructura hexagonal del h-BN . . . . .	35
2.11	Diagrama de les difusions de Rayleigh, Stokes-Raman i Anti-Stokes-Raman . . . . .	36
2.12	Esquema d'una configuració de transmissió del THz-TDS . . . . .	37
2.13	Esquema d'una configuració de reflexió del THz-TDS . . . . .	38
2.14	Diferents configuracions dels ressonadors dielèctrics . . . . .	39
3.1	Fotografia d'un retall de mostra d'òxid de grafè i de la mostra rGO-2 . . . . .	42
3.2	Fotografies d'algunes de les mostres de materials 2D amb els respectius substrats . . . . .	43
3.3	Esquema de les mostres d'heteroestructures de grafè sobre TMDC . . . . .	44
4.1	Esquema del sistema d'espectroscòpia Raman . . . . .	47
4.2	Espectre Raman de la mostra de referència . . . . .	48
4.3	Desconvolució de l'espectre Raman d'una mostra de grafè mitjançant Fityk . . . . .	49
4.4	Processos Raman associats a les bandes <i>D</i> , <i>G</i> i <i>2D</i> . . . . .	50
4.5	Espectre Raman de les mostres de grafè monocapa sobre quars . . . . .	51
4.6	Espectres Raman de dues mostres de grafè sobre quars fos en comparació amb el substrat sol . . . . .	52

4.7	Espectres Raman de les mostres de grafè sobre SiO <sub>2</sub> /Si, quars i PET de Graphenea, en comparació amb els substrats sols . . . . .	52
4.8	Espectre Raman de les mostres de grafè sobre SiO <sub>2</sub> /Si . . . . .	53
4.9	Espectre Raman de les mostres de grafè sobre quars . . . . .	54
4.10	Espectres Raman ampliat de les mostres de grafè monocapa sobre PET i del substrat sol de Graphenea . . . . .	55
4.11	Espectres Raman de les mostres d'òxid de grafè i d'òxid de grafè reduït . . . . .	55
4.12	Espectre Raman de la mostra GO amb les bandes <i>D</i> i <i>G</i> . . . . .	56
4.13	Espectre Raman de la mostra GO amb les bandes <i>D</i> , <i>G</i> i <i>D'</i> . . . . .	56
4.14	Espectre Raman de la mostra rGO-1 . . . . .	57
4.15	Espectre Raman de la mostra rGO-2 . . . . .	57
4.16	Espectre Raman de la mostra MoS <sub>2</sub> -S1 sobre quars fos . . . . .	59
4.17	Espectre Raman de les mostres MoS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S . . . . .	60
4.18	Espectre Raman de les mostres MoS <sub>2</sub> -S . . . . .	61
4.19	Espectre Raman de la mostra WS <sub>2</sub> -S1 sobre quars . . . . .	61
4.20	Espectre Raman de les mostres de Gr/MoS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	63
4.21	Espectre Raman de les bandes de MoS <sub>2</sub> de les mostres de Gr/MoS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	63
4.22	Espectres Raman de les bandes del grafè de les mostres de Gr/MoS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	64
4.23	Espectre Raman de les mostres de Gr/WS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	65
4.24	Espectre Raman de les bandes de WS <sub>2</sub> de les mostres de Gr/WS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	65
4.25	Espectre Raman de les bandes del grafè de les mostres de Gr/WS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	66
5.1	Fotografia del sistema de mesura del THz-TDS en mode transmissió . . . . .	67
5.2	Esquema complet de l'espectrofotòmetre . . . . .	68
5.3	Rotació de l'eix de polarització mitjançant la làmina $\lambda/2$ . . . . .	70
5.4	Camp elèctric en el domini temporal dibuixat punt a punt a partir de múltiples polsos iguals . . . . .	71
5.5	Esquema de la disposició de les mostres en el posicionador XY . . . . .	71
5.6	Esquema dels senyals transmesos . . . . .	73
5.7	Dues opcions del portamostres preparat per al calibratge . . . . .	79
5.8	Fotografia del quars i de la mostra Gr-S2 en el portamostres . . . . .	82
5.9	Camp elèctric en el domini temporal de la mostra de grafè sobre quars, en funció de la posició del portamostres . . . . .	83
5.10	Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal de la mostra de grafè sobre quars . . . . .	83
5.11	Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de grafè sobre quars . . . . .	84
5.12	Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de grafè sobre quars . . . . .	85
5.13	Transmitàncies del substrat de quars i de la capa de grafè de la mostra Gr-S2 . . . . .	85
5.14	Índex de refracció complex del Quars-Gr . . . . .	86
5.15	Conductivitat superficial del grafè sobre quars . . . . .	86
5.16	Conductivitat superficial del grafè sobre quars per a diferents valors del gruix del substrat . . . . .	87

5.17	Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal del Gr-S1 en comparació amb el substrat sol . . . . .	87
5.18	Camp elèctric en el domini temporal de la mostra de grafè sobre quars de Graphenea en funció de la posició del portamostres . . . . .	88
5.19	Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal del grafè sobre quars de Graphenea . . . . .	88
5.20	Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de grafè sobre quars de Graphenea . . . . .	89
5.21	Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de grafè sobre quars de Graphenea . . . . .	90
5.22	Transmitància de les mostres de grafè i del substrat de quars de Graphenea . . . . .	90
5.23	Índex de refracció i d'extinció del Quars-g . . . . .	91
5.24	Conductivitat superficial del grafè sobre quars de Graphenea . . . . .	91
5.25	Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal del grafè sobre PET de Graphenea . . . . .	91
5.26	Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència, del substrat de PET i de la mostra de grafè sobre PET de Graphenea . . . . .	92
5.27	Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de PET i de la mostra de grafè sobre PET de Graphenea . . . . .	92
5.28	Transmitància de la capa de grafè i del substrat de PET de Graphenea . . . . .	93
5.29	Índex de refracció del PET-g . . . . .	93
5.30	Conductivitat superficial del grafè sobre PET de Graphenea . . . . .	94
5.31	Camp elèctric en el domini temporal de la mostra de grafè sobre silici de Graphenea en funció de la posició del portamostres . . . . .	94
5.32	Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal del grafè sobre silici de Graphenea . . . . .	95
5.33	Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència, del substrat de safir i de la mostra de MoS <sub>2</sub> CVD-S . . . . .	96
5.34	Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de safir i de la mostra de MoS <sub>2</sub> CVD-S . . . . .	96
5.35	Transmitància del MoS <sub>2</sub> CVD-S i del substrat de safir . . . . .	97
5.36	Índex de refracció del safir . . . . .	97
5.37	Conductivitat superficial del MoS <sub>2</sub> CVD-S sobre safir . . . . .	98
5.38	Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència, del substrat de safir i de la mostra de MoS <sub>2</sub> CVD-H <sub>2</sub> S . . . . .	98
5.39	Fase del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de safir i de la mostra de MoS <sub>2</sub> CVD-H <sub>2</sub> S . . . . .	99
5.40	Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de safir i de la mostra de MoS <sub>2</sub> CVD-H <sub>2</sub> S . . . . .	99
5.41	Transmitància de les mostres de MoS <sub>2</sub> CVD-H <sub>2</sub> S i del substrat de safir . . . . .	99
5.42	Conductivitat superficial del MoS <sub>2</sub> CVD-H <sub>2</sub> S sobre safir . . . . .	100
5.43	Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de WS <sub>2</sub> -S1 sobre quars . . . . .	101
5.44	Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra WS <sub>2</sub> -S1 sobre quars . . . . .	101
5.45	Transmitància de la capa de WS <sub>2</sub> , del substrat de quars i de la mostra completa . . . . .	101



5.46	Índex de refracció del quars-WS <sub>2</sub> . . . . .	102
5.47	Conductivitat superficial del WS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	102
5.48	Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència, del substrat de quars i de les mostres h-BN-1 i h-BN-2 . . . . .	103
5.49	Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de quars i de les mostres h-BN-1 i h-BN-2 . . . . .	103
5.50	Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal del h-BN-3 . . . . .	104
5.51	Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de nitrur de bor sobre quars . . . . .	104
5.52	Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de nitrur de bor sobre quars . . . . .	104
5.53	Fase del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de nitrur de bor sobre quars . . . . .	105
5.54	Transmitància del nitrur de bor, del substrat de quars i de la mostra completa	105
5.55	Índex de refracció del substrat de Quars-v . . . . .	106
5.56	Camp elèctric en el domini temporal en funció de la posició del portamostres	107
5.57	Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal de la mostra de Gr/WS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	108
5.58	Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de Gr/WS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	108
5.59	Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de Gr/WS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	109
5.60	Transmitància de la capa de Gr/WS <sub>2</sub> . . . . .	109
5.61	Conductivitat superficial de la mostra de Gr/WS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	110
5.62	Conductivitat superficial de la mostra de Gr/WS <sub>2</sub> sobre quars amb el model simplificat . . . . .	110
5.63	Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal de les mostres Gr/MoS <sub>2</sub> . . . . .	111
5.64	Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de Gr/MoS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	111
5.65	Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, del substrat de quars i de la mostra de Gr/MoS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	111
5.66	Transmitància de la capa de Gr/MoS <sub>2</sub> . . . . .	112
5.67	Conductivitat superficial de la mostra de Gr/MoS <sub>2</sub> sobre quars . . . . .	112
5.68	Conductivitat superficial de les heteroestructures en comparació amb les capes 2D individuals . . . . .	113
6.1	Esquema simplificat de la configuració de l'interferòmetre de Michelson . . . . .	115
6.2	Fotografia de l'interferòmetre de Michelson . . . . .	115
6.3	Configuracions proposades de l'interferòmetre de Michelson per mesurar mostres de materials 2D sobre substrats . . . . .	118
6.4	Esquema dels senyals transmesos en una de les branques de l'interferòmetre de Michelson . . . . .	119
6.5	Camp elèctric en el domini temporal per a les deu primeres configuracions amb l'interferòmetre de Michelson . . . . .	123

6.6	Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència, dels substrats de quars i de la mostra de WS <sub>2</sub> -S1 sobre quars amb la configuració de l'interferòmetre . . . . .	125
6.7	Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència, dels substrats de quars i de la mostra de WS <sub>2</sub> -S1 sobre quars amb la configuració de l'interferòmetre . . . . .	125
6.8	Transmitància dels substrats de quars, de la mostra completa i de la capa de WS <sub>2</sub> respecte dels dos substrats amb la configuració de l'interferòmetre de Michelson . . . . .	126
6.9	Índex de refracció complex del Quars-WS <sub>2</sub> amb la configuració de l'interferòmetre de Michelson. . . . .	127
6.10	Conductivitat superficial del WS <sub>2</sub> -S1 sobre quars amb la configuració de l'interferòmetre de Michelson . . . . .	127
7.1	Fotografies del sistema de calibratge de l'analitzador, de la vista exterior del RDR i del sistema durant el procés de mesura mitjançant el RDR . . . .	129
7.2	Esquemes de la secció transversal del RDR i de les capes internes . . . . .	130
7.3	Paràmetres $S_{21}$ en parelles de làmines de coure, titani i carboni . . . . .	136
7.4	Captura de l'ajust dels paràmetres de dispersió $S_{11}$ , $S_{22}$ i $S_{21}$ del coure amb els cercles $Q$ mitjançant la plataforma ARPE . . . . .	137
7.5	Configuracions utilitzades per mesurar els factors de qualitat del RDR amb les mostres de grafè de Graphenea en comparació amb una mesura amb coure	141
7.6	Paràmetres $S_{21}$ obtinguts de les mostres de grafè sobre PET de Graphenea, en comparació amb el de dues làmines de coure . . . . .	142
7.7	Paràmetre $S_{21}$ del substrat de silici de Graphenea . . . . .	143
8.1	Fotografia del portamostres utilitzat en les mesures d'IR, que subjecta una mostra de grafè sobre quars fos . . . . .	145
8.2	Absorbància IR de les mostres de WS <sub>2</sub> i de grafè sobre quars fos, en comparació amb els substrats sols . . . . .	146
8.3	Mesures amb FTIR de la transmitància de les heteroestructures en comparació amb el grafè monocapa i els substrats de quars fos . . . . .	147
8.4	Comparació de les transmitàncies amb FTIR de tres substrats de quars fos	148
8.5	Transmitància amb FTIR de les heteroestructures Gr/MoS <sub>2</sub> i Gr/WS <sub>2</sub> en comparació amb el grafè monocapa i dos substrats de quars fos . . . . .	148
8.6	Disminució relativa de la transmitància de les heteroestructures causada pels TMDC . . . . .	149
8.7	Fotografia dels portamostres usats en les mesures UV de les mostres . . . .	151
8.8	Transmitància en el rang UV-Visible de les mostres de WS <sub>2</sub> i MoS <sub>2</sub> en comparació amb el substrat de quars fos . . . . .	152
8.9	Transmitància en el rang UV-Visible de les heteroestructures en comparació amb el grafè monocapa i els dos substrats de quars fos . . . . .	153
A.1	Diagrama de rajos a la interfície entre l'aire i el material $a$ quan el raig es propaga en sentit positiu des de l'aire . . . . .	160
A.2	Diagrama de rajos a la interfície entre el material $a$ i el material $b$ quan el raig es propaga en sentit positiu des del material $a$ . . . . .	160

A.3	Diagrama de rajos a la interfície entre l'aire i el material $a$ quan el raig es propaga en sentit negatiu des del material $a$ . . . . .	160
A.4	Diagrama de rajos generats per una ona que viatja en sentit positiu des del material $a$ . . . . .	161
A.5	Diagrama de rajos a la interfície entre el material $b$ i l'aire quan el raig es propaga en sentit positiu des del material $b$ . . . . .	161
A.6	Diagrama de rajos a la interfície entre el material $a$ i el material $b$ quan el raig es propaga en sentit negatiu des del material $b$ . . . . .	162
A.7	Diagrama de rajos generats per una ona que viatja en sentit positiu des del material $b$ . . . . .	162
C.1	Diagrama de rajos de la mostra h-BN-3 i Quars-v per produir els retards de cada pols . . . . .	183
C.2	Diagrama de rajos dels substrats utilitzats en el mètode de l'interferòmetre de Michelson . . . . .	186
F.1	Composició química de les superfícies de les mostres GO i rGO-2 obtingudes mitjançant XPS . . . . .	194

# ÍNDIX DE TAULES

3.1	Llista de les mostres sense substrat que s'han analitzat. . . . .	41
3.2	Llista de les mostres 2D que s'han analitzat. . . . .	42
3.3	Llista dels substrats utilitzats. . . . .	44
3.4	Llista de proveïdors. . . . .	45
4.1	Ràtios per caracteritzar les mostres d'òxid de grafè i d'òxid de grafè reduït. . . . .	58
4.2	Resum de les característiques dels TMDC de les heteroestructures. . . . .	66
4.3	Resum de les característiques del grafè de les heteroestructures. . . . .	66
5.1	Conductivitats superficials [mS/□] de les heteroestructures i de les capes individuals dels materials 2D a 0,4, 0,8, 1, 1,2 i 1,4 THz. . . . .	113
7.1	Freqüència de ressonància ( $f_0$ ), factor de qualitat ( $Q$ ), resistència superficial ( $R_s$ ) i resistivitats mesurades ( $\rho_m$ ) i esperades ( $\rho_l$ ) segons les dades registrades en la bibliografia per a metalls comuns. . . . .	136
7.2	Freqüència de ressonància ( $f_0$ ), factors de qualitat ( $Q_L$ i $Q$ ), resistència superficial ( $R_s$ ) i resistivitats mesurades ( $\rho_m$ ) i esperades ( $\rho_l$ ) per a metalls comuns amb correcció. . . . .	137
7.3	Freqüència de ressonància ( $f_0$ ), factor de qualitat ( $Q$ ), resistència superficial ( $R_s$ ) i resistivitat ( $\rho$ ) dels nanotubs de carboni i de l'òxid de grafè reduït (rGO-1). . . . .	138
7.4	Freqüència de ressonància ( $f_0$ ), factor de qualitat ( $Q$ ), resistència superficial ( $R_s$ ) i resistivitat ( $\rho$ ) de l'òxid de grafè (GO) i de l'òxid de grafè reduït (rGO-2). . . . .	139
7.5	Freqüència de ressonància i factor de qualitat obtinguts a partir de les simulacions amb CST Studio Suite per a les configuracions substrat-substrat en comparació amb el coure sol. . . . .	140
7.6	Freqüència de ressonància ( $f_0$ ) i factors de qualitat ( $Q_L$ i $Q$ ) obtinguts per a les mostres i els substrats de Graphenea. . . . .	141

8.1	Transmitàncies IR (en %) de les mostres i de les capes dels materials 2D a 3000, 4000, 5000 i 6000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	150
8.2	Transmitàncies UV-visible (en %) de les mostres i de les capes individuals dels materials 2D a 1000, 700, 400, 353 i 273 nm. . . . .	154
A.1	Primers coeficients, $C_{m,n,k}$ , de la sèrie de potències del terme Fabry-pérot multicapa pel cas de dos materials . . . . .	167
A.2	Nombres $k$ -simplex representats en columnes obtingudes a partir de la justificació a l'esquerra del triangle de Pascal . . . . .	168
E.1	Transmitàncies IR (en %) de les mostres i de les capes dels materials 2D. . . . .	191
E.2	Transmitàncies UV-visible (en %) de les mostres i de les capes individuals dels materials 2D. . . . .	192

## Agraïments

En un període tan llarg com és el de redactar una tesi és complicat mencionar totes les persones que m’han ajudat a fer-la avançar. Demano disculpes per endavant si d’alguns de vosaltres no en surt el nom explícitament. Sense anar més lluny, són molts els professionals, els experts i els companys que han trobat un moment per donar-me un consell, ajudar-me amb aspectes tècnics o explicar-me algun concepte nou o que no dominava prou. Gràcies a tots vosaltres la ciència i la societat tiren endavant. Només espero ser mereixedor del vostre temps i poder ajudar les següents generacions com ho feu vosaltres. Com diria el Quim Masferrer en una cloenda del *Foraster*: sou molt bona gent!

M’agradaria també remarcar el gran suport que he rebut per part de professors i investigadors de la UB i, en particular, del CCiTUB. El Tariq, la Núria i la Pilar m’han ajudat molt en les mesures fetes als laboratoris d’espectroscòpia i el suport de l’Enric i el Joan ha estat imprescindible per obtenir recursos i mostres.

Seguint en la mateixa línia, m’agradaria donar les gràcies als grups i centres de recerca que m’han proporcionat amablement mostres per poder fer les anàlisis. Especialment al grup del professor Jonghwa Eom, de la Universitat de Sejong (Corea), per les mostres de les heteroestructures i les capes individuals de materials 2D. Sense aquests materials, hauria estat pràcticament impossible fer la tesi en aquest àmbit.

De la mateixa manera, i tenint en compte que la tesi va sobre caracterització de materials a altes freqüències, no podria haver realitzat les mesures sense el suport i l’ajuda del Departament de TSC. El Daniel, la Conchi, el Patrick, el Joan i el Jordi, entre d’altres, han estat fonamentals per poder dur a terme les mesures i els muntatges amb l’equip del THz-TDS i el ressonador de rútil. M’heu fet un lloc als vostres laboratoris i m’heu proporcionat les eines per poder tirar endavant els articles. Moltes gràcies.

És evident que sense els meus directors, la Núria i el Lluís, ara no estaria escrivint aquesta memòria. A banda de la confiança que em va brindar quan va acceptar ser els meus directors i, seguidament, per la tutoria i el suport al llarg de la tesi, m’agradaria agrair-vos dos moments determinants en la meva carrera acadèmica. El primer és per al Lluís, per presentar-me el món de la teoria de la informació quàntica, una branca que em va meravellar i motivar des del primer moment. Recordo el dia que vaig tornar a casa després de la presentació de la seva assignatura —computació quàntica— i em vaig disposar a explicar amb passió —però sense massa èxit, he de reconèixer— els conceptes contraintuïtius i misteriosos que el Lluís m’havia explicat feia unes poques hores. Aquella nit no vaig poder dormir de l’emoció i no podia esperar fins a la següent classe. A més, fer aquesta assignatura va propiciar que després em matriculés a física quàntica amb la Núria i, posteriorment, que em matriculés a matemàtiques i a algunes assignatures de física de la UB. El segon moment estel·lar va ser quan la Núria va contactar amb mi perquè l’ajudés a escriure el llibre de problemes *Física quàntica per a enginyers*. Em vaig sentir molt afortunat i valorat quan vas confiar en mi per dur a terme aquesta tasca, que, tot i que no va ser fàcil, em va donar una altra dosi de motivació per seguir la carrera acadèmica. En la defensa dels treballs finals de carrera em va donar llibertat i suport i això és el que he seguit rebent de vosaltres fins avui. Moltes gràcies a tots dos.

En l'àmbit més personal, puc dir amb orgull que tota la meva família —especialment els meus pares i la meva germana— han estat un gran suport. No només pels esforços econòmics fets perquè jo pogués estudiar i per l'amor incondicional que sempre he rebut de part seva, sinó també per tot el que m'han ensenyat i per creure en mi, valorant sempre els petits passos que he anat fent des que era ben petit. La meva mare és la típica progenitora orgullosa que penjava gargots incomprensibles del seu fill a la nevera. Una dona admirable, molt responsable i treballadora, a més d'una font d'amor inesgotable. Per la seva banda, el meu pare és un autèntic geni, que, tot i no tenir carrera, és més enginyer del que jo seré mai. Sempre m'ha donat suport i ha estat allà per tot el que he necessitat i més. La meva germana petita, Ivette, que des que va néixer ha estat com l'amiga que tots hauríem de tenir: alegre, divertida i esbojarrada quan vols desconnectar, seriosa, de confiança i responsable quan ho necessites. Un altre pilar que vull incloure dins de la meva família és el Dani Gabriel, que, més que un amic, sempre s'ha comportat com un segon germà. Dani, has estat al meu costat durant bona part de la carrera i també en molts altres projectes que han vingut durant i després dels estudis. Tu vas ser qui em va introduir en aquest camp de recerca i la teva ajuda ha estat crucial per discutir i revisar els muntatges dels experiments, els resultats obtinguts, les metodologies, etc. En èpoques dures m'has ajudat a tirar endavant i també ets un dels principals responsables del fet que estigui fent la tesi, per animar-me a continuar estudiant. Ets el millor.

I la persona més important de la meva vida i la que realment m'ha donat un suport infinit durant aquests anys: la meva dona, Mireia. No tinc paraules per agrair tot el que m'has aportat en l'àmbit personal, emocional i professional. Són molts els moments en què m'has ajudat a aixecar-me quan creia que no podria acabar aquesta tesi i incomptables els dies que has suportat estoicament les meves dissertacions sobre física quàntica, materials bidimensionals o les tècniques de caracterització amb què estava treballant. També l'ambient càlid que sempre he tingut a casa. Després d'un mal dia amb els aparells del laboratori o quan els resultats no eren satisfactoris sempre trobaves la manera de tranquil·litzar-me i m'ajudaves a reconduir la situació. També agraeixo molt que m'hagis impregnat d'algunes de les teves virtuts: humilitat, perseverança, esperit de millora, entre d'altres. Puc dir amb la boca ben oberta que sovint aspiro a assemblar-me més a tu i que això em fa ser molt millor com a investigador. Cal dir, a més, que aquest 2022 m'has fet el regal més gran que es pot fer: la nostra filla, Lluna. Aquesta princesa m'ha canviat la perspectiva de futur. Ara el més important per mi és ser el millor pare i marit possible. Moltes, moltes gràcies a totes dues.

Finalment, vull donar les gràcies a tots aquells que heu cregut en mi i m'heu animat a tirar endavant durant aquests cinc anys. Crec sincerament que la vostra fe en la meva capacitat —sovint sobreestimada— m'ha permès avançar en el procés d'aprenentatge i de maduresa. En particular, i deixant de banda els amics que han estat un altre suport incommensurable, m'agradaria esmentar el Gil, el Toni i el Pau per donar-me l'oportunitat de donar classes a la universitat. He descobert que la docència, tot i ser una feina molt exigent, és la meva passió i que acompanyar el talent dels alumnes en el seu aprenentatge m'omple molt més del que m'imaginava. Moltes gràcies a tots.

David

## Resum

Els materials bidimensionals presenten innumerables aplicacions en l'àmbit del disseny de dispositius electrònics i fotònics, especialment quan els dispositius han de ser flexibles i transparents. En particular, les aplicacions a altes freqüències, per sobre dels 100 MHz, són prometedores per les seves propietats optoelectròniques singulars. D'altra banda, per la seva baixa dimensionalitat, l'obtenció, la manipulació i la caracterització de les propietats d'aquests materials és tot un repte, especialment quan es combinen diverses capes de diferents materials. L'objectiu principal d'aquest estudi és, doncs, aplicar i comparar diverses tècniques de caracterització optoelectrònica a altes freqüències en mostres de materials bidimensionals. Concretament, s'analitzen mostres de grafè, MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub>, sobre diferents substrats, i heteroestructures formades per grafè/MoS<sub>2</sub> i grafè/WS<sub>2</sub>. També s'analitzen mostres de materials bidimensionals compactats, sense substrat, com l'òxid de grafè, l'òxid de grafè reduït i nanotubs de carboni compactats (*buckypaper*). Per assegurar la naturalesa bidimensional de les mostres i analitzar-ne les propietats estructurals, s'utilitza l'espectroscòpia Raman. La conductivitat superficial de les mostres i la transmissió entre 200 GHz i 1,5 THz s'analitza mitjançant espectroscòpia en el domini temporal en el rang dels THz (THz-TDS) en configuració de transmissió i també amb una variant basada en un interferòmetre de Michelson. Mitjançant un ressonador dielèctric de rútil s'analitza la resistència superficial a la freqüència de ressonància, al voltant de 10 GHz, de les mostres de materials compactats. Finalment, mitjançant les espectroscòpies FTIR i òptica, s'analitza la transmissió de les heteroestructures respecte de les capes individuals en els rangs corresponents a l'infraroig proper, el visible i l'ultraviolat proper. Les propietats obtingudes són coherents amb la naturalesa i la composició de les mostres i es constata que les tècniques són no destructives i que permeten extreure informació de la qualitat, la transmissió òptica i la conductivitat superficial de les mostres conductores i semiconductores. El mètode dels THz-TDS permet una mesura de la conductivitat sense contactes elèctrics en materials bidimensionals, prou sensible per detectar diferències en materials semblants o en heteroestructures formades per dues capes de materials diferents.

## Resumen

Los materiales bidimensionales presentan innumerables aplicaciones en el ámbito del diseño de dispositivos electrónicos y fotónicos, especialmente cuando los dispositivos deben ser flexibles y transparentes. En particular, las aplicaciones a altas frecuencias, por encima de los 100 MHz, son prometedoras por sus propiedades optoelectrónicas singulares. Por otro lado, debido a su baja dimensionalidad, la obtención, manipulación y caracterización de las propiedades de estos materiales es un reto, especialmente cuando se combinan varias capas de distintos materiales. El objetivo principal de este estudio es aplicar y comparar distintas técnicas de caracterización optoelectrónica a altas frecuencias de muestras de materiales bidimensionales. Concretamente, se analizan muestras de grafeno, MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, sobre varios sustratos, y heteroestructuras formadas por grafeno/MoS<sub>2</sub> y grafeno/WS<sub>2</sub>. También se analizan muestras de materiales bidimensionales compactados, sin sustrato, como el óxido de grafeno, el óxido de grafeno reducido y nanotubos de carbono compactados (*buckypaper*). Para asegurar la naturaleza bidimensional de las muestras y analizar sus propiedades estructurales, se utiliza espectroscopia



Raman. La conductividad superficial de las muestras y su transmitancia entre 200 GHz y 1,5 THz se analiza mediante espectroscopia en el dominio temporal en el rango de los THz (THz-TDS) en configuración de transmisión y también con una variante basada en un interferómetro de Michelson. Mediante un resonador dieléctrico de rutilo se analiza la resistencia superficial a la frecuencia de resonancia, alrededor de 10 GHz, de las muestras de materiales compactados. Finalmente, mediante espectroscopias FTIR y óptica, se analiza la transmitancia de las heteroestructuras respecto de las capas individuales en los rangos correspondientes al infrarrojo cercano, el visible y el ultravioleta cercano. Las propiedades obtenidas son coherentes con la naturaleza y la composición de las muestras y se constata que las técnicas son no destructivas y que permiten obtener información de la calidad, la transmitancia óptica y la conductividad superficial de las muestras conductoras y semiconductoras. El método THz-TDS permite una medida de conductividad sin contactos eléctricos en materiales bidimensionales, suficientemente sensible como para detectar diferencias en materiales parecidos o en heteroestructuras formadas por dos capas de materiales diferentes.

## Abstract

Two-dimensional materials have a lot of applications in the electronic and photonic device design field, especially when they need to be flexible and transparent. In particular, high frequency applications, above 100 MHz, are promising because of its unique optoelectronic properties. In addition, due to their low dimensionality, to obtain, handle and characterise the properties of these materials is challenging, especially when several layers of different materials are combined in a single heterostructure. The main objective of this research is to apply and to compare some high-frequency optoelectronic characterization techniques on two-dimensional materials. Specifically, graphene, MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>, on different substrates and heterostructures composed by graphene/MoS<sub>2</sub> and graphene/WS<sub>2</sub> are analysed. Samples of compacted two-dimensional materials, without substrate, such as graphene oxide, reduced graphene oxide and compacted carbon nanotubes (buckypaper) are also analysed. Raman spectroscopy is used in order to ensure the two-dimensionality of the samples and to analyse their structural properties. The surface conductivity of the samples and their transmittance between 200 GHz and 1.5 THz are analysed by terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) in a transmission setup and also by using a setup based on a Michelson interferometer. A rutile dielectric resonator is used to analyse the surface resistance at the resonance frequency, around 10 GHz, of compacted materials' samples. Finally, FTIR and optical spectroscopies are used to obtain the transmittance of the heterostructures with respect to the individual layers in near-infrared, visible and near-ultraviolet ranges. The values obtained are in good agreement with the nature and composition of the samples and it is confirmed that the techniques are non-destructive and that they allow the extraction of information about quality, optical transmittance and surface conductivity of the conductive and semi-conductive samples. THz-TDS allows performing a measurement of conductivity without electrical contacts in two-dimensional materials and it is sensitive enough to detect differences in similar materials or in heterostructures made by two different layers of materials.

## Constants físiques

$c$	299 792 458	m/s	velocitat de la llum en el buit
$q$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	C	càrrega de l'electró
$k$	$8,988 \cdot 10^9$	$\text{Nm}^2/\text{C}^2$	constant de Coulomb
$h$	$6,626 \cdot 10^{-34}$	J s	constant de Planck
	$4,136 \cdot 10^{-15}$	eV s	
$\hbar$	$1,055 \cdot 10^{-34}$	J s	constant de Planck reduïda
	$6,583 \cdot 10^{-16}$	eV s	
$\varepsilon_0$	$8,854 \cdot 10^{-12}$	F/m	permitivitat elèctrica del buit
$\mu_0$	$4\pi \cdot 10^{-7}$	$\text{N A}^{-2}$	permeabilitat magnètica del buit
$Z_0$	$120\pi$	$\Omega$	impedància característica del buit

# CAPÍTOL

## 1

# INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

## 1.1 Introducció i motivació de la recerca

La ciència de materials és un dels camps de recerca més actius i prometedors de la societat actual. En part, aquest fet és degut a l'èxit de la física, la química, la termodinàmica i la mecànica quàntica, entre altres disciplines, en establir un lligam entre la composició de la matèria i les propietats macroscòpiques que exhibeix. Això ha provocat que, en els darrers anys, l'enginyeria dels materials cada cop treballi menys amb una metodologia de prova i error. Tant és així que, actualment, es pot dir que els materials se sintetitzen per aconseguir unes determinades propietats (elèctriques, mecàniques, òptiques, químiques, etc.) que són pràcticament preestablertes i adaptades a l'aplicació concreta. A més, els temps per obtenir aquests materials i testejar-los s'han reduït dràsticament i les tècniques de fabricació —cada cop més accessibles i econòmiques— han assolit un control dels materials a escala atòmica [1, 2].

Des del 2004, any en què es va descobrir el grafè, una capa monoatòmica d'àtoms de carboni [3], es parla de materials bidimensionals (2D), un nou tipus de materials que, per les seves propietats singulars, han obert les portes al desenvolupament de noves tècniques i dispositius en els àmbits de la nanotecnologia i la nanociència a altes freqüències. Per exemple, les aplicacions del grafè en el rang de les microones inclouen transistors d'efecte de camp (GFET), antenes de grafè en el rang de les microones o atenuadors introduïts en circuits micropista, entre d'altres [4, 5]. En el rang dels terahertz, les aplicacions dels materials 2D com el grafè, el disulfur de tungstè ( $\text{WS}_2$ ) o el disulfur de molibdè ( $\text{MoS}_2$ ), entre d'altres, també són prometedores, ja que es poden introduir tant en les etapes d'emissió com en les de detecció i, fins i tot, permeten la creació de moduladors òptics [6, 7, 8, 9, 10]. Aquests materials, a més, es poden combinar per formar heteroestructures de materials 2D que donen lloc a dispositius de gruix atòmic [11, 12] com els transistors 2D [13, 14], els díodes emissors de llum orgànics (OLED) flexibles [15] o les cel·les de memòria basades

en heteroestructures de grafè i MoS<sub>2</sub> [16, 17]. Aquests materials, a més, per les seves propietats singulars són bons candidats per al desenvolupament experimental de qubits [18, 19, 20], la unitat d'informació de la computació quàntica. Aquesta disciplina explota les propietats de la mecànica quàntica per plantejar un nou paradigma computacional i es troba en ple desenvolupament [21].

En aquest marc, té sentit mesurar el comportament d'aquests materials des d'un punt de vista electrònic i òptic, per tal de caracteritzar-ne les propietats intrínseques en aquests rangs freqüencials. També resulta interessant plantejar un estudi experimental sobre la influència en aquestes propietats quan es combinen capes d'aquests materials 2D, ja que, amb gruixos de l'ordre de l'àngstrom, no es poden considerar com les heteroestructures dels materials tridimensionals. Aquest tipus d'estudi es pot veure, doncs, com un primer pas que precedeix la creació dels nous dispositius optoelectrònics i les seves aplicacions a altes freqüències.

## 1.2 Objectius i aportacions originals

L'objectiu principal d'aquesta recerca és estudiar, aplicar i comparar mètodes de caracterització optoelectrònica de materials 2D a altes freqüències, a prop dels terahertz, i utilitzar-los per obtenir les propietats i el comportament dels materials més emprats (grafè, MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub>) en diversos rangs freqüencials i sobre diferents substrats. Es farà èmfasi en aquells mètodes que siguin no destructius per poder-los aplicar a les mateixes mostres.

En total s'han analitzat quatre tipus de mostres de grafè sobre diferents substrats (quars, PET i silici), per comparar-ne les propietats i veure'n la influència del substrat. Amb el mateix propòsit, també s'han analitzat tres tipus de mostres de MoS<sub>2</sub> sobre dos substrats diferents; en aquest cas, a més, amb dos mètodes d'obtenció diferents. S'han analitzat dues mostres idèntiques de WS<sub>2</sub> sobre quars, per comparar-les amb el MoS<sub>2</sub>, ja que tenen una estructura similar, i amb el grafè. I finalment, s'han estudiat tres mostres de materials 2D compactats sense substrats: una d'òxid de grafè i dues d'òxid de grafè reduït.

Un segon objectiu és analitzar les propietats optoelectròniques d'aquests materials de manera combinada —és a dir, formant heteroestructures 2D— i comparar-ne els resultats amb les propietats que presenten de manera aïllada. En particular, s'han estudiat heteroestructures formades per grafè sobre MoS<sub>2</sub> i sobre WS<sub>2</sub> (totes dues en un mateix substrat).

Com a resultat d'aquests objectius de recerca s'han redactat tres articles científics originals, que ja han estat acceptats i publicats. A continuació, se'n recullen els títols:

- *THz time-domain spectroscopy and IR spectroscopy on MoS<sub>2</sub>* [22].
- *Contactless electrical resistance of 2D materials using a rutile resonator* [23].
- *High-frequency contactless characterization of 2D materials. Graphene, WS<sub>2</sub>* [24].

També s'ha redactat un quart article que compara la transmitància i la conductivitat superficial d'heteroestructures formades per Gr/MoS<sub>2</sub> i Gr/WS<sub>2</sub> sobre quars fos amb les

dels materials individuals, mitjançant diverses tècniques espectroscòpiques per cobrir un rang freqüencial extens. L'article es troba en procés de publicació en el moment d'escriure aquesta memòria.

D'altra banda, tot i que estan basats en adaptacions d'estudis anteriors, també es consideren aportacions originals les descripcions detallades dels protocols, les metodologies i els codis de programació aplicats als mètodes d'espectroscòpia de domini temporal en el rang dels terahertz —o *terahertz time-domain spectroscopy* (THz-TDS)— en mode de transmissió i una variant basada en un interferòmetre de Michelson i al mètode basat en l'ús d'un ressonador dielèctric amb nucli de rútil (RDR), tots tres aplicats a materials 2D. També és aportació l'obtenció de l'expressió binomial de l'equació 5.17, relacionada amb els termes Fabry-Pérot en medis multicapa, mitjançant una simulació en Swift (vegeu l'annex A). S'han inclòs en els annexos B, C i D els codis que permeten reproduir els càlculs dels experiments (Matlab R2016b) i, en l'annex E, es recullen les taules dels valors obtinguts per a les transmissió de les heteroestructures 2D i dels materials 2D individuals a freqüències d'entre 90 THz i 1,3 PHz.

### 1.3 Metodologia

En aquest treball s'ha seguit una metodologia basada en experiments. Per a la interpretació de les mesures de les mostres dels materials s'ha utilitzat el mètode experimental fonamentat en les equacions i els resultats de la part teòrica i, en alguns casos, de les simulacions. Per determinar les propietats de cada material, *a priori* desconegut, s'han fet proves dels mètodes sobre materials o medis de referència coneguts amb múltiples mesures de cada experiment. Per verificar la composició i qualitat de les mostres i dels substrats, s'han usat, a més de la informació proporcionada pels fabricants, mètodes alternatius com l'espectroscòpia Raman (abans i després de les mesures) amb l'objectiu de veure'n la qualitat estructural i de verificar que els mètodes de mesura són no destructius.

En relació amb les sessions experimentals, totes les mesures de les mostres s'han realitzat en diversos punts de les superfícies, fent canvis en les orientacions de les mostres i en instants temporals diferents. Això permet garantir una certa independència de les condicions ambientals dels laboratoris, minimitzar els errors dels resultats i detectar anomalies en les mostres i/o en els mètodes de mesura. Per exemple, en el mètode THz-TDS s'han fet anàlisis amb diverses antenes per garantir que els resultats són independents de la font generadora i de la forma dels polsos. En els casos en què s'ha disposat de més d'una mostra del mateix material, s'han dut a terme mesures simultànies en el mateix dia i hora (i en les mateixes condicions) i s'han comparat els resultats obtinguts tenint en compte les dades de l'espectroscòpia Raman.

En la part d'anàlisi i comparació dels mètodes de mesura, s'ha fet una aproximació mixta entre metodologies qualitatives i quantitatives, tot i que s'ha atorgat més pes a les dades quantitatives. Com que aquesta anàlisi pot estar condicionada per l'expertesa en el mètode, les condicions de mesura, l'accessibilitat a les instal·lacions i/o el protocol emprat per l'autor, s'han tingut en compte les opinions d'altres investigadors i usuaris que fan mesures amb els mateixos sistemes o bé amb tècniques similars.

Per al processament de les dades s'ha utilitzat, principalment, el programari Matlab R2016b en un ordinador amb processador Intel Core i5 de 2,7 GHz i 8 GB de memòria RAM. El Matlab ha estat especialment útil per a l'extracció de les magnituds i la manipulació de les gràfiques de la tècnica THz-TDS i dels espectres FTIR i visible. Tot i això, els desenvolupaments teòrics de les expressions analítiques i alguns dels càlculs com, per exemple, les estimacions dels índexs de refracció dels substrats, s'han fet a mà. Per a l'anàlisi dels espectres Raman s'ha usat el programari Fityk [25], que permet visualitzar i acotar els errors que es van produint en el procés de desconvolució dels espectres. Finalment, per ajustar els paràmetres de dispersió obtinguts amb el ressonador de rútil i reduir la incertesa dels resultats s'ha utilitzat la plataforma ARPE [26].

## 1.4 Estructura del treball

Aquesta tesi s'ha estructurat en nou capítols que combinen aspectes generals que tot treball ha de tenir —com la introducció, l'estat de l'art, els fonaments teòrics i les conclusions— amb d'altres de més específics —com les descripcions dels mètodes de mesura que s'han fet servir i els resultats experimentals dels materials estudiats. A més, s'hi han afegit annexos, que apleguen informacions complementàries.

En el **capítol 1**, com s'ha vist, s'introdueix al lector en el tema de la tesi, es plantegen un conjunt de fites i objectius de recerca i s'expliquen les metodologies que s'han seguit per dur-los a terme.

El **capítol 2** representa un marc teòric que ofereix una base de les propietats, els materials i les tècniques que s'usen al llarg de la tesi i, més concretament, en el camp de la caracterització de materials 2D a altes freqüències. Aquest capítol no pretén fer una anàlisi exhaustiva, però s'ha intentat que inclogui prou nomenclatura, definicions i referències per assegurar que qualsevol lector interessat en el tema pugui estirar el fil dels conceptes que s'hi exposen. Per aquest motiu, aquest capítol es pot veure com una barreja entre fonaments teòrics i estat de l'art.

El **capítol 3** se centra en la descripció de les mostres que s'han estudiat en la part experimental. Es tracta d'un capítol que actua, principalment, com a base de dades per complementar els següents capítols i que s'ha mantingut independent de la resta de capítols per motius de concreció i claredat, ja que cap dels mètodes de mesura s'ha aplicat a totes les mostres disponibles.

En els quatre capítols següents —els més importants de la tesi—, es descriuen els sistemes experimentals, els fonaments teòrics de les anàlisis, els resultats obtinguts i les discussions de les tècniques de caracterització que més s'han treballat. El **capítol 4** exposa la caracterització Raman de les mostres més rellevants, el **capítol 5** se centra en la caracterització optoelectrònica basada en el mètode THz-TDS, el **capítol 6** és una variant de la tècnica THz-TDS mitjançant l'ús d'un interferòmetre de Michelson i, en el **capítol 7**, es recullen les mesures fetes amb el ressonador de rútil. L'estructura d'aquests capítols és molt similar: en primer lloc, es descriuen els sistemes concrets de mesura i els fonaments teòrics aplicats al muntatge concret; a continuació, es detallen els protocols de mesura pas a pas, i, finalment, es comenten els resultats de mesura i se'n fa l'anàlisi i la discussió.

En el **capítol 8** s'agrupen els mètodes de caracterització òptica a altres freqüències —per sobre dels 60 THz— que s'han aplicat a algunes mostres concretes per extreure'n informació complementària mitjançant espectroscòpia òptica i infraroja (FTIR). Aquests mètodes estan basats en l'ús d'aparells comercials i, per aquest motiu, l'anàlisi se centra a presentar les dades obtingudes i a interpretar-ne els resultats.

El **capítol 9** recull les conclusions, la discussió general dels resultats i les línies principals per continuar l'estudi en aquest camp.

Addicionalment, s'han inclòs en els annexos continguts relacionats amb els càlculs o els codis de programació utilitzats per analitzar les dades amb els mètodes principals.

En relació amb les il·lustracions del treball (això inclou fotografies, gràfiques i esquemes), han estat totes elaborades per l'autor, excepte si se n'indica la font explícitament.

# CAPÍTOL

## 2

# MARC TEÒRIC

## 2.1 Caracterització de materials

La caracterització de materials és un dels objectius fonamentals de la ciència de materials, ja que, principalment, la disciplina busca la relació entre les propietats observables dels materials i l'estructura que presenten. Tant si la relació s'obté des de la teoria com si es fa des dels experiments, el que es pretén és donar models descriptius capaços de relacionar i predir uns determinats comportaments òptics, mecànics, elèctrics, magnètics, etc. Aquesta caracterització és clau per al desenvolupament de l'enginyeria de materials i de la tecnologia en general. Un dels exemples més rellevants del segle XX fou el transistor, un dispositiu basat en els semiconductors —inicialment, silici o germani— que utilitza essencialment el coneixement i el control de les propietats electròniques d'aquests materials per amplificar o commutar els senyals elèctrics sense utilitzar parts mòbils. Avui en dia hi ha transistors en la major part dels aparells electrònics —per no dir en tots— i la seva producció i capacitat d'integració no deixen d'augmentar any rere any, seguint la famosa llei de Moore [27, 28]. A més, els avenços en la ciència de materials continuen influint en el progrés d'aquests dispositius amb l'aparició de noves arquitectures, com les portes lògiques basades en transistors tridimensionals [29], o aplicant diferents principis de funcionament, com els transistors d'efecte túnel sense dopar [30], juntament amb l'ús de materials bidimensionals (2D) en les diverses capes que formen aquests dispositius, tal com s'ha comentat en la introducció. Així, es fa palesa la gran importància de caracteritzar les propietats electròniques i òptiques dels materials com a motor del progrés i la innovació.

Ara bé, en què consisteix exactament caracteritzar? El procés de caracterització experimental sempre gira al voltant de la mesura d'una o de diverses magnituds del material en relació amb la seva composició i estructura. En tota mesura cal comparar el valor de la magnitud amb un patró o referència que en defineix la unitat i que permet fer la classifica-



ció dels materials mitjançant una relació d'ordre.<sup>1</sup> Addicionalment, en la caracterització experimental s'ha d'incloure la incertesa o l'error relacionats amb cada mesura, ja que no deixa de ser una lectura aproximada de la propietat que es considera «real» i que després es pot relacionar amb el model teòric. A més, cal tenir en compte la influència de l'entorn i l'alteració produïda pel mateix observador (o el mètode emprat) en el procés d'obtenció de la propietat. El conjunt de totes les influències externes al material s'anomenarà *context* de la mesura. La tècnica usada no només afecta l'entorn, sinó que també pot alterar altres propietats del material que estan relacionades amb la propietat que es vol mesurar. També la presència del mateix material pot modificar l'entorn (per exemple, modificant-ne la temperatura o produint fotoluminescència), que alhora modifica la propietat que es vol mesurar. Per aquest motiu, també forma part del procés de caracterització l'estudi dels canvis en les propietats a conseqüència dels canvis de l'entorn (temperatura, pressió, humitat, freqüència d'excitació, etc.). Tots aquests factors condicionen les tècniques i les metodologies que es poden utilitzar per caracteritzar cada propietat d'un material donat. En resum, la caracterització gira entorn de quatre eixos principals: les propietats (P), els materials (M), les tècniques de mesura (T) i el context (C). La figura 2.1 mostra un esquema simplificat que relaciona aquests quatre elements amb la mesura de la propietat.

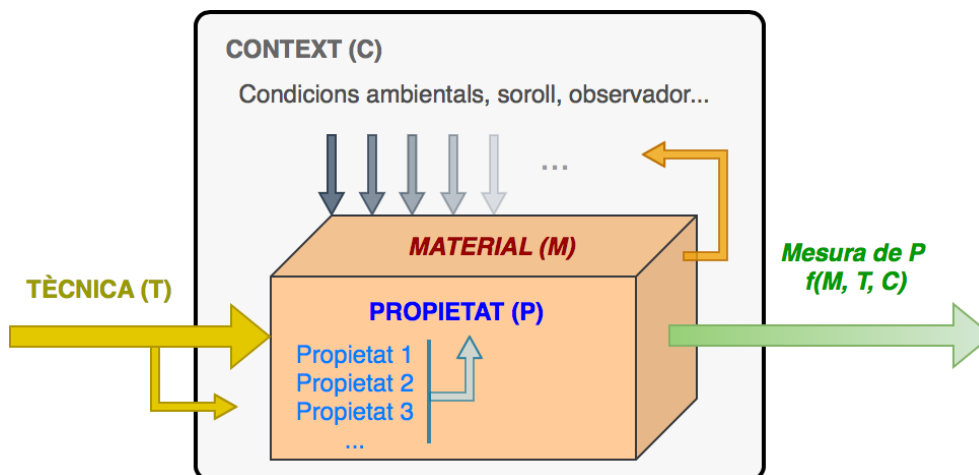


Figura 2.1: Esquema simplificat dels actors principals en el procés de caracterització experimental d'un material.

En aquest treball, l'objectiu se centrarà en la mesura de les propietats electròniques i òptiques dels materials a altes freqüències. En particular, s'estudiaran els materials 2D, formats per làmines d'unes poques capes atòmiques de gruix, que són molt delicats i presenten comportaments singulars a unes determinades freqüències. Cal, doncs, usar tècniques no destructives i que permetin mesurar a altes freqüències. En els següents apartats es presenten les propietats electròniques i òptiques, els materials 2D i les tècniques de caracterització principals que s'utilitzaran en aquesta tesi. A més, com que la definició de què es considera alta freqüència i les divisions de l'espectre electromagnètic varien segons el conveni adoptat, el primer que cal és establir els límits i les regions de l'espectre en què se centraran els estudis.

<sup>1</sup> Relació binària que compleix les propietats reflexiva, antisimètrica i transitiva.

## 2.2 L'espectre electromagnètic

En l'espectre electromagnètic és habitual fer una classificació de la radiació electromagnètica en diverses franges que habitualment es delimiten a partir de la longitud d'ona ( $\lambda$ ) o la freqüència ( $f$ ). En aquest treball es considera alta freqüència la radiació per sobre d'1 GHz. En la figura 2.2 es 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 ( $\text{cm}^{-1}$ ) i freqüències (THz).

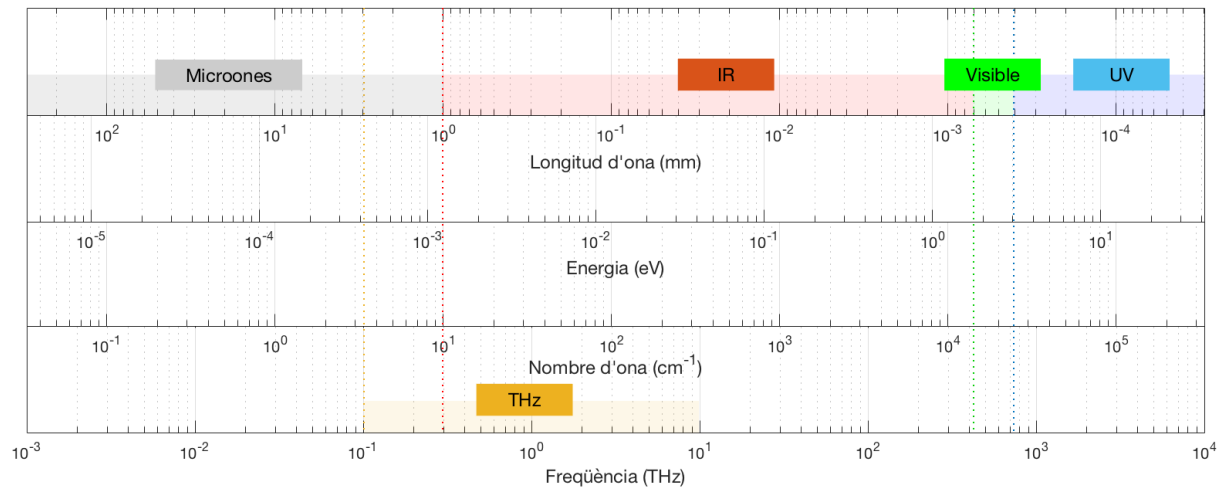


Figura 2.2: L'espectre electromagnètic.

Tot i que en la major part del treball l'escala preferent és la freqüència, cal notar que la divisió de les bandes principals s'ha realitzat segons la longitud d'ona tal com és habitual, que decreix amb la freqüència, tot i que la resta d'escales són creixents. Aquesta elecció es deu al fet que, per definir el rang visible, normalment s'utilitzen les longituds d'ona, que es correspon amb la regió compresa entre 400 i 700 nm [31].

Les longituds d'ona més curtes, compreses entre  $10^{-17}$  i  $10^{-11}$  m, es corresponen amb la regió de la radiació nuclear i els raigs gamma. Aquesta porció de l'espectre no s'ha fet servir en cap tècnica de la tesi, tot i que apareix com a soroll en les anàlisis Raman per la presència dels raigs còsmics. La regió dels raigs X, amb longituds d'ona entre  $10^{-11}$  i  $10^{-8}$  m, només s'ha usat en la tècnica d'espectroscòpia de fotoelectrons emesos per raigs X (XPS). Les longituds d'ona entre  $10^{-8}$  i  $4 \cdot 10^{-7}$  m es corresponen amb la radiació ultraviolada, immediatament per sobre de la regió visible. En aquesta regió s'han fet algunes mesures de transmitància, en què també s'ha inclòs la banda visible, ja que són regions molt útils en el disseny de dispositius fotònics. En la regió visible també s'ha aplicat la tècnica d'espectroscòpia Raman. Les longituds d'ona entre  $7 \cdot 10^{-7}$  i  $10^{-3}$  m es corresponen amb la regió de l'infraroig. Aquesta regió se sol dividir en tres subregions: l'infraroig proper, entre  $7 \cdot 10^{-7}$  i  $1,1 \cdot 10^{-6}$  m; l'infraroig mitjà, entre  $1,1 \cdot 10^{-6}$  i  $10^{-5}$  m, i l'infraroig llunyà o tèrmic, entre  $10^{-5}$  i  $10^{-3}$  m. Aquestes tres regions s'han analitzat mitjançant les tècniques d'espectroscòpia infraroja en el domini freqüencial (FTIR), per obtenir absorbància i transmitància, i l'espectroscòpia en el domini temporal en el rang dels THz

(THz-TDS, de l'anglès *terahertz time-domain spectroscopy*), per obtenir la transmitància i la conductivitat superficial. Per sota d'aquesta regió hi ha la franja de les ones hertzianes que engloba les microones, amb longituds d'ona entre  $10^{-3}$  i 1 m, i les ones de ràdio, que ja no es consideren alta freqüència, amb longituds d'ona per sobre d'1 m. En la regió de les microones únicament s'ha utilitzat la tècnica del ressonador de rútil a una freqüència concreta (al voltant dels 10 GHz). En la figura 2.2 també s'ha destacat la zona dels THz, entre 100 GHz i 10 THz, ja que es correspon amb la franja on se situa el THz-TDS, que és la tècnica més estudiada en aquest treball i que ha despertat un gran interès per part de la comunitat científica en els darrers anys [32].

## 2.3 Propietats optoelectròniques

### 2.3.1 Propietats electròniques

Les propietats electròniques d'un material a una determinada freqüència estan principalment definides per la seva resposta davant l'acció dels camps electromagnètics i per la seva capacitat per conduir el corrent elèctric. En els anomenats *materials òhmics*, la densitat de corrent,  $\vec{J}$ , és directament proporcional al camp elèctric,  $\vec{E}$ , que s'hi aplica. Aquest comportament lineal s'anomena *lleï d'Ohm* i es mostra en l'equació següent:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.1)$$

on  $\sigma$  és la *conductivitat* del material, mesurada en siemens per metre [S/m], i la seva inversa,  $\rho$ , s'anomena *resistivitat* i es mesura en ohms metre [ $\Omega \cdot m$ ]. De la lleï d'Ohm es dedueix que tant la conductivitat com la resistivitat són una mesura de com un material afavoreix o es resisteix al flux de corrent elèctric i el seu valor està tabulat per la major part dels materials òhmics convencionals [33, 34, 35]. En materials anisòtrops, com el grafit, tant  $\sigma$  com  $\rho$  són tensors [36, 37].

Aquestes propietats són intrínseques dels materials i depenen de la seva composició atòmica i dels enllaços entre les molècules que els formen, motiu pel qual estan fortament influïdes per les condicions de temperatura o de pressió a què estan sotmesos. Per exemple, un increment de la pressió en el grafit en modifica la densitat, és a dir, la proximitat entre els seus àtoms i, com a conseqüència, la seva conductivitat augmenta [38], i també ho fa si s'incrementa la temperatura, ja que l'increment d'energia dels electrons facilita la formació de nous portadors.

Un cop definides aquestes magnituds, es pot procedir al procés de mesura. Si s'aplica un camp elèctric a un material tridimensional i homogeni de secció constant  $A$  i longitud  $L$ , la diferència de potencial elèctric entre els extrems,  $\Delta V$ , es pot relacionar amb el camp elèctric, que, en cas que sigui uniforme al llarg del material, queda:

$$\Delta V = LE \quad (2.2)$$

En aquest cas, s'obté una relació alternativa de la lleï d'Ohm i, si s'utilitza la definició de l'equació 2.1, apareix el concepte de *resistència elèctrica*,  $R$ , que està directament

relacionada amb les magnituds que es poden mesurar: la diferència de potencial,  $\Delta V$ , i el corrent elèctric,  $I$  [33].

$$\Delta V = L \frac{J}{\sigma} = \frac{LI}{\sigma A} \implies R \equiv \frac{L}{\sigma A} = \rho \frac{L}{A} = \frac{\Delta V}{I} \quad (2.3)$$

La resistència elèctrica és, doncs, una mesura de l'oposició al flux de corrent elèctric a través d'un material amb una determinada geometria i es mesura en ohms  $[\Omega]$ . Cal destacar que la resistència està associada a una mesura realitzada sobre el material més que a una propietat intrínseca, com seria el cas de la resistivitat o la conductivitat, i que en la definició de l'equació 2.3 no s'ha tingut en compte l'efecte addicional produït pels contactes elèctrics de la font que genera la diferència de potencial. El model geomètric més senzill per a la resistència consisteix a considerar un prisma o un cilindre de secció constant en què el corrent entra perpendicular i repartit de manera uniforme a través d'una de les seves cares, com es mostra en la figura 2.3.

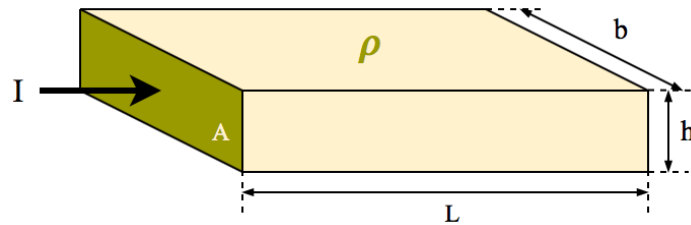


Figura 2.3: Model geomètric de la resistència d'un material.

Un cas particular d'aquesta geometria és la que presenten els materials laminars, molt prims, o els recobriments conductors de superfícies. En aquests casos, si el corrent s'injecta paral·lel al pla del material i es considera una porció plana de longitud i amplada iguals (vegeu la figura 2.4), aleshores es parla de *resistència superficial*,  $R_s$ .

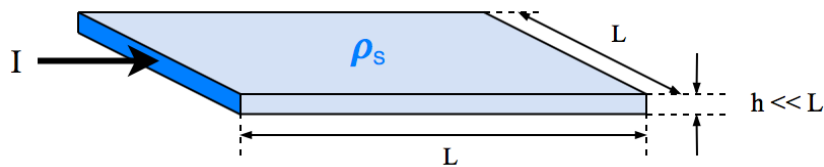


Figura 2.4: Model geomètric de la resistència superficial d'un material laminar.

Tot i que les unitats de la resistència superficial  $R_s$  són les mateixes que les de la resistència convencional, sovint s'utilitzen ohms per quadre ( $[\Omega/\square]$  o  $[\Omega/\text{sq}]$ ) per designar aquest cas particular de resistència, ja que qualsevol quadrat, independentment de la longitud del costat, presenta la mateixa resistència. A més, per al cas extrem de làmines molt primes, com els materials 2D, la *resistivitat superficial*,  $\rho_s$ , és diferent de la resistivitat del material massiu o tridimensional (*bulk material*), ja que, en general, el confinament dels electrons en el pla en dificulta el moviment. A més, en aquests materials bidimensionals la influència del substrat és tan notòria que fins i tot un mateix material produït en les mateixes condicions pot exhibir valors de conductivitat superficial diferents quan es troba

dipositat sobre diferents substrats (fins i tot, si els substrats són no conductors), com s'ha demostrat en el cas del grafè [39, 40]. Tot i això, en general, per a conductors de gruix uniforme,  $h$ , la resistivitat i la resistivitat superficial se solen relacionar directament a través del gruix [41].

$$R_s \equiv \{\text{resistència d'una làmina quadrada ideal}\} \sim \frac{\Delta V}{JA} \Big|_{A=Lh} = \frac{\rho}{h} = \rho_s \quad (2.4)$$

La resistivitat i també la resistivitat superficial són propietats que depenen de la composició i la configuració electrònica dels àtoms i molècules que formen el material. Aquesta configuració dels materials se sol representar mitjançant un model que parteix dels nivells discrets d'energia que poden prendre els electrons en cada un dels àtoms i, després de formar el material, de les bandes d'energia que es produeixen [35].

### 2.3.2 Propietats òptiques

Les propietats òptiques d'un material en mesuren la capacitat d'interaccionar amb els camps electromagnètics d'alta freqüència i, per tant, estan relacionades amb les propietats elèctriques que s'han descrit en l'apartat anterior.

L'*índex de refracció* d'un material homogeni és un nombre adimensional que mesura la relació entre la velocitat de propagació de la llum en el buit respecte de la velocitat de propagació de la llum a través del medi material,  $v_p$ .

$$n = \frac{c}{v_p} \quad (2.5)$$

Si es considera l'efecte corresponent a l'atenuació de l'amplitud de l'ona en el material —una característica pròpia dels metalls—, es pot usar l'índex de refracció complex,  $\tilde{n}$ :

$$\tilde{n} = n - i\kappa \quad (2.6)$$

on la part real  $n$  és l'índex de refracció i  $\kappa$  és l'índex d'extinció, que modela les pèrdues. Ambdues magnituds poden dependre de la freqüència de la llum que es propaga a través del material.

L'índex de refracció també s'utilitza per relacionar les trajectòries i les amplituds dels rajos de llum en les interfícies entre materials. Més concretament, quan un raig de llum es propaga des d'un material 1 amb índex de refracció  $n_1$  fins a la interfície amb un altre material 2 amb índex de refracció  $n_2$ , el raig de llum incident es divideix en dos (transmès i reflectit), com es mostra en la figura 2.5.

Les trajectòries dels rajos segueixen les lleis de l'òptica geomètrica, és a dir, els angles del raig incident,  $\theta_i$ , i del raig reflectit,  $\theta_r$ , són iguals (*lleis de reflexió*), mentre que els angles del raig incident i del raig transmès,  $\theta_t$ , estan relacionats per la *lleis de Snell* [33, 42]. Alguns casos interessants són el d'incidència normal,  $\theta_i = \theta_r = \theta_t = 0$ , que s'utilitza en el mètode THz-TDS en configuració de transmissió i la reflexió total que es produeix a partir d'un angle crític quan  $n_1 > n_2$  i que permet el confinament i la propagació de les ones electromagnètiques a través de les fibres òptiques o les guies d'ona.

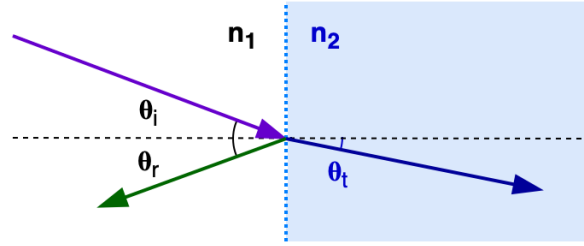


Figura 2.5: Diagrama de rajos a la interfície de dos materials.

Per relacionar les amplituds dels camps elèctrics s'utilitzen els *coeficients de Fresnel*. El *coeficient de transmissió*,  $t_{12}$ , és la relació entre l'amplitud complexa de l'ona transmesa al material 2 respecte de l'ona incident provinent del material 1. En cas que el camp elèctric sigui perpendicular al pla d'incidència, aquest coeficient val:

$$t_{12}|_{\perp} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (2.7)$$

El *coeficient de reflexió*,  $r_{12}$ , es defineix com la relació entre l'amplitud complexa de l'ona reflectida respecte de l'ona incident  $i$ , de nou, en el cas que el camp elèctric sigui perpendicular al pla d'incidència, val:

$$r_{12}|_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (2.8)$$

És fàcil veure que sempre es compleix  $t_{12}|_{\perp} - r_{12}|_{\perp} = 1$ . Per al cas en què el camp elèctric sigui paral·lel al pla d'incidència, es poden obtenir unes expressions similars:

$$t_{12}|_{\parallel} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (2.9)$$

$$r_{12}|_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (2.10)$$

El cas general s'analitza mitjançant la descomposició del camp elèctric en una component perpendicular i una de paral·lela al pla d'incidència. Aquestes quatre relacions es dedueixen de les equacions de Maxwell [42, 43] i s'usen en l'anàlisi del mètode THz-TDS.

Finalment, es defineixen la *transmitància* òptica a una determinada freqüència,  $T(w)$ , com una mesura de la relació entre la intensitat de la llum que travessa el material respecte del total que s'envia, i l'*absorbància* òptica a una determinada freqüència,  $A(w)$ , com el logaritme de la inversa de la transmitància òptica. Aquestes magnituds representen indicadors de la quantitat de llum que ha estat transmesa o absorbida pel material.

$$A(w) = -\log(T(w)) \quad (2.11)$$

Per tant, aquests dos conceptes estan directament relacionats amb la capacitat del material per interaccionar amb els fotons i transformar-los en energia interna, de manera que les molècules que componen el material passen d'un estat fonamental a un estat excitat de major energia. L'absorbància depèn de la concentració de matèria, del gruix del material i del coeficient d'extinció. En els conductors, l'absorbància és molt elevada, ja que

si els fotons tenen prou energia, els electrons de la banda de conducció hi interaccionen fàcilment i promocionen a nivells d'energia superiors. Per aquest motiu, els conductors solen ser materials molt opacs i reflectants. Per contra, en materials aïllants, la interacció és molt més feble, fet que provoca que en molts rangs freqüencials siguin totalment transparents. A més, l'espectre d'absorbància d'un material es produeix a unes determinades bandes freqüencials que depenen fonamentalment de la seva composició atòmica i estructura molecular i, per tant, constitueix una característica identificadora del material.

## 2.4 Introducció als materials bidimensionals (2D)

La recerca de les propietats i les aplicacions dels materials laminars —aquells formats per làmines primes feblement unides entre elles— té una llarga història. De fet, l'exemple més conegut és el del grafit, un material format per àtoms de carboni amb un enllaç fort, covalent, que formen plans hexagonals. L'enllaç entre els plans del grafit és molt feble i per això és fàcilment laminable (vegeu la figura 2.6.a). Aquest material es troba disponible de manera natural i ja s'utilitzava en el Neolític, al voltant del 4000 aC, com a pintura per a les peces de ceràmica. La composició química d'aquest material, però, va ser descoberta al segle XVIII per Carl Wilhelm Scheele i no va ser fins al segle XIX que es van entendre i calcular les seves estructures atòmica i electrònica [44]. És un material que avui en dia se segueix usant per les seves propietats elèctriques i mecàniques, no només com a base de la mina dels llapis, que continua sent un dels seus principals usos, sinó també com a lubricant sòlid, en la fabricació d'elèctrodes per la seva conductivitat elèctrica i, fins i tot, es pot trobar en els reactors nuclears com a substitut de l'aigua pesant per la seva estabilitat envers la radiació de neutrons [45].

Els dicalcogenurs metàl·lics o TMDC (de l'anglès *transition metal dichalcogenides*) representen una altra 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 diferents formats per la concatenació de làmines d'un gruix aproximat d'entre 6 i 7 Å dèbilment unides mitjançant interacció 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), el molibdè (Mo) o el titani (Ti), entre dues capes d'un calcogenur com el sofre (S), el seleni (Se) o el tel·luri (Te). Per tant, la fórmula genèrica d'aquests compostos és  $\text{MX}_2$ , on M és un metall de transició i X és un calcogenur. Entre els TMDC, tot i presentar una estructura relativament similar entre ells, hi ha conductors, semiconductors o, fins i tot, aïllants [46]. En particular, alguns TMDC semiconductors són d'especial rellevància per la seva capacitat de variar el *gap* en funció del nombre de capes que presenten [47]. Això els converteix en grans candidats per al desenvolupament de nous dispositius electrònics i fotònics. Un altre material laminar destacable és el nitrur de bor hexagonal (h-BN), que presenta un gran potencial en l'àmbit de la nanotecnologia amb propietats molt diferents de les del grafit. També ho són alguns halurs metàl·lics com el iodur de plom(II) o el bromur de magnesi ( $\text{MgBr}_2$ ), entre d'altres [44].

Actualment, molts grups de recerca estudien les propietats singulars d'una o d'unes poques capes (entre una i deu) d'aquests materials laminars, que es coneixen amb el nom de *materials bidimensionals* o *materials 2D*. Això es va veure clarament impulsat per la

demostració experimental que el grafè, una única capa del grafit, es pot mantenir estable de manera aïllada, tot i que inicialment es creia que no seria possible, ja que, segons la física clàssica, no es podia assolir estabilitat termodinàmica a causa de les fluctuacions tèrmiques de l'estructura cristal·lina [48]. Aquesta fita experimental va ser aconseguida per Konstantin Novoselov i Andre Geim el 2004, que van obtenir i caracteritzar el grafè [3]. Això va obrir les portes a una nova branca d'investigació en la física de materials, tant teòrica com experimental, ja que planteja nous fenòmens, pel fet que els electrons es troben confinats en un pla atòmic i presenten propietats singulars, com l'efecte Hall quàntic. Des d'aleshores, han anat apareixent nous materials 2D, com l'antimoniè [49] i el borofè [50], similars al grafè, però formats per àtoms d'antimoni i de bor, respectivament. A més, les aplicacions dels materials 2D en els àmbits de la nanociència i la nanotecnologia [12] s'han disparat: supercondensadors i bateries [51, 52], cel·les de memòria [16], moduladors òptics [53], inversors [54], cel·les fotovoltaiques [55], sensors de gasos [56], etc. Ja s'està treballant en heteroestructures sintètiques formades per capes atòmiques de diferents materials combinades [57, 58], fins i tot, amb orientacions relatives entre elles [59, 60], per obtenir nous materials bidimensionals amb aplicacions molt concretes en l'àmbit de la fabricació de dispositius, com és el cas dels sensors o dels transistors [13, 14].

### 2.4.1 Grafè

El carboni és un element singular no només pel fet que constitueix la base de la vida, sinó també per la quantitat i varietat d'al·lòtrops que presenta: el grafit, el diamant, els nanotubs de carboni o els fullerenes, entre d'altres. L'al·lotropia, és a dir, la capacitat d'un element o molècula de combinar els seus àtoms de manera que s'obtinguin diferents estructures moleculars, no és exclusiva del carboni. Altres elements del grup del carboni de la taula periòdica, com el silici, el germani o l'estany, també presenten aquesta propietat. No obstant això, els al·lòtrops del carboni tenen propietats elèctriques i mecàniques extremament diferents segons la disposició dels àtoms de carboni, com el cas del grafit i el diamant. El diamant és el material més dur que es coneix, és un aïllant elèctric i és transparent en el rang visible, mentre que el grafit és un material molt tou, relativament bon conductor i opac en el rang visible [45].

Un dels al·lòtrops del carboni que té més rellevància en la física de materials actual és el grafè. Es tracta d'un material bidimensional format per cel·les hexagonals d'àtoms de carboni (element tetravalent) units per hibridacions  $sp^2$ , que recorden les bresques de les abelles. Aquest material va ser obtingut per primer cop el 2004 per A. Geim i K. Novoselov a partir de l'exfoliació micromecànica de les capes que formen el grafit [3, 61], i això els va permetre guanyar el Premi Nobel de Física el 2010 [62]. El grafè és considerat la base de la resta d'al·lòtrops del carboni, excepte en el diamant, en què els enllaços són  $sp^3$ , ja que, des d'un punt de vista simbòlic, aquests últims es podrien considerar formats a partir de manipulacions de les làmines: apilant per formar el grafit, enrotllant per formar els nanotubs, etc. Tot i que sent estrictes el grafè és una làmina amb un sol àtom de gruix, normalment es parla de grafè quan es tenen menys de deu capes, ja que és a partir d'aquest punt quan el material comença a presentar propietats electròniques inusuals. El grafè pur d'una sola capa se sol anomenar *grafè monocapa* o *SL-graphene* (*single-layer graphene*), quan es tenen dues capes s'anomena *grafè bicapa* i es considera multicapa quan té entre



tres i deu capes [63]. La cel·la unitat del grafè monocapa es pot veure representada en la figura 2.6.b. Els vectors que permeten generar la xarxa cristal·lina són:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right) \quad (2.12)$$

amb norma  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,464 \text{ \AA}$ . Això implica que la separació entre els àtoms de carboni en el grafè és d'aproximadament  $1,423 \text{ \AA}$ .

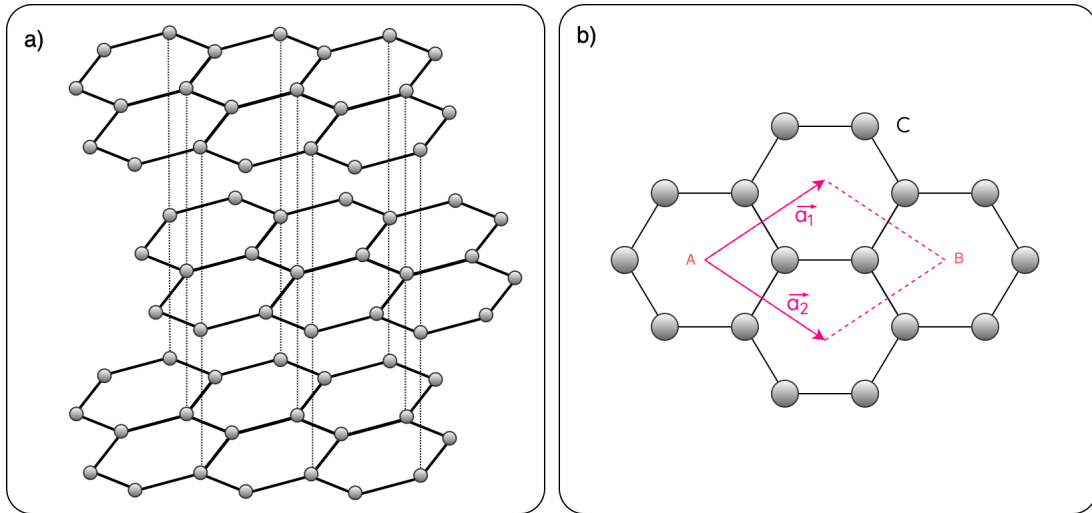


Figura 2.6: a) Estructura esquemàtica del grafit. b) Estructura del grafè.

Les propietats electròniques inusuals d'aquest material provenen principalment de la seva estructura de bandes electròniques en forma de doble con (cons de Dirac) units pels anomenats *punts de Dirac*, que situen el grafè a mig camí entre un semiconductor i un metall, tal com es mostra en la figura 2.7. És a dir, la relació de dispersió  $E(k)$  és lineal.

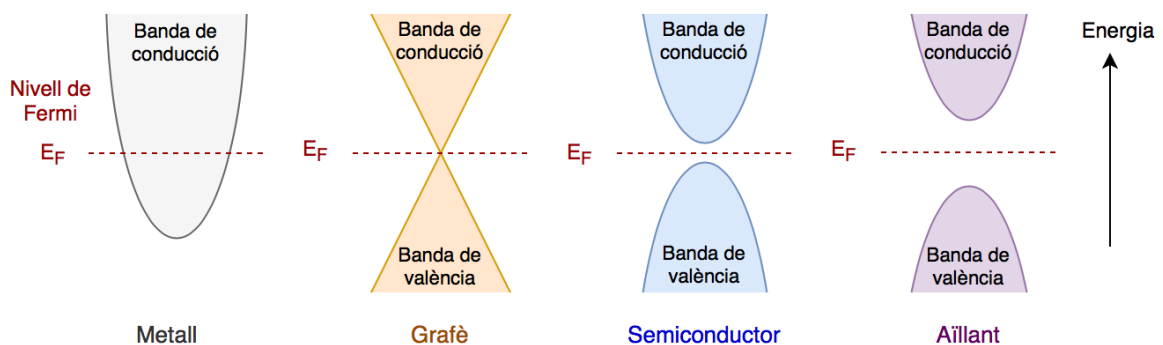


Figura 2.7: Estructura de bandes electròniques i nivell de Fermi per a metalls, grafè, semiconductors i aïllants.

El grafè es pot considerar un semiconductor amb banda prohibida nul·la, 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, de manera que presenta els dos tipus de portadors de càrrega típics dels semiconductors (electrons i forats). Això, juntament amb la seva gran àrea superficial, el

fa especialment interessant per al desenvolupament de transistors d'efecte de camp, els anomenats *graphene based field-effect transistors* (G-FET), que són uns dispositius amb aplicacions molt variades en diferents camps de la física, la química o la biologia per la seva versatilitat en detecció: sensors de temperatura, fototransistors, sensors magnètics, sensors de gasos, sensors de pH, sensors de DNA o sensors de proteïnes, entre d'altres [64].

Aquesta configuració inusual de bandes d'energia, a més, provoca que el grafè mostri certes característiques superconductores a temperatures relativament altes.<sup>2</sup> Els seus electrons experimenten, a unes determinades condicions, l'anomenat *transport balístic*, és a dir, amb resistència nul·la [65, 66, 67]. A més, en el grafè es pot observar l'efecte Hall quàntic fins i tot a temperatura ambient [68].

En relació amb les propietats òptiques, la transmitància del grafè monocapa en el rang d'entre 450 nm i 800 nm és ben coneguda i presenta un valor constant:  $1 - \pi\alpha \approx 97,7\%$ , on  $\alpha \sim 7,297 \cdot 10^{-3}$  és la constant d'estructura fina [69]. És a dir, tot i ser un material molt transparent en el rang visible, cada capa de grafè, d'un sol àtom de gruix, absorbeix un 2,3% dels fotons incidents. Aquesta absorció en el rang visible està dominada per la dispersió interbanda i el comportament s'estén fins a l'infraroig proper ( $\sim 200$  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%. No obstant això, per freqüències menors (per sota dels 20 THz), la dispersió intrabanda esdevé dominant i produeix una conductivitat òptica més gran i, per tant, una absorbància que passa a ser superior al 2,3% [70]. Aquestes propietats òptiques converteixen el grafè en un material prometedor també en el camp de la fabricació d'elèctrodes transparents en cel·les fotovoltaïques orgàniques [55].

### 2.4.2 Disulfur de molibdè, MoS<sub>2</sub>

El disulfur de molibdè (MoS<sub>2</sub>) és un dels TMDC més coneguts i estudiats [71]. La seva estructura laminar està formada per plans d'àtoms de molibdè entre parells de plans d'àtoms de sofre (vegeu la figura 2.8).

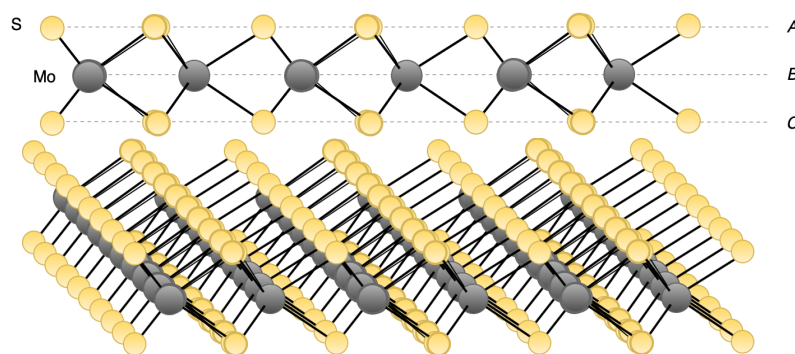


Figura 2.8: Estructura laminar d'una capa de MoS<sub>2</sub>. Els àtoms de sofre s'han representat en groc, i els de molibdè, en gris. A i C són plans de sofre i B és un pla de molibdè.

<sup>2</sup> S'ha aconseguit una temperatura crítica  $T_c = 1,7$  K, en el cas de dues capes de grafè girades  $1,1^\circ$ , el que s'anomena, l'*angle màgic* [59].

Tot i que la vista superior del MoS<sub>2</sub> monocapa recorda la del grafè, com que cada àtom de molibdè està connectat a sis àtoms de sofre, en realitat la cel·la unitat està composta per tres àtoms. En la figura 2.9.a el paràmetre de la cel·la és  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 3,12 \text{ \AA}$ , amb una separació vertical entre els àtoms de sofre de  $3,11 \text{ \AA}$  [72].

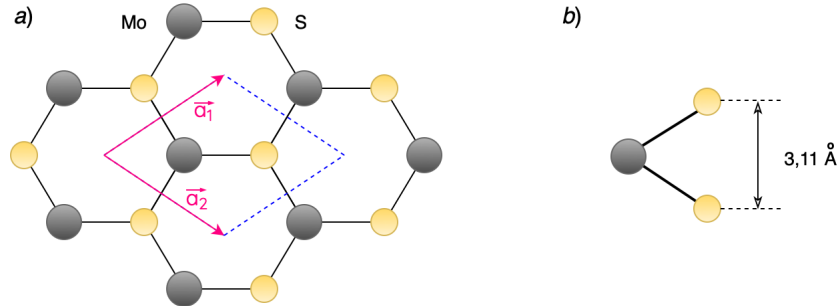


Figura 2.9: a) Vista superior de l'estructura hexagonal del MoS<sub>2</sub>. b) Vista lateral de la cel·la unitat del MoS<sub>2</sub> monocapa.

L'estructura d'aquest material ja va ser determinada el 1923, però no fou fins a finals de la primera dècada del segle XXI que l'èxit del grafè es va estendre fins a aquest material, fet que va provocar que el nombre de publicacions relacionades amb MoS<sub>2</sub> monocapa es disparés [47]. En part, l'interès pels TMDC bidimensionals prové de l'observació d'un *gap* directe d'1,89 eV en el MoS<sub>2</sub> monocapa [73] en contraposició amb el *gap* indirecte de fins a 1,23 eV del MoS<sub>2</sub> tridimensional [74, 75]. En particular, el 2011 B. Radisavljevic *et al.* van demostrar que es poden fabricar transistors d'efecte de camp utilitzant una única capa de MoS<sub>2</sub> per al canal aprofitant aquest *gap* intrínsec [76]. A més, segons el nombre de capes, el *gap* del material es pot modular per tal d'ajustar-ne les propietats per al seu ús en aplicacions fotovoltaïques [77] o com a agent fotocatalític [78].

### 2.4.3 Disulfur de tungstè, WS<sub>2</sub>

El disulfur de tungstè o disulfur de wolframi (WS<sub>2</sub>) és un TMDC format per un pla d'àtoms de tungstè entre dos plans d'àtoms de sofre. L'estructura és idèntica a la del MoS<sub>2</sub>, però substituint els àtoms de molibdè per tungstè (vegeu les figures 2.8 i 2.9). A més, de manera semblant al que succeeix amb el MoS<sub>2</sub>, el *gap* del WS<sub>2</sub> depèn del nombre de capes. En el cas del WS<sub>2</sub> monocapa, el *gap* és directe i de valor 2,03 eV, mentre que en el WS<sub>2</sub> tridimensional, el *gap* és indirecte i val 1,32 eV [75]. S'ha demostrat que aquest *gap* directe del WS<sub>2</sub> monocapa fa que presenti fotoluminescència i això el converteix en un bon candidat per crear dispositius optoelectrònics transparents, flexibles i eficients [79].

### 2.4.4 Nitrur de bor hexagonal, h-BN

El nitrur de bor hexagonal (h-BN) és un compost químic format per una xarxa hexagonal d'àtoms de bor i nitrogen disposats de manera anàloga al grafè. S'utilitza com a lubricant en un ample rang de temperatures per la seva estabilitat mecànica, química i tèrmica. La cel·la unitat d'aquest material es pot veure representada en la figura 2.10 i els vectors que

permeten generar la xarxa cristal·lina són els mateixos del grafè, però amb una norma lleugerament superior:  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,511 \text{ \AA}$  [80]. Això implica que la separació entre els àtoms de bor i de nitrogen en el h-BN és  $1,450 \text{ \AA}$ .

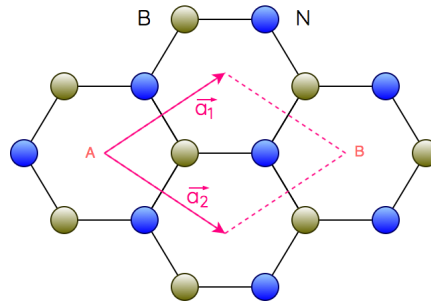


Figura 2.10: Estructura hexagonal del h-BN. En blau, els àtoms de nitrogen i, en groc, els àtoms de bor.

Tot i les similituds geomètriques amb el grafè, el h-BN és un aïllant elèctric amb *gaps* d'energia que van des de  $4,69 \text{ eV}$  fins a  $7,92 \text{ eV}$  [48]. De fet, gràcies a la baixa rugositat i baixa conductivitat elèctrica que presenta, aquest material és un dels principals candidats a substrat aïllant per al desenvolupament de dispositius electrònics bidimensionals basats en heteroestructures amb grafè [14, 81, 66, 67, 60].

## 2.5 Mètodes de caracterització

### 2.5.1 Espectroscòpia Raman

L'espectroscòpia Raman és una tècnica de caracterització de materials d'alta resolució basada en l'efecte Raman, que va ser descrit per C. V. Raman i K. S. Krishnan el 1928 [82], i pel qual van guanyar el Premi Nobel de Física del 1930. La tècnica consisteix a enviar fotons de llum monocromàtica sobre el material que es vol estudiar per tal d'analitzar els modes de baixa freqüència (com els vibrators o els rotators) a partir dels intercanvis d'energia inelàstics (difusió Raman) que es produeixen per la interacció dels fotons amb les molècules que componen el material [83]. El principi de funcionament es pot explicar de manera similar al de l'efecte fotoelèctric, però, en aquest cas, les energies cedides als electrons no són suficients per fer-los saltar a nivells electrònics superiors. Quan els fotons del làser emissor incideixen sobre el material, les molècules guanyen una energia equivalent a la del fotó i passen d'un estat d'energia fonamental a un estat excitat transitori. La major part de les vegades aquesta energia és retornada en forma de fotons que tenen exactament la mateixa freqüència, i la molècula torna al mateix estat de partida, com en el cas d'un xoc elàstic, sense una pèrdua apreciable d'energia. En aquests casos, que són els més habituals ( $> 99.9999\%$  dels fotons), es parla de *difusió Rayleigh* produïda per la interacció llum-matèria. En un de cada  $10^6$ - $10^8$  fotons [83], però, després de la interacció entre el fotó i la molècula, els materials envien fotons amb una energia inferior (difusió Stokes-Raman) o, en casos encara més rars, superior (difusió Anti-Stokes-Raman), de manera que la molècula absorbeix part de l'energia del fotó o entrega part de l'energia que tenia a l'inici [84], tal com es mostra en la figura 2.11.

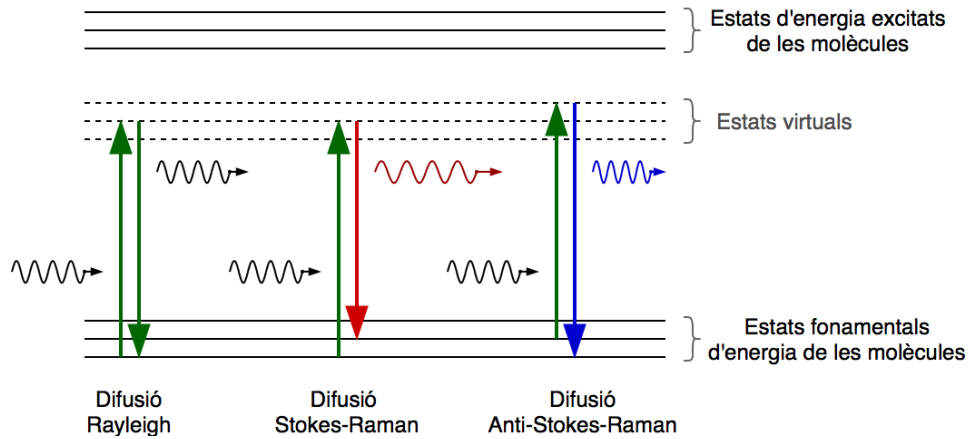


Figura 2.11: Diagrama de les difusions de Rayleigh, Stokes-Raman i Anti-Stokes-Raman.

Les energies que els materials poden absorbir o cedir depenen dels modes vibracionals permesos, és a dir, de l'espectre dels fonons, i estan estretament relacionades amb la composició química i l'estructura molecular: distància entre els àtoms, tipus d'enllaç, etc. Per tant, l'espectre Raman dona informació de la intensitat dels fotons que han variat la seva freqüència respecte de la freqüència incident inicial. El desviament freqüencial s'anomena *desplaçament Raman*,  $\Delta\tilde{\nu}$ , es mesura en  $\text{cm}^{-1}$  i es pot calcular a partir de la següent expressió:

$$\Delta\tilde{\nu} = 10^7 \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (2.13)$$

on  $\lambda_0$  i  $\lambda_1$  són, respectivament, les longituds d'ona (en mil·límetres) dels fotons enviats pel làser emissor i dels fotons rebuts en el dispositiu detector.

L'espectre Raman representa, doncs, una empremta digital dels materials mitjançant les denominades *bandes característiques*, que estan tabulades per un gran nombre de minerals i materials inorgànics i orgànics. Permeten identificar sense ambigüitats la puresa i les formes al·lotròpiques del carboni, el germani o el silici, entre d'altres [83]. Aquesta tècnica espectroscòpica resulta particularment efectiva per a la caracterització del grafè, ja que l'absència de gap fa que totes les longituds d'ona incidents ressonin [85, 86].

### 2.5.2 Espectroscòpia en el domini temporal en THz (THz-TDS)

L'espectroscòpia en el domini temporal en el rang dels terahertz, o *terahertz time-domain spectroscopy* (THz-TDS), és una tècnica d'obtenció d'imatges i de caracterització a altes freqüències. Mitjançant aquesta tècnica s'estudia el rang comprès entre 100 GHz i 10 THz, una porció de l'espectre que ha despertat gran interès en els darrers anys i per aquest motiu és una tècnica molt activa i àmpliament utilitzada en la recerca actual, en àmbits com la biologia i la biomedicina [87, 88], l'anàlisi química [89, 90, 91, 92], la caracterització optoelectrònica de materials tridimensionals [93, 94, 95, 96] i bidimensionals (2D) [39, 40, 97, 98, 99, 100] i fins i tot s'ha aplicat en mesures a llargues distàncies per sensar materials perillosos [101, 102] o per fer anàlisis atmosfèriques [103].

Aquesta tècnica consisteix en la detecció coherent dels polsos generats per una antena emissora de terahertz que és excitada per un làser òptic polsat, amb polsos de l'ordre dels femtosegons. Cada pols que envia el làser es divideix en dos polsos que recorren camins òptics diferents. En un dels camins, s'hi situa una línia de retard variable, que normalment és un mirall mòbil, i això crea un desfasament temporal relatiu entre els dos polsos òptics. L'antena emissora emet el 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, quan es rep l'altre pols òptic. Per tant, si el canal es manté invariant, enviant múltiples polsos idèntics i modificant gradualment el retard del camí en cada pols és possible mesurar la forma d'un dels polsos en el domini temporal [104].

En la figura 2.12 es pot veure un esquema simplificat d'una configuració en mode de transmissió, és a dir, travessant la mostra que es vol caracteritzar. El feix del làser, representat en blau, es divideix en dos feixos mitjançant un divisor de feix, que pot ser un semimirall o un polaritzador. Quan el feix generador, representat en verd, excita l'antena emissora, s'emet un pols de THz que és redirigit, mitjançant una successió de lents, a través de la mostra i és rebut en l'antena receptora. El sistema d'adquisició rep un senyal proporcional al camp elèctric incident a l'antena receptora. Com que la mesura es fa en el moment en què el feix detector, representat en vermell, arriba a l'antena receptora, amb un recorregut suficient del mirall de la línia de retard es pot reconstruir el pols instant a instant. En el sistema d'adquisició s'obté la forma del pols de THz en el domini temporal, alterada per la presència de la mostra. Mitjançant la transformada de Fourier es pot estudiar la relació entre els espectres dels polsos abans i després de situar-hi la mostra i utilitzar els models teòrics de propagació per extreure'n les propietats.

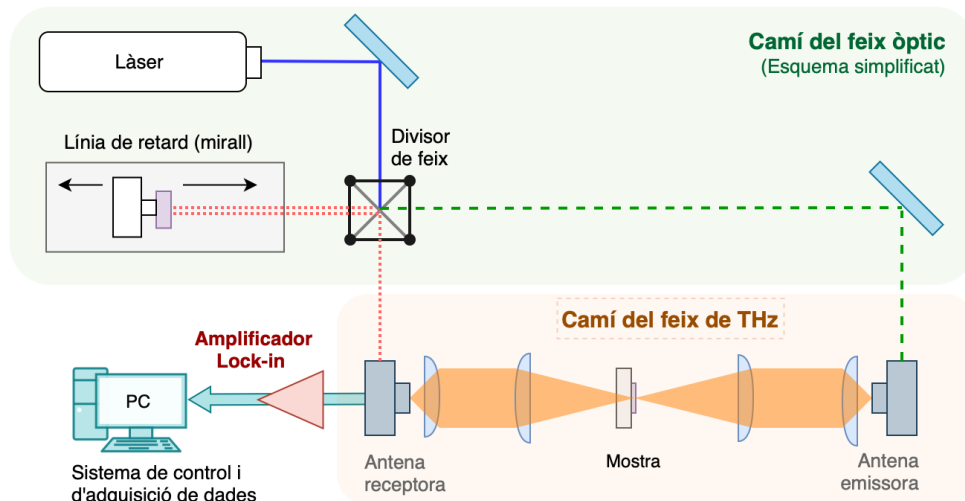


Figura 2.12: Esquema d'una configuració de transmissió del THz-TDS.

Des d'un punt de vista conceptual, aquesta tècnica presenta dos subsistemes clarament diferenciats, relacionats amb la propagació d'ones: el camí del feix òptic i el camí del feix en el rang dels THz. El camí òptic es pot veure com la part encarregada de generar els polsos i d'assegurar el sincronisme de les mesures. Per aquest motiu, aquest subsistema té un conjunt d'elements destinats a manipular la potència, la polarització i el retard dels polsos de llum. Això inclou dispositius com filtres, miralls, divisors de feix, làmines

dielèctriques, etc. Per tant, no depèn gaire del tipus de mostra que es vol mesurar. El camí del feix de THz, en canvi, forma part del resultat de la mesura, ja que està inclòs en el canal i, a més, ha de ser compatible amb la naturalesa de les mostres: gruix, superfície útil, opacitat, etc. Tots els elements que se situen en aquest subsistema alteren la forma del pols i poden condicionar el tipus d'incidència que es produeix sobre la mostra i, per tant, les equacions que s'han d'utilitzar per modelar-ne les propietats. Per exemple, en la figura 2.13 es mostra una modificació únicament del camí del feix de THz de l'esquema simplificat de la figura 2.12 per passar a mesurar en mode de reflexió, mitjançant l'ús d'un conjunt de miralls parabòlics en lloc de les lents. Això fa que la incidència deixi de ser normal i complica les equacions, però es poden fer mesures sobre mostres que siguin reflectants, cosa que no és possible amb la configuració de transmissió.

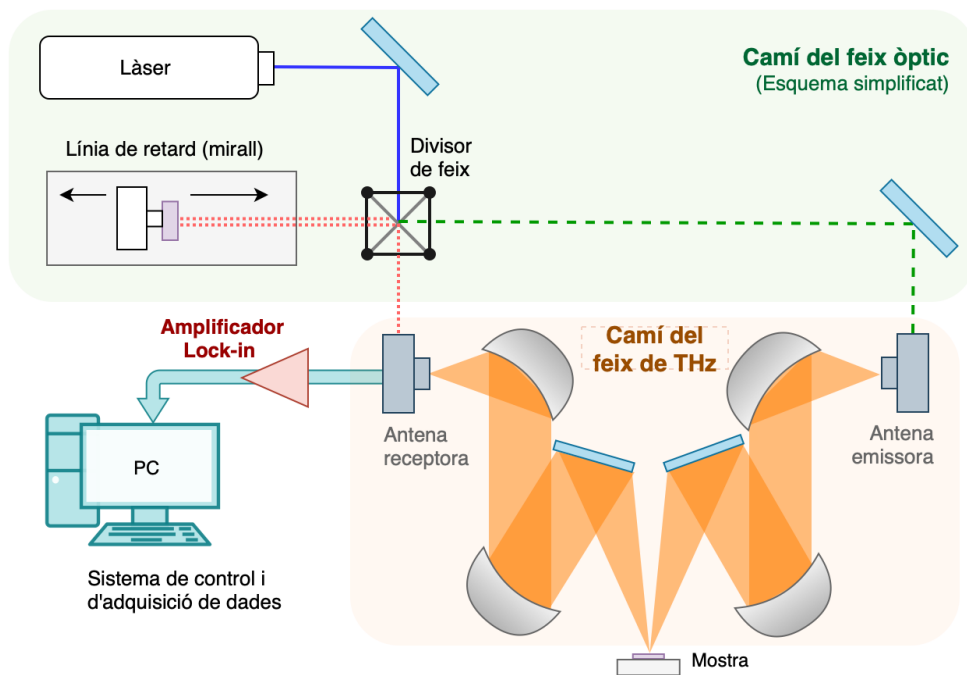


Figura 2.13: Esquema d'una configuració de reflexió del THz-TDS.

El THz-TDS també presenta molts avantatges interessants respecte a altres tècniques de caracterització. Es tracta d'un mètode no destructiu i altament recomanable per mesurar materials delicats, com és el cas dels materials 2D, ja que es pot dur a terme sense contactes elèctrics sobre les mostres i, a més, les potències dels senyals que hi intervenen són prou baixes. Presenta una amplada de banda extensa, que cobreix zones de l'espectre electromagnètic on moltes substàncies i materials presenten característiques identificadores [94]. El fet de treballar amb una longitud d'ona inferior ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) respecte de les tècniques en el rang de les microones ( $\sim 10 \text{mm}$ ) permet una resolució espacial i una capacitat de discriminació més grans. A més, a diferència de les tècniques espectroscòpiques en el domini freqüencial, aquesta tècnica permet obtenir informació no només de l'amplitud, sinó també de la fase dels espectres dels senyals involucrats, mitjançant la transformada de Fourier, gràcies a l'obtenció de les dades directament en el domini temporal [105, 106]. En el capítol 5 s'explica amb més detall el funcionament del sistema concret que s'ha utilitzat per fer les mesures de les mostres de materials 2D i dels substrats.

### 2.5.3 Ressonadors dielèctrics

En la banda de les microones hi ha diverses tècniques de caracterització optoelectrònica de materials conductors i dielèctrics que involucren línies de transmissió, fenòmens de ressonància, teoria de pertorbacions, etc. Aquestes tècniques són àmpliament utilitzades per caracteritzar les propietats de làmines primes o recobriments superconductors [107, 108] i, més recentment, per obtenir propietats electròniques de materials 2D [109, 110, 111].

Les cavitats ressonants amb nucli dielèctric en són un cas particular i es basen en l'ús d'un material dielèctric amb índex de refracció elevat, com el safir o el rútil, situats a l'interior d'una cavitat metàl·lica d'alguns centímetres cúbics, en el qual s'introdueix un camp electromagnètic d'alta freqüència, generalment injectant corrent altern a través d'uns anells acobladors que es comporten com antenes. Aquest camp electromagnètic radiat excita un determinat mode ressonant a l'interior de la cavitat, que depèn tant de la geometria com de les propietats del dielèctric. A la freqüència de ressonància,  $f_0$ , el camp elèctric és màxim i es concentra sobre la superfície de la mostra gràcies a la permitivitat elevada del dielèctric. Aquest camp intens indueix uns corrents volumètrics, de manera que s'absorbeix part de la radiació en forma de pèrdues i disminueix el factor de qualitat del ressonador,  $Q$ , que és la relació entre l'energia emmagatzemada i l'energia dissipada en la cavitat per cycle. L'anàlisi dels camps en el mode ressonant, tenint en compte la geometria de la cavitat, permet relacionar la resistència superficial amb el factor de qualitat. Per tant, la tècnica es basa en la mesura dels canvis en el factor de qualitat del ressonador i en la freqüència de ressonància quan se situa el material de prova a l'interior de la cavitat. Les mesures es poden fer a partir de l'anàlisi dels paràmetres de dispersió d'un analitzador vectorial de xarxes (VNA).

Les dimensions i la posició de la mostra en la cavitat pot variar segons el tipus de cavitat que es fabriqui. Per exemple, en la figura 2.14 es presenten diverses configuracions dels ressonadors dielèctrics que es poden utilitzar per a mesurar mostres de materials 2D sobre substrats dielèctrics [109, 110]. Cal notar que tant l'alçada a la qual se situen els anells acobladors com la distància entre el dielèctric i la mostra són diferents en cada configuració.

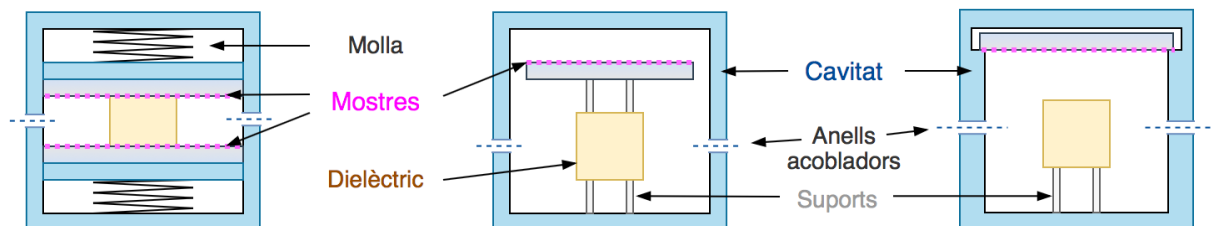


Figura 2.14: Diferents configuracions dels ressonadors dielèctrics.

Com que la freqüència de ressonància és fortament dependent del dielèctric, és habitual prendre especial cura en la selecció d'aquest element en funció de les seves propietats: la permitivitat relativa,  $\epsilon_r$ ; la tangent de pèrdues,  $\tan(\delta)$ , i el coeficient de temperatura a la freqüència de ressonància,  $\tau_f$ . Els materials poden ser molt variats: des de vidres i mescleres ceràmiques que contenen  $\text{TiO}_2$  fins a zirconats, titanats o ceràmiques d'alúmina, entre d'altres [112, 113]. A més, tot i que normalment la geometria dels dielèctrics és



cilíndrica o prismàtica, també poden tenir altres geometries més exòtiques, com el cilindre en forma d'anell proposat per K. V. Srivastava *et al.* [114]. És important destacar que aquesta tècnica és especialment útil en l'anàlisi de materials delicats per l'absència de contactes elèctrics sobre les mostres.

En el capítol 7 es detalla l'anàlisi electromagnètica i la metodologia seguida per fer mesures amb un ressonador de rútil amb una estructura de tipus Hakki-Coleman [115], com la que es mostra en la primera configuració de la figura 2.14.

# CAPÍTOL

## 3

# DESCRIPCIÓ DE LES MOSTRES

### 3.1 Inventari de mostres

En aquest estudi s'han mesurat un conjunt de mostres de materials bidimensionals (2D) i de substrats de característiques diverses, tant pel que fa a la composició i als mètodes de fabricació com pel que fa a la geometria. A més, aquestes mostres són de proveïdors diferents i tenen objectius de recerca concrets. Com que les mostres s'han analitzat, *a priori*, amb mètodes diferents i, sempre que les condicions ho han permès, emprant més d'una tècnica de caracterització, aquesta secció pretén fer d'inventari de les mostres per tal de disposar d'una base per a la resta de capítols relacionats amb els mètodes de mesura.

Les taules 3.1 i 3.2 descriuen les mostres dels materials que s'han analitzat tot especificant les dades següents: el codi del substrat on s'ha dipositat (en cas que n'hi hagi), la referència per identificar la mostra, la superfície útil de la mostra, un codi per identificar l'entitat proveïdora i la quantitat de mostres idèntiques de les quals s'ha disposat. En la taula 3.1 hi ha les mostres formades per flocs acumulats i compactats de materials 2D, és a dir, les que no tenen substrat; per aquest motiu, en la taula no s'hi especifica el substrat i hi apareix el gruix com a dada addicional.

Taula 3.1: Llista de les mostres sense substrat que s'han analitzat.

Material	Referència	Superfície [mm × mm]	Gruix [ $\mu\text{m}$ ]	Proveïdor	Quant.
Òxid de grafè reduït	rGO-1	11,8 × 11,8	20 ± 5	DNT	1
Òxid de grafè reduït	rGO-2	11,8 × 11,8	10 ± 1	DNT	1
Òxid de grafè	GO	11,8 × 11,8	13 ± 1	DNT	1
Nanotubs de carboni	CNT-BP	11,8 × 11,8	30 ± 5	MPIS	1

Taula 3.2: Llista de les mostres 2D que s'han analitzat.

Material	Substrat	Referència	Superfície [mm × mm]	Proveïdor	Quant.
Grafè monocapa	Quars-Gr	Gr-S1	20 × 20	SU-Eom	1
Grafè monocapa	Quars-Gr	Gr-S2	20 × 20	SU-Eom	1
Grafè monocapa	Quars-g	Gr-Qu-g	11,5 × 11,5	Graphenea	2
Grafè monocapa	PET-g	Gr-PET-g	11,5 × 11,5	Graphenea	2
Grafè monocapa	Si-g	Gr-Si-g	11,5 × 11,5	Graphenea	2
Nitrur de bor	Quars-v	h-BN-1	20 × 15	UNIZAR	1
Nitrur de bor	Quars-v	h-BN-2	20 × 15	UNIZAR	1
Nitrur de bor	Quars-v	h-BN-3	20 × 15	UNIZAR	1
MoS <sub>2</sub>	Safir-MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> -S	6 × 10	EPFL	2
MoS <sub>2</sub>	Safir-MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S	6 × 10	EPFL	2
MoS <sub>2</sub>	Quars-MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> -S1	20 × 20	SU-Eom	1
WS <sub>2</sub>	Quars-WS <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub> -S1	20 × 20	SU-Eom	1
WS <sub>2</sub>	Quars-WS <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub> -S2	20 × 20	SU-Eom	1
Grafè sobre WS <sub>2</sub>	Quars-h	Gr/WS <sub>2</sub>	20 × 20	SU-Eom	2
Grafè sobre MoS <sub>2</sub>	Quars-h	Gr/MoS <sub>2</sub>	20 × 20	SU-Eom	2

Les mostres rGO-1 i rGO-2 són d'òxid de grafè reduït i les ha proporcionat Danubia Nanotech. S'han tallat en quadrats d'11,8 mm de costat per ajustar-les a la mida de la cavitat del ressonador. La rGO-1 és més gruixuda, però la superfície es veu molt rugosa i menys brillant que la de la mostra rGO-2. En relació amb la mostra rGO-2, es disposa, a més, de l'òxid de grafè original que s'ha utilitzat per sintetitzar-la: la mostra GO. La mostra GO és un paper fosc d'òxid de grafè produït a partir d'una solució aquosa d'òxid de grafè, que ha estat obtinguda mitjançant una oxidació química humida de pols de grafit a baixa temperatura. En la figura 3.1 es pot veure l'aspecte opac de les mostres subjectades amb cinta adhesiva per pressió (sense tocar la banda adhesiva).

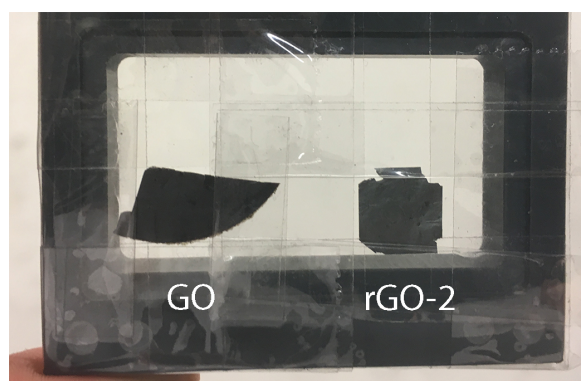


Figura 3.1: Fotografia d'un retall de mostra d'òxid de grafè i de la mostra rGO-2 subjectades per pressió en un portamostres.

Cal notar que en la taula 3.1 també s'ha inclòs una mostra de *buckypaper*, és a dir, nanotubs de carboni (en aquesta mostra, d'una sola paret) dispersats en un dissolvent, filtrats i compactats, que formen un paper molt conductor. Els nanotubs de carboni, tot i no ser un material 2D (tècnicament és un al·lòtrop 1D del carboni), comparteixen certes

similituds amb els altres tipus de mostres, i també s’han mesurat mitjançant el mètode del ressonador de rútil per comparar els resultats amb els òxids de grafè reduïts i amb dades ja conegudes per al *buckypaper*.

La taula 3.2 conté els materials 2D en què no s’especifica el gruix, ja que són mostres monoatòmiques o d’unes poques capes atòmiques, i requereixen un substrat per poder-les manipular. El gruix es considerarà, en general, una dada desconeguda de valor negligible, pel fet que és inferior als 10 nm, i, en la major part dels casos, no se’n pot saber el valor amb exactitud o és lleugerament irregular al llarg de la superfície. Tot i això, en cas que sigui necessari deixar de tractar-los com a materials 2D, se’n podria fer una estimació a partir de la composició química, la mida del gra o el temps d’exposició durant el procés de síntesi. En la majoria de mostres, el material 2D cobreix totalment la superfície del substrat, tot i que, segons el mètode de fabricació, pot no ser així. De fet, això últim és el cas habitual en el procés de fabricació dels dispositius electrònics formats per heteroestructures, en què s’apliquen màscares per cobrir de material únicament unes certes zones de la superfície.

En la figura 3.2 es poden veure les fotografies d’algunes de les mostres i d’alguns substrats. Les mostres que contenen  $WS_2$  o  $MoS_2$  són transparents, però perfectament identificables a simple vista. En canvi, les mostres que només tenen grafè no es diferencien dels substrats sols i es veuen totalment transparents.

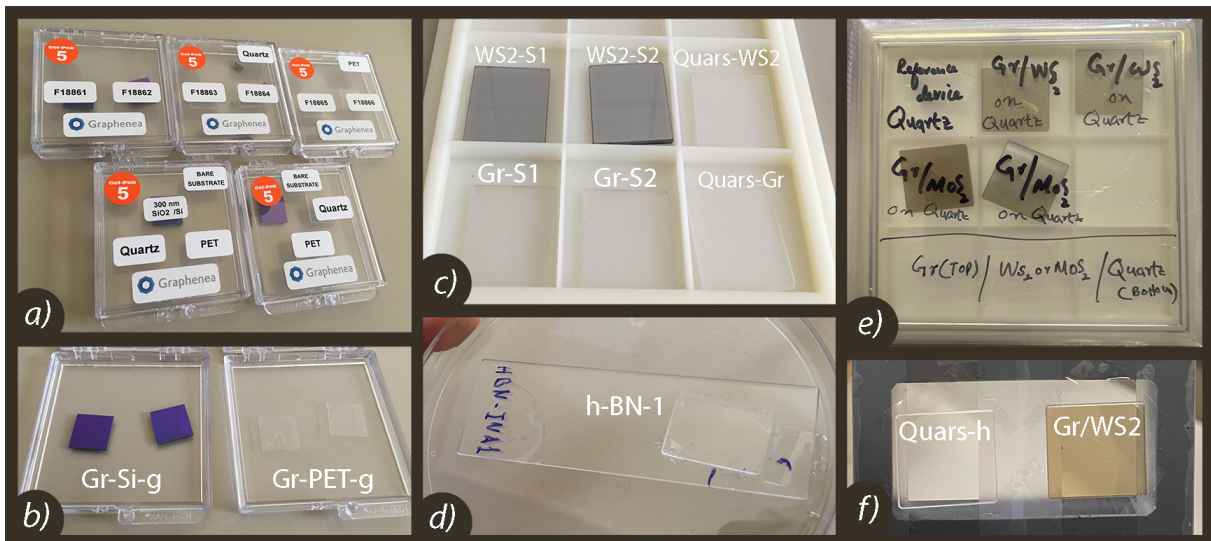


Figura 3.2: Fotografies d’algunes de les mostres de materials 2D i d’alguns substrats: a) les tres parelles de mostres de Graphenea i els substrats sols, b) les parelles de mostres idèntiques de grafè sobre silici i de grafè sobre PET de Graphenea, c) dues mostres de  $WS_2$  i de grafè sobre quars fos amb els respectius substrats, d) mostra h-BN-1, nitrur de bor hexagonal sobre quars fos en un portamostres de vidre, e) les mostres d’heteroestructures de grafè/ $WS_2$  i grafè/ $MoS_2$  sobre quars fos i f) l’heteroestructura Gr/ $WS_2$  i el substrat subjectats al portamostres del THz-TDS.

Es disposa d’un total de vuit mostres de grafè de quatre tipus, dipositades sobre tres substrats diferents. Més concretament, Gr-S1 i Gr-S2 són mostres individuals de grafè sobre quars fos d’un mil·límetre de gruix i les mostres Gr-Qu-g, Gr-PET-g i Gr-Si-g són tres parelles de mostres idèntiques de, respectivament, grafè sobre quars fos de  $500 \mu\text{m}$ ,

grafè sobre PET de  $250\ \mu\text{m}$  i grafè sobre silici de  $525\ \mu\text{m}$  amb una capa de  $\text{SiO}_2$  d'uns  $300\ \text{nm}$  de gruix. Les mostres h-BN-1, h-BN-2 i h-BN-3 són nitrur de bor hexagonal sobre quars fos. Tant  $\text{WS}_2$ -S1 com  $\text{WS}_2$ -S2 són mostres de  $\text{WS}_2$  sobre un quars fos idèntic al de les mostres Gr-S1 i Gr-S2. La mostra  $\text{MoS}_2$ -S1 és  $\text{MoS}_2$  sobre el mateix quars. Les mostres  $\text{MoS}_2$ -S i  $\text{MoS}_2$ -H<sub>2</sub>S són parelles de mostres de  $\text{MoS}_2$  sobre safir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en el pla-*c* (*c-plane sapphire*), obtingudes a partir de dues substàncies precursors diferents: el sofre i l'àcid sulfhídric. Finalment, les mostres Gr/ $\text{WS}_2$  i Gr/ $\text{MoS}_2$  són dues parelles de mostres d'heteroestructures formades per grafè/ $\text{WS}_2$  i grafè/ $\text{MoS}_2$ , en un substrat de quars fos com el de les mostres Gr-S1 i Gr-S2, tal com es veu en l'esquema de la figura 3.3.

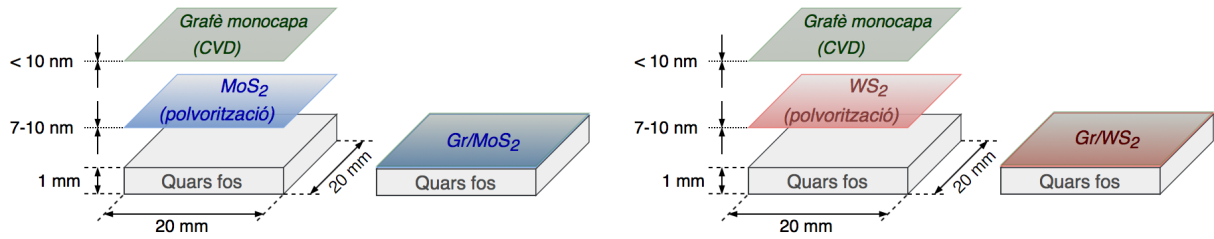


Figura 3.3: Esquema de les mostres d'heteroestructures de grafè sobre TMDC.

## 3.2 Substrats i proveïdors

Tots els substrats que s'han utilitzat (vegeu la taula 3.3) són aïllants i transparents, llevat del de silici ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), que és un substrat semiconductor d'un to blavós, brillant i opac, com es pot veure en la figura 3.2.c. Aquest substrat és reflectant en el rang visible i s'espera que tingui un comportament optoelectrònic molt diferent de la resta. De fet, en altres estudis s'ha demostrat que el gruix de la capa de  $\text{SiO}_2$  deguda a l'oxidació del silici té un impacte en la visibilitat òptica dels grans de grafè [116]:  $300\ \text{nm}$  és el valor més habitual i estudiat i coincideix amb el valor proporcionat pel fabricant.

Taula 3.3: Llista dels substrats utilitzats.

Material	Referència	Superfície (mm × mm)	Gruix ( $\mu\text{m}$ )	Proveïdor
Quars	Quars-Gr	$20 \times 20$	$1000 \pm 5\%$	SU-Eom
Quars	Quars-g	$11,5 \times 11,5$	$500 \pm 5\%$	Graphenea
PET	PET-g	$11,5 \times 11,5$	$250 \pm 5\%$	Graphenea
$\text{SiO}_2/\text{Si}$	Si-g	$11,5 \times 11,5$	$0,3/525 \pm 5\%$	Graphenea
Safir	Safir- $\text{MoS}_2$	$13 \times 13$	$525 \pm 5\%$	EPFL
Quars	Quars- $\text{WS}_2$	$20 \times 20$	$1000 \pm 5\%$	SU-Eom
Quars	Quars- $\text{MoS}_2$	$20 \times 20$	$1000 \pm 5\%$	SU-Eom
Quars	Quars-h	$20 \times 20$	$1000 \pm 5\%$	SU-Eom
Quars	Quars-v	$20 \times 15$	$1100 \pm 5\%$	Vidrasa

Es pot veure que tots els gruixos es troben aproximadament entre  $0,25\ \text{mm}$  i  $1\ \text{mm}$ . Tenint en compte que els gruixos de les mostres són, com a mínim, cinc ordres de magnitud in-

feriors, les toleràncies del 5 % dels substrats proporcionades pels fabricants fan totalment negligibles els gruixos dels materials dipositats. Cal remarcar, a més, que alguns dels substrats anomenats *quars* no són cristal·lins, sinó que es tracta de sílice (quars fos), com es veu més endavant en els resultats de les anàlisis dels espectres Raman i que es confirma amb els valors dels índexs de refracció obtinguts amb el mètode THz-TDS.

En la taula 3.4 s'enumeren les persones de contacte i les localitats de les entitats proveïdores de les mostres. També caldria afegir-hi el Departament de Física i el Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions (TSC) de la UPC, que han proporcionat mostres de metalls i substrats comuns per fer proves i mesures de calibratge.

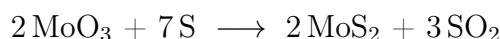
Taula 3.4: Llista de proveïdors.

Referència	Contacte	Entitat	Localitat i país
SU-Eom	Dr. Jonghwa Eom	Sejong University	Seül, Corea
Graphenea	Dra. Amaia Zurutuza	Graphenea	Donostia, Espanya
UNIZAR	Dr. Raul Arenal	Universidad de Zaragoza	Saragossa, Espanya
DNT	Dra. Viera Skákalová	Danubia Nanotech	Bratislava, Eslovàquia
EPFL	Dr. Andras Kis	École Polytechnique Fédérale de Lausanne	Lausana, Suïssa
Vidrasa	—	Vidrasa	Ripollet, Espanya
MPIS	Dr. Siegmur Roth	Max Planck Institute	Stuttgart, Alemanya

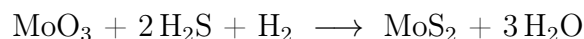
### 3.3 Mètodes de fabricació

En aquesta secció es descriuen breument alguns aspectes dels mètodes de síntesi de les mostres. No obstant això, per obtenir informació més concreta o detallada dels processos de fabricació, es recomana contactar amb els proveïdors, o bé revisar la bibliografia relacionada amb els processos de síntesi habituals [117, 118, 52].

El més comú és utilitzar alguna de les variants de la tècnica de deposició química en fase de vapor o CVD (de l'anglès *chemical vapor deposition*), que és el mètode de síntesi utilitzat en totes les mostres de grafè, les tres mostres de nitrur de bor hexagonal i els dos tipus de mostres de MoS<sub>2</sub>. Les mostres de MoS<sub>2</sub> sobre safir tenen la particularitat que s'han sintetitzat mitjançant dues tècniques CVD diferents que Dumcenco *et al.* descriuen en [119] i que val la pena mencionar. Més concretament, en les mostres MoS<sub>2</sub>-S s'ha emprat com a substància precursora el sofre sòlid [120], que és el material més usual, i un gas inert (en aquest cas, argó) com a portador. La reacció química que se segueix aquí és:



En les mostres MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, en canvi, la substància precursora s'ha substituït per una barreja gasosa controlada d'àcid sulfhídric i d'hidrogen. Mitjançant els controls adequats tant de la temperatura del gas, al voltant de 600 °C, com de la ràtio dels gasos, H<sub>2</sub>S:H<sub>2</sub>, es pot construir una làmina monocapa i continua de MoS<sub>2</sub> a partir de la reacció:



El resultat és un MoS<sub>2</sub> monocapa d'alta qualitat dipositat sobre el safir que és estable a temperatura ambient. Aquestes diferències en el procés d'obtenció donen lloc a una parella de mostres que cal caracteritzar i comparar.

En relació amb la fabricació de les heteroestructures de grafè sobre MoS<sub>2</sub> i sobre WS<sub>2</sub>, el procés és totalment anàleg i es pot resumir en les tres etapes següents: polvorització del TMDC sobre el substrat, la síntesi de grafè monocapa mitjançant CVD sobre coure i la transferència del grafè sobre el TMDC.

La primera etapa és la fabricació de les mostres del TMDC sobre el quars fos. En primer lloc, els substrats es netegen amb ultrasons mitjançant acetona, metanol i alcohol isopropílic, i es fa un rentat amb aigua destil·lada. A continuació, els substrats s'escalfen a 120 °C durant 4 minuts. El següent pas és col·locar-los en una cambra de polvorització en el buit a  $\sim 10^{-6}$  Torr (1 Torr  $\simeq 133,32$  Pa) en la qual prèviament s'ha omplert d'argó per evitar l'oxidació de les superfícies. El següent pas és polvoritzar WO<sub>3</sub> o MoO<sub>3</sub> en els substrats utilitzant una màquina de polvorització catòdica de radiofreqüència (RF) amb magnetró (*RF-magnetron sputtering machine*) a partir de W o de Mo sòlids amb una puresa del 99,9% en cada cas. Durant el procés de deposició, la ràtio de gasos Ar:O<sub>2</sub> es fixa a 10:15 sccm<sup>1</sup> i la potència RF a 50 W. A més, per garantir la qualitat cristal·lina de les làmines de WS<sub>2</sub> i MoS<sub>2</sub> es fa una recocció i finalment una sulfurització [122].

La següent etapa és l'obtenció del grafè monocapa, que se sintetitza a part mitjançant CVD sobre un substrat de coure. Inicialment, el substrat s'escalfa fins a 1000 °C en argó a  $\sim 100$  sccm i, posteriorment, es deixa entrar H<sub>2</sub> a la cambra, a 50 sccm durant 20 min, i també CH<sub>4</sub>, que flueix a 10 sccm. A poc a poc, el cabal de H<sub>2</sub> es va reduint fins a 10 sccm. Un cop s'ha sintetitzat el grafè, les làmines de coure es deixen refredar fins a temperatura ambient abans de treure-les de la cambra. Durant tot el procés de deposició, la pressió a la cambra CVD es manté a  $\sim 10^{-7}$  Torr [123].

Finalment, la darrera etapa consisteix a transferir el grafè a les mostres dels TMDC, que ja estan dipositats sobre els substrats. El procés es realitza mitjançant un mètode de transferència humit típic [124]. El grafè s'uneix a una làmina fina de metacrilat de polimetil (PMMA) abans d'extreure el coure mitjançant una solució de persulfat d'amoni [APS, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]. La membrana de grafè/PMMA és transferida al TMDC i submergida en acetona durant 4 hores per dissoldre la capa de PMMA. El resultat s'esbandeix amb aigua destil·lada i es deixa assecar per obtenir l'heteroestructura final. Aquestes mostres van ser fabricades per M. F. Khan, de la Universitat de Sejong (Corea).

---

<sup>1</sup> De l'anglès, *standard cubic centimeters per minute*: un centímetre cúbic per minut en condicions de temperatura i pressió estàndard (273,15 K i 10<sup>5</sup> Pa, respectivament) [121].

## ESPECTROSCÒPIA RAMAN

## 4.1 Descripció del sistema de mesura

Les mesures d'espectroscòpia Raman que s'han fet en aquesta tesi han estat realitzades als Centres Científics i Tecnològics de la UB (CCiTUB) mitjançant un aparell d'espectroscòpia Raman comercial Jobin-Yvon LabRam HR 800 de HORIBA acoblat a un microscopi òptic Olympus BXF<sub>M</sub>. L'esquema del sistema es mostra en la figura 4.1.

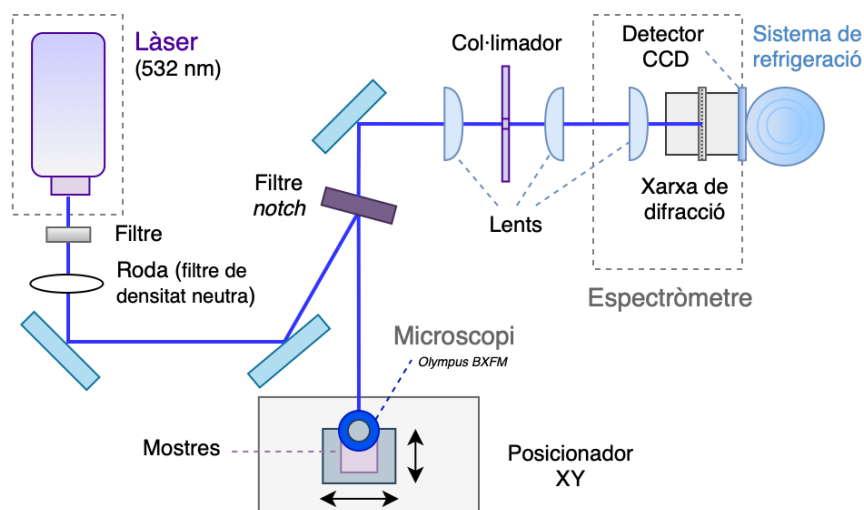


Figura 4.1: Esquema del sistema d'espectroscòpia Raman del laboratori. Font: Elaboració pròpia a partir de [125, p. 27].

Les mesures s'han pres utilitzant com a font un làser de 532 nm, un orifici del col·limador (*pinhole*) de  $150\ \mu\text{m}$  i, generalment, mitjançant un objectiu de  $\times 100$  i aplicant una po-



tència d'entre 0,5 mW i 5 mW sobre les mostres. El detector CCD de l'espectròmetre, encarregat d'enregistrar les dades provinents de la xarxa de difracció (de 600 línies/mm), s'ha refredat a  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  mitjançant un sistema de refrigeració extern.

## 4.2 Procediment de mesura

El mètode d'espectroscòpia Raman no requereix cap mena de preparació prèvia de les mostres. Per tal de calibrar el sistema, en totes les sessions s'ha realitzat una mesura inicial d'una mostra de referència de silici monocristal·lí que presenta una línia intensa coneguda situada a  $520,2 \pm 0,5\text{ cm}^{-1}$  [126, 127], tal com es mostra en la figura 4.2.

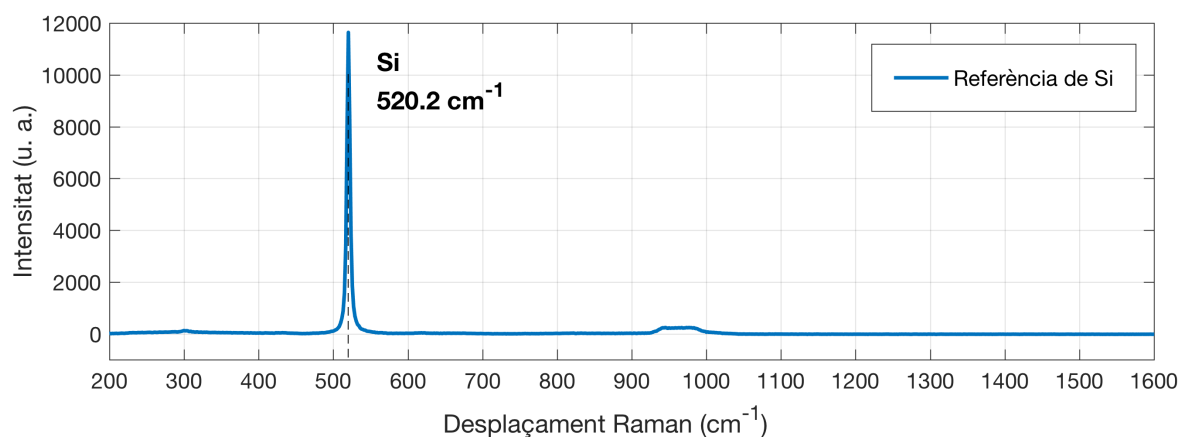


Figura 4.2: Espectre Raman de la mostra de referència (silici).

Per seleccionar la zona de mesura s'ha utilitzat un posicionador 2D motoritzat assistit per un sistema d'adquisició d'imatges en temps real que permet enfocar correctament les superfícies i seleccionar les zones d'interès de cada mostra. Totes les mesures s'han realitzat a les fosques per minimitzar els efectes de les interferències tant de la llum natural com de les fonts artificials. Normalment, el sistema descarta automàticament els pics produïts pels rajos còsmics, però si cauen molt propers a bandes intenses, poden ser interpretats com a dades vàlides. En aquests casos, s'ha repetit la mesura per evitar errors.

Els fitxers de dades amb els espectres Raman proporcionats pel sistema de mesura s'han processat mitjançant el programari específic Fityk [25], que permet dur a terme la desconvolució dels espectres en corbes lorentzianes (distribució de Cauchy-Lorentz) o gaussianes (distribució normal), segons el cas, i eliminar la contribució de la línia de base dels espectres. D'aquesta manera es minimitzen els errors en l'obtenció de les intensitats i les posicions de les bandes Raman. Per exemple, en la figura 4.3 es mostra una captura de l'espectre Raman d'una mostra de grafè monocapa sobre quars fos. El núvol de punts en verd representa les dades del fitxer original, les corbes en vermell representen les corbes proposades per ajustar l'espectre i la corba groga és la suma de totes les components que intenten reproduir l'espectre. El programari proporciona, a més, una gràfica que representa l'error en cada punt, és a dir, la diferència entre els punts verds de l'espectre

original i la corba groga. Aquesta gràfica d'error és la que s'utilitza de referència per trobar possibles línies i bandes de menor intensitat.

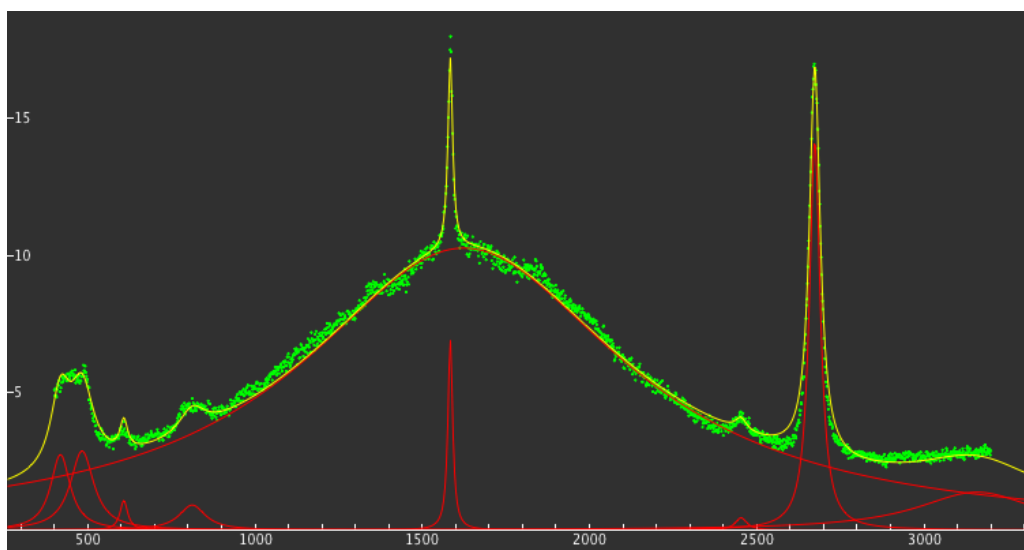


Figura 4.3: Desconvolució de l'espectre Raman d'una mostra de grafè sobre quars fos mitjançant Fityk.

Per a cada corba lorentziana proposada, que són les més habituals, s'han especificat tres paràmetres: la posició del centre,  $x_0$ , l'alçada que es correspon amb la intensitat de la línia i el paràmetre HWHM (*half-width at half-maximum*), és a dir, la semiamplada a la meitat de l'alçada. Quan l'ajust amb una única lorentziana no ha reproduït correctament la forma d'una banda concreta, com en el cas de les mostres de MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub>, s'han utilitzat dues o més corbes per fer-ho, tot seguint els suggeriments i indicacions d'estudis realitzats anteriorment per altres investigadors. Tot i això, l'anàlisi i la interpretació dels espectres presenta una certa naturalesa subjectiva, que s'ha de tenir en compte a l'hora de presentar els resultats. Per aquest motiu, en l'anàlisi dels espectres s'ha fet especial èmfasi en els indicadors quantitius i objectius, com són els desplaçaments dels pics o les ràtios d'intensitat de les bandes característiques.

A continuació, es presenten els resultats obtinguts en les caracteritzacions Raman de les mostres, agrupades per tipus de material, així com la justificació dels indicadors emprats en cada cas.

### 4.3 Caracterització Raman de mostres de grafè

L'espectroscòpia Raman és molt adequada per a l'estudi tant del grafè com de la resta d'al·lòtrops del carboni, ja que el nombre, la forma i la posició de les bandes característiques canvia notablement segons la disposició i els tipus d'enllaços dels àtoms de carboni en el material [128]. En el cas del grafè, l'espectre Raman es caracteritza per tres bandes principals:  $D \sim 1345 \text{ cm}^{-1}$ ,  $G \sim 1585 \text{ cm}^{-1}$  i  $2D \sim 2685 \text{ cm}^{-1}$  [129, 130]. Les bandes  $G$  i  $2D$  es corresponen amb els modes vibracionals intrínsecs d'un grafè sense defectes. La

banda  $G$  és un mode de primer ordre que s'origina a partir de les vibracions en el pla dels àtoms de carboni amb enllaços  $sp^2$ , mentre que la banda  $2D$  és un mode de segon ordre que es produeix per una doble dispersió dels electrons entre dos cons de Dirac adjacents [131]. Per contra, la banda  $D$  en el grafè s'associa als defectes, ja que es deu a modes de segon ordre que provenen de les vibracions radials dels anells de sis àtoms de carboni i calen defectes en la xarxa per activar-los. En la figura 4.4 es poden veure els esquemes simplificats d'aquests processos [85].

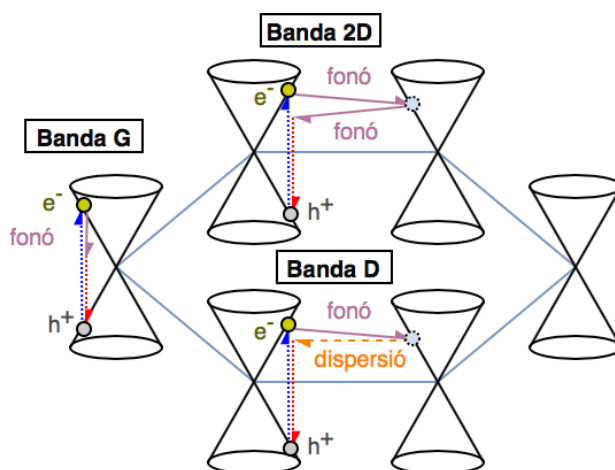


Figura 4.4: Processos Raman associats a les bandes  $D$ ,  $G$  i  $2D$ . Absorció dels fotons creant parells electró-forat (línies blaves), dispersió d'electrons en el cristall produint fonons (línies violetes), dispersió d'electrons causada per defectes en la xarxa (línia taronja) i emissió dels fotons mitjançant la recombinació dels electrons i dels forats (línies vermelles). Font: Elaboració pròpia a partir de [85].

Segons el tipus de mostra, també es poden trobar altres bandes secundàries com, per exemple, la banda  $D' \sim 1625 \text{ cm}^{-1}$ , que es pot veure en grafits amb defectes [86] i el seu segon ordre, la banda  $2D' \sim 3250 \text{ cm}^{-1}$  [130]. Finalment, hi ha una banda menor situada al voltant de  $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$ , detectada per primer cop en el grafít [132], que s'associa a mostres amb defectes i en la qual s'adopta el nom proposat per Ferrari *et al.* [85],  $D+D''$ , per coherència amb la resta de nomenclatura utilitzada.

Per caracteritzar 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  $2D$  [133, 85, 130]. Com que la intensitat de la banda  $G$  creix linealment amb el nombre de capes [131], la ràtio  $I_{2D}/I_G$  és un indicador del nombre de capes del grafè:  $I_{2D}/I_G > 1$  per a grafè monocapa i  $I_{2D}/I_G \ll 1$  per al cas del grafít. Tot i això, cal complementar aquest indicador amb una anàlisi de la forma de la banda  $2D$ , que s'ajusta a una única lorentziana en el cas d'un grafè monocapa, però que si té dues o més capes requereix un ajust amb múltiples lorentzianes [134]. La ràtio  $I_D/I_G$  es pot utilitzar com a indicador del nombre de defectes, ja que tendeix a zero en mostres pures de grafè, independentment del nombre de capes [133], i creix progressivament quan augmenten els defectes. No obstant això, en el cas extrem de carboni desordenat, que es pot veure com un cas límit de desordre en el grafè, les bandes  $D$  i  $G$  se superposen i el comportament de la banda  $D$  canvia radicalment, passant a disminuir o, fins i tot, desapareixent en cas que hi hagi molts enllaços amb hibridacions  $sp^3$  [128]. A més, cal tenir en compte que l'efecte

del substrat també pot afectar els paràmetres de les lorentzianes i, per tant, modificar notablement els indicadors anteriors [135, 136, 137].

Prenent en consideració les bandes característiques i els indicadors que s'acaben de mencionar, es pot procedir a analitzar els espectres Raman de les mostres de grafè.

### 4.3.1 Grafè monocapa sobre quars fos

La figura 4.5 mostra l'espectre Raman de la mostra de grafè Gr-S2 (descrita en el capítol 3) juntament amb les principals lorentzianes que caracteritzen el grafè monocapa i el substrat de quars (Quars-Gr). També s'ha inclòs una corba gaussiana que corregeix la línia de base per evitar errors a l'hora de calcular els indicadors. Tot i que en tots els espectres s'ha fet aquesta correcció, en general s'obviarà aquesta corba, ja que es deu a soroll dels espectres com, per exemple, la fluorescència dels substrats, i, per tant, no té interès en el procés de caracterització de les mostres.

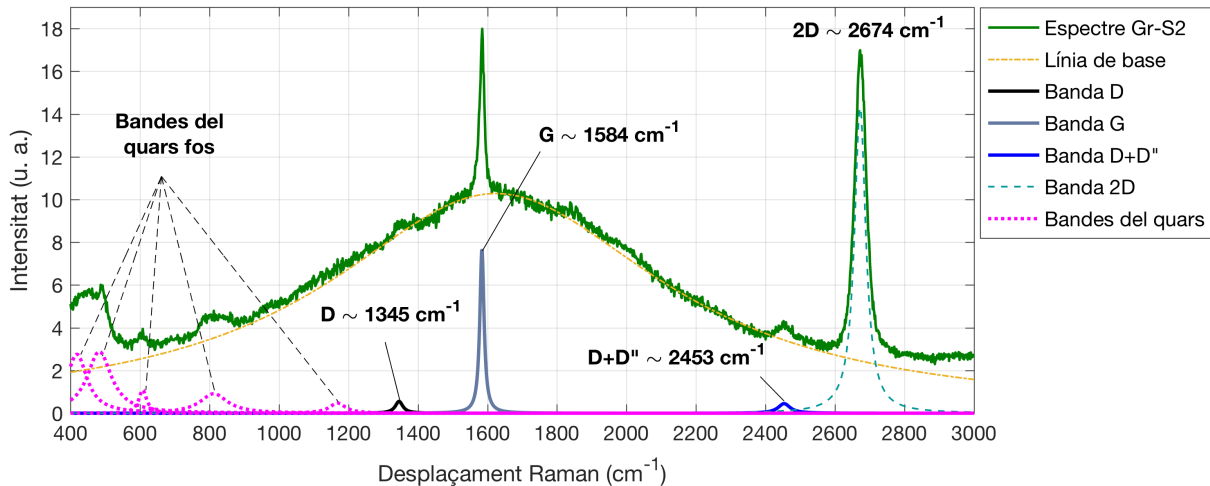


Figura 4.5: Espectre Raman de les mostres de grafè monocapa sobre quars.

En l'espectre de la mostra Gr-S2 es veuen perfectament els pics característics del grafè de les dues bandes principals,  $G \sim 1585 \text{ cm}^{-1}$  i  $2D \sim 2674 \text{ cm}^{-1}$ , amb unes intensitats molt elevades (7,7 i 14,3, respectivament), mentre que la intensitat de la banda  $D \sim 1345 \text{ cm}^{-1}$ , relacionada amb els defectes, és molt inferior, al voltant de 0,55. També es pot veure la presència de la banda  $D+D'' \sim 2453 \text{ cm}^{-1}$  amb una intensitat menor a 0,5. Amb aquests valors s'obté una ràtio  $I_{2D}/I_G \approx 1,86$ , que és característica d'un grafè monocapa i la baixa intensitat de la banda  $D$  indica que el nombre de defectes és molt baix:  $I_D/I_G \approx 0,07$ . Les bandes centrades en  $\sim 418 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 483 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 607 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 813 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 1168 \text{ cm}^{-1}$  formen part de l'espectre d'un quars fos [138], de manera que caracteritzen el substrat. Això últim s'ha corroborat amb mesures addicionals sobre el substrat sense grafè, en les quals s'ha obtingut un espectre Raman idèntic, excepte per les bandes del grafè (vegeu els espectres de la figura 4.6). Quant a la mostra Gr-S1, no sembla que hi hagi grafè, ja que l'espectre obtingut és idèntic al del substrat sol. S'han realitzat diverses mesures

en altres punts de la mostra i, fins i tot, s'ha intentat fer mesures a l'altra cara per si hi havia hagut algun error manipulant la mostra, però el resultat obtingut sempre ha estat el que es veu en l'espectre central de la figura 4.6, és a dir, la mostra Gr-S1 no té grafè.

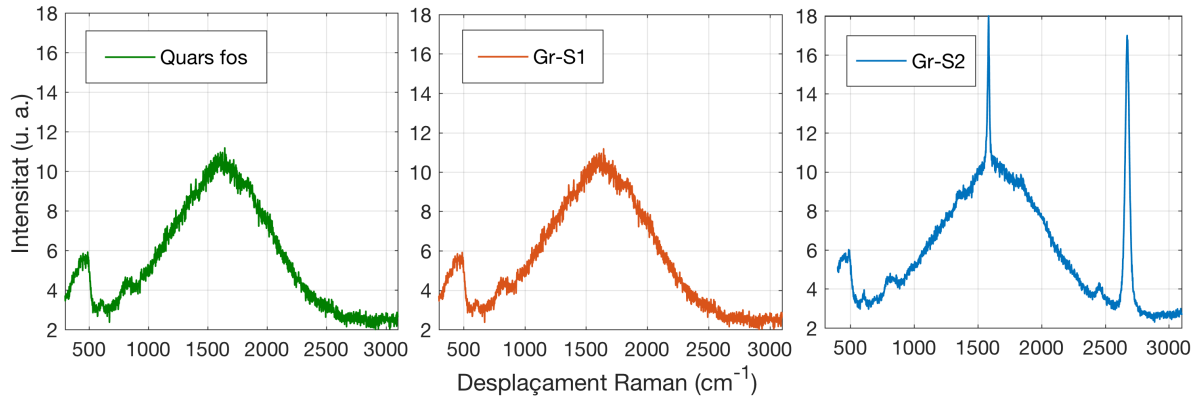


Figura 4.6: Espectres Raman de les dues mostres de grafè sobre quars fos en comparació amb el substrat sol. Es pot observar que en Gr-S1 no hi ha grafè.

### 4.3.2 Grafè sobre diversos substrats

Encara que el procés per sintetitzar el grafè sigui el mateix, la composició i l'estructura del substrat poden condicionar molt la qualitat de les mostres finals [136, 137]. A més, la posició i la intensitat de les bandes corresponents als substrats poden emmascarar part o la totalitat de les bandes del grafè, de manera que, segons el tipus de substrat, els indicadors poden ser menys fiables. La figura 4.7 mostra els espectres Raman de les mostres de grafè monocapa sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , quars i PET de Graphenea, en comparació amb els respectius substrats, i s'hi indica la posició de les bandes del grafè més destacades.

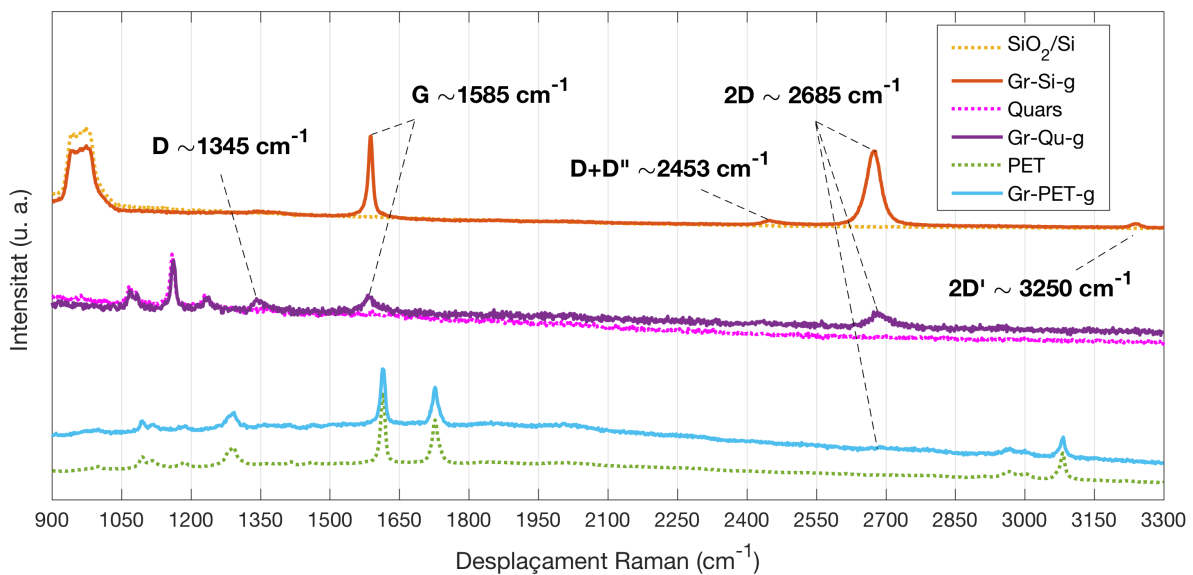


Figura 4.7: Espectres Raman de les mostres de grafè sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , quars i PET de Graphenea, en comparació amb els substrats sols.

Es veu a simple vista que la qualitat de les mostres de grafè sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , Gr-Si-g, és alta. Tot i això, per avaluar-ho correctament cal fer la desconvolució de l'espectre i analitzar-ne els paràmetres amb més detall (vegeu la figura 4.8). La intensitat de la banda  $2D \sim 2674 \text{ cm}^{-1}$  és molt semblant a la de la banda  $G \sim 1588 \text{ cm}^{-1}$ , cosa que produeix una ràtio  $I_{2D}/I_G \approx 0,95$ , que és lleugerament menor a 1, però la forma de la banda  $2D$  s'ajusta perfectament amb una sola lorentziana i la seva amplada és superior respecte de la banda  $G$ , de manera que es pot concloure que es tracta de grafè monocapa. La posició de la banda  $2D$  està lleugerament desplaçada cap al vermell ( $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$  respecte del valor esperat), mentre que la banda  $G$  ho està en menor proporció cap al blau ( $< 3 \text{ cm}^{-1}$ ). La intensitat de la banda  $D \sim 1347 \text{ cm}^{-1}$  és molt baixa, pràcticament inapreciable en la figura 4.7, i la ràtio  $I_D/I_G$  és menor a 0,05, fet que demostra que hi ha pocs defectes. En l'espectre de la figura 4.8 també es poden veure lleugerament les bandes  $D+D'' \sim 2448 \text{ cm}^{-1}$  i  $2D' \sim 3239 \text{ cm}^{-1}$ , amb intensitats unes quinze vegades menors a la de les bandes  $G$  o  $2D$ . Finalment, les bandes situades a la regió entre  $930$  i  $1030 \text{ cm}^{-1}$  corresponen a dispersions que involucren múltiples fonons procedents del substrat de silici [127, 139], que també es poden veure en l'espectre de referència del silici que s'usen per calibrar (vegeu la figura 4.2). Cal notar que el fet que en el rang de mesura utilitzat no aparegui el pic principal del silici, situat a  $\sim 520,2 \text{ cm}^{-1}$ , permet la desconvolució i l'anàlisi de l'espectre de la mostra, ja que la intensitat d'aquest pic és molt superior.

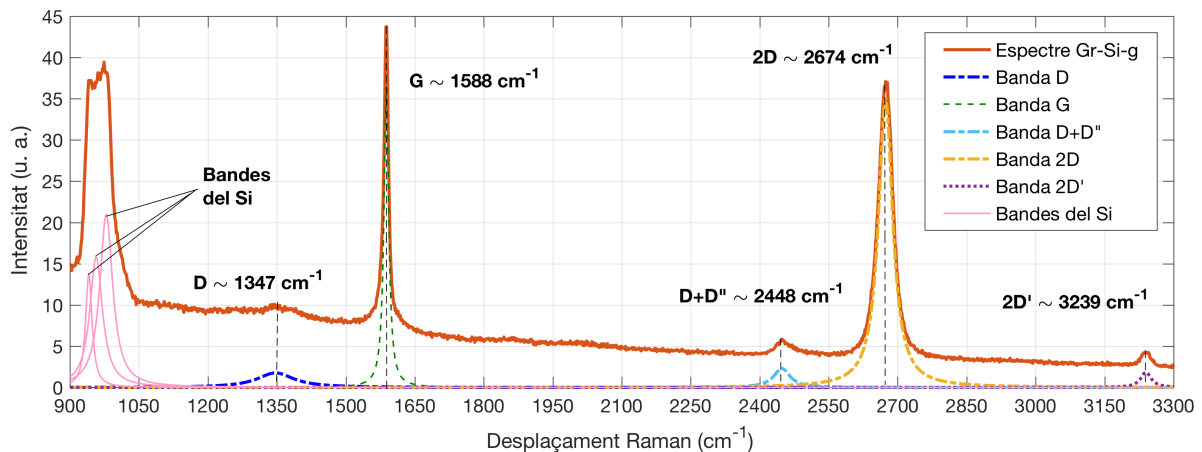


Figura 4.8: Espectre Raman de les mostres de grafè sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

L'espectre detallat de les mostres de grafè sobre quars Gr-Qu-g es mostra en la figura 4.9. Les intensitats de les bandes  $2D \sim 2682 \text{ cm}^{-1}$  i  $G \sim 1582 \text{ cm}^{-1}$  són menors i la ràtio  $I_{2D}/I_G \approx 0,81$  també ho és. La forma de la banda  $2D$  s'ha ajustat relativament bé amb una sola lorentziana, però, en aquest cas, com que l'espectre és més sorollós, no es descarta un ajust amb més lorentzianes i, per tant, no es pot concloure que les mostres siguin monocapa. A més, la intensitat de la banda  $D \sim 1342 \text{ cm}^{-1}$  és comparable amb les altres dues, de manera que s'incrementa molt la ràtio  $I_D/I_G \approx 0,62$ , que és un ordre de magnitud superior respecte de l'anterior. Es conclou, doncs, que hi ha molts més defectes i que la qualitat del grafè d'aquestes mostres és inferior. En l'espectre de la figura 4.9 també es veuen les bandes situades a  $\sim 1068 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1162 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 1238 \text{ cm}^{-1}$ , característiques del substrat de quars [140].

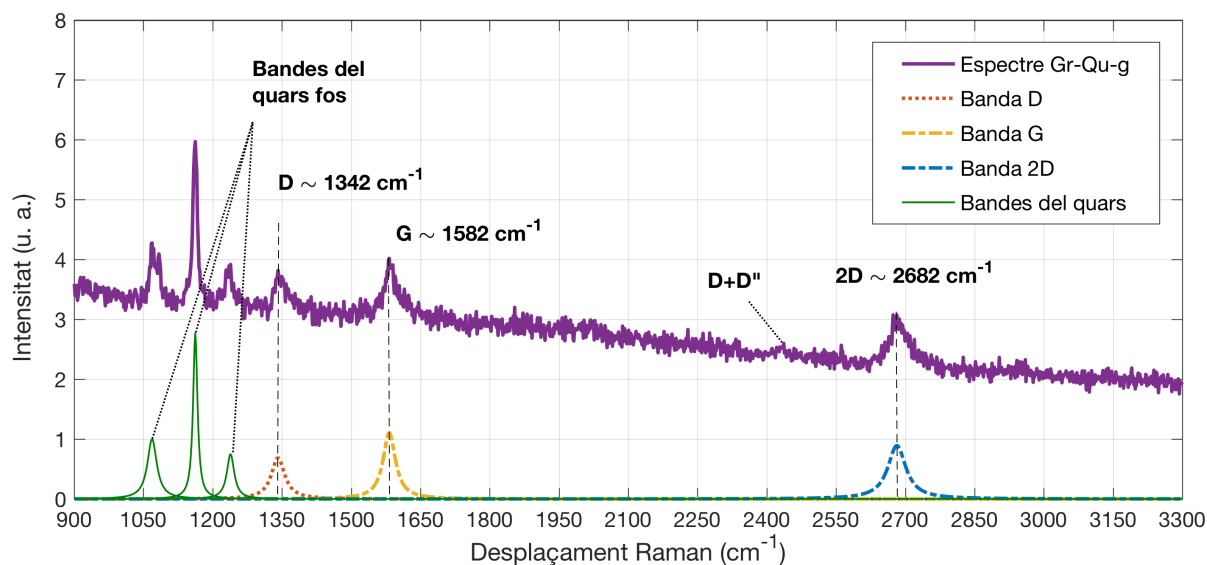


Figura 4.9: Espectre Raman de les mostres de grafè sobre quars Gr-Qu-g.

Finalment, les mostres de grafè sobre PET, Gr-PET-g, són les més complicades d'avaluar a causa, sobretot, de la naturalesa orgànica d'aquest substrat (vegeu els espectres de la figura 4.10). Les bandes situades a  $\sim 999\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1096\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1117\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1186\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1291\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1416\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1462\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1727\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2965\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 3081\text{ cm}^{-1}$ , entre d'altres de menor intensitat, corresponen al PET i es deuen, principalment, als anells de carboni, als enllaços entre els àtoms de carboni i oxigen i a les elongacions moleculars que es produeixen en els segments de glicol [141, 142]. El nombre, la posició i la intensitat d'aquestes bandes produeixen dos problemes principals pel que fa a la caracterització del grafè, que s'expliquen seguidament.

En primer lloc, algunes de les bandes del substrat emmascaren parcialment les bandes del grafè. En particular, la banda més intensa del PET, situada a  $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$  i que es deu als modes vibracionals dels anells de carboni d'aquest compost, queda molt propera a la banda  $G \sim 1585\text{ cm}^{-1}$  del grafè. De fet, no és sorprenent que caigui justament en la posició de la banda  $D'$ , ja que en els dos casos les dispersions són produïdes per vibracions en els plans dels anells de sis àtoms de carboni.

En segon lloc, les intensitats de les bandes de grafè respecte de les bandes del substrat són molt baixes, de manera que resulta complicat ajustar tant les amplituds com les posicions de totes les lorentzianes del grafè. De fet, a simple vista podria semblar que els dos espectres inferiors de la figura 4.7 són iguals. Tot i això, en la figura 4.10 es pot veure la banda  $2D \sim 2685\text{ cm}^{-1}$  en la mostra de grafè sobre PET a partir de l'ajust amb lorentzianes fet amb Fityk. Aquesta banda, que queda lluny de les bandes característiques del PET, no apareix en l'espectre del substrat i confirma la presència de grafè en la mostra. Les ràtios que s'han obtingut en aquest cas són  $I_{2D}/I_G \approx 1,86$  i  $I_D/I_G \approx 1,17$ , tot i que, a causa dels problemes esmentats, no es poden considerar indicadors prou fiables. No obstant això, la banda  $2D$  s'ha ajustat també amb una sola lorentziana.

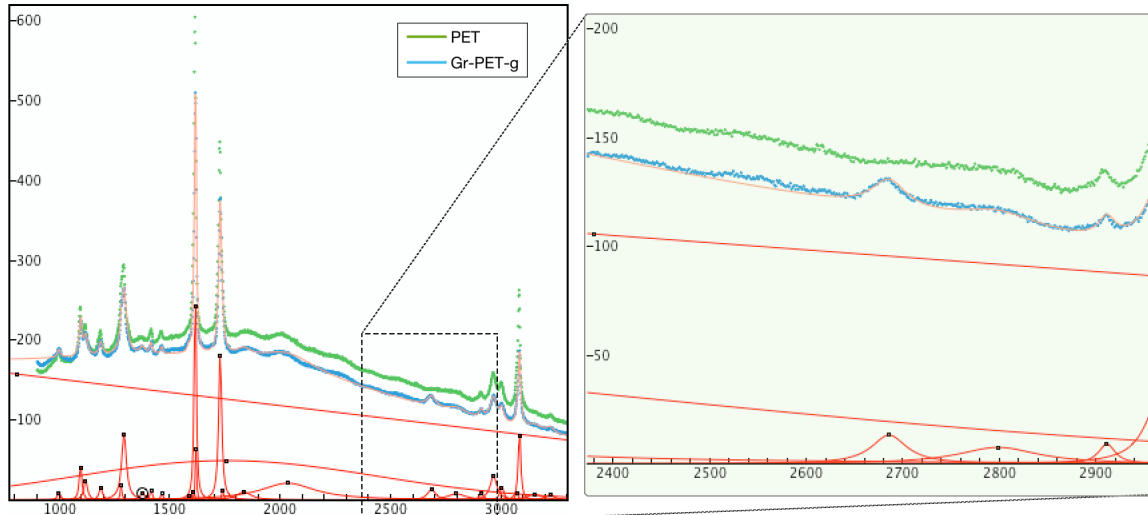


Figura 4.10: Espectres Raman ampliat de les mostres de grafè monocapa sobre PET i del substrat sol de Graphenea.

### 4.3.3 Òxid de grafè i òxid de grafè reduït

Les mostres d'òxid de grafè i d'òxid de grafè reduït estan caracteritzades per unes bandes *D* i *G* més amples i parcialment superposades. Això és degut al fet que, durant el procés d'oxidació del grafít, la banda 2*D* desapareix gradualment, mentre que la banda *D*, que en el grafít i el grafè sense defectes és inexistent, va creixent fins a arribar —o fins i tot superar—, la banda *G*, que es fa més ampla [143]. En la figura 4.11 es poden comparar els espectres de les mostres d'òxid de grafè i d'òxid de grafè reduït, de Danubia Nanotech.

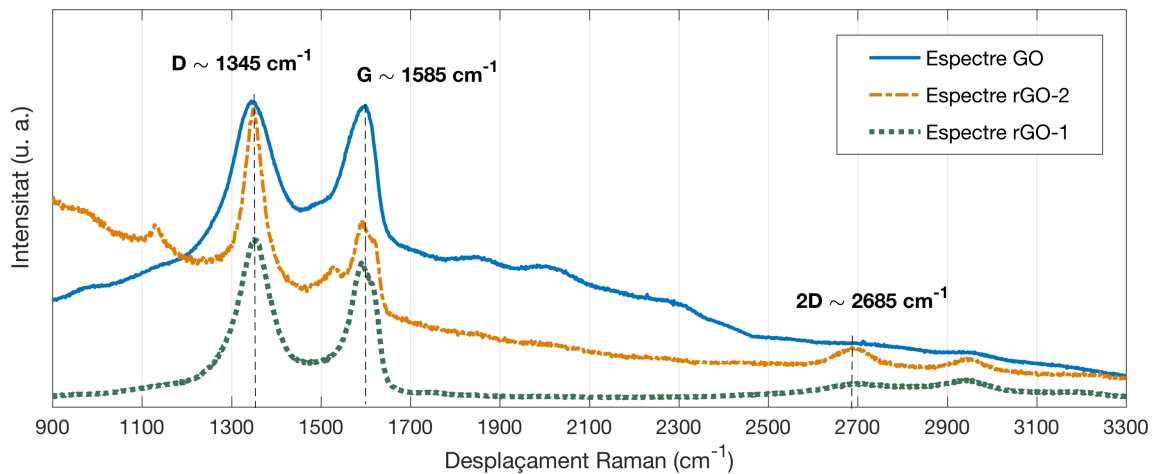


Figura 4.11: Espectres Raman de la mostra d'òxid de grafè (GO) i de les dues mostres d'òxid de grafè reduït (rGO-1 i rGO-2).

En el cas de les mostres d'òxid de grafè es pot veure que les intensitats de les bandes *D* i *G* són molt similars i que la banda 2*D* no apareix. En el cas de les mostres d'òxid de grafè reduït, les bandes *D* i *G* són més estretes i la banda 2*D*, tot i ser poc intensa, es



pot apreciar. A més, la forma de la banda  $G$  és molt diferent de la de l'òxid de grafè a causa de la presència de la banda  $D'$ , que també s'atribueix als defectes, de manera que no es pot ajustar amb una única lorentziana.

Si s'analitzen els espectres amb més detall i es fa la correcció de la línia de base i la desconvolució, es poden obtenir alguns indicadors de la qualitat dels materials, com la ràtio  $I_D/I_G$ . En la figura 4.12 es pot veure que, en el cas de la mostra GO, la banda  $D$  s'ajusta molt bé amb una única lorentziana, de manera que l'espectre suma coincideix amb l'espectre de la mostra, però la forma de la banda  $G$  no ho fa i, a més, es troba lleugerament desplaçada cap al blau. D'altra banda, també s'ha inclòs una tercera lorentziana al voltant de  $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  que s'atribueix a carboni desordenat, tot i que hauria de situar-se al voltant de  $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$  [128].

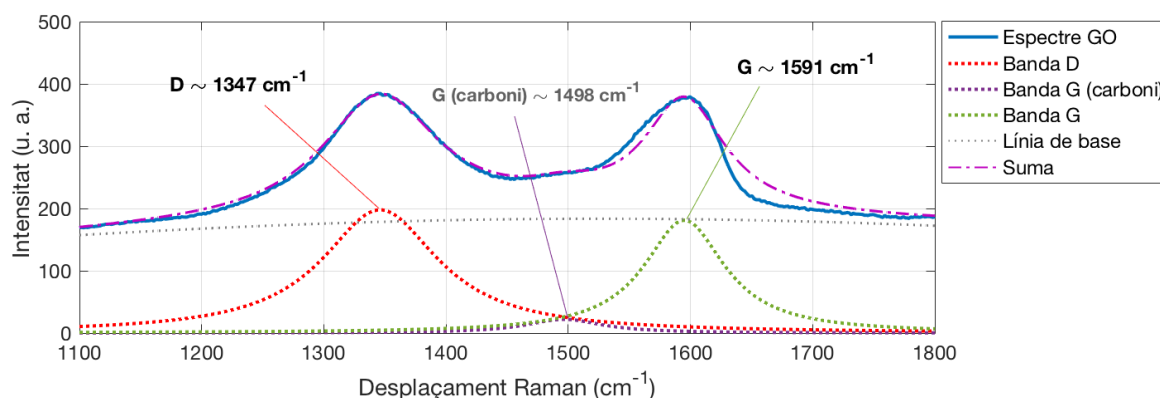


Figura 4.12: Espectre Raman de la mostra GO amb les bandes  $D$  i  $G$ .

Per millorar l'ajust es proposa una desconvolució de la banda  $G$  en dues lorentzianes corresponents a les bandes  $G$  i  $D'$  com suggereixen A. King *et al.* en [144]. En la figura 4.13 es pot veure que, amb aquest ajust, l'espectre suma és més fidel a l'original i que les posicions i intensitats de totes les lorentzianes són més coherents, tot i que estan totes lleugerament desplaçades cap al vermell. En particular, la ràtio  $I_D/I_G$  passa d'un 1,08 en l'ajust amb una sola lorentziana a 2,01 quan s'introdueix la banda  $D'$  en l'anàlisi. D'altra banda, com que les bandes  $D$  i  $D'$  s'atribueixen als defectes, és raonable que siguin predominants en un grafè oxidat.

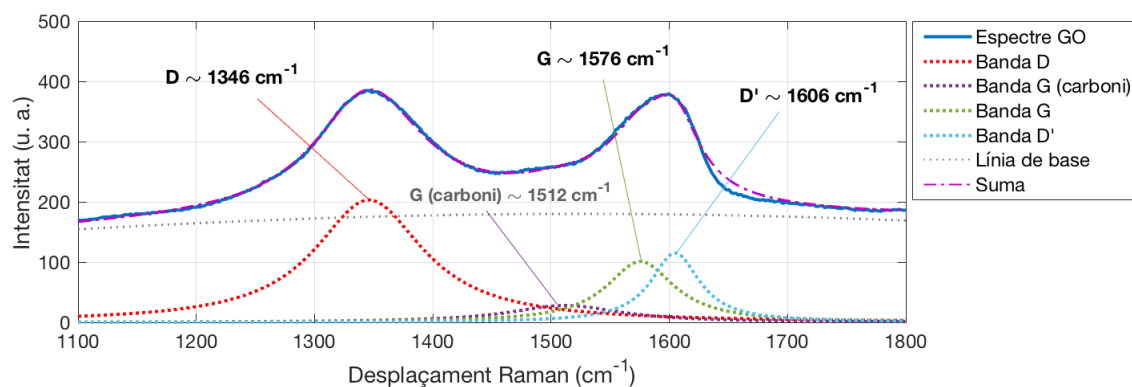


Figura 4.13: Espectre Raman de la mostra GO amb les bandes  $D$ ,  $G$  i  $D'$ .

En l'espectre de l'òxid de grafè apareixen altres bandes d'intensitat molt menor situades aproximadament a  $\sim 1820\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2020\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2290\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ . L'única d'aquestes que és característica del grafè és l'última, que s'atribueix a la banda de segon ordre  $D+D'$ .

En el cas dels espectres de les dues mostres d'òxid de grafè reduït, a més de veure's clarament la diferència entre les bandes  $G$  i  $D'$ , hi apareixen altres bandes de segon ordre. En particular, en la figura 4.14 es pot veure que en l'espectre de la mostra rGO-1 hi ha les bandes  $2D \sim 2684\text{ cm}^{-1}$ ,  $D+G \sim 2947\text{ cm}^{-1}$  i  $2D' \sim 3221\text{ cm}^{-1}$ .

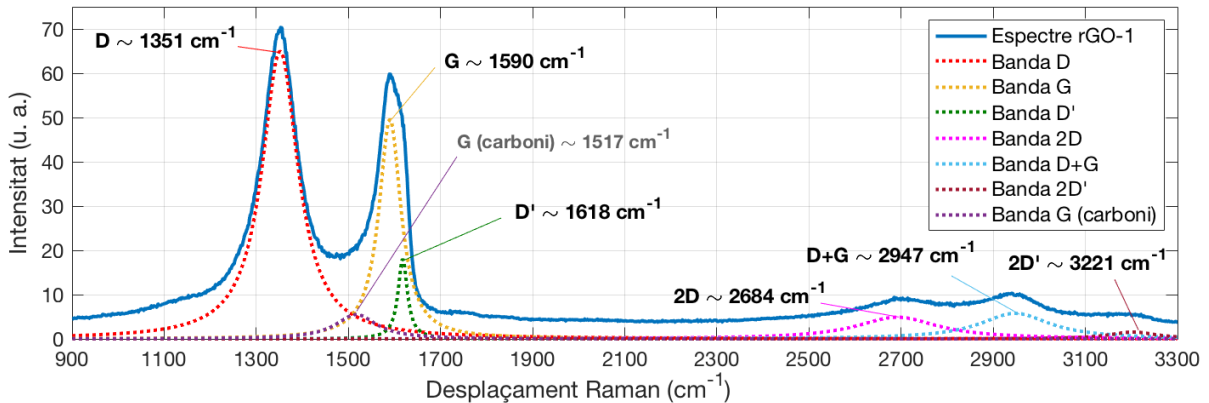


Figura 4.14: Espectre Raman de la mostra rGO-1.

En l'espectre de la mostra rGO-2 (vegeu la figura 4.15), a més de les bandes anteriors situades en posicions similars, es veu el pic corresponent a la banda  $D'' \sim 1128\text{ cm}^{-1}$ , que també s'atribueix als defectes [145]. Les bandes  $D$  i  $2D$  són més intenses que les de l'altra mostra i, a més, com que la banda atribuïda al carboni  $\sim 1524\text{ cm}^{-1}$  es pot diferenciar millor de la banda  $G$ , es redueix la incertesa en el procés de desconvolució de les bandes  $G$  i  $D'$ , cosa que facilita el càlcul de les ràtios. D'altra banda, un aspecte negatiu és que en aquest espectre la influència de la línia de base és molt evident i s'ha hagut d'ajustar amb una corba polinòmica en lloc d'utilitzar una gaussiana, com es fa normalment.

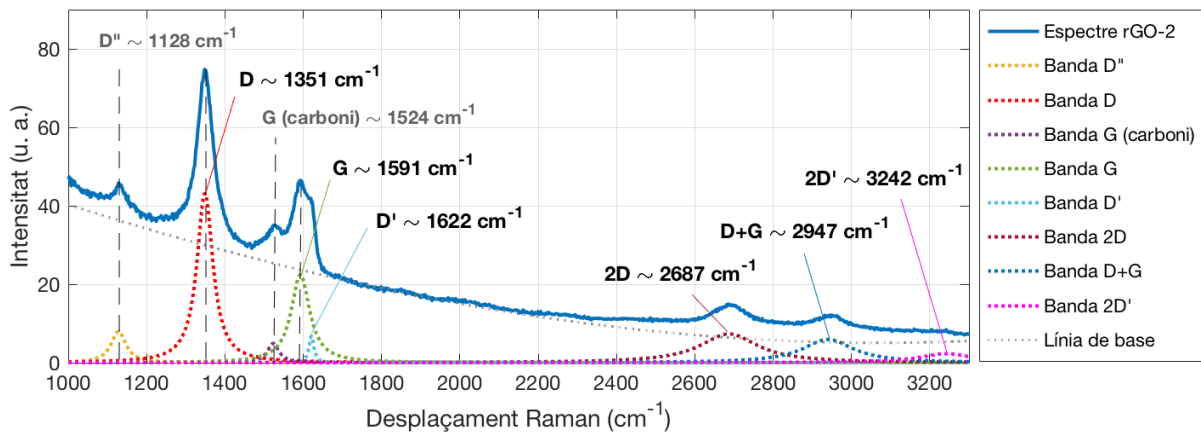


Figura 4.15: Espectre Raman de la mostra rGO-2.

Cal remarcar que les bandes  $D+G$  que apareixen en les figures 4.14 i 4.15 es corresponen, de fet, amb la banda  $D+D'$  [128]. Tot i això, com que en aquestes mostres la intensitat de la banda  $G$  és superior a la de la banda  $D'$  —tot el contrari del que passa en l'espectre de l'òxid de grafè [144]— i els desplaçaments coincideixen millor amb la suma dels desplaçaments de  $G$  i  $D$ , s'ha optat per etiquetar-la d'aquesta manera.

En la taula 4.1 es poden veure les tres ràtios que es proposen per classificar i analitzar les mostres. La ràtio  $I_{2D}/I_G$  és zero en el cas de l'òxid de grafè, mentre que en les mostres reduïdes, tot i ser molt baix, és superior a 0. La ràtio  $I_D/I_G$  es pot utilitzar per caracteritzar els defectes, com en la resta de derivats del grafè, però també com a indicador de la quantitat d'oxigen present en les mostres tal com V. Skákalová *et al.* demostren en [143]. Finalment, la ràtio  $I_{D'}/I_G$  també és un indicador de pèrdues i és superior a 1 en el cas de l'òxid de grafè però molt inferior a 1 en les mostres reduïdes.

Taula 4.1: Ràtios per caracteritzar les mostres d'òxid de grafè i d'òxid de grafè reduït.

Mostra	$I_{2D}/I_G$	$I_D/I_G$	$I_{D'}/I_G$
rGO-1	0,11	1,31	0,36
rGO-2	0,32	1,90	0,28
GO	$\sim 0$	2,01	1,14

A banda d'aquestes ràtios, també val la pena tenir en compte l'amplada i la posició de les bandes principals i, evidentment, la presència o no de les bandes de segon ordre. Les variacions en aquests paràmetres són especialment rellevants quan es comparen les mostres amb altres derivats del carboni [128].

## 4.4 Caracterització Raman de mostres de MoS<sub>2</sub>

L'espectre Raman de les mostres de MoS<sub>2</sub> tridimensional prové de quatre modes ressonants de primer ordre:  $E_{2g}^2 \sim 32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{1g} \sim 286 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{2g}^1 \sim 383 \text{ cm}^{-1}$  i  $A_{1g} \sim 408 \text{ cm}^{-1}$  [146]. Tot i que els més rellevants i útils per a l'anàlisi del nombre de capes del material són, sens dubte, el mode  $E_{2g}^1$ , que prové de la vibració dels àtoms de sofre respecte dels àtoms de molibdè en el pla de la làmina de MoS<sub>2</sub>, i el mode  $A_{1g}$ , que correspon a vibracions dels àtoms de sofre en la direcció de l'eix perpendicular al pla de la làmina. Tant la forma com la posició d'aquestes dues bandes canvia lleugerament segons el nombre de capes del MoS<sub>2</sub>, i la distància relativa entre els seus màxims decreix quan ho fa el nombre de capes, de manera que passa d'uns  $25 \text{ cm}^{-1}$  en el cas del MoS<sub>2</sub> tridimensional a menys de  $20 \text{ cm}^{-1}$  en el cas del MoS<sub>2</sub> monocapa [146, 147]. En l'espectre Raman del MoS<sub>2</sub> es poden veure altres modes relacionats amb processos de segon ordre que involucren, entre d'altres, els fonons longitudinals acústics,  $LA$ . El més prominent d'aquests processos de segon ordre és el  $2LA(M) \sim 460 \text{ cm}^{-1}$ , que és rellevant per a l'anàlisi de les mostres perquè la seva forma i posició són també sensibles al nombre de capes del MoS<sub>2</sub> [148]. Tenint en compte aquests indicadors, es procedeix a analitzar els espectres de les mostres de MoS<sub>2</sub>, que, com que es disposa de tres tipus de mostra —dues sobre safir i una altra sobre quars fos— es divideix l'anàlisi segons el substrat.

#### 4.4.1 MoS<sub>2</sub> sobre quars fos

El primer que s'analitza és la mostra MoS<sub>2</sub>-S1 amb un substrat de quars fos similar al de la mostra de grafè Gr-S2. En la figura 4.16 se'n pot veure l'espectre Raman detallat. Els pics més intensos són els modes característics del MoS<sub>2</sub>,  $E_{2g}^1(\Gamma)$  i  $A_{1g}(\Gamma)$ , però, com que la forma de les bandes és molt irregular, s'han utilitzat entre dues i tres lorentzianes per ajustar cada un d'aquests modes (vegeu la finestra ampliada de la figura 4.16). Això pot crear una certa incertesa en l'anàlisi, ja que segons quin parell de corbes s'agafin per calcular la distància entre els màxims, la conclusió a la qual s'arriba sobre el nombre de capes de MoS<sub>2</sub> pot variar. No obstant això, en el millor dels casos, que correspondria a agafar les corbes més properes i ignorar la resta, el resultat seria que es tracta d'un material tricapa. D'altra banda, calculant directament la distància entre els màxims de les bandes després d'eliminar la línia de base, s'obté  $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ , que es correspon amb una mostra de MoS<sub>2</sub> de més de quatre capes. A més, la presència del mode  $LA(M) \sim 228 \text{ cm}^{-1}$  indica una mala qualitat de la xarxa del MoS<sub>2</sub> (de manera similar a la banda  $D$  del carboni), ja que és un mode actiu que es pot veure en el cas de nanopartícules de MoS<sub>2</sub> o en làmines fines [147, 149, 150]. Per tant, es conclou que es tracta d'un MoS<sub>2</sub> amb defectes i que, tot i que no és monocapa, tampoc no és tridimensional (*few-layer MoS<sub>2</sub>*).

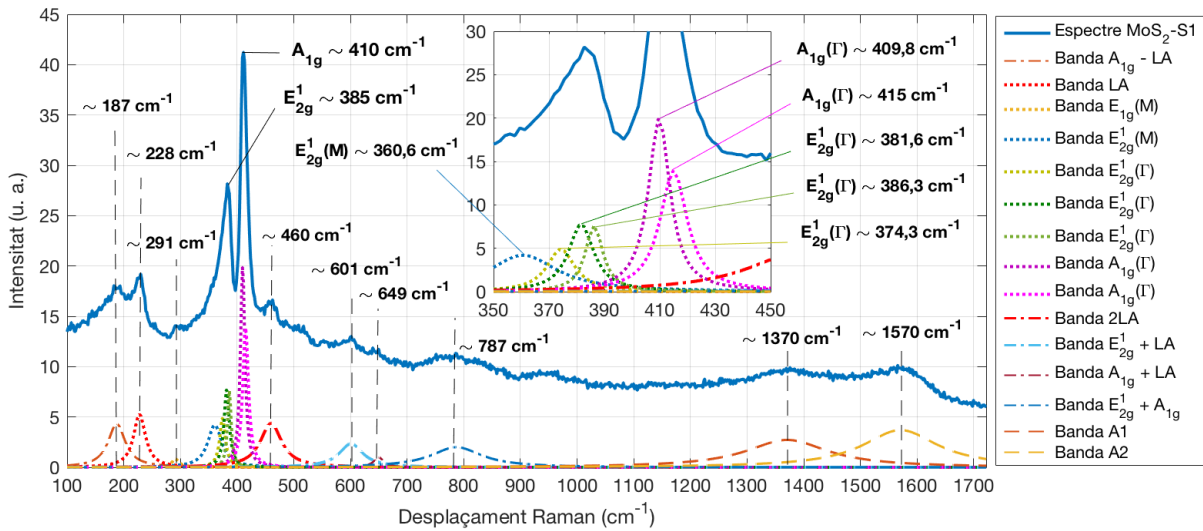


Figura 4.16: Espectre Raman de la mostra MoS<sub>2</sub>-S1 sobre quars fos.

Tal com es veu en la figura, en el procés de desconvolució de l'espectre s'han identificat altres bandes menys intenses i que també són característiques d'alguns dels modes de primer i segon ordre del MoS<sub>2</sub>. Més concretament, s'han trobat les bandes  $A_{1g}-LA \sim 187 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{1g}(M) \sim 291 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{2g}^1(M) \sim 360,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2LA \sim 460 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{2g}^1+LA \sim 601 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g}+LA \sim 649 \text{ cm}^{-1}$  i  $E_{2g}^1+A_{1g} \sim 787 \text{ cm}^{-1}$ [146, 147].

Finalment, també s'han detectat dues bandes amples situades en la zona de les bandes  $D$  i  $G$  del grafè, que s'han anomenat  $A1 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  i  $A2 \sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ . Aquestes bandes no es troben en els espectres dels substrats sols, de manera que són degudes al MoS<sub>2</sub> o a algun element contaminant. La seva presència aquí és rellevant de cara a caracteritzar les heteroestructures (vegeu l'apartat 4.6). S'ha decidit fer-ne l'ajust amb dues gaussianes, ja que el paràmetre HWHM presenta un valor molt alt i la forma s'hi ajusta millor.

#### 4.4.2 MoS<sub>2</sub> sobre safir

En aquest apartat s'analitzen les dues mostres de MoS<sub>2</sub> sobre safir. En la figura 4.17 es pot veure l'espectre Raman de les mostres MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, que estan formades per MoS<sub>2</sub> dipositat per CVD sobre un substrat de safir a partir de H<sub>2</sub>S. Les bandes situades a  $\sim 378\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 417\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 432\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 448\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 576,6\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 752\text{ cm}^{-1}$  són modes vibracionals del substrat de safir [151] i apareixen en les mesures Raman fetes sobre el substrat sol. Les bandes situades a  $\sim 271\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 824\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 987\text{ cm}^{-1}$  (la darrera no es mostra en l'espectre de la figura) es corresponen amb modes vibracionals del MoO<sub>3</sub>, que poden ser traces residuals del procés de síntesi de les mostres [119] o bé poden ser el resultat d'oxidacions produïdes en el MoS<sub>2</sub> [152].

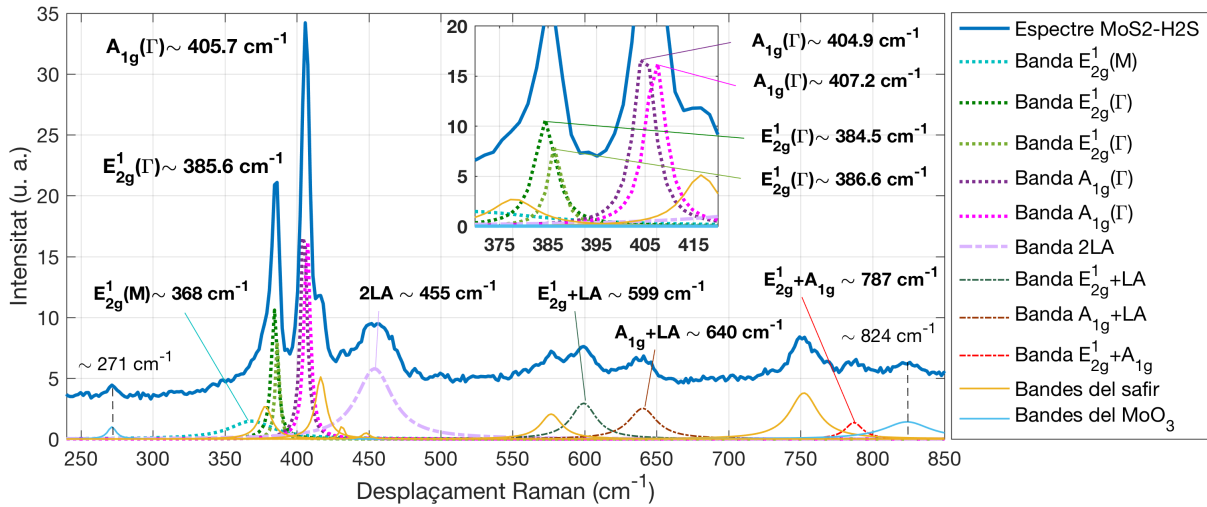


Figura 4.17: Espectre Raman de les mostres MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, formades per MoS<sub>2</sub> monocapa, produït a partir de H<sub>2</sub>S, sobre safir.

La resta de bandes són dels modes de primer i segon ordre del MoS<sub>2</sub>:  $E_{2g}^1(M) \sim 368\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{2g}^1(\Gamma) \sim 385,6\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g}(\Gamma) \sim 405,7\text{ cm}^{-1}$ ,  $2LA \sim 455\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{2g}^1+LA \sim 599\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g}+LA \sim 640\text{ cm}^{-1}$  i  $E_{2g}^1+A_{1g} \sim 787\text{ cm}^{-1}$ . De nou, la forma irregular de les bandes  $E_{2g}^1(\Gamma)$  i  $A_{1g}(\Gamma)$  ha requerit un ajust múltiple: s'han utilitzat dues lorentzianes per ajustar cada un d'aquests modes (vegeu la finestra ampliada de la figura 4.17). Ara bé, tot i la incertesa, en el pitjor cas —és a dir, agafant les corbes més allunyades i ignorant les altres—, el resultat seria que es tracta d'un material bicapa i en qualsevol altre cas seria monocapa, de manera que es pot dir que majoritàriament la mostra és monocapa. D'altra banda, calculant directament la distància entre els màxims de les bandes després d'eliminar la línia de base i la contribució del substrat, s'obté  $\sim 20\text{ cm}^{-1}$ , que també encaixa amb una mostra de MoS<sub>2</sub> monocapa. A més, tot i que la forma de la banda 2LA en l'espectre es veu lleugerament afectada per la proximitat d'una de les bandes del substrat, la intensitat, l'amplada i la posició de la banda són coherents amb un MoS<sub>2</sub> monocapa. Per tant, la conclusió és que la mostra MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S està formada per MoS<sub>2</sub> majoritàriament monocapa.

Pel que fa a les mostres MoS<sub>2</sub>-S, que estan formades per MoS<sub>2</sub> dipositat sobre safir partint directament del sofre (tal com s'ha descrit en el capítol 3), els indicadors de l'espectre Raman són molt similars. En la figura 4.18 es pot veure que la posició, l'amplada i la

intensitat de les lorentzianes que ajusten l'espectre coincideixen. En aquest cas, les bandes  $E_{2g}^1(\Gamma)$  i  $A_{1g}(\Gamma)$  s'han pogut ajustar prou bé amb una única lorentziana i la distància entre els seus màxims és lleugerament menor que en el cas anterior  $\sim 19,5 \text{ cm}^{-1}$ . A més, tot i que la forma de la banda  $2LA$  segueix influïda pel safir, també manté la forma i posició esperades d'un  $\text{MoS}_2$  monocapa. Per tant, es conclou que es tracta de  $\text{MoS}_2$  monocapa.

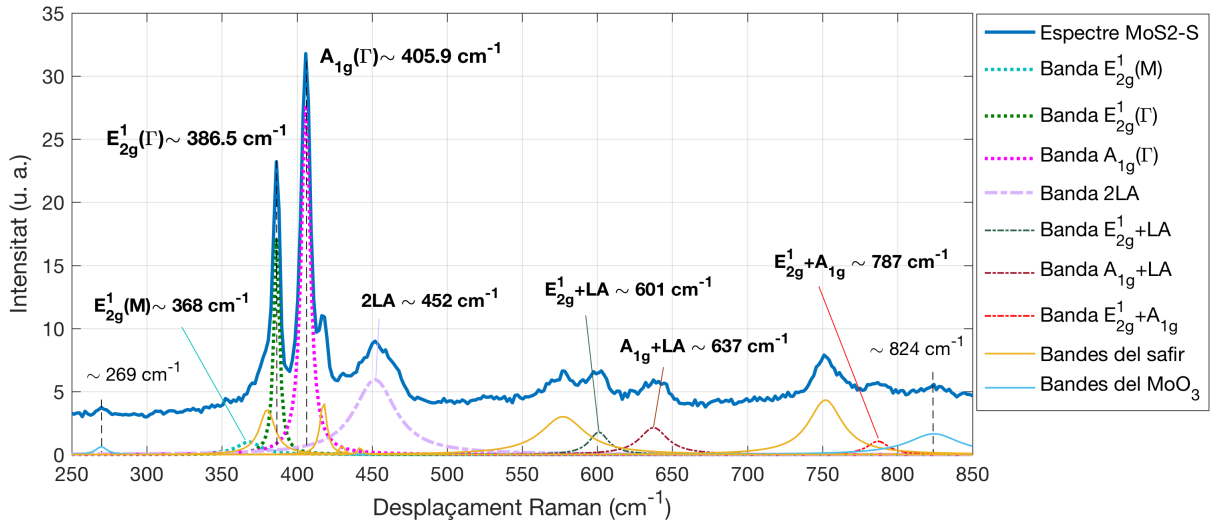


Figura 4.18: Espectre Raman de les mostres  $\text{MoS}_2$ -S, formades per  $\text{MoS}_2$  monocapa, produït a partir de sofre, sobre safir.

## 4.5 Caracterització Raman de mostres de $\text{WS}_2$

L'estructura cristal·lina del  $\text{WS}_2$  és similar a la del  $\text{MoS}_2$  i els seus espectres Raman també ho són. En la figura 4.19 es mostra l'espectre Raman ampliat i centrat en la zona de les bandes més intenses de les mostres  $\text{WS}_2$ -S1, que són  $\text{WS}_2$  dipositat sobre quars fos. Els màxims de les bandes principals abans de desconvolucionar se situen a  $\sim 352 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 418 \text{ cm}^{-1}$ .

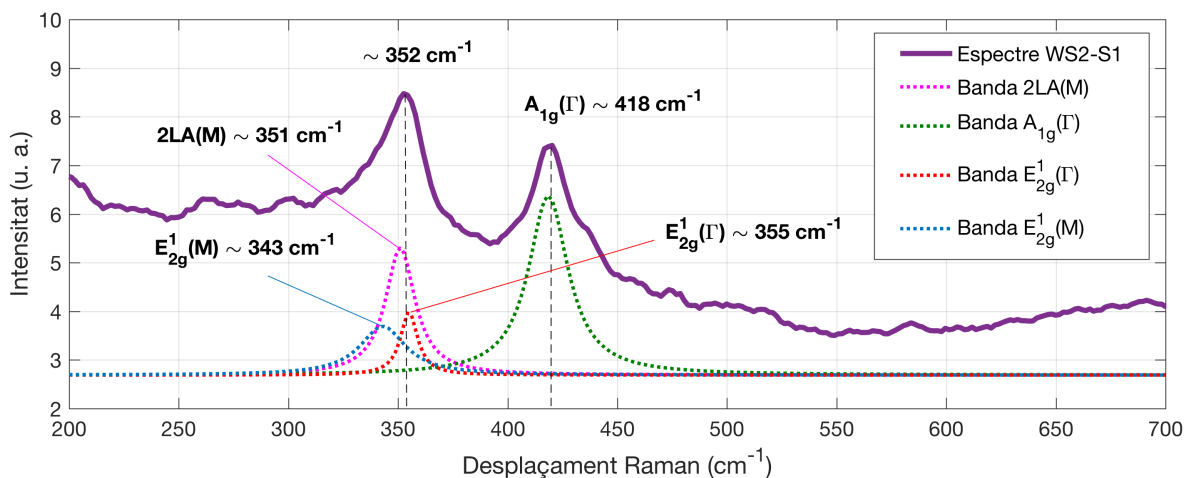


Figura 4.19: Espectre Raman de la mostra de  $\text{WS}_2$ -S1 sobre quars fos.

En el cas del  $\text{WS}_2$  tridimensional, l'espectre Raman es caracteritza principalment per les bandes  $E_{2g}^1(\Gamma) \sim 351 \text{ cm}^{-1}$  i  $A_{1g}(\Gamma) \sim 420 \text{ cm}^{-1}$ . En el  $\text{WS}_2$  monocapa, tot i que hi ha una dependència en la posició d'aquestes bandes amb la temperatura [153] o amb la longitud d'ona del làser que s'utilitza per mesurar [154], la distància entre elles 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 ( $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ) [155, 156]. Aquest efecte és clarament present en les mostres de  $\text{WS}_2$  i representa un primer indicador de la naturalesa bidimensional de les mostres. A més, la banda situada a  $\sim 352 \text{ cm}^{-1}$  s'ha de desconvolucionar en les tres lorentzianes corresponents a les bandes  $E_{2g}^1(M) \sim 343 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2LA(M) \sim 351 \text{ cm}^{-1}$  i  $E_{2g}^1(\Gamma) \sim 355 \text{ cm}^{-1}$ , especialment per la proximitat entre les bandes  $E_{2g}^1(M)$  i  $2LA(M)$ . A partir de les intensitats d'aquestes lorentzianes es pot prendre un segon indicador, la ràtio  $I_{2LA}/I_{A_{1g}}$ , que s'utilitza per determinar el nombre de capes en el  $\text{WS}_2$ , ja que varia des de 0,5 en el cas del  $\text{WS}_2$  tridimensional fins a 0,9 en el cas del  $\text{WS}_2$  bicapa [155], és a dir, creix progressivament amb el nombre de capes. Prenent les intensitats de la banda  $A_{1g}(\Gamma)$  i de la banda  $2LA$  després de desconvolucionar, la ràtio queda  $I_{2LA}/I_{A_{1g}} \approx 0,72$ , que es correspon amb un material tricapa. D'altra banda, si es prenen les intensitats de les bandes anteriors sense tenir en compte la desconvolució, per evitar resultats enganyosos causats per un possible error en l'ajust de les lorentzianes, la ràtio queda pròxima a 1 i, per tant, es pot concloure que és  $\text{WS}_2$  bicapa o tricapa.

En general, es pot veure que les bandes del  $\text{WS}_2$  coincideixen amb les bandes del  $\text{MoS}_2$ , però que estan lleugerament desplaçades a freqüències menors a causa de la massa més gran dels àtoms de tungstè respecte dels àtoms de molibdè, fet que provoca una disminució en la freqüència de vibració [157]. No obstant això, aquest efecte no és present en les bandes relacionades amb el mode  $A_{1g}(\Gamma)$ , ja que en aquest mode només vibren els àtoms de sofre en la direcció perpendicular del pla de la làmina i, per tant, és independent de la massa de l'àtom metàl·lic.

## 4.6 Caracterització Raman d'heteroestructures

Els espectres Raman de les mostres formades per heteroestructures 2D són, en general, complicats d'analitzar, ja que encara que siguin mostres molt absorbents i la resolució espacial del mètode sigui de l'ordre de la longitud d'ona de la llum incident, el gruix atòmic de les capes fa que coexisteixin les bandes dels diferents materials. Tot i això, en el cas de les heteroestructures analitzades, grafè/ $\text{MoS}_2$ /quars i grafè/ $\text{WS}_2$ /quars, es parteix de ternes de materials els espectres dels quals ja s'han analitzat prèviament. S'ha vist que les bandes del grafè no se superposen amb les bandes del  $\text{MoS}_2$  o el  $\text{WS}_2$  i, tot i que el quars fos presenta bandes amples a la regió on es troben els TMDC, el fet de disposar d'un substrat de quars sol facilita el procés d'extracció dels indicadors dels materials 2D.

### 4.6.1 Grafè/ $\text{MoS}_2$ sobre quars fos

En la figura 4.20 es pot veure l'espectre de les mostres de grafè/ $\text{MoS}_2$  sobre quars en la regió des de  $250 \text{ cm}^{-1}$  fins a  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , per tal de cobrir totes les bandes d'interès. En la figura només es mostren les lorentzianes més rellevants pel que fa a determinar la qualitat i el nombre de capes de cada material, tot i que l'espectre s'ha ajustat amb més de vint

corbes que inclouen modes de segon ordre, correccions degudes al substrat de quars i l'ajust de la línia de base de l'espectre.

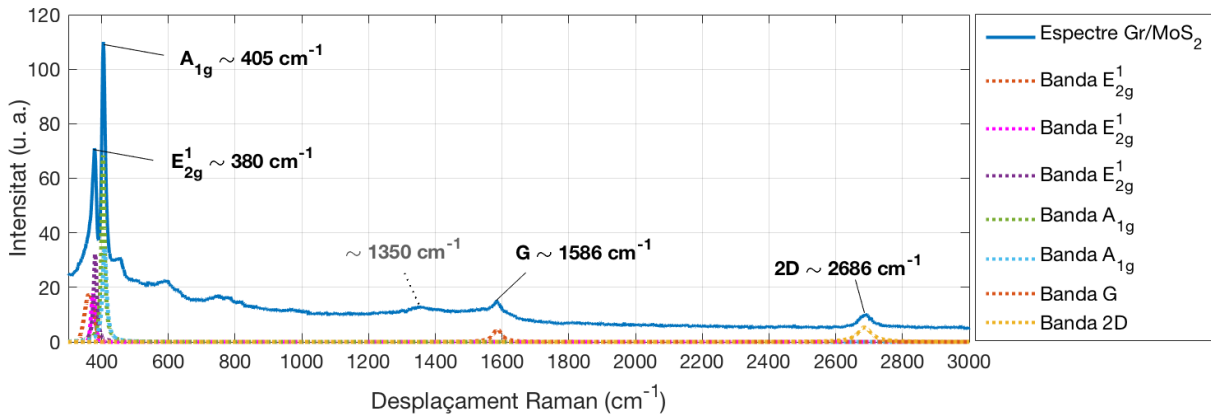


Figura 4.20: Espectre Raman complet de les mostres de Gr/MoS<sub>2</sub> sobre quars.

És interessant remarcar que els pics més intensos són les bandes corresponents al MoS<sub>2</sub>,  $E_{2g}^1 \sim 380 \text{ cm}^{-1}$  i  $A_{1g} \sim 405 \text{ cm}^{-1}$ , i no pas les del grafè com caldria esperar pel fet que és la capa superior i la que s'ha utilitzat per focalitzar la llum del làser. Això demostra el que s'ha comentat anteriorment: el gruix de la capa de grafè és menor que la resolució espacial del mètode. Les bandes del MoS<sub>2</sub> es poden veure ampliades en la figura 4.21. A causa de la irregularitat d'aquestes bandes, s'ha optat per fer un ajust amb múltiples lorentzianes, com en el cas de les mostres de MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S de la figura 4.17. En aquest cas, però, la distància entre els màxims és clarament superior. Cal recordar que, per al cas de MoS<sub>2</sub> monocapa, aquesta distància hauria de ser menor a  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  i en aquest espectre no es compleix. Fins i tot agafant la distància entre les corbes més properes, que són les més intenses, la distància és aproximadament  $\sim 23 \text{ cm}^{-1}$ , de manera que les mostres són, com a mínim, de MoS<sub>2</sub> tricapa [146].

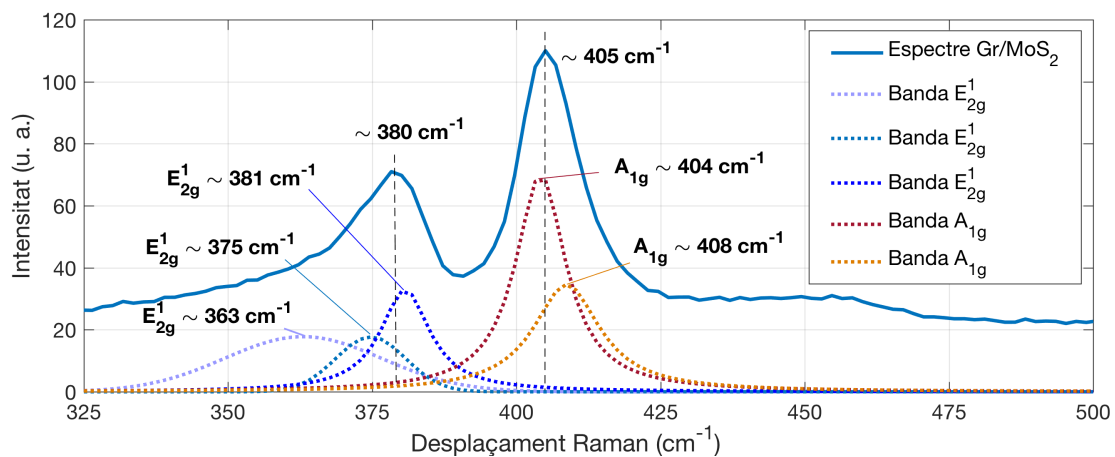


Figura 4.21: Espectre Raman de les mostres de Gr/MoS<sub>2</sub> sobre quars centrat en les bandes del MoS<sub>2</sub>.

La figura 4.22 mostra l'espectre del grafè/MoS<sub>2</sub> sobre quars ampliat a la regió de les bandes del grafè. Es pot veure que la banda  $G \sim 1586 \text{ cm}^{-1}$  del grafè es troba superposada



amb la banda ampla que s'ha anomenat  $A2 \sim 1545 \text{ cm}^{-1}$  i que s'ha ajustat amb una corba gaussiana. D'altra banda, en la zona on hi hauria d'haver la banda  $D$  del grafè, corresponent als defectes, hi ha una segona corba ampla que s'ha ajustat amb una altra gaussiana i que s'ha anomenat banda  $A1 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ . Aquestes dues corbes inicialment s'atribuïen a defectes produïts durant el procés de síntesi de les heteroestructures, ja que dues bandes  $G$  i  $D$  amples i superposades es corresponen amb carboni amorf [128], però en l'anàlisi d'aquesta regió dels espectres Raman de la mostra de  $\text{MoS}_2$  sobre quars (sense grafè), s'ha vist que aquestes corbes també hi apareixen i que, en canvi, no són presents en l'espectre del substrat sol, de manera que són degudes principalment al  $\text{MoS}_2$  sobre quars. Per tant, la banda  $D$  del grafè no és visible o queda emmascarada pel soroll, de manera que la ràtio  $I_D/I_G$  és molt menor que 1. A més, la posició, la intensitat i la forma de les bandes  $G \sim 1586 \text{ cm}^{-1}$  i  $2D \sim 2686 \text{ cm}^{-1}$  del grafè confirmen que es tracta de grafè monocapa, ja que la ràtio  $I_{2D}/I_G \approx 1,15$  és superior a 1 i la banda  $2D$  s'ajusta bé amb una sola lorentziana.

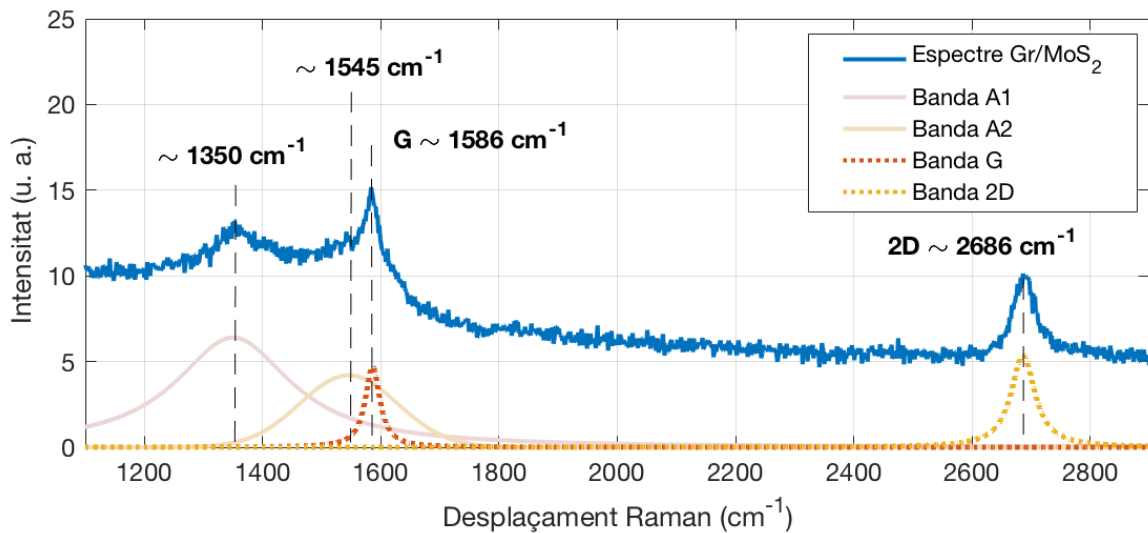


Figura 4.22: Espectre Raman de les mostres de  $\text{Gr}/\text{MoS}_2$  sobre quars centrat en les bandes del grafè.

Els espectres obtinguts sobre les dues mostres disponibles de  $\text{Gr}/\text{MoS}_2$  sobre quars fos han donat valors pràcticament idèntics i cada mostra s'ha mesurat en, com a mínim, dos punts. D'altra banda, en comparar els espectres de l'heteroestructura abans i després de dipositar-hi el grafè, s'ha observat un desplaçament aparent al vermell de les dues bandes del  $\text{MoS}_2$  d'aproximadament  $4 \text{ cm}^{-1}$ , que s'atribueix a la menor influència del substrat de quars en el cas de les mesures de l'heteroestructura.

#### 4.6.2 Grafè/ $\text{WS}_2$ sobre quars fos

En el cas de les mostres de grafè/ $\text{WS}_2$  sobre quars, l'espectre obtingut és molt similar al del grafè/ $\text{MoS}_2$  descrit anteriorment. En la figura 4.23 es veu la regió des de  $250 \text{ cm}^{-1}$  fins a  $2800 \text{ cm}^{-1}$ , que inclou les bandes característiques del grafè i les del  $\text{WS}_2$ . Els pics més intensos, situats a  $\sim 353 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 417 \text{ cm}^{-1}$ , són deguts al  $\text{WS}_2$ , que és la capa intermèdia, i no pas al grafè.

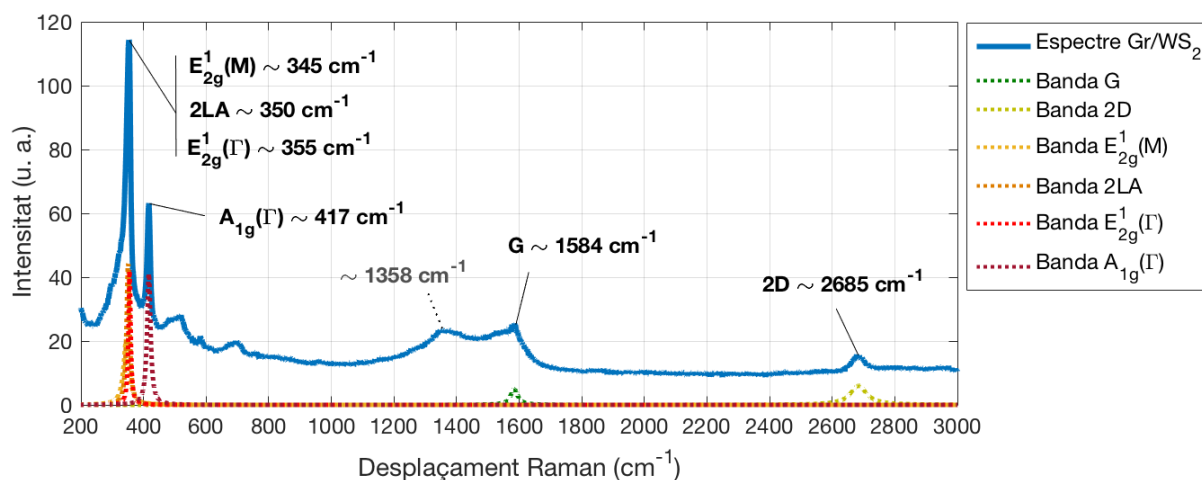


Figura 4.23: Espectre Raman complet de les mostres de Gr/WS<sub>2</sub> sobre quars.

La figura 4.24 mostra una ampliació de l'espectre en la regió de les bandes del WS<sub>2</sub>. En aquest cas, la posició de les bandes és coherent amb un WS<sub>2</sub> monocapa. Cal recordar que, en el cas del WS<sub>2</sub> tridimensional, la banda  $E_{2g}^1$  se situaria al voltant de  $\sim 351 \text{ cm}^{-1}$  i la banda  $A_{1g}$  a  $\sim 420 \text{ cm}^{-1}$ , però aquestes bandes s'apropen a mesura que es redueix el nombre de capes [155, 156]. Aquest efecte es veu clarament en l'espectre d'aquest WS<sub>2</sub>, ja que la distància entre les bandes és de  $\sim 64 \text{ cm}^{-1}$ . D'altra banda, la ràtio  $I_{2LA}/I_{A_{1g}} \approx 1,09$ , major que 1, és també un indicador de WS<sub>2</sub> monocapa o, com a molt, bicapa.

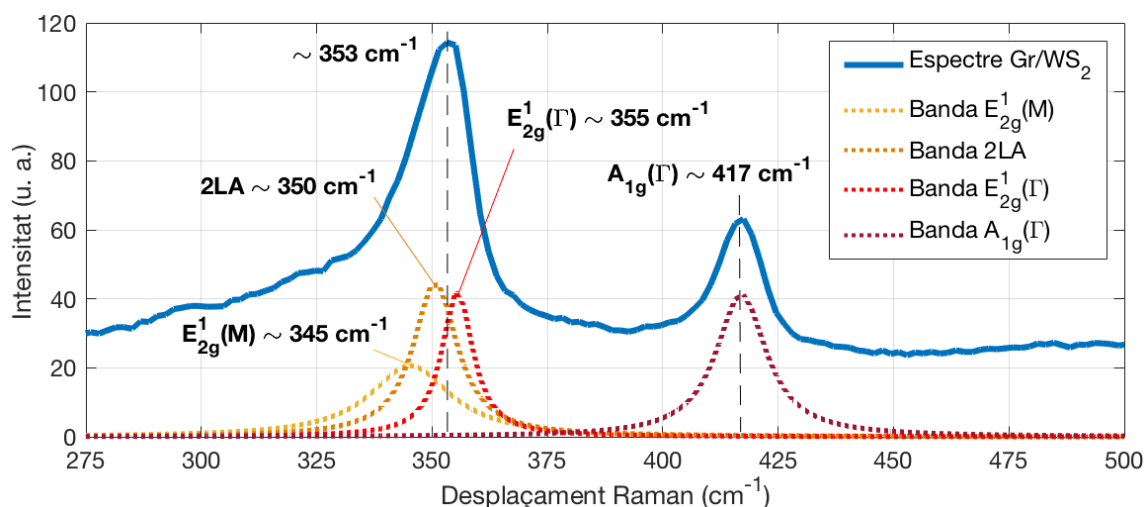


Figura 4.24: Espectre Raman de les mostres de Gr/WS<sub>2</sub> sobre quars centrat en les bandes del WS<sub>2</sub>.

Finalment, pel que fa a les bandes del grafè (vegeu l'espectre ampliat de la figura 4.25), la qualitat obtinguda també és alta, tot i que, per efecte de la línia de base, la intensitat de les bandes  $G$  i  $2D$  sembla inferior a la de les mostres de Gr/MoS<sub>2</sub>. De nou, es veu la presència de les bandes  $A1$  i  $A2$  que també apareixen en la mostra de WS<sub>2</sub> sobre quars fos (sense grafè), de manera que no són degudes al grafè i, per tant, la banda  $D$  dels defectes és molt petita. La ràtio  $I_{2D}/I_G$  és superior a 1, al voltant d'1,2, tot i que l'error a causa del soroll la fa un indicador menys fiable. La banda  $2D$  s'ajusta també amb una sola

lorentziana. S'han intentat ajustos de la banda  $2D$  amb múltiples lorentzianes, però els espectres resultants no coincideixen bé amb les formes esperades per a dues o més capes [135, 133, 134]. En aquest cas, doncs, també es conclou que les mostres són monocapa, ja que tots els indicadors tendeixen cap a aquesta hipòtesi, però la qualitat de l'espectre obtingut és menor.

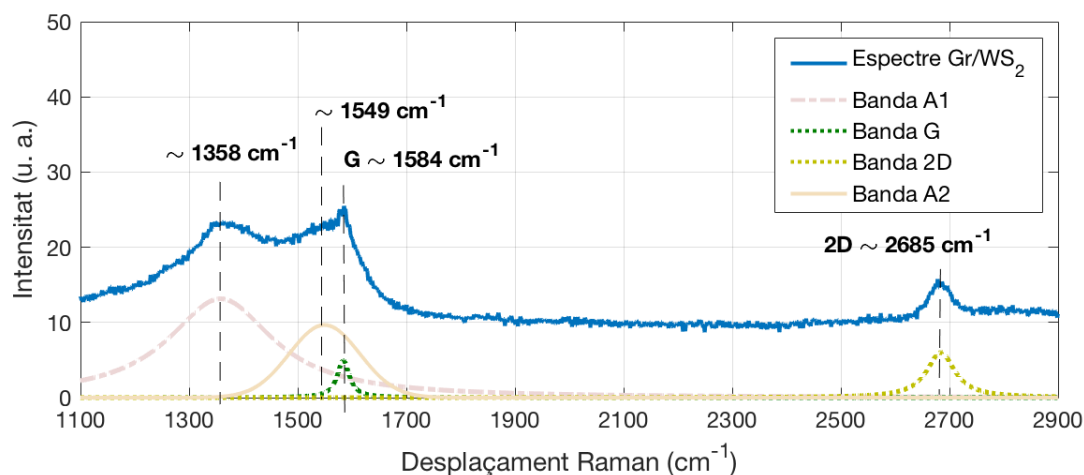


Figura 4.25: Espectre Raman de les mostres de Gr/WS<sub>2</sub> sobre quars centrat en les bandes del grafè.

La conclusió general és que les heteroestructures estan formades per grafè monocapa sobre TMDC bidimensionals, tal com mostren les taules 4.2 i 4.3. El nombre de capes del WS<sub>2</sub> és inferior al del MoS<sub>2</sub> i, de fet, no es descarta que sigui monocapa pel valor de la ràtio  $I_{2LA}/I_{A1g}$  i per la distància entre les bandes  $E_{2g}^1$  i  $A_{1g}$ . El MoS<sub>2</sub>, en canvi, és segur que 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  $2D$  amb una única lorentziana confirmen que es tracta de grafè monocapa. 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 en cap de les heteroestructures es pot assignar al grafè, ja que és present en els espectres de les mostres que no en contenen.

Taula 4.2: Resum de les característiques dels TMDC de les heteroestructures.

Mostra	$E_{2g}^1$	$A_{1g}$	$I_{2LA}/I_{A1g}$	Capes dels TMDC
Gr/MoS <sub>2</sub>	380 cm <sup>-1</sup>	405 cm <sup>-1</sup>	—	≥ 3
Gr/WS <sub>2</sub>	355 cm <sup>-1</sup>	417 cm <sup>-1</sup>	1,09	1-2

Taula 4.3: Resum de les característiques del grafè de les heteroestructures.

Mostra	$G$	$2D$	$I_{2D}/I_G$	Ajust $2D$	Capes del grafè
Gr/MoS <sub>2</sub>	1586 cm <sup>-1</sup>	2686 cm <sup>-1</sup>	1,15	1 Loren.	1
Gr/WS <sub>2</sub>	1584 cm <sup>-1</sup>	2685 cm <sup>-1</sup>	1,20	~ 1 Loren.	1

## MESURES THZ-TDS

### 5.1 Descripció del sistema de mesura

Les mesures THz-TDS realitzades en aquesta tesi s'han dut a terme al Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions (TSC) del Campus Nord de la UPC mitjançant un sistema basat en l'espectrofotòmetre comercial TERA K8 de Menlo Systems. En la fotografia de la figura 5.1 es mostra una part del muntatge d'una de les configuracions, en mode transmissió, que s'han utilitzat. Concretament, la que es va fer servir en una de les sessions de mesura de les mostres de grafè sobre quars de Graphenea.

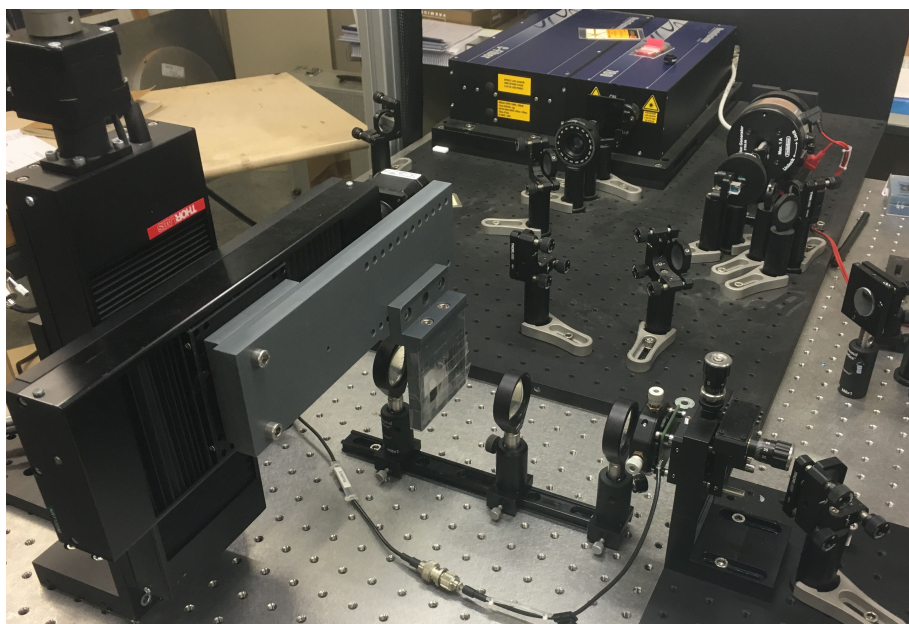


Figura 5.1: Fotografia del sistema de mesura del THz-TDS en mode transmissió.

Al llarg de la tesi s'han realitzat mesures amb canvis importants en la configuració del sistema: modificacions en el camí òptic, el camí dels THz i, fins i tot, s'han canviat les antenes de transmissió per altres d'experimentals, dissenyades al TSC, i així provar-ne el rendiment i la resolució espectral. Tot i això, en la major part de les mesures s'ha utilitzat una configuració similar a la que es mostra en l'esquema de la figura 5.2.

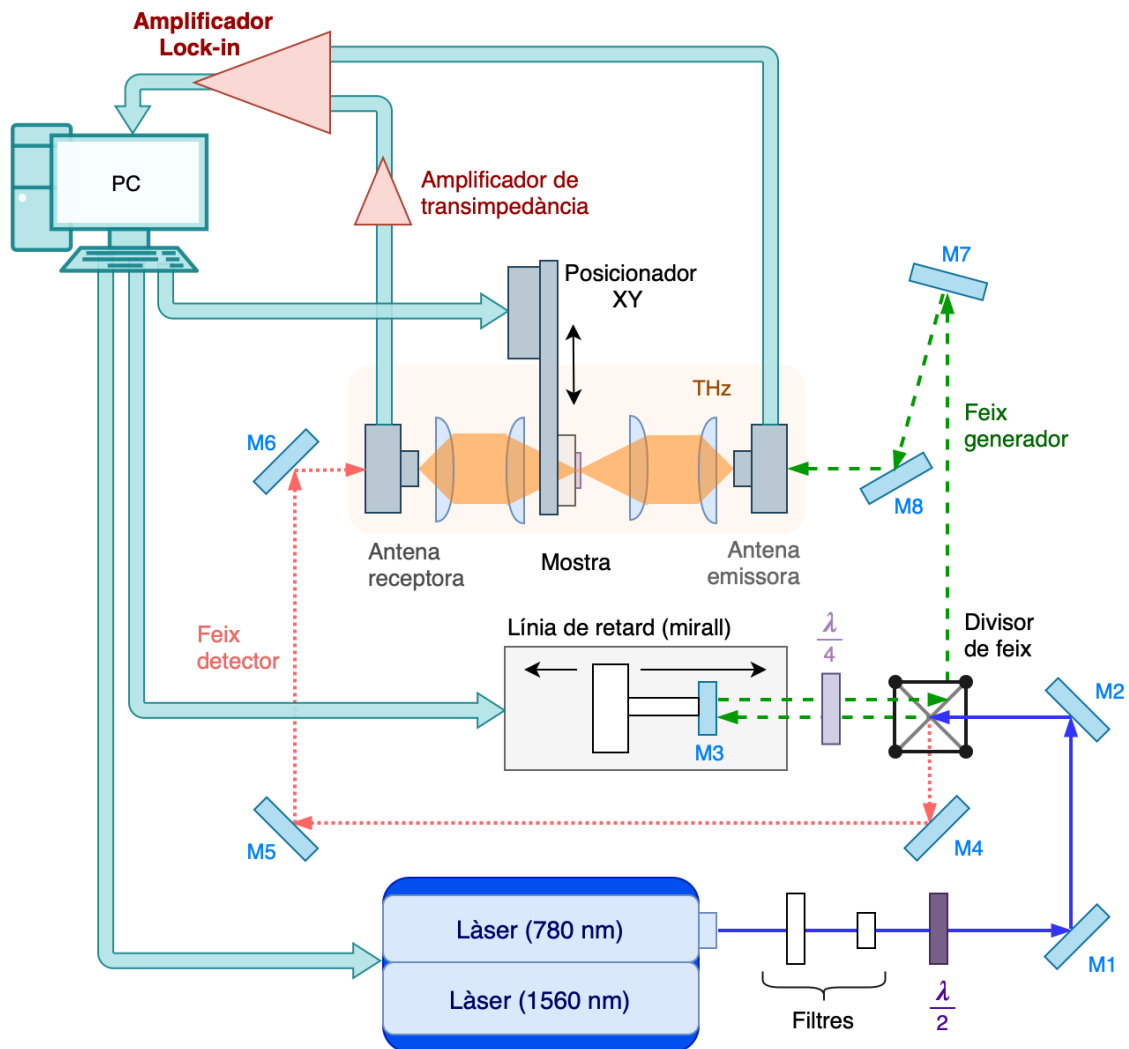


Figura 5.2: Esquema complet de l'espectrofotòmetre.

Aquesta configuració es pot dividir en els tres subsistemes que s'enumeren a continuació:

- **Espectrofotòmetre:** format per un làser polsat de 780 nm amb una durada dels polsos d'aproximadament 80 fs, un canal de transmissió òptic guiat per diversos miralls i filtres, una línia de retard ajustable, dues antenes fotoconductoras (PCAs) en la banda dels THz (una emissora i una receptora), un canal de transmissió en la banda dels THz confinat mitjanant una successió de lents i un amplificador *Lock-in*.
- **Portamostres amb posicionador XY:** es tracta d'un dispositiu motoritzat format per dos braços controlats per motors que subjecten el portamostres situat en el centre del canal de transmissió, en la banda dels THz.

- **Sistema de control i d'adquisició de dades:** tot i que en aquesta part s'haurien d'incloure les etapes d'amplificació posteriors a l'antena receptora, es considera que aquest subsistema és simplement l'ordinador encarregat de controlar i gestionar el sincronisme de les següents tasques mitjançant Matlab:
  - Enviar els senyals de control de l'espectrofotòmetre. Principalment, per a la gestió del làser i de la línia de retard.
  - Controlar la posició del portamostres (posicionador XY).
  - Registrar les dades obtingudes per l'antena receptora després de passar per l'amplificador *Lock-in*.

Un cop descrits els principals actors, es procedeix a explicar les diverses etapes del sistema de mesura, així com la funció de cada un dels elements que hi intervenen.

L'element essencial del sistema és el làser, que utilitza una fibra d'òxid de silici dopada amb erbi com a medi actiu (*erbium-doped fiber laser*) per tal de generar llum amb polarització lineal al voltant dels 1560 nm, amb un amplada de banda d'aproximadament 30 nm. En el mateix làser la freqüència es dobla per tal d'obtenir llum de 780 nm i es redueix l'amplada de banda fins a uns 9 nm, de manera que els fotons emesos tenen una longitud d'ona de  $780 \pm 4,5$  nm. A més, la llum que surt del làser ho fa en forma de polsos curts, de duració de l'ordre dels femtosegons ( $\sim 80$  fs), amb una freqüència de repetició de 100 MHz i amb una potència al voltant dels 100 mW.

A la sortida del làser hi ha dos filtres de seguretat. El primer és un filtre passa altes que s'encarrega d'eliminar els fotons de 1560 nm. Aquest filtre és redundant, ja que, de fet, el làser disposa d'un selector per escollir les longituds d'ona que emet (780 nm o 1560 nm). El segon és un filtre de densitat neutra que atenua per igual totes les freqüències per passar dels 100 mW inicials a uns 30-40 mW. Aquesta atenuació és necessària per assegurar que la potència que finalment arriba a les antenes del canal dels THz no és excessiva (ha de ser inferior a 10 mW). En cas que la longitud del camí òptic fos superior, aquest filtre no seria necessari.

El següent pas és modificar la polarització de la llum per tal que aproximadament la meitat de la llum tingui polarització horitzontal i l'altra meitat tingui polarització vertical. Això s'aconsegueix mitjançant una làmina de  $\lambda/2$ . Aquest dispositiu introdueix un retard diferent en cada una de les components de la llum respecte dels eixos de la làmina produint un desfasament de mitja longitud d'ona en un dels eixos respecte de l'altre. Per exemple, suposem que inicialment la polarització de la llum és totalment vertical i se situa la làmina rotada uns  $22,5^\circ$  respecte de la vertical, tal com es mostra en la figura 5.3. En descompondre la polarització inicial de la llum (violeta) en les dues components respecte dels eixos de la làmina, la component que travessa l'eix principal (la blava) queda inalterada, mentre que la component que passa per l'eix secundari (la vermella) arriba amb un retard de mig període, que equival a un canvi de signe. L'efecte final és una llum amb una polarització rotada uns  $45^\circ$  respecte de la direcció inicial. En cas que la polarització inicial no sigui totalment vertical o es vulguin ponderar les components amb pesos diferents, cosa que cal en la major part de les configuracions, el principi de funcionament és similar i només cal modificar lleugerament l'angle de rotació de la làmina.

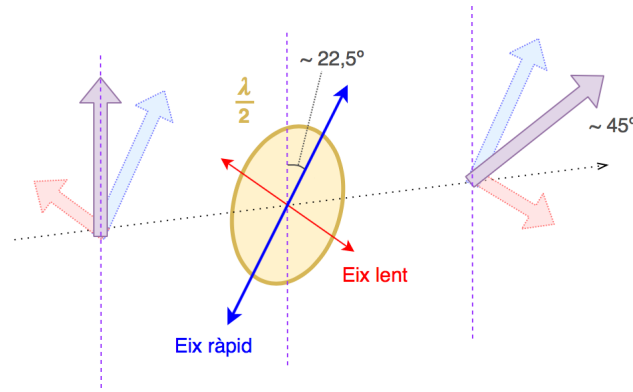


Figura 5.3: Rotació de l'eix de polarització mitjançant la làmina  $\lambda/2$ .

El feix de llum que surt de la làmina de  $\lambda/2$  és redirigit mitjançant un parell de miralls, M1 i M2, fins a un divisor de feix per polarització (*polarizing beam splitter*), que s'encarrega de separar les components vertical i horitzontal en dos feixos: el feix generador (polarització horitzontal, *pump beam*), representat en verd, i el feix detector (polarització vertical, *probe beam*), representat en vermell.

El feix generador travessa el divisor de feix i passa a través d'una làmina de  $\lambda/4$  rotada  $45^\circ$  respecte la vertical, fins a arribar a un mirall, M3, la posició del qual és variable i controlada per l'ordinador. El mirall reflecteix completament la llum i fa que torni a passar per la làmina de  $\lambda/4$ , abans de tornar al divisor de feix. L'efecte combinat de la doble passada a través de la làmina de  $\lambda/4$  produeix un comportament similar al del cas de la làmina de  $\lambda/2$ , de manera que s'obté un gir de  $90^\circ$  en la polarització de la llum, passant a polarització vertical. Aquest canvi fa que el divisor de feix redirigeixi la llum fins als miralls M7 i M8, que s'encarreguen d'assegurar una incidència normal en l'antena emissora, de GaAs, que emet un pols en la banda dels THz. El feix detector, en canvi, és directament desviat pel divisor de feix i redirigit pels miralls M4, M5 i M6 fins a l'antena receptora, de nou, amb incidència normal. Per tal que el sistema funcioni correctament, és imprescindible que els camins que recorren els dos feixos siguin iguals. D'altra banda, com que els camins que segueixen i els elements pels quals passen els dos feixos són diferents, les potències amb què arriben a les antenes emissora i receptora poden ser diferents. Per aquest motiu, pot ser necessari reajustar la ponderació de la polarització vertical i horitzontal en la làmina  $\lambda/2$ , com s'ha comentat anteriorment.

El senyal dels THz és modulats mitjançant una successió de canvis (ON/OFF) a 10 kHz, mitjançant una tensió de polarització quadrada d'entre  $-20$  V i  $20$  V, que permet reduir els sorolls blancs (densitat de potència homogènia en tot l'espectre) i rosa (densitat de potència inversament proporcional a la freqüència). La llum generada per l'antena viatja pel camí dels THz i, mitjançant un conjunt de lents, se'n corregeix la direcció i es focalitza en un punt de la mostra d'aproximadament  $1$  mm de diàmetre. La més important d'aquestes lents és la primera, una lent hiperhemisfèrica de silici que està en contacte directe amb la PCA emissora i que no només s'encarrega de corregir la direcció del feix emès pel dipol de GaAs, sinó que també actua com una capa d'adaptació, ja que evita l'elevada reflexió que es produiria en la interfície directa aire-substrat, a causa de la diferència en els índexs de refracció del GaAs i l'aire [158].

Quan el pols de THz arriba a l'antena receptora es genera un fotocorrent que és proporcional a la mitjana del camp elèctric durant el temps que dura el feix detector, inferior a 100 fs, i que arriba pel camí òptic. El corrent és amplificat per un preamplificador de transimpedància, que passa d'amperes a volts, i posteriorment és desmodulat mitjançant l'amplificador *Lock-in*, abans de ser registrat pel subsistema d'adquisició de dades. Com que el temps relatiu en què arriben els polsos de THz i el feix detector va variant en funció de la posició del mirall, el senyal de THz es pot mesurar punt a punt en el domini temporal i, per tant, el recorregut del mirall ha de ser suficient per cobrir la durada dels polsos de THz, com es mostra en la figura 5.4.

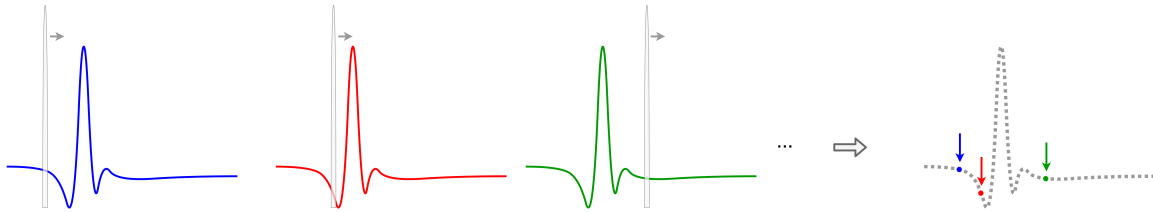


Figura 5.4: Camp elèctric en el domini temporal dibuixat punt a punt a partir de múltiples polsos iguals i un retard diferents en cada mesura.

És important destacar que cada punt temporal registrat pel sistema es correspon, de fet, a un pols diferent. El principi de funcionament es basa, doncs, en enviar múltiples polsos idèntics i mesurar l'amplitud del camp elèctric de cada pols en un instant diferent per tal de reconstruir el senyal temporal d'un d'ells. Cal tenir aquest fet molt present durant les sessions de mesura, ja que canvis de temperatura, d'humitat o, fins i tot, d'il·luminació de l'espai de treball, poden generar un biaix gradual en els polsos que es van generant, provocant errors sistemàtics en les mesures.

Finalment, el posicionador XY s'encarrega de seleccionar el punt d'interès de cada mesura en la superfície de la mostra (vegeu la figura 5.5). Com que les mesures s'han de realitzar sempre en el punt focal de les dues lents centrals del camí del feix de THz, la posició en l'eix de propagació del pols de THz, que seria l'eix Z en la figura, ha de ser fixa.

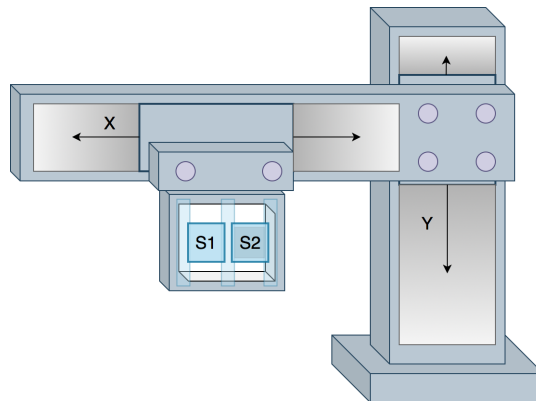


Figura 5.5: Esquema de la disposició de les mostres en el posicionador XY.



D'altra banda, la capacitat de moure el portamostres en el pla de les mostres permet dur a terme tres tasques molt importants de manera sistemàtica, reproduïble i sense tocar el portamostres de manera manual:

- Capacitat d'efectuar mesures de dues mostres alhora, S1 i S2, cosa que gairebé sempre és necessària en les mesures de materials 2D, per tal d'avaluar els substrats sols respecte de les mostres.
- Possibilitat de realitzar escombratges unidimensionals o bidimensionals de les mostres per analitzar-ne l'homogeneïtat i obtenir imatges dels perfils (mapatges). Això és molt útil per seleccionar els millors punts de mesura, com es veurà més endavant.
- Calibratge addicional del sistema, així com testos de la resolució espacial, mitjançant mostres amb geometries concretes: tires de coure verticals de diferents amplades, trossos de cartó amb gruixos variables, etc.

## 5.2 Anàlisi teòrica

En aquest apartat es fa una anàlisi teòrica del comportament dels polsos de THz quan es propaguen des de l'antena emissora fins a la receptora a través del camí dels THz. L'objectiu és relacionar les propietats de les mostres i dels substrats amb els senyals temporals que s'obtenen mitjançant el THz-TDS. Per fer-ho, es parteix d'una anàlisi clàssica de propagació d'ones a través de medis materials homogenis, que permet obtenir els coeficients de transmissió complexos del substrat i de la mostra en el domini freqüencial. Aquests coeficients són independents de la forma dels polsos que es transmeten i s'utilitzen com a mesura de la transmitància (tant del substrat com de la mostra). De les relacions entre aquests coeficients i la geometria de les capes que formen les mostres es poden obtenir les propietats dielèctriques dels substrats i, posteriorment, la conductivitat superficial de les mostres dels materials 2D.

### 5.2.1 Coeficients de transmissió complexos de les mostres

Es parteix del pols que envia l'antena emissora. Un camp elèctric en el rang dels THz que varia amb el temps,  $e_0(t)$ , i que viatja a través de l'aire fins a arribar a l'antena receptora. El sistema d'adquisició registra el senyal de sortida que s'obté en recepció,  $y_0(t)$ , i que es pot expressar com el producte de convolució del pols enviat per l'antena amb la *resposta impulsional* del canal,  $h_0(t)$ , el qual representa l'efecte del canal sobre el pols.

$$y_0(t) = h_0(t) * e_0(t) \quad (5.1)$$

Aquest senyal temporal es pot passar al domini freqüencial mitjançant la transformada de Fourier,  $\mathcal{F}\{\}$ , que es defineix com:

$$\mathcal{F}\{f(t)\} = F(w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot e^{-iwt} dt \quad (5.2)$$

En l'espai freqüencial el producte de convolució esdevé un producte habitual de manera que la transformada de Fourier de la sortida,  $Y_0(w)$ , es pot expressar de la manera següent:

$$Y_0(w) = \mathcal{F}\{y_0(t)\} = H_0(w) \cdot E_0(w) \quad (5.3)$$

on  $E_0(w)$  és la transformada de Fourier del camp elèctric d'entrada i  $H_0(w)$  la *funció de transferència* del canal, que es correspon amb la transformada de Fourier de la resposta impulsional.

Per estudiar la influència de la mostra cal analitzar les variacions que s'obtenen quan el canal de referència,  $H_0(w)$ , es modifica per la presència del material que es vol estudiar. No obstant això, com que els materials bidimensionals es troben dipositats sobre un substrat d'un altre material, cal generalitzar l'anàlisi pel cas d'un sistema amb tres medis materials: referència, substrat i mostra. Per aquest motiu, es realitzen mesures corresponents als espectres dels senyals que han passat pel canal de referència,  $S_0(w)$ , al mateix canal amb una regió que conté substrat sol,  $S_{sub}(w)$ , i a un canal que conté les tres capes,  $S_{2D}(w)$  [159]. En la figura 5.6 se'n mostra l'esquema.

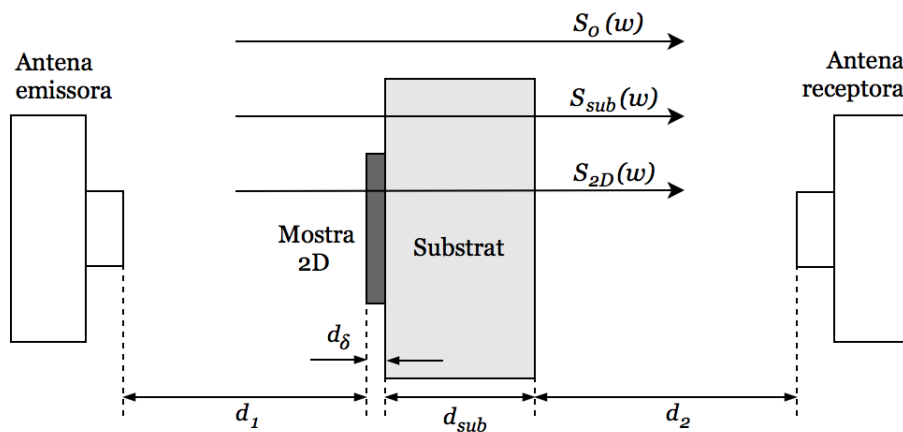


Figura 5.6: Esquema dels senyals transmesos.

De manera que els senyals mesurats al receptor en el domini freqüencial es poden representar com s'indica a les equacions 5.4, 5.5 i 5.6.

$$S_0(w) = H_0(w) \cdot E_0(w) \quad (5.4)$$

$$S_{sub}(w) = H_{sub}(w) \cdot E_0(w) \quad (5.5)$$

$$S_{2D}(w) = H_{2D}(w) \cdot E_0(w) \quad (5.6)$$

El coeficient de transmissió complex del substrat,  $\mathbb{T}_{sub}(w)$ , s'obté dividint el senyal  $S_{sub}(w)$  entre el senyal de referència,  $S_0(w)$ .

$$\mathbb{T}_{sub}(w) = \frac{S_{sub}(w)}{S_0(w)} = \frac{H_{sub}(w)}{H_0(w)} = \rho_{sub}(w) \cdot e^{-i\Phi_{sub}(w)} \quad (5.7)$$

Mentre que 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,  $S_0(w)$ .

$$\mathbb{T}_{2D}(w) = \frac{S_{2D}(w)}{S_0(w)} = \frac{H_{2D}(w)}{H_0(w)} = \rho_{2D}(w) \cdot e^{-i\Phi_{2D}(w)} \quad (5.8)$$

En les equacions 5.7 i 5.8, els coeficients de transmissió complexos s'han expressat en funció dels seus mòduls,  $\rho$ , i les seves fases,  $\Phi$ .

Finalment, si es vol considerar únicament la transmissió de la capa 2D del material a caracteritzar, cal definir un coeficient de transmissió de la capa 2D complex adicional a partir dels dos anteriors,  $\mathbb{T}_{2D-layer}(w)$ .

$$\mathbb{T}_{2D-layer}(w) = \frac{\mathbb{T}_{2D}(w)}{\mathbb{T}_{sub}(w)} = \frac{S_{2D}(w)}{S_{sub}(w)} = \frac{H_{2D}(w)}{H_{Sub}(w)} \quad (5.9)$$

No obstant això, aquest coeficient és més complicat de manipular per extreure altres dades a causa del fet que les funcions de transferència respectives,  $H_{2D}(w)$  i  $H_{Sub}(w)$ , involucren termes de Fabry-Pérot diferents, com es veu més endavant. Per aquest motiu, a la pràctica només s'utilitza per mesurar la transmissió i s'utilitzen  $\mathbb{T}_{sub}(w)$  i  $\mathbb{T}_{2D}(w)$  per l'obtenció de les altres magnituds dels materials.

## 5.2.2 Funcions de transferència

Per caracteritzar les funcions de transferència,  $H(w)$ , 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 5.10 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  $\kappa$  l'índex d'extinció.

$$p_a(w, d_x) = e^{-i \frac{\tilde{n}_a w d_x}{c}} \quad (5.10)$$

Mentre que els coeficients generals 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 incidència normal, són els que es descriuen a les equacions 5.11 i 5.12 [160].

$$t_{a,b}(w) = \frac{2\tilde{n}_a}{\tilde{n}_a + \tilde{n}_b} \quad (5.11)$$

$$r_{a,b}(w) = \frac{\tilde{n}_a - \tilde{n}_b}{\tilde{n}_a + \tilde{n}_b} \quad (5.12)$$

Cal tenir en compte que, tot i que en aquestes expressions s'ha utilitzat l'índex de refracció complex, a la pràctica, la major part dels substrats utilitzats en aquesta tesi són dielèctrics amb molt poques pèrdues i els coeficients d'extinció tendeixen a 0. De fet, en la configuració de transmissió, es considera que la major part del senyal es transmet i, per tant, la contribució del coeficient d'extinció en aquests termes ha de ser negligible per

poder mesurar alguna cosa, especialment en els substrats, que són els materials amb gruix apreciable. En canvi, en l'anàlisi de mostres més absorbents i gruixudes, com és el cas dels metalls, és més adequat utilitzar una configuració de reflexió [161], en què s'utilitza l'expressió 5.12 generalitzada, incloent-hi els angles d'incidència de les equacions 2.8 i 2.10, ja que no es pot utilitzar l'aproximació d'incidència normal.

A partir de les definicions dels coeficients de transmissió, reflexió i propagació, es poden expressar les funcions de transferència  $H_0(w)$ ,  $H_{sub}(w)$  i  $H_{2D}(w)$  en termes dels gruixos dels materials (definitos en la figura 5.6) i dels índexs de refracció del substrat,  $\tilde{n}_{sub}$ , i de la mostra,  $\tilde{n}_{2D}$  [159, 97].

$$H_0(w) = p_0(d_1 + d_\delta + d_{sub} + d_2) \quad (5.13)$$

$$H_{sub}(w) = p_0(d_1 + d_\delta + d_2) \cdot t_{0,sub} \cdot p_{sub}(d_{sub}) \cdot t_{sub,0} \cdot FP_{sub} \quad (5.14)$$

$$H_{2D}(w) = p_0(d_1 + d_2) \cdot t_{0,2D} \cdot p_{2D}(d_\delta) \cdot t_{2D,sub} \cdot p_{sub}(d_{sub}) \cdot t_{sub,0} \cdot FP_{2D} \quad (5.15)$$

On els termes  $FP_{sub}$  i  $FP_{2D}$  es corresponen, respectivament, amb els sumatoris de les reflexions Fabry-Pérot que es produeixen al substrat i a la combinació de substrat i mostra.

$$FP_{sub}(w) = \sum_{m=0}^{\infty} (r_{sub,0}^2 \cdot p_{sub}(2d_{sub}))^m \quad (5.16)$$

$$FP_{2D}(w) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{n+k}{k} \binom{m+k}{k} fp_1^m \cdot fp_2^n \cdot fp_3^k \quad (5.17)$$

$$fp_1(w) = r_{sub,2D} \cdot p_{sub}(2d_{sub}) \cdot r_{sub,0} \quad (5.18)$$

$$fp_2(w) = r_{2D,0} \cdot p_{2D}(2d_\delta) \cdot r_{2D,sub} \quad (5.19)$$

$$fp_3(w) = r_{2D,0} \cdot p_{sub}(2d_{sub}) \cdot p_{2D}(2d_{2D}) \cdot r_{sub,0} \cdot t_{2D,sub} \cdot t_{sub,2D} \quad (5.20)$$

La justificació de l'expressió binomial de l'equació 5.17 s'explica a l'annex A.

### 5.2.3 Índex de refracció del substrat

Un cop definides les funcions de transferència es pot procedir a extreure la informació del substrat. Combinant les equacions 5.7, 5.13 i 5.14 es pot obtenir una expressió analítica del coeficient de transmissió complex del substrat,  $\mathbb{T}_{sub}(w)$ .

$$\mathbb{T}_{sub}(w) = \frac{t_{0,sub}(w) \cdot p_{sub}(w, d_{sub}) \cdot t_{sub,0}(w)}{p_0(w, d_{sub})} \cdot FP_{sub}(w) \quad (5.21)$$

Si en l'equació 5.21 s'utilitzen les definicions dels coeficients de propagació, transmissió i reflexió, corresponents a les equacions 5.10, 5.11 i 5.12, respectivament, i es pren l'índex de refracció de l'aire com a 1, és a dir,  $\tilde{n}_{air} = \tilde{n}_0 = 1$ , es pot obtenir l'expressió analítica del coeficient de transmissió complex del substrat en funció del gruix,  $d_{sub}$ , i de l'índex de

refracció complex del substrat,  $\tilde{n}_{sub}$ . Aquest resultat, que es mostra a les equacions 5.22 i 5.23, coincideix amb el que s'ha utilitzat en l'estudi [97].

$$\mathbb{T}_{sub}(w) = \frac{4\tilde{n}_{sub}}{(\tilde{n}_{sub} + 1)^2} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{sub} - 1) w d_{sub}}{c}} \cdot \sum_{m=0}^{FP} f p_{sub}^m \quad (5.22)$$

$$f p_{sub}(w) = \left( \frac{\tilde{n}_{sub} - 1}{\tilde{n}_{sub} + 1} \right)^2 \cdot e^{-2i \frac{\tilde{n}_{sub} w d_{sub}}{c}} \quad (5.23)$$

On  $FP$  denota el nombre de reflexions Fabry-Pérot del substrat que es tenen en compte en la mesura. De totes maneres, si el gruix del substrat és prou prim o es pren una finestra temporal suficientment gran, de manera que el senyal registrat inclou moltes reflexions, es pot considerar que  $FP \rightarrow \infty$  i l'expressió del sumatori se simplifica:

$$\mathbb{T}_{sub}(w) \Big|_{FP \rightarrow \infty} = \frac{4\tilde{n}_{sub}}{(\tilde{n}_{sub} + 1)^2} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{sub} - 1) w d_{sub}}{c}} \cdot \frac{1}{1 - f p_{sub}(w)} \quad (5.24)$$

Ja que la sèrie geomètrica del terme Fabry-Pérot convergeix [162].

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots + x^n + \dots = \frac{1}{1 - x} \quad \text{quan } |x| < 1 \quad (5.25)$$

Per contra, si s'ignoren les reflexions Fabry-Pérot —suposant que la mostra de substrat és prou gruixuda o que la finestra temporal amb què es treballa és suficientment petita—, el sumatori desapareix i encara se simplifica més:

$$\mathbb{T}_{sub}(w) \Big|_{FP=0} = \frac{4\tilde{n}_{sub}}{(\tilde{n}_{sub} + 1)^2} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{sub} - 1) w d_{sub}}{c}} \quad (5.26)$$

Partint del mòdul i la fase que s'han definit en 5.7 i de les expressions 5.24 o bé 5.26 és possible plantejar algorismes iteratius que permetin extreure l'índex de refracció complex del substrat [163]. A més, justament en el cas que les mostres siguin gruixudes i amb baixa absorció, es compleix que el canvi de fase a causa del canvi de medi és molt inferior al canvi de fase per la propagació, de manera que es pot considerar que el coeficient d'extinció només afecta al terme de propagació, i no pas als coeficients de Fresnel. Com a conseqüència, l'expressió 5.26 es pot reduir a una equació analítica senzilla que relaciona directament l'índex de refracció del substrat amb la fase de  $\mathbb{T}_{sub}(w)$  i el gruix del substrat (vegeu l'equació 5.27). Un cop obtingut, es pot calcular l'índex d'extinció a partir del mòdul de  $\mathbb{T}_{sub}(w)$  mitjançant l'equació 5.28.

$$n_{sub}(w) = \Phi_{sub}(w) \cdot \frac{c}{w d_{sub}} + 1 \quad (5.27)$$

$$\kappa_{sub}(w) = \ln \left( \frac{4n_{sub}}{\rho_{sub}(w)(n_{sub} + 1)^2} \right) \cdot \frac{c}{w d_{sub}} \quad (5.28)$$

Aquestes últimes relacions s'han utilitzat amb èxit en altres estudis per la caracterització de les propietats dielèctriques dels polímers en el rang dels THz [98]. A més, permeten obtenir una primera aproximació de les dades dels substrats, que pot ser necessària com a llavor per a accelerar la convergència dels algorismes iteratius.

### 5.2.4 Conductivitat superficial de les mostres 2D

Un cop caracteritzat el substrat, es pot procedir a estudiar la capa del material 2D mitjançant la combinació de les equacions 5.8, 5.13 i 5.15. El coeficient  $\mathbb{T}_{2D}$  corresponent a l'equació 5.8 no té solució analítica i parteix de la hipòtesi que en les dues capes, substrat i mostra, es produeixen les reflexions de Fabry-Pérot. Ara bé, si en comptes d'utilitzar l'equació 5.15 per caracteritzar la mostra com un sistema doble, es tracta la capa del material 2D com una condició de contorn que presenta una conductivitat superficial,  $\sigma_{2D}$  —la qual cosa té sentit si es té en compte el gruix de la mostra ( $< 10$  nm) respecte de la longitud d'ona del pols incident ( $\sim 1$  mm)—, els coeficients de Fresnel de les equacions 5.11 i 5.12 es poden reescriure amb expressions que depenen de la conductivitat superficial de la mostra i de les impedàncies (o les admitàncies) de la resta de capes: la del buit,  $Z_0$ , i la del substrat,  $Z_0/\tilde{n}_{sub}$  [97, 164].

$$\hat{t}_{0,sub}(w) = \frac{2Z_0^{-1}}{Y_+ + \sigma_{2D}} \quad (5.29)$$

$$\hat{t}_{sub,0}(w) = \frac{2\tilde{n}_{sub}Z_0^{-1}}{Y_+ + \sigma_{2D}} \quad (5.30)$$

$$\hat{r}_{sub,0}(w) = \frac{-Y_- - \sigma_{2D}}{Y_+ + \sigma_{2D}} \quad (5.31)$$

$$Y_+ = Y_0 + Y_{sub} = \frac{1}{Z_0} + \frac{\tilde{n}_{sub}}{Z_0} \quad (5.32)$$

$$Y_- = Y_0 - Y_{sub} = \frac{1}{Z_0} - \frac{\tilde{n}_{sub}}{Z_0} \quad (5.33)$$

De manera que la funció de transferència de l'equació 5.15 esdevé l'expressió de l'equació 5.34 i el coeficient de transmissió de l'equació 5.8 queda com es mostra a les equacions 5.35, 5.36 i 5.37.

$$\hat{H}_{2D}(w) = p_0(d_1 + d_2) \cdot \hat{t}_{0,sub} \cdot p_{sub}(d_{sub}) \cdot t_{sub,0} \cdot \sum_{m=0}^{FP} f p_{bound}^m \quad (5.34)$$

$$\hat{\mathbb{T}}_{2D}(w) = \frac{4X\tilde{n}_{sub}}{\tilde{n}_{sub} + 1} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{sub} - 1) w d_{sub}}{c}} \cdot \sum_{m=0}^{FP} f p_{bound}^m \quad (5.35)$$

$$f p_{bound}(w) = \frac{\tilde{n}_{sub} - 1}{\tilde{n}_{sub} + 1} \cdot (2\tilde{n}_{sub}X - 1) \cdot e^{-2i \frac{\tilde{n}_{sub} w d_{sub}}{c}} \quad (5.36)$$

$$X^{-1} = 1 + \tilde{n}_{sub} + \sigma_{2D}Z_0 \quad (5.37)$$

De nou,  $FP$  denota el nombre de reflexions Fabry-Pérot del substrat que es tenen en compte en la mesura. Cal destacar que, en aquest cas, a diferència del que s'ha vist pel substrat sol a l'equació 5.23, el terme Fabry-Pérot de l'equació 5.36 inclou dos coeficients de reflexió diferents, ja que només una de les cares conté la mostra. A més, es poden repetir les estratègies que s'han seguit amb el substrat per simplificar els termes dels sumatoris Fabry-Pérot. En particular, en cas que el substrat sigui prou ample en relació a

la finestra temporal, es pot realitzar un truncat del senyal i negligir totalment els efectes de les reflexions que es produeixen a l'interior del substrat, és a dir,  $FP = 0$ , que produeix que l'equació 5.35 tingui solució analítica:

$$\sigma_{2D} = \frac{1}{Z_0} \left( \frac{4\tilde{n}_{sub}}{\hat{\mathbb{T}}_{2D}(w) \cdot (\tilde{n}_{sub} + 1)} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{sub} - 1) w d_{sub}}{c}} - 1 - \tilde{n}_{sub} \right) \quad (5.38)$$

Aquesta darrera expressió, per tant, es pot utilitzar sempre que els gruixos del substrat i de la mostra compleixin les dues condicions següents:

- El gruix de la mostra és ordres de magnitud inferior a la longitud d'ona del pols incident de manera que l'ona electromagnètica es pot considerar uniforme en el material 2D a caracteritzar.
- El gruix del substrat és prou gran per obtenir un perfil temporal amb els polsos principal i secundari totalment diferenciats. D'aquesta manera, es pot truncar el senyal i ignorar les reflexions Fabry-Pérot.

En cas que no es complexi la segona condició, és preferible prendre una finestra prou llarga per a considerar que s'han inclòs totes les reflexions, utilitzar l'aproximació de l'equació 5.25 i obtenir la conductivitat a partir de l'equació següent i l'equació 5.37:

$$\hat{\mathbb{T}}_{2D}(w) \Big|_{FP \rightarrow \infty} = \frac{4X\tilde{n}_{sub}}{\tilde{n}_{sub} + 1} \cdot e^{-i \frac{(\tilde{n}_{sub} - 1) w d_{sub}}{c}} \cdot \frac{1}{1 - fp_{bound}(w)} \quad (5.39)$$

No obstant això, en la major part de les mesures que s'han realitzat, els efectes de les reflexions són termes de segon ordre. Es poden veure polsos molt atenuats, que afecten poc a la funció de sortida i, com a conseqüència, els resultats obtinguts per a la conductivitat superficial a partir de les equacions 5.38 (cap reflexió Fabry-Pérot) i 5.39 (infinites reflexions Fabry-Pérot) són molt semblants, tot i que conceptualment són oposades.

## 5.3 Procediment de mesura

Un cop descrita la configuració del sistema i definits els models que s'utilitzaran per obtenir les magnituds a partir de les dades, es poden fer les mesures al laboratori. En aquesta secció es descriu el procés d'obtenció de dades en un cas general, que inclou el calibratge inicial del sistema, les mesures que es realitzen al laboratori i el tractament de dades que cal per obtenir la informació de les mostres. El mètode no requereix cap preparació prèvia sobre les mostres, més enllà de subjectar-les en el portamostres.

### 5.3.1 Calibratge

El primer que s'ha de fer és assegurar que l'alineament del sistema òptic és correcte i que el pols dels THz es genera adequadament. Cal verificar que els senyals òptics arriben correctament a les antenes emissora i receptora: amb un angle d'incidència adequat i una

potència òptica al voltant dels 10 mW. Això inclou ajustar les posicions dels elements del camí òptic i comprovar mitjançant una làmina reflectant o la càmera del mòbil que les trajectòries dels rajos són correctes. Pot semblar una trivialitat i que només cal fer-ho el primer cop, però a la pràctica en la major part de les sessions calia reajustar lleugerament alguns elements del camí òptic abans de poder veure el pols.

Un cop obtingut el pols, el calibratge del sistema consisteix a avaluar la forma, la intensitat i la duració del pols de THz registrat pel sistema d'adquisició quan es propaga lliurement, és a dir, sense el portamostres. Aquest pols és el que s'ha anomenat  $S_0(w)$ , és a dir, és el que s'utilitza com a referència, i cal que tingui una relació senyal-soroll (SNR) suficient per assegurar que es detecten els polsos secundaris deguts a les reflexions Fabry-Pérot que apareixen quan se situen els substrats al portamostres. Per avaluar els polsos en temps real, s'utilitza un bucle que va realitzant mesures ràpides amb temps curts d'integració i finestres temporals estretes, però suficientment llargues per a veure la forma completa del pols. Això permet veure gairebé instantàniament els efectes dels ajustos que es van realitzant. En aquesta etapa cal moure els microposicionadors de les antenes per alinear correctament les antenes emissora i receptora i corregir, si cal, la posició de les lents que concentren el camp del feix dels THz. L'últim pas és ajustar la posició de les lents col·limadores centrals segons el gruix de les mostres. L'objectiu és que el punt focal se situï en la superfície de la mostra (en cas que sigui una mostra 2D dipositada sobre un substrat) o en el pla central (en cas que sigui una mostra tridimensional) respectant les distàncies focals de les lents centrals, que s'han de moure simultàniament.

La comprovació final que l'alineació i la resolució espacial són correctes es pot fer de diverses maneres, però en aquesta tesi se n'han utilitzat principalment dues. Una consisteix a fer un conjunt de mesures sistemàtiques i equidistants al llarg d'una línia, mitjançant el posicionador XY, que proporciona una imatge unidimensional de la mostra. La mostra que s'utilitza en aquest cas consisteix en una sèrie de tires de coure verticals de diverses amplades. Una segona opció és utilitzar una placa de coure perforada que es desplaça en les dues direccions (XY) per generar una imatge bidimensional i que permet obtenir una espècie de projecció 2D del diagrama de radiació de l'antena emissora en el pla de la mostra. En la figura 5.7 es representen els portamostres preparats per a cada una d'aquestes opcions de calibratge. En el primer cas, si s'obté el màxim de cada senyal, es pot reproduir el patró de les tires en una gràfica 2D, mentre que en el segon cas, cal utilitzar una gràfica de calor o una 3D normalitzades per poder representar la distribució d'intensitats.

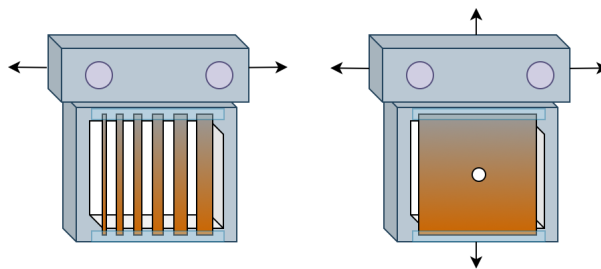


Figura 5.7: Dues opcions del portamostres preparat per al calibratge.



### 5.3.2 Mesures al laboratori

Un cop està calibrat, el procediment de mesura al laboratori és relativament senzill i sistemàtic. Només cal seguir la llista de passos que se cita a continuació:

- Assegurar que tots els aparells estan encesos: l'ordinador, el làser amb l'estabilitzador de temperatura i l'amplificador *Lock-in*.
- Registrar els paràmetres relacionats amb l'ambient al laboratori i els aparells: temperatures, humitat, potència, nivells d'amplificació utilitzats, etc.
- Subjectar la mostra i el substrat corresponent al portamostres. Per fer-ho s'utilitza cinta adhesiva comuna a les vores de la mostra i del substrat i s'intenta que quedin allunyades entre elles i dels laterals del portamostres. En les mostres més delicades, com és el cas de l'òxid de grafè, s'ha utilitzat la part no adhesiva de manera que les mostres queden fixades per pressió.
- Mesurar verticalment, de baix a dalt, per seleccionar la posició de la coordenada vertical  $Y$  del posicionador  $XY$  ( $posY$ ).
- Realitzar una o varies mesures de perfils horitzontals complets, d'esquerra a dreta, segons el resultat de la mesura anterior. Es mesura en uns 60 punts (separats 1 mm) entre les parets laterals del portamostres. Cada punt queda posicionat i definit per les coordenades  $(x, posY)$ .
- Refrescar la referència. Cada 5-7 mesures (entre 3 i 7 mm de recorregut) es fa una mesura addicional de l'aire, a la posició  $(0, posY)$  del posicionador  $XY$ . D'aquesta manera es pot veure l'evolució del pols de referència, si n'hi ha, i es pot disposar de mesures de referència temporalment properes als punts de mesura finals seleccionats.
- Guardar el fitxer (.mat) que conté totes les dades recollides.

El codi que permet realitzar aquests passos i registrar els noms de les variables de manera sistemàtica està descrit a l'annex B. Si tot funciona correctament, el temps total d'una presa de dades amb una precisió estàndard pot ser inferior als 15 minuts. Si s'incrementa el temps d'integració, la finestra temporal i el nombre de punts per mostra, el temps de mesura pot pujar fins a unes poques hores. Aquests temps són especialment grans (unes 12 - 20 hores) si s'opta per una mesura bidimensional. Cal tenir en compte que, en aquests casos, la diferència temporal pot estar associada a canvis importants en les condicions ambientals al laboratori —principalment, en la humitat i la temperatura—, de manera que cal tenir-ho en compte en l'anàlisi dels resultats. Cal recordar que la conductivitat depèn de la temperatura. En alguns experiments s'ha treballat amb la mostra dins d'una cambra de metacrilat per protegir el sistema de mesura.

És necessari mesurar els gruixos dels substrats sense mostra,  $d_{sub}$ , ja que, com s'ha vist a l'apartat anterior, són indispensables en el procés d'anàlisi de dades i són paràmetres que no sempre s'obtenen dels proveïdors amb la precisió suficient. Les mesures d'aquests gruixos s'han realitzat amb cargol mil·limètric o enfocant les dues cares de la mostra amb un microscopi òptic i calculant el gruix a partir del nombre de voltes que s'han fet al selector de la posició de la lent per passar d'una cara a l'altra.

### 5.3.3 Processament de dades

Per extreure la informació de les mostres a partir de les mesures que s'han recollert al laboratori, s'han de tractar les dades mitjançant l'anàlisi teòrica del comportament dels polsos. A continuació, es descriuen els passos a seguir.

1. Representació del perfil horitzontal de la mostra per visualitzar les diverses regions, avaluar l'homogeneïtat de les mostres i seleccionar els punts d'interès. També es poden representar tots els polsos en una gràfica 3D per veure les reflexions Fabry-Pérot que es produeixen i estimar la longitud de la finestra temporal.
2. Obtenció dels senyals temporals  $y_0(t)$ ,  $y_{sub}(t)$  i  $y_{2D}(t)$ , corresponents, respectivament, a l'amplitud del camp elèctric del pols de Terahertz en l'espai lliure (aire), passant únicament pel substrat i passant per la combinació del substrat i la mostra. Cal agafar la referència més propera (temporalment) als senyals seleccionats.
3. Estimació de l'índex de refracció,  $n_{sub}^e(w)$ , del substrat a partir de la primera reflexió Fabry-Pérot que es produeix en  $y_{sub}(t)$  i del gruix del substrat.
4. Transformació dels senyals temporals al domini freqüencial,  $S_0(w)$ ,  $S_{sub}(w)$  i  $S_{2D}(w)$ , mitjançant la transformada de Fourier (FFT).
5. Càlcul dels coeficients de transmissió complexos,  $\mathbb{T}_{sub}(w)$  i  $\mathbb{T}_{2D}(w)$ , i de la transmissió de les mostres.
6. Obtenció de l'índex de refracció,  $n_{sub}(w)$ , i de l'índex d'extinció,  $\kappa_{sub}(w)$ , del substrat a partir d'un algorisme iteratiu que parteix de  $\mathbb{T}_{sub}(w)$  i de l'estimació de  $n_{sub}^e(w)$  que es pot utilitzar com a llavor.
7. Estimació de la conductivitat superficial del material bidimensional,  $\sigma_{2D}(w)$ , a partir de  $n_{sub}(w)$ ,  $\kappa_{sub}(w)$  i  $\mathbb{T}_{2D}(w)$ . En aquest punt cal seleccionar un model en funció del nombre de reflexions Fabry-Pérot que s'inclouguin en el senyal temporal:
  - Si no se n'hi inclou cap, s'utilitza l'equació 5.38.
  - Si se n'hi inclouen prou per considerar que s'hi inclouen totes, és a dir, s'agafa una finestra temporal llarga, s'utilitza l'equació 5.39,
  - En cas contrari, s'agafa l'expressió general de l'equació 5.35, tot seleccionant el nombre de reflexions Fabry-Pérot per al sumatori.
8. Obtenció de la impedància superficial a partir de la conductivitat superficial.

Cal notar que segons el model seleccionat en el punt 7, pot ser necessari un truncatge dels vectors temporals per incloure més o menys polsos secundaris. A la pràctica, per a cada mostra analitzada s'han utilitzat diversos models (i truncatges) per verificar que els resultats coincideixen i, en la major part dels casos, el valor mitjà de conductivitat ha estat sempre el mateix i només ha canviat la fluctuació o el rang de validesa del resultat. Això dona certa seguretat i robustesa al mètode.

De nou, els codis principals per implementar aquests passos es descriuen a l'annex B. Un cop explicats els procediments de mesura, es presenten els principals resultats obtinguts amb el mètode THz-TDS aplicat a la caracterització de les mostres de materials 2D.

## 5.4 Caracterització THz-TDS del grafè

El grafè és el primer material 2D que s'analitza en aquesta tesi, principalment per dos motius. En primer lloc, pel fet de ser un dels materials 2D més coneguts i analitzats. De fet, el 2011 Liang *et al.* [97] ja van publicar un estudi en què s'utilitzava el THz-TDS en configuració de transmissió per analitzar aquest material amb la mateixa metodologia que se segueix en aquest estudi i encara el 2020 [100] i el 2021 [39] segueixen sortint articles de caracterització de la conductivitat del grafè mitjançant aquesta tècnica. Això permet comparar els resultats obtinguts amb els valors d'altres investigadors per contrastar resultats i per verificar que els ordres de magnitud són coherents. En segon lloc, pel fet de ser un material 2D molt bon conductor. Això el fa útil com a patró de referència de cara a comparar la transmitància i la conductivitat superficial amb els altres materials bidimensionals que s'analitzen posteriorment.

### 5.4.1 Grafè monocapa sobre quars

El primer grafè que s'analitza és la mostra de grafè sobre quars d'1 mm de gruix obtingut a la Universitat de Sejong (Corea). Concretament, la mostra Gr-S2, de la qual l'espectroscòpia Raman ha verificat que correspon a un grafè monocapa d'alta qualitat. Se subjecten substrat i mostra en el portamostres mitjançant cinta adhesiva colocada als extrems, tal com es mostra en la figura 5.8.

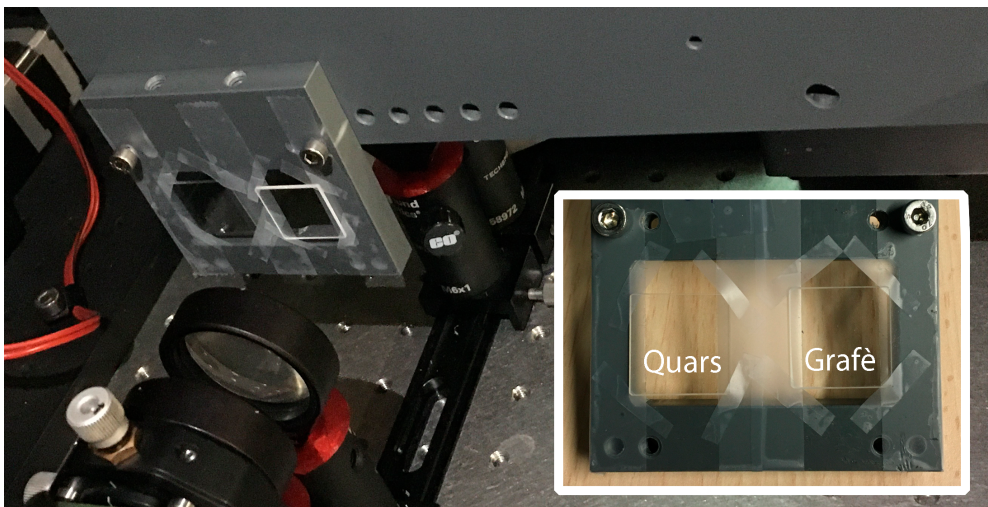


Figura 5.8: Fotografia del quars i de la mostra Gr-S2 en el portamostres.

Un cop situats al posicionador XY, es van realitzant les mesures del camp elèctric en el domini temporal en unitats arbitràries (u. a.) al llarg d'una línia horitzontal. El resultat d'aquestes mesures es pot veure en la gràfica 3D de la figura 5.9. Es poden identificar perfectament els polsos dels feixos de THz i com se'n modifica la forma en funció del material que travessa. S'han marcat tres corbes que representen candidats pels senyals temporals  $y_0(t)$  (referència de l'aire),  $y_{sub}(t)$  (substrat sol) i  $y_{2D}(t)$  (substrat amb grafè). També s'indiquen els punts on apareixen les reflexions Fabry-Pérot degudes a les làmines

de quars. Cal notar que aquests pics no es veuen als senyals que passen per l'aire. Els marcs dels portamostres són gruixuts, d'1 cm aproximadament, de manera que els polsos que passen a través d'aquestes regions es retarden i s'atenuen molt més.

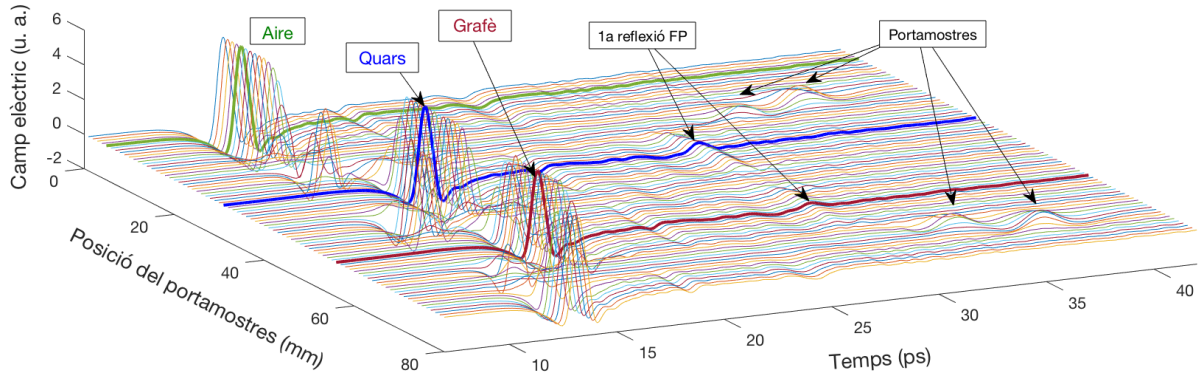


Figura 5.9: Camp elèctric en el domini temporal en unitats arbitràries (u. a.) de la mostra de grafè sobre quars, en funció de la posició del portamostres respecte del feix incident.

Si se seleccionen els màxims dels pics principals de cada pols, es pot representar el perfil unidimensional del portamostres (vegeu la figura 5.10), en què es poden diferenciar perfectament les mesures fetes a l'aire, als laterals del marc del portamostres, a les zones irregulars causades per la cinta adhesiva i a les dues superfícies d'interès: el substrat de quars i la mostra Gr-S2. Com més gruixuda i absorbent és la capa, més s'atenua el pols principal. La diferència entre les amplituds del substrat i de la mostra és l'atenuació introduïda per la capa de grafè que, tot i ser un material amb un gruix inferior als 10 nm, causa una atenuació molt significativa.

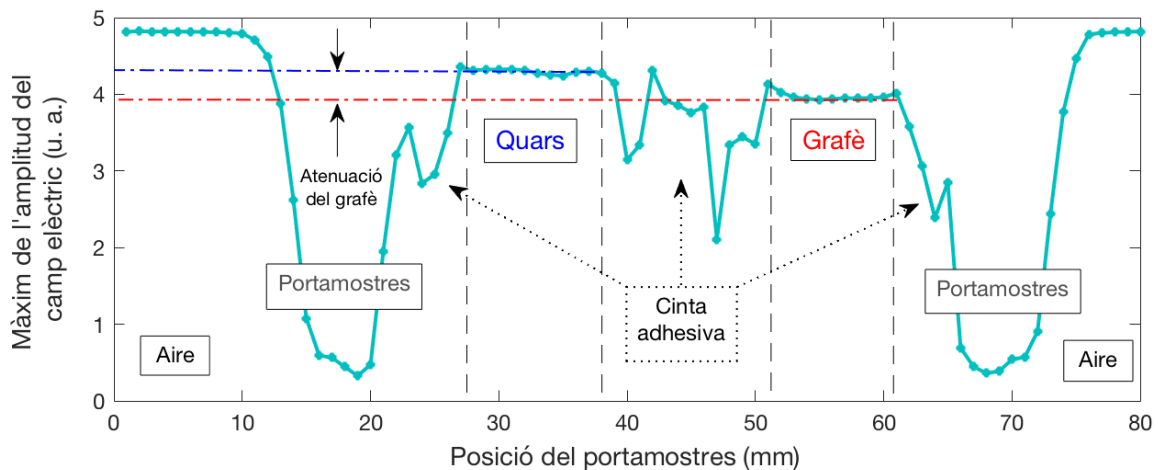


Figura 5.10: Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal de la mostra de grafè sobre quars, Gr-S2.

En la figura 5.11 es mostren els tres senyals corresponents als camps elèctrics en el domini temporal dels polsos de referència,  $y_0(t)$ , del substrat de quars,  $y_{sub}(t)$ , i de la mostra de

grafè sobre quars,  $y_{2D}(t)$ . Es poden veure les atenuacions i els retards que es produeixen en  $y_{sub}(t)$  i  $y_{2D}(t)$  respecte de  $y_0(t)$  i també l'amplitud i el retard de les primeres reflexions Fabry-Pérot. En particular, si s'analitza el substrat, de la diferència temporal,  $\Delta t$ , entre el pic principal, situat a  $t_0 = 16,4$  ps, i la primera reflexió Fabry-Pérot, que es produeix en  $t_1 = 29,0$  ps, es pot obtenir una estimació aproximada de la part real de l'índex de refracció del substrat, ja que és el temps que necessita el pols per recórrer dos cops el gruix del substrat, és a dir:

$$n_{sub}^e = \frac{c}{v_{sub}} = \frac{c \Delta t}{2 d_{sub}} \approx 1,89 \quad (5.40)$$

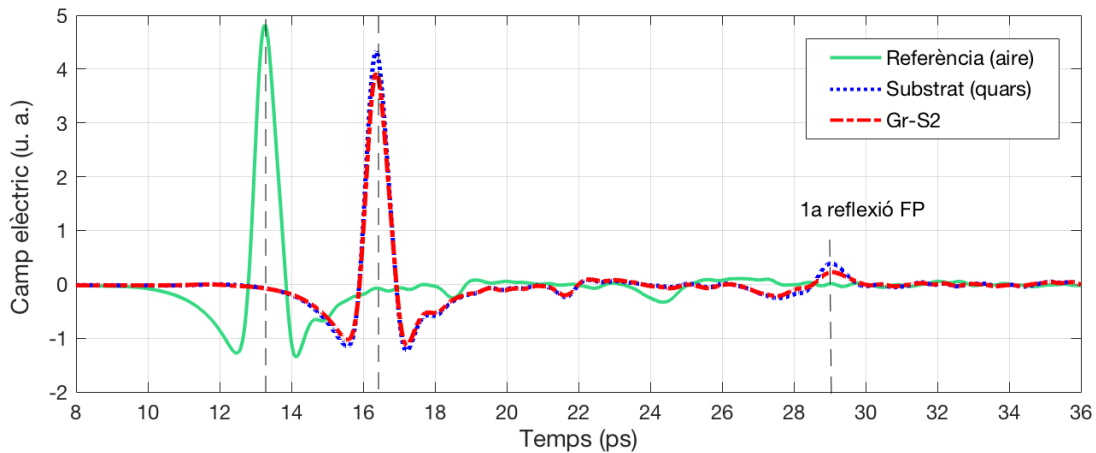


Figura 5.11: Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència  $y_0(t)$ , del substrat de quars  $y_{sub}(t)$  i de la mostra de grafè sobre quars  $y_{2D}(t)$ .

El càlcul de  $n_{sub}^e$  també es pot fer a partir de la diferència de temps entre el pols de referència situat a  $t_{ref} = 13,3$  ps i el pols que arriba a  $t_0$ , que s'ha endarrerrit pel fet de passar un cop a través del gruix del substrat (en lloc de passar per l'aire). Per tant, suposant que  $n_{aire} = 1$ , s'obté una segona estimació, que es mostra en l'equació 5.41. Aquesta aproximació és útil quan la posició de la primera reflexió Fabry-Pérot no està clara o si directament no apareix a causa de l'atenuació del substrat.

$$n_{sub}^e = \frac{c(t_0 - t_{ref})}{d_{sub}} + 1 \approx 1,93 \quad (5.41)$$

Tot i que els valors no són idèntics, són prou similars per tenir una certa orientació en el rang de valors que s'utilitzaran en l'algorisme de caracterització del substrat, que també inclou l'índex d'extinció. Això redueix els temps de càlcul i resulta especialment útil per verificar que els valors que van apareixent més endavant són coherents.

Per analitzar l'atenuació s'utilitzen els espectres en el domini freqüencial. En la figura 5.12 es mostra l'amplitud de la FFT dels senyals de la figura 5.11 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 [165, 166, 167, 168]. En particular, es ben conegut que el vapor d'aigua de l'atmosfera produeix

pics d'absorció a 557, 750, 988, 1090, 1160, 1409 i 1604 GHz, entre d'altres, que es veuen també en la resta d'espectres que s'han anat mesurant. Aquests pics fan que la SNR a aquestes freqüències en particular sigui molt baixa.

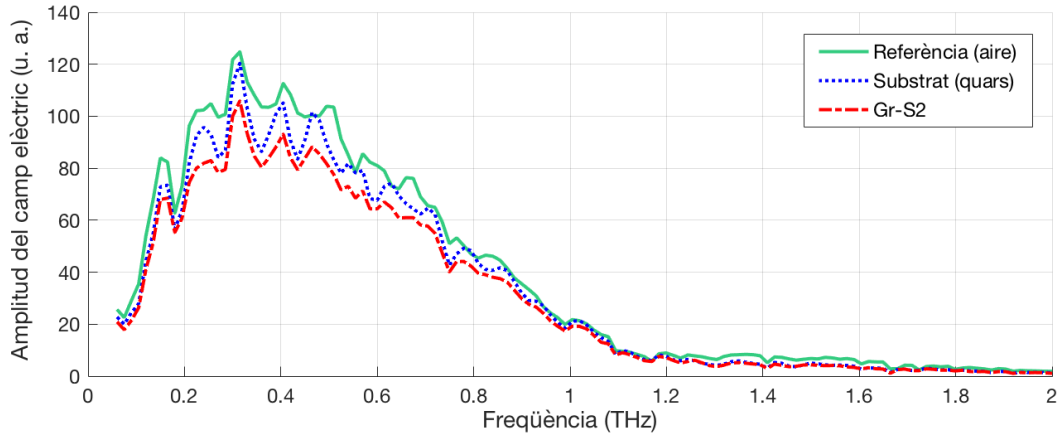


Figura 5.12: Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència  $S_0(w)$ , del substrat de quars  $S_{sub}(w)$  i de la mostra de grafè sobre quars  $S_{2D}(w)$ .

La transmitància del substrat i la transmitància deguda únicament a la capa de grafè es poden veure en la figura 5.13. Aquesta figura també inclou versions suavitzades de les transmitàncies, que s'han obtingut mitjançant un filtratge mòbil de les dades, que calcula la mitjana de cinc punts, aplicant la funció *smooth* de Matlab [169]. El substrat deixa passar al voltant del 90 % del senyal fins a 1,2 THz i després cau a aproximadament un 65 %. Tot i això, com que la SNR per sobre de 1,2 THz és tan baixa, aquest 65 % no es pot considerar fiable, ja que l'error en aquesta regió és molt elevat. La transmitància de la capa de grafè respecte del senyal que només passa pel substrat es troba lleugerament per sobre del 90 %, i és molt propera a la transmitància del substrat produint que la transmitància total de la mostra Gr-S2 sigui aproximadament d'un 80 %. Aquest valor és molt il·lustratiu de l'alta absorció del grafè, ja que el gruix de la capa de grafè és entre cinc i sis ordres de magnitud inferior al gruix del substrat.

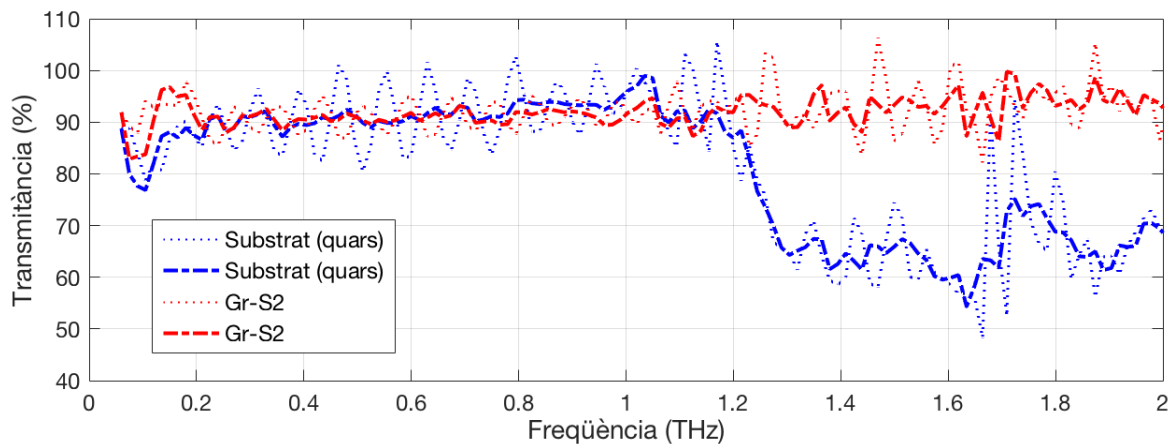


Figura 5.13: Transmitàncies i transmitàncies suavitzades del substrat de quars i de la capa de grafè de la mostra Gr-S2.

A partir del coeficient de transmissió complex del substrat,  $\mathbb{T}_{sub}(w)$ , i utilitzant un interval de valors entre 1 i 3, al voltant del valor estimat de l'índex de refracció del substrat  $n_{sub}^e$  de l'equació 5.40, s'inicia l'algorisme iteratiu. En aquest cas, s'ha utilitzat el model de l'equació 5.24, que considera infinites reflexions Fabry-Pérot, i s'ha agafat tota la finestra temporal disponible. Tot i això, aplicant l'algorisme sobre una finestra temporal truncada i utilitzant l'expressió de l'equació 5.26, s'obté un valor pràcticament idèntic però amb petites oscil·lacions respecte de la mitjana. El resultat obtingut en el primer cas es mostra en la figura 5.14. L'índex de refracció del substrat és aproximadament 1,92, totalment coherent amb el segon valor estimat, i molt constant en tot el rang comprès entre 200 i 1600 GHz. L'índex d'extinció és baix, pràcticament 0 en el mateix interval, de manera que les pèrdues degudes a la propagació a través del quars són negligibles.

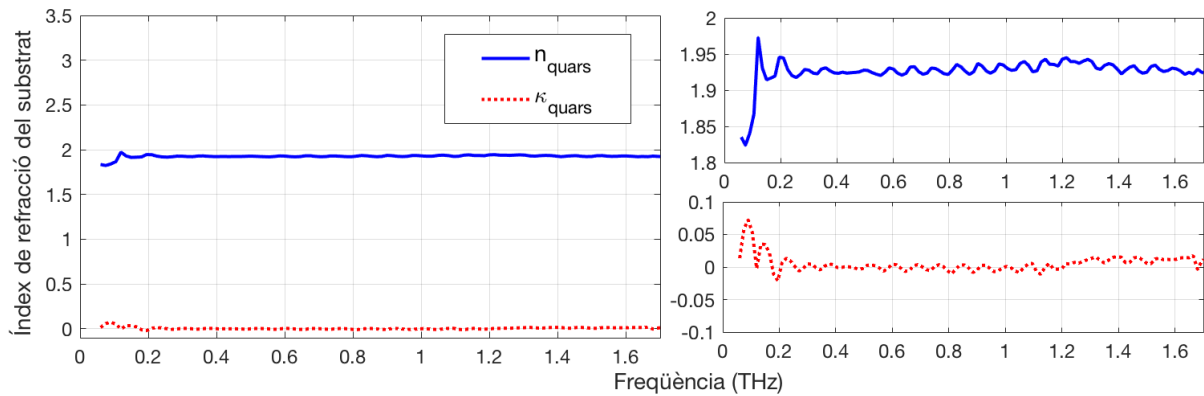


Figura 5.14: Índex de refracció complex del Quars-Gr. A la dreta es mostra l'ampliació de les parts real,  $n_{quars}$  en blau, i imaginària,  $k_{quars}$  en vermell.

Un cop obtingut l'índex de refracció a cada freqüència es calcula la conductivitat superficial a partir de l'equació 5.38. El resultat es mostra en la figura 5.15.

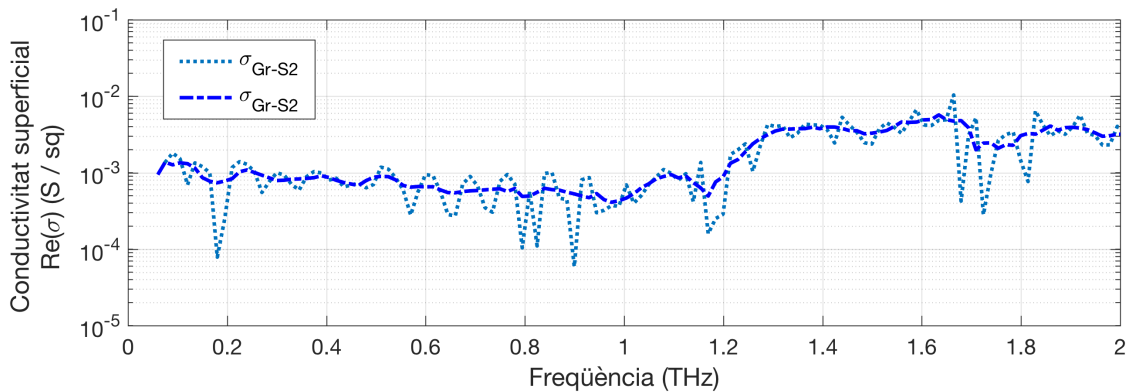


Figura 5.15: Conductivitat superficial del grafè sobre quars, on s'ha dibuixat també la corba suavitzada.

La conductivitat superficial obtinguda es troba entre 0,6 i 1 mS/ $\square$  per sota d'1,2 THz i creix fins 5 mS/ $\square$  a freqüències superiors, segurament degut a la baixa SNR i a l'error calculat en la transmitància del substrat en aquest rang. Els valors obtinguts són molt propers als obtinguts per Liang *et al.* [97] en el cas de grafè sobre vidre en el rang entre 0,2 i 0,7 THz (al voltant d'1 mS/ $\square$  de mitjana) i també és coherent amb els valors obtinguts

per Gabriel *et al.* [40] pel grafè sobre diferents substrats en el rang entre 0,2 i 2,5 THz (segons el substrat, entre 0,5 i 3,5 mS/□).

Finalment, tenint en compte que el gruix del substrat és un paràmetre fonamental de l'anàlisi, dels models i dels algorismes utilitzats, es repeteix tot el procés considerant els valors extrems de la tolerància del 5%, és a dir, considerant que el gruix és 0,95 i 1,05 mm, respectivament. Els resultats obtinguts per a les conductivitats superficials en cada cas es mostren en la figura 5.16. Tot i que les gràfiques obtingudes presenten oscil·lacions importants en la zona compresa entre 0,4 i 1,1 THz, els valors mitjans i les corbes suavitzades són molt similars i els ordres de magnitud segueixen coincidint.

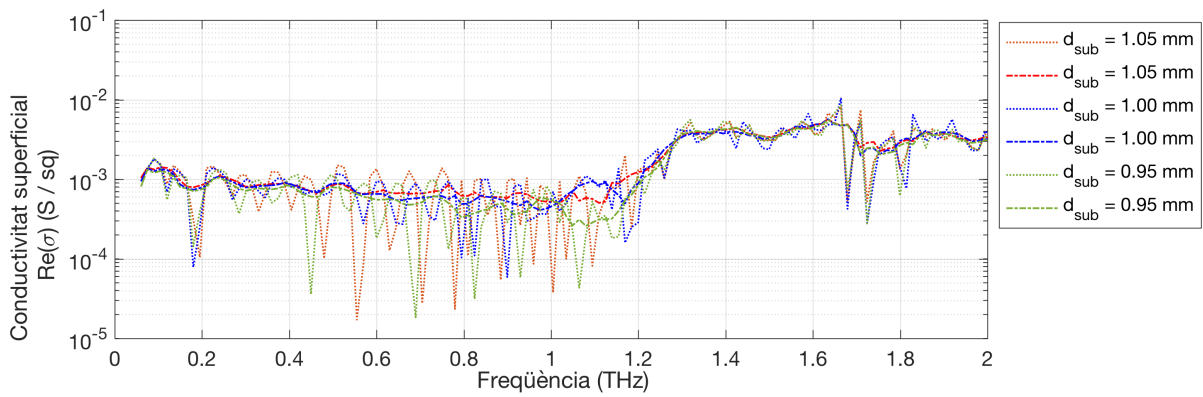


Figura 5.16: Conductivitat superficial del grafè sobre quars per a diferents valors del gruix del substrat dins de la tolerància proporcionada pel fabricant.

Un cop analitzada la mostra Gr-S2, es pot procedir a analitzar la Gr-S1. Cal recordar que l'espectroscòpia Raman només ha mostrat grafè a Gr-S2 i que l'espectre de la mostra Gr-S1 és idèntic a l'obtingut pel substrat sol (vegeu la figura 4.6). Tenint en compte que el pols dels THz ha de travessar les dues cares, s'utilitza el mètode amb Gr-S1 per corroborar que no hi ha grafè, ni res similar, en cap de les dues cares. En el perfil horitzontal de la mostra de la figura 5.17 es pot veure que, efectivament, l'atenuació de la mostra Gr-S1 i del substrat sol són iguals, és a dir, no hi ha grafè i no cal seguir el procés d'anàlisi.

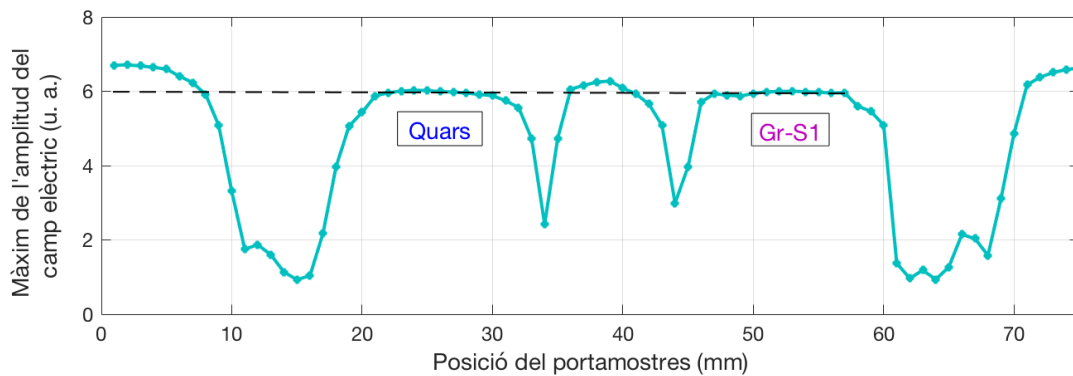


Figura 5.17: Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal virtual del Gr-S1 en comparació amb el substrat sol.



### 5.4.2 Grafè sobre diferents substrats

En aquest apartat l'objectiu és analitzar un mateix material bidimensional sobre diferents substrats. Per això es continua l'anàlisi THz-TDS sobre les mostres de grafè sobre tres substrats (quars, PET i silici) de Graphenea. S'ha seguit la mateixa metodologia que D. Gabriel en els seus treballs [170, 171], per tal de veure les variacions que es produeixen en el material degut als substrats.

El primer que s'analitza és el grafè sobre quars de Graphenea, Gr-Qu-g, ja que és el que va millor per comparar amb els resultats obtinguts en la mostra Gr-S2. En la figura 5.18 es poden veure tots els polsos que s'han mesurat al llarg d'una línia horitzontal i en la figura 5.19 els valors màxims de cada pols.

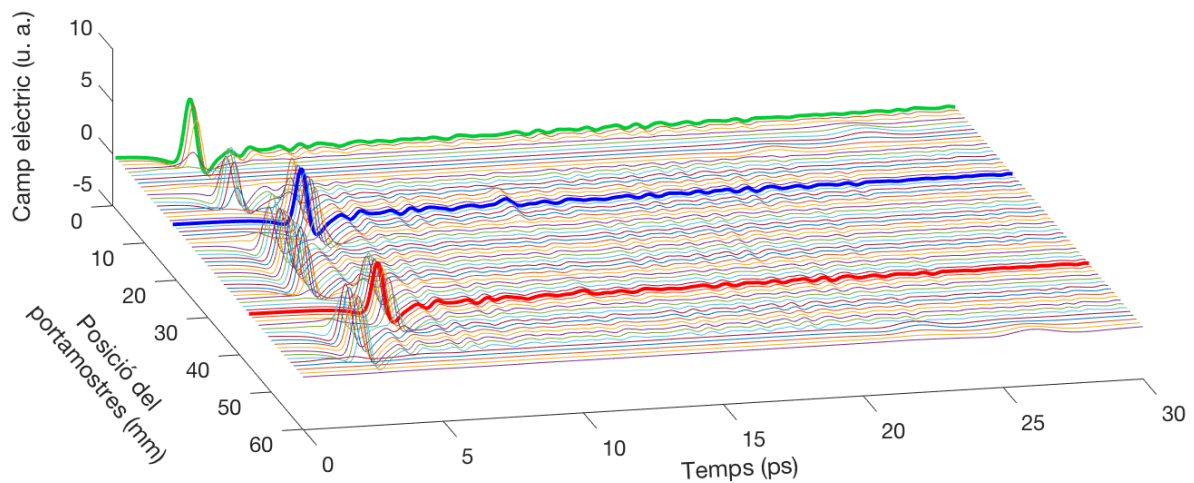


Figura 5.18: Camp elèctric en el domini temporal de la mostra de grafè sobre quars de Graphenea en funció de la posició del portamostres.

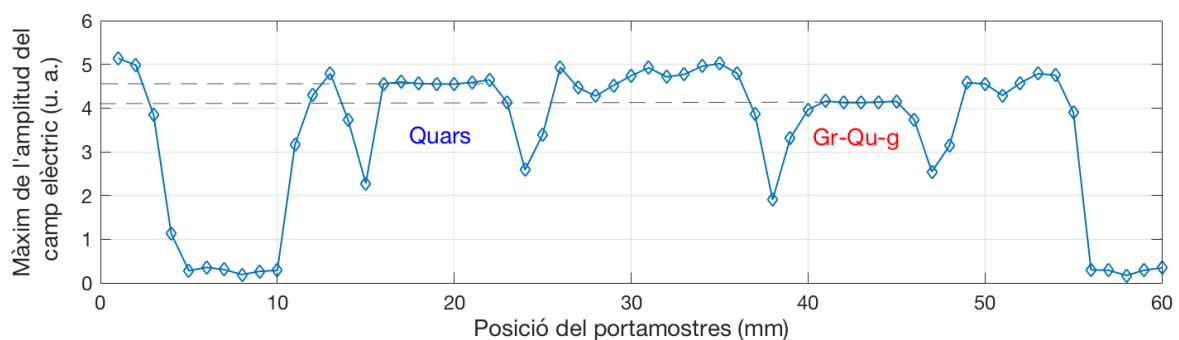


Figura 5.19: Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal del grafè sobre quars de Graphenea, Gr-Qu-g, i del substrat de quars de Graphenea, Quars-g.

Com que les superfícies de les mostres de Graphenea són més petites, hi ha menys punts disponibles, però les zones d'interès són perfectament visibles i uniformes. Seleccionant dos punts centrals de cada zona i un valor de referència es pot veure la informació temporal (figura 5.20) i freqüencial (figura 5.21) dels senyals d'interès.

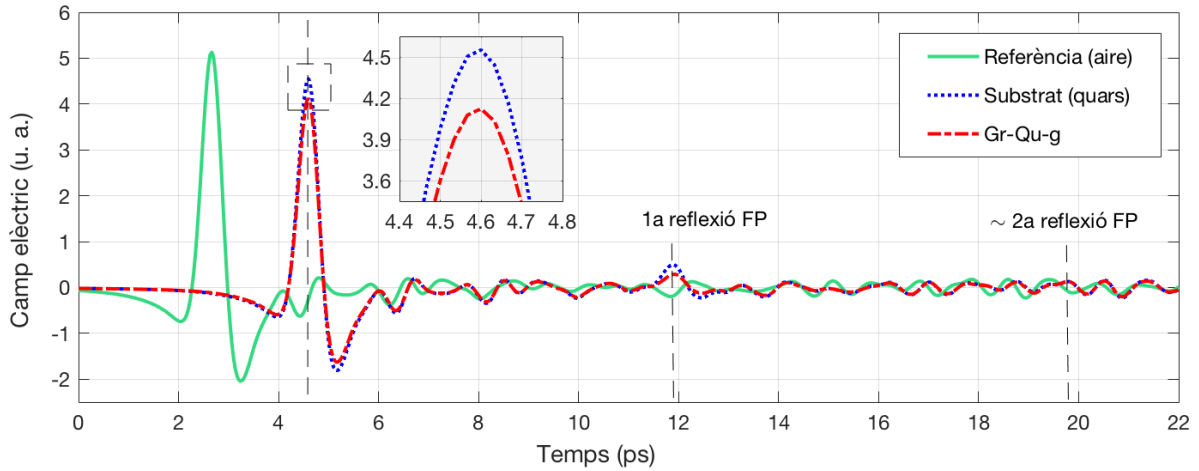


Figura 5.20: Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència (aire), del substrat de quars, Quars-g, i de la mostra de grafè sobre quars de Graphenea, Gr-Qu-g.

En la figura 5.20 s'han indicat les posicions de les dues primeres reflexions Fabry-Pérot, que són visibles amb una finestra més curta pel fet que el substrat és la meitat de gruixut que en el cas del Quars-Gr. Tot i això, el retard de la primera reflexió,  $\Delta t \sim 7,3$  ps, és superior a la meitat del que s'ha obtingut pel Quars-Gr, de manera que l'índex de refracció estimat és superior, al voltant de 2,18. Aquest valor és més proper al valor esperat per un quars cristal·lí que el que s'ha obtingut en les mostres Gr-S2, ja que la constant dielèctrica del quars es troba entre 4,51 i 4,60 segons el pla cristal·lí [172].

Pel que fa a les atenuacions del camp elèctric, el pic principal de referència passa de 5,13 u.a. a 4,55, quan passa pel quars, i a 4,12, quan ho fa per la mostra completa. De manera que el substrat redueix l'amplitud del pols principal en un 11,3% i la mostra completa ho fa en un 19,7%. La reducció relativa del pols principal deguda a la capa de grafè respecte del pols que passa pel substrat és d'un 9,4%. D'altra banda, tenint en compte que l'amplitud de la primera reflexió Fabry-Pérot es redueix en gairebé un 90%, la segona reflexió és tan feble que pràcticament queda emmascarada pel soroll i les fluctuacions del pols principal.

Passant al domini freqüencial, com es mostra en la figura 5.21, es pot veure que les amplades de banda dels espectres són superiors a les obtingudes en les mesures de la mostra Gr-S2. El senyal de referència és més estable i presenta una SNR acceptable fins a aproximadament 2 THz. Tot i això, es pot veure que els pics d'absorció del vapor d'aigua de l'atmosfera a 557, 750, 988, 1090, 1160, 1409 i 1604 GHz són igualment molt evidents. Aquest increment en la SNR produeix que, en l'anàlisi de la transmitància en el rang per sobre dels 1,2 THz, els valors obtinguts per al substrat siguin més coherents, ja que no es veu una caiguda brusca com en el cas de la mostra Gr-S2 (vegeu la figura 5.13). La transmitància del quars es manté al voltant del 90% tot i que el substrat és la meitat de gruixut respecte de les mostres Gr-S2. Això és coherent amb els valors obtinguts pel coeficient d'extinció, pràcticament zero en els dos casos (vegeu les figures 5.14 i 5.23), de manera que les pèrdues són principalment degudes als canvis de medi, és a dir, als coeficients de Fresnel, i no pas a la propagació a través dels substrats de quars.

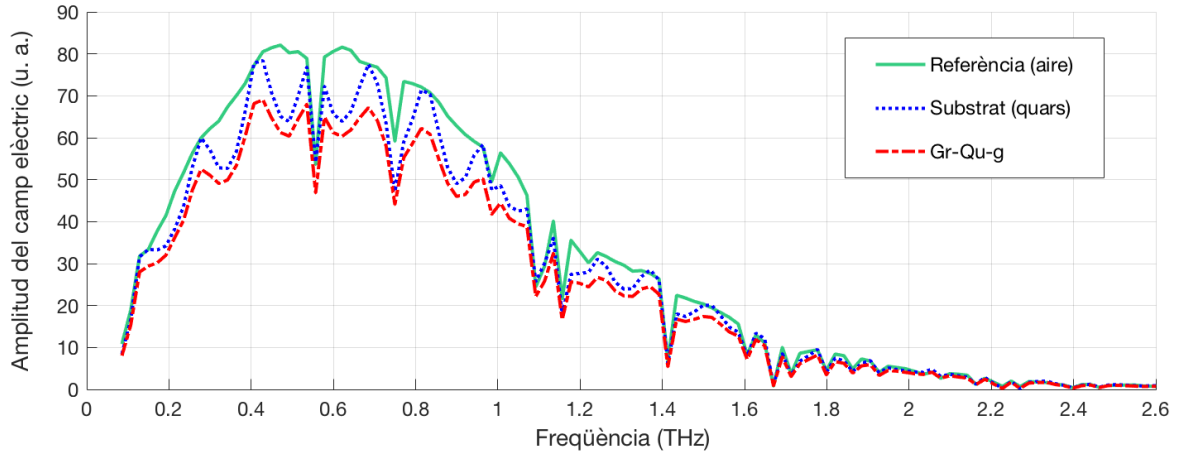


Figura 5.21: Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i de la mostra de grafè sobre quars de Graphenea.

La transmitància d'aquest grafè es mostra en la figura 5.22. El valor suavitzat es troba entre el 90 % i el 93 %, molt similar a la del grafè de les mostres Gr-S2.

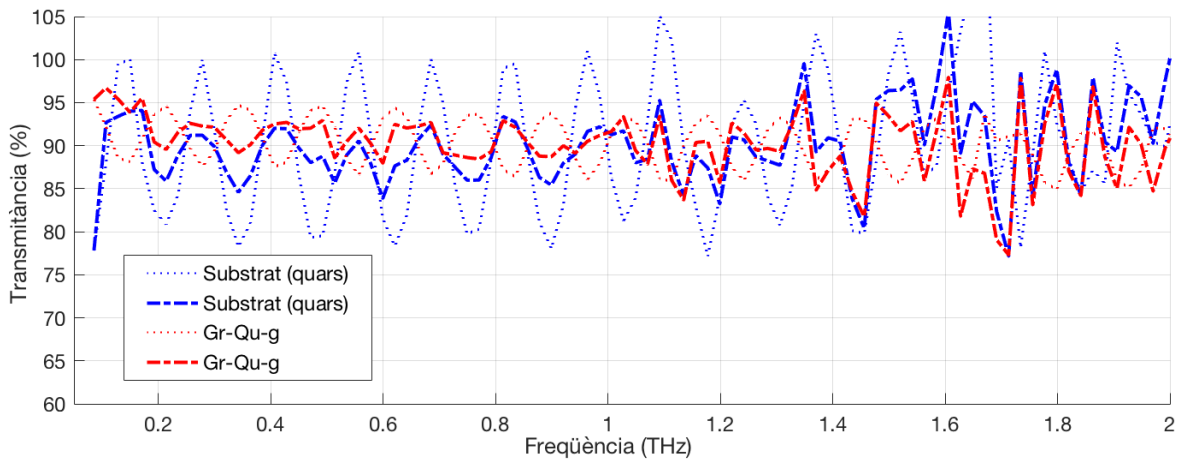


Figura 5.22: Transmitància i transmitància suavitzada de les mostres de grafè i del substrat de quars de Graphenea.

La figura 5.23 mostra que l'índex de refracció d'aquest quars, obtingut a partir de l'algorisme iteratiu, és efectivament superior al del quars de les mostra Gr-S2 (vegeu la figura 5.14). El valor mitjà es troba al voltant de 2,15, molt proper al valor estimat a partir de la primera reflexió Fabry-Pérot,  $n_{sub}^e$ , i encara més proper al valor esperat del quars cristal·lí [172]. De nou, l'increment de la SNR fa que els valors siguin estables en un major rang freqüencial.

Finalment, la conductivitat superficial obtinguda (figura 5.24) es troba entre 0,5 i 0,9 mS/□, molt similar però lleugerament inferior a la de les mostres Gr-S2. Aquest resultat és coherent amb els resultats dels espectres Raman, ja que les mostres Gr-S2 presenten una qualitat superior pel que fa a nombre de capes i quantitat de defectes i té sentit que siguin més conductores.

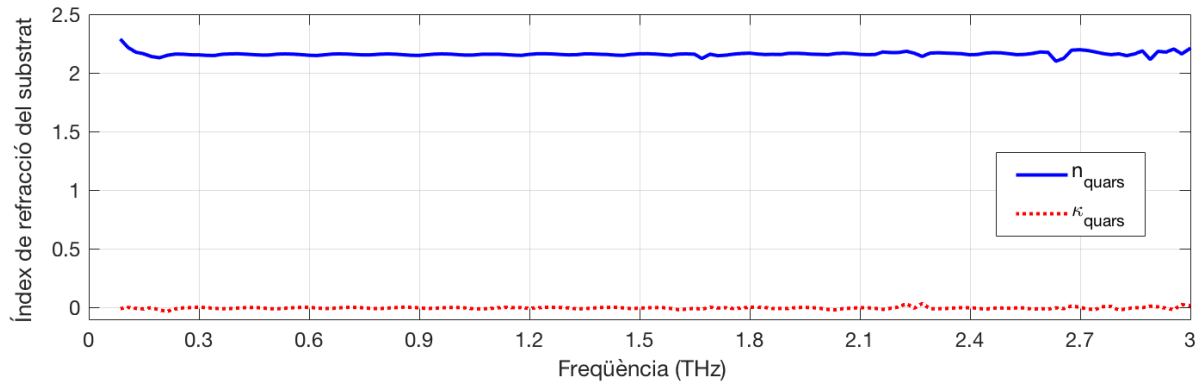


Figura 5.23: Índex de refracció i d'extinció del Quars-g.

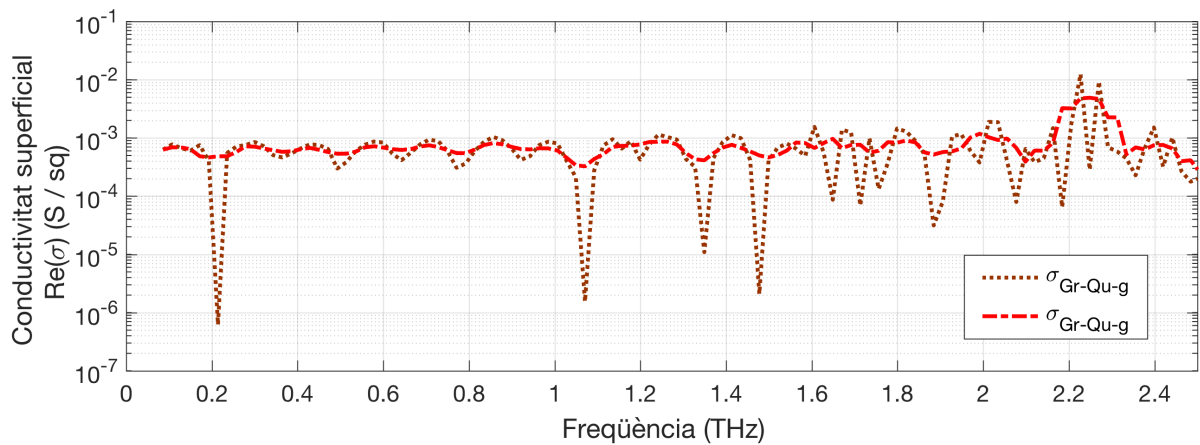


Figura 5.24: Conductivitat superficial i conductivitat superficial suavitzada del grafè sobre quars de Graphenea.

Les següents mostres a analitzar són les de grafè sobre PET, Gr-PET-g, obtingudes a Graphenea. En la figura 5.25 es poden veure els valors màxims de cada pols al llarg d'una línia horitzontal virtual sobre el portamostres. Les regions del substrat i de la mostra es poden identificar perfectament i són uniformes.

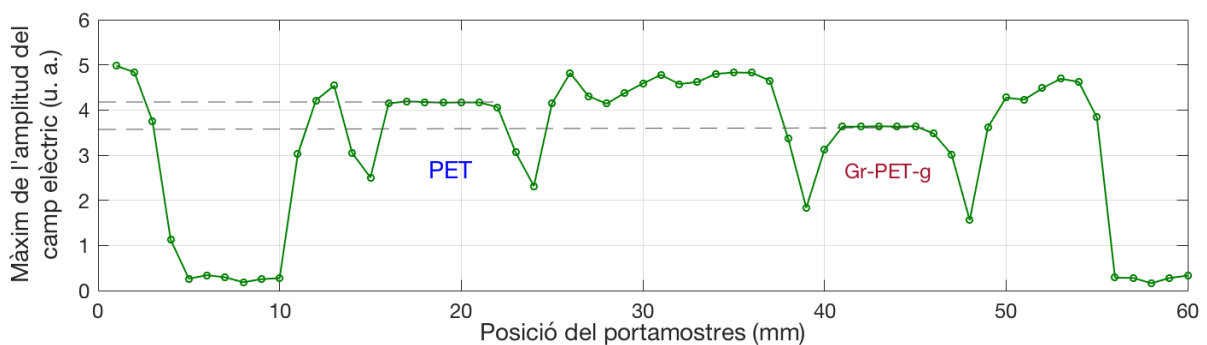


Figura 5.25: Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal del grafè sobre PET de Graphenea.

Si s'analitzen els senyals temporals de la figura 5.26, es pot veure que els retards en general són molt menors que els que s'han vist en les mesures de grafè sobre quars. Els tres pics principals són molt propers i el retard de la primera reflexió és aproximadament  $\sim 3$  ps. Això és degut al fet que el substrat és la meitat de gruixut que el Quars-g. Tot i això, les atenuacions que experimenten els polsos que travessen el substrat són similars, o fins i tot superiors, a les que s'han obtingut en el cas dels substrats de quars. De fet, la primera reflexió Fabry-Pérot està molt atenuada i superposada amb l'arribada del pols principal, de manera que és complicat determinar-ne la posició del màxim per calcular l'estimació del substrat,  $n_{sub}^e$ . La segona reflexió Fabry-Pérot està completament emmascarada. Això és indicatiu que les pèrdues en aquest substrat són més elevades.

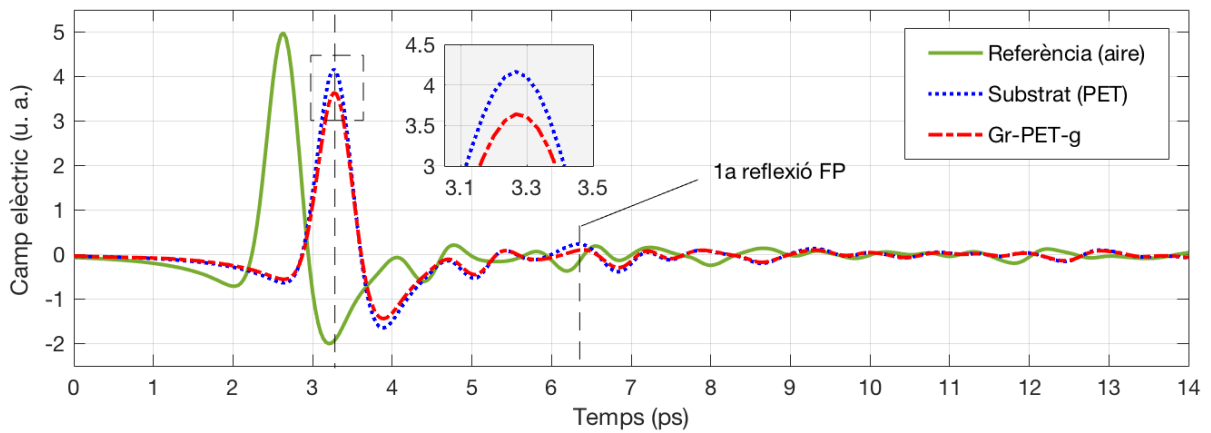


Figura 5.26: Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència (aire), del substrat de PET i de la mostra de grafè sobre PET de Graphenea.

Analitzant l'amplitud dels espectres de la figura 5.27 es pot veure que l'atenuació del PET és més intensa que en el cas del Quars-g i que la SNR disminueix molt a partir de 1,6 THz. En aquest cas, però, es pot veure que el comportament del PET és més lineal, ja que els espectres del PET i del Gr-PET-g presenten essencialment els mateixos pics d'absorció que la referència.

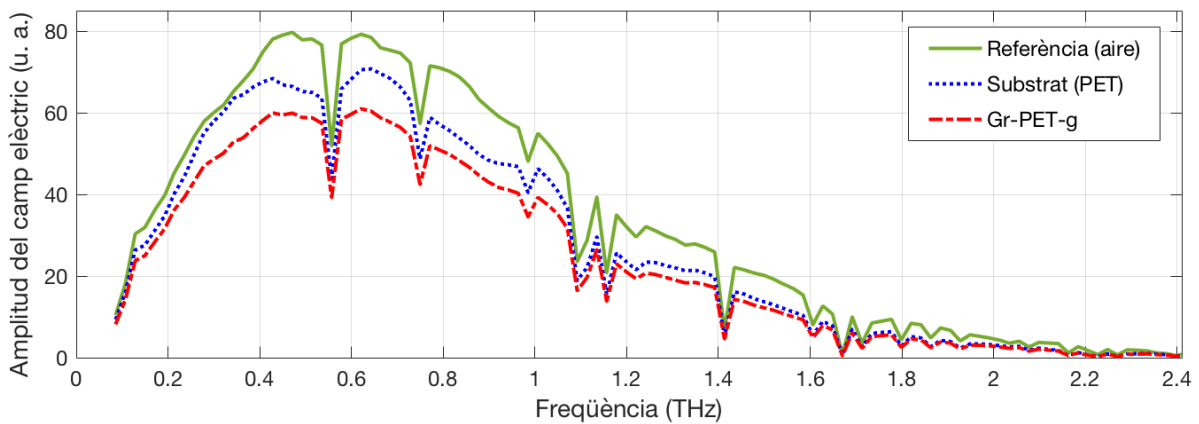


Figura 5.27: Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de PET i de la mostra de grafè sobre PET de Graphenea.

Aquest comportament més lineal també es pot veure en les gràfiques de transmitància de la capa de grafè i del substrat de la figura 5.28.

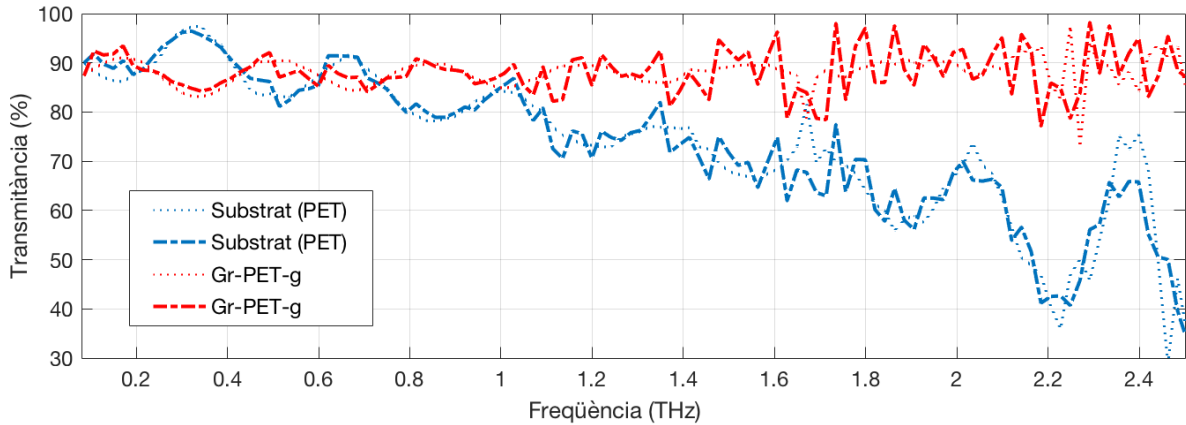


Figura 5.28: Transmitància de la capa de grafè i del substrat de PET de Graphenea.

En general, la fluctuació de la transmitància del substrat en la regió amb SNR alta, entre 0,2 i 1,6 THz, és menor que la del Quars-g, però el seu valor mitjà decreix a mesura que s'incrementa la freqüència, especialment a partir del moment en què la SNR disminueix. La transmitància del grafè se segueix mantenint propera al 90 % en tot l'espectre, però és lleugerament menor a la de les mostres de grafè sobre quars.

En la figura 5.29 es mostra l'índex de refracció complex del substrat. La part real,  $n_{PET}$ , es troba entre 1,7 i 1,8, que és menor a la del quars i coherent amb la posició de la primera reflexió Fabry-Pérot de la figura 5.26, mentre que l'índex d'extinció,  $\kappa_{PET}$ , tot i ser baix, al voltant de  $3 \cdot 10^{-2}$ , demostra que el PET presenta unes pèrdues superiors respecte del quars i justifica que l'atenuació deguda a la propagació a través del substrat no és negligible. Els pics que apareixen a 1,67 THz són deguts al fet que el senyal en aquest punt és pràcticament zero, com es pot veure en els espectres de la figura 5.27. Això es produeix a causa de l'absorció atmosfèrica.

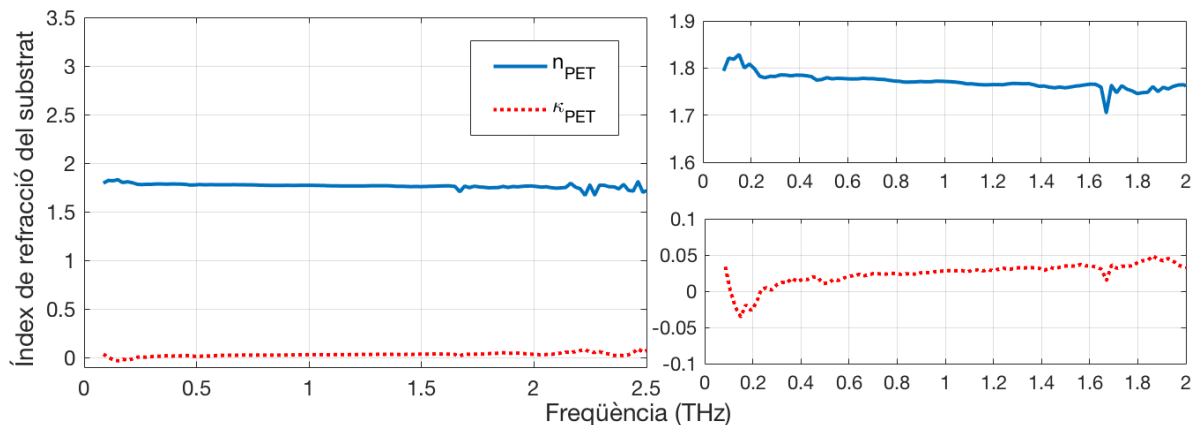


Figura 5.29: Índex de refracció del PET-g. A la dreta es mostra l'ampliació de les parts real,  $n_{PET}$  en blau, i imaginària,  $\kappa_{PET}$  en vermell.

La conductivitat superficial del grafè sobre PET és semblant tot i que superior a la del grafè sobre quars (vegeu la figura 5.30). L'ordre de magnitud és el mateix i és manté la coherència amb els resultats d'altres autors [40, 173]. Entre 100 GHz i 1,5 THz pren valors entre 0,9 i 3,5 mS/□, amb una tendència creixent amb la freqüència. Per freqüències superiors a 1,5 THz, a causa de la baixa SNR, els resultats varien i són menys fiables.

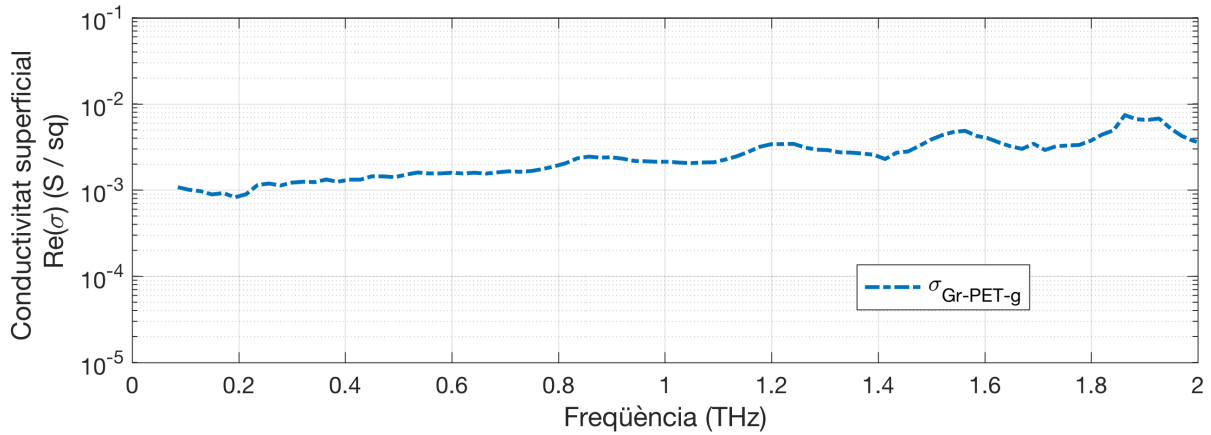


Figura 5.30: Conductivitat superficial del grafè sobre PET de Graphenea.

Finalment, la conductivitat superficial de les mostres de grafè sobre silici de Graphenea no s'ha pogut mesurar utilitzant aquest mètode amb la configuració de transmissió. En la figura 5.31 es pot veure que els senyals del camp elèctric corresponent als polsos que travessen el substrat Si-g o la mostra de grafè sobre silici, Gr-Si-g, estan totalment atenuats.

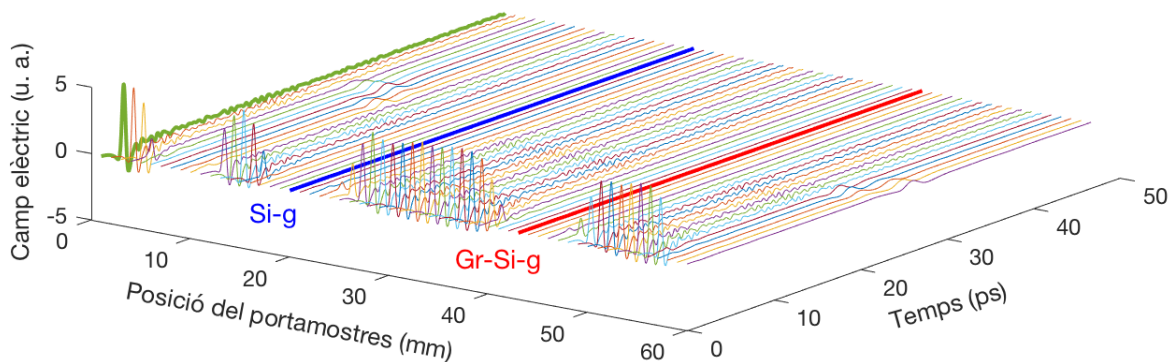


Figura 5.31: Camp elèctric en el domini temporal de la mostra de grafè sobre silici de Graphenea en funció de la posició del portamostres.

En la gràfica dels màxims de la figura 5.32 es pot confirmar que en tots els punts de les regions on hi ha el substrat de silici, l'amplitud rebuda és nul·la, de manera que es pot concloure que el substrat és totalment opac als polsos dels THz.

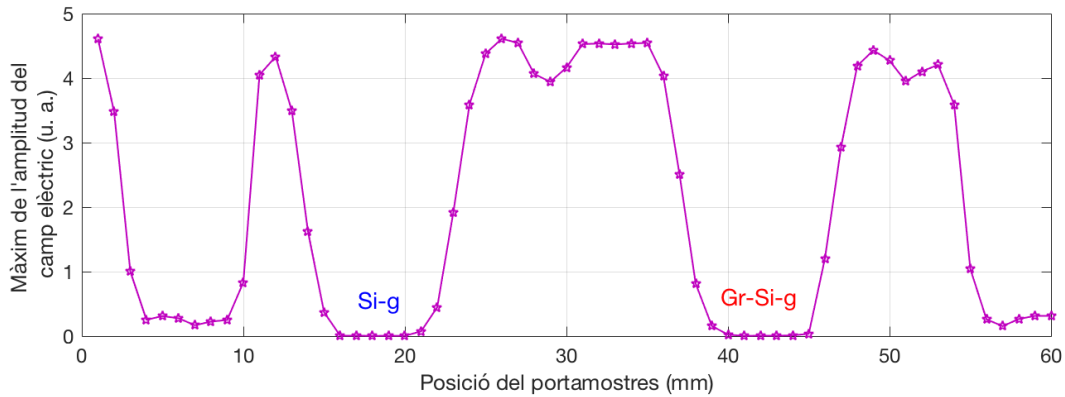


Figura 5.32: Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal del grafè sobre silici de Graphenea.

El silici que s'ha utilitzat com a substrat presenta poques pèrdues,  $\rho < 5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  segons el fabricant, de manera que es comporta com una superfície metàl·lica gruixuda que fa de mirall i impedeix el pas dels senyals. De fet, a simple vista ja es veu que en el rang visible el substrat és totalment opac. Aquest problema ja ha estat esmentat en altres estudis de caracterització THz-TDS [173] i, per evitar-ho, caldria utilitzar un silici amb pèrdues més elevades [105, 174] o bé preparar el THz-TDS en una configuració de reflexió [99, 175], que permeti aprofitar l'opacitat del substrat. Tant en un cas com en l'altre, la conductivitat superficial obtinguda pels autors de les referències citades es troba dins del rang 0,7 a  $2 \text{ mS}/\square$ . Molt similar al que s'ha obtingut en el grafè sobre quars i en el grafè sobre PET.

Com a conclusió, la conductivitat superficial del grafè sobre diferents substrats en el rang dels THz pot variar, però sempre presenta un valor proper a  $1 \text{ mS}/\square$  i varia en el rang comprès entre 0,5 i  $3 \text{ mS}/\square$ .

## 5.5 Caracterització THz-TDS del $\text{MoS}_2$

Mitjançant el mètode THz-TDS en mode transmissió també s'han analitzat mostres de  $\text{MoS}_2$  sobre safir, proporcionades per l'equip d'Andras Kis, de l'EPFL. Aquestes mostres han permès caracteritzar un nou substrat ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i un material 2D que entra dins de la categoria de semiconductor, tal com s'ha explicat en el capítol 2. D'aquestes mostres es disposa de dues variants clarament diferenciades per la substància precursora que s'ha utilitzat en el procés de síntesi, el sofre o l'àcid sulfhídric. Un altre objectiu és analitzar les diferències observades entre cada tipus de mostra.

La configuració del sistema de mesura inclou dos miralls addicionals en la banda dels THz, que confinen i modifiquen lleument la forma del pols, però que fan que el camí recorregut pels senyals sigui més llarg. El resultat és que les amplituds dels senyals rebuts són menors, aproximadament la meitat que en el cas anterior, però la SNR es manté prou elevada per obtenir un resultat vàlid en el mateix rang que en les mesures de grafè. D'altra banda, aquestes mesures s'han realitzat en una cambra de metacrilat per minimitzar l'efecte de la variació en la humitat i temperatura ambientals.



### 5.5.1 MoS<sub>2</sub> CVD-S sobre safir

S'inicia l'anàlisi amb les mostres MoS<sub>2</sub>-S, que són les sintetitzades per CVD a partir del sofre [119], el procés més habitual. En les figures 5.33 i 5.34 es mostren els senyals de la referència, del substrat i de la mostra corresponents al camp elèctric en el domini temporal i freqüencial.

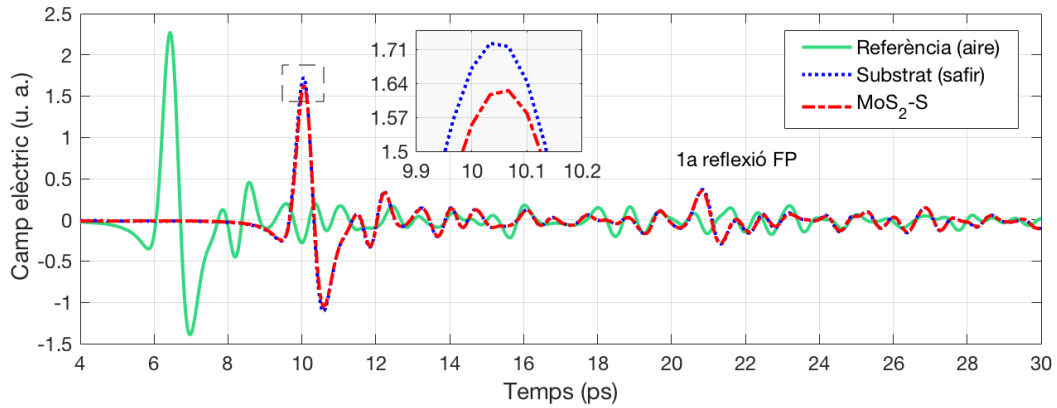


Figura 5.33: Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència (aire), del substrat de safir i de la mostra de MoS<sub>2</sub> CVD-S.

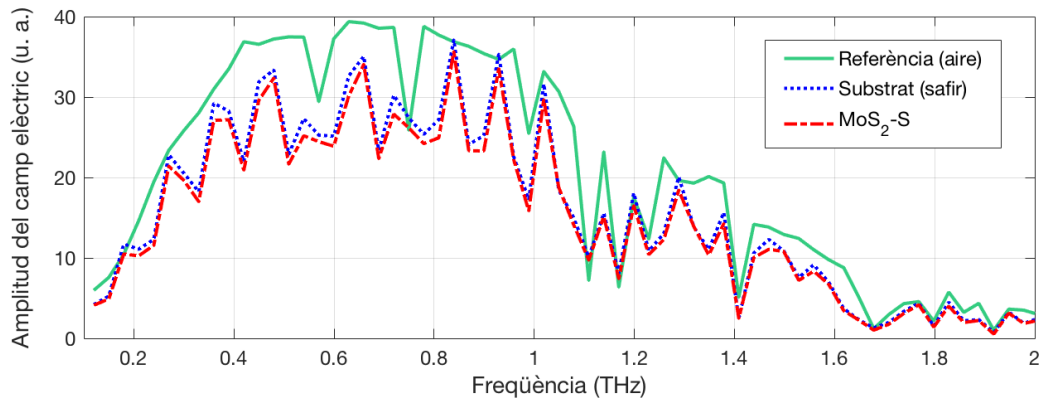
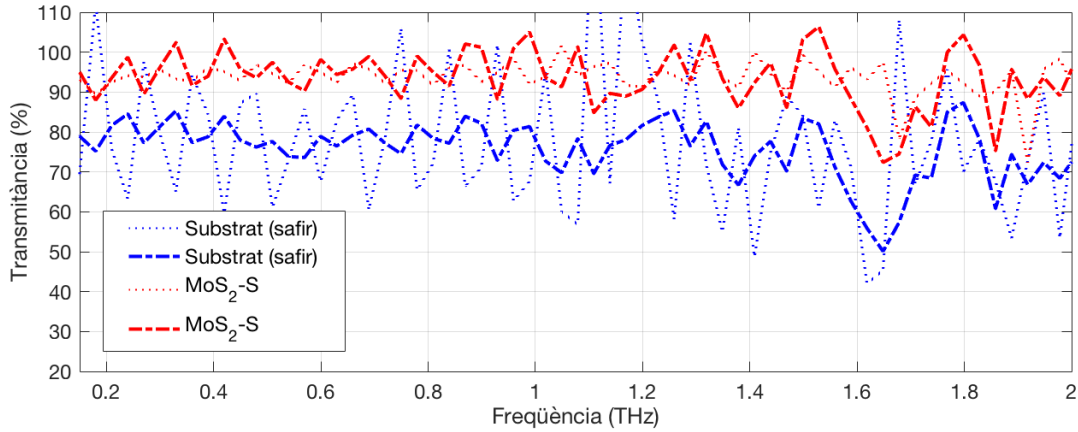


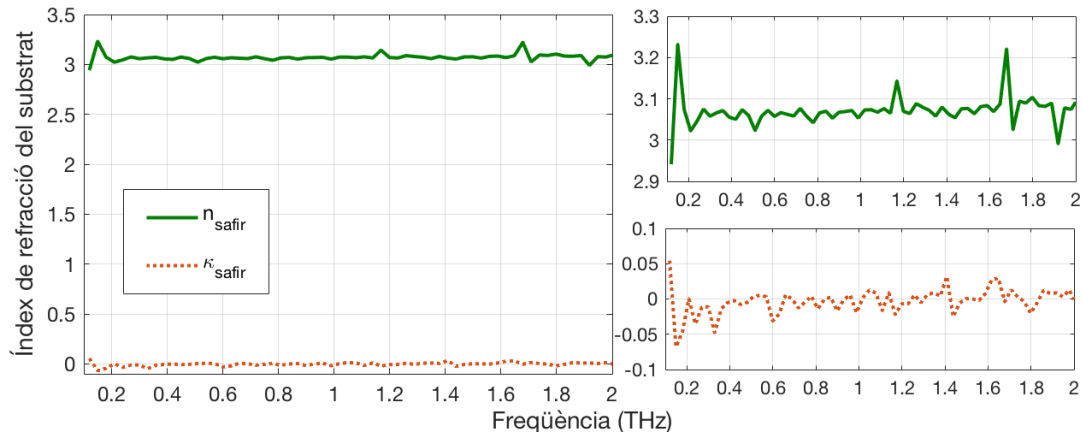
Figura 5.34: Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de safir i de la mostra de MoS<sub>2</sub> CVD-S.

D'entrada es pot veure que la reducció de l'amplitud del pols principal a causa del MoS<sub>2</sub> és menor que en el cas del grafè. De fet, els senyals del substrat i de la mostra són molt similars en els dos dominis. L'atenuació del substrat no és homogènia i en els espectres es poden veure molts pics addicionals deguts al safir, ja que no són presents en el senyal de referència.

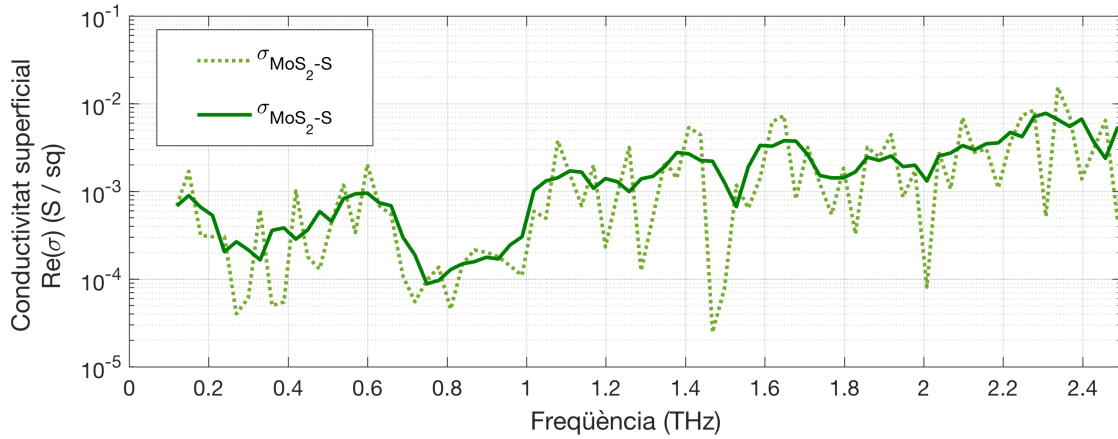
La transmitància del MoS<sub>2</sub> és elevada (vegeu la figura 5.35), al voltant del 95%, i presenta menys variacions que en el cas de les mostres de grafè. La transmitància del safir és inferior, al voltant del 80%, amb molta variabilitat, degut als pics d'absorció addicionals que apareixen a l'espectre del substrat respecte de la referència.


 Figura 5.35: Transmissió del MoS<sub>2</sub> CVD-S i del substrat de safir.

Pel que fa al substrat, la reducció de l'amplitud del pols principal respecte del de referència es troba al voltant d'un 25 % (vegeu la figura 5.33). Superior a la que s'ha vist pel quars o el PET. Aquesta atenuació pot ser deguda a un índex de refracció elevat o a un coeficient d'extinció no negligible. Però analitzant la primera reflexió Fabry-Pérot, que es veu molt millor del que es veu en els altres substrats, es dedueix que l'atenuació deguda a la propagació a l'interior del substrat és baixa i, a més, tot i que el gruix és similar a la del quars de Graphenea, al voltant de 0,5 mm, el retard de la reflexió és  $\Delta t \sim 10,8$  ps, gairebé un 50 % superior a la del quars. Com a conclusió, es pot esperar que el safir presenti un índex de refracció més elevat que els altres substrats i un índex d'extinció baix. En la figura 5.36 es pot veure que els valors obtinguts per l'índex de refracció complex del substrat són coherents:  $n_{sub}$  és proper a 3,1, i  $\kappa_{sub}$  és pràcticament zero.

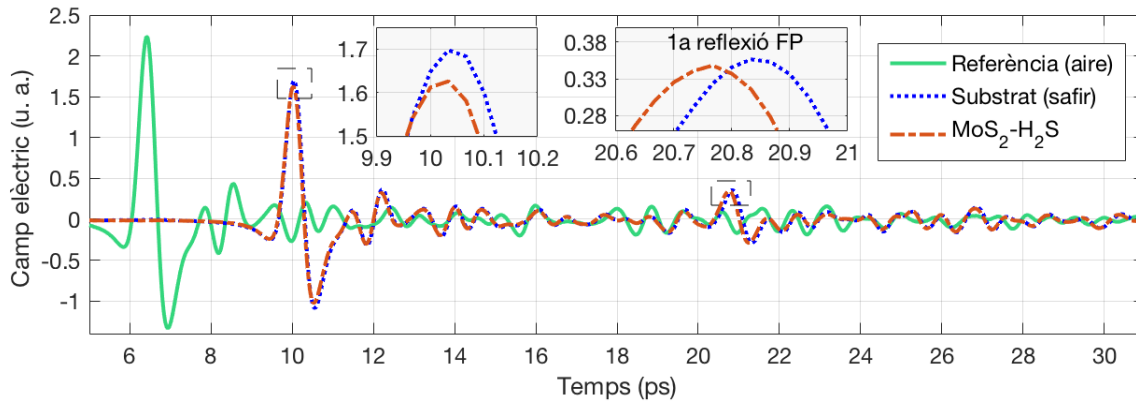

 Figura 5.36: Índex de refracció del safir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A la dreta es mostra l'ampliació de les parts real,  $n_{safir}$  en verd, i imaginària,  $\kappa_{safir}$  en taronja.

Finalment, es fa la mateixa anàlisi per trobar la conductivitat superficial i comparar els resultats amb els de les mostres de grafè. El resultat es pot veure en la figura 5.37. La conductivitat superficial obtinguda és inferior a la del grafè per sota de 1 THz, entre 0,1 i 0,9 mS/□, però dona valors molt similars en el rang entre 1 i 2 THz. Per sobre de 2 THz la SNR és molt baixa, l'error creix molt i els resultats són poc fiables.


 Figura 5.37: Conductivitat superficial del MoS<sub>2</sub> CVD-S sobre safir.

### 5.5.2 MoS<sub>2</sub> CVD-H<sub>2</sub>S sobre safir

En la caracterització de les mostres de MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, sintetitzades per CVD a partir de l'àcid sulfhídric [119], els resultats obtinguts en el domini temporal i freqüencial són similars, però cal remarcar algunes diferències. El primer que crida l'atenció és el fet que el pols que passa per la mostra arriba lleugerament abans que el pols que passa únicament pel substrat. En la figura 5.38 s'han ampliat els pics principals i les primeres reflexions Fabry-Pérot que ho evidencien.


 Figura 5.38: Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència (aire), del substrat de safir i de la mostra de MoS<sub>2</sub> CVD-H<sub>2</sub>S.

Això també es pot veure en la fase de l'espectre (vegeu la figura 5.39) que, tot i tenir un comportament lineal i molt similar, la fase del senyal del substrat es manté per sota de la fase de la mostra com es pot veure en la zona amplificada. Aquest desfasament, tot i que és contraintuïtiu, és prou petit per a entrar dins del marge de la tolerància del gruix del substrat. Cal tenir en compte que un error d'un 0,01 % en el gruix del substrat és més de 50 vegades el gruix del material 2D. Cal notar que les discontinuïtats de fase que es produeixen a 1,1 THz, 1,15 THz i 1,6 THz, entre d'altres, són salts de valor un múltiple de  $2\pi$ . Són deguts al comportament de la funció *unwrap* de Matlab [176], que s'encarrega d'afegir  $\pm 2\pi$  quan l'angle entre dos elements consecutius supera  $\pi$ . En aquests

punts concrets, la SNR és molt baixa, com es pot veure en l'espectre de la figura 5.40, i els errors fan que la incertesa en l'angle sigui elevada. De totes maneres, el pendent és pràcticament constant de manera que es pot concloure que la fase és lineal en tot el rang.

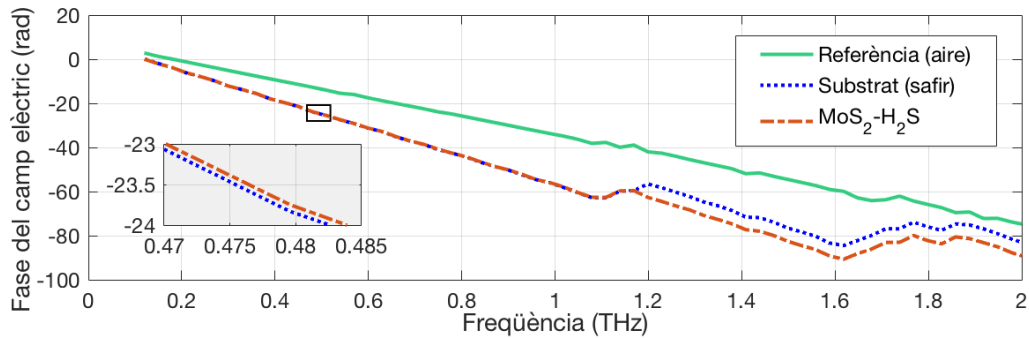


Figura 5.39: Fase del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de safir i de la mostra de MoS<sub>2</sub> CVD-H<sub>2</sub>S.

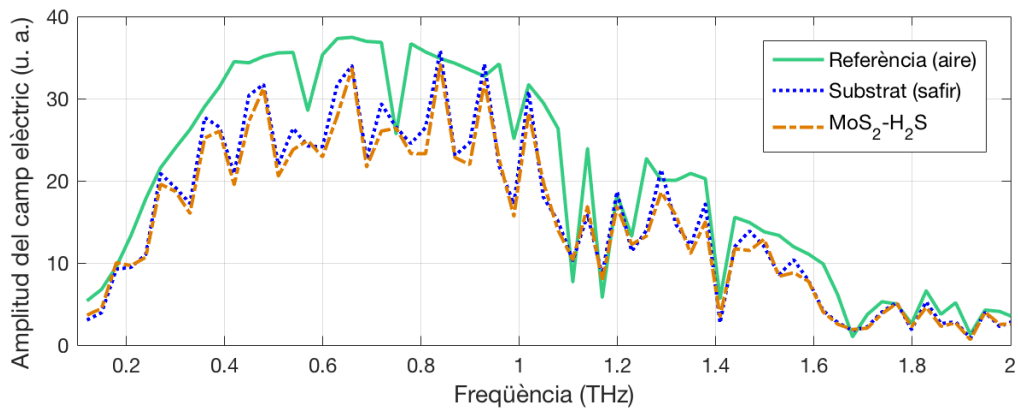


Figura 5.40: Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de safir i de la mostra de MoS<sub>2</sub> CVD-H<sub>2</sub>S.

La transmitància es mostra en la figura 5.41. És molt similar a la de les altres mostres de MoS<sub>2</sub>-S, al voltant del 95%, i el substrat és el mateix que el de la figura 5.36.

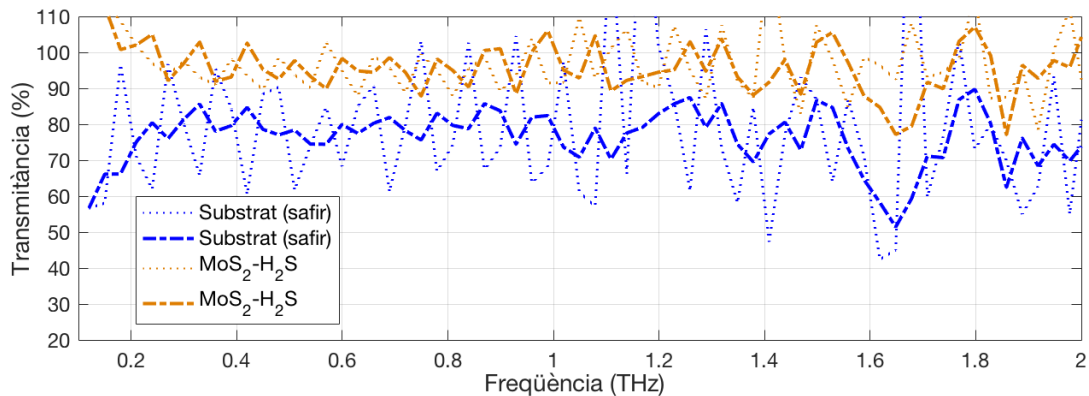


Figura 5.41: Transmitància del MoS<sub>2</sub> CVD-H<sub>2</sub>S i del substrat de safir.

Finalment, en la figura 5.42 es mostra que la conductivitat superficial del  $\text{MoS}_2\text{-H}_2\text{S}$  és semblant, o lleugerament superior, a la del  $\text{MoS}_2\text{-S}$ . Els valors suavitzats es mantenen entre  $0,3$  i  $1 \text{ mS}/\square$  fins a  $1 \text{ THz}$ . La tendència també és creixent.<sup>1</sup>

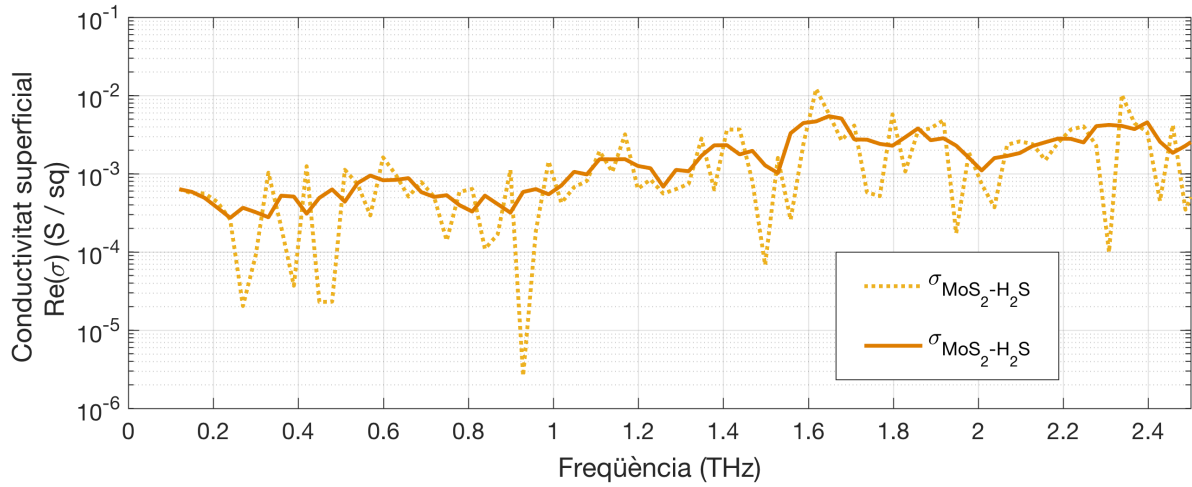


Figura 5.42: Conductivitat superficial del  $\text{MoS}_2$  CVD- $\text{H}_2\text{S}$  sobre safir.

## 5.6 Caracterització THz-TDS del $\text{WS}_2$

El següent material 2D analitzat és el  $\text{WS}_2$ , un altre material semiconductor de la família dels TMDC. En aquest cas, ha estat dipositat sobre un substrat de quars fos proporcionat per la mateixa entitat que el primer grafè analitzat i, per tant, amb les mateixes característiques. L'objectiu d'aquestes mesures és doble: d'una banda, comparar la conductivitat dels dos TMDC, tot i que els substrats són diferents, i, de l'altra, comparar el  $\text{WS}_2$  amb un grafè que ha estat dipositat sobre el mateix substrat.

Pel que fa al muntatge del sistema, en aquestes mesures no s'han inclòs els miralls addicionals en la banda dels THz ni la cambra de metacrilat. L'alineació és pràcticament idèntica a la del primer muntatge, de manera que s'han recuperat l'amplitud i la forma del pols de referència.

En les figures 5.43 i 5.44 es mostren els senyals temporals i freqüencials de la referència, del substrat de quars i de la mostra  $\text{WS}_2\text{-S1}$ . L'atenuació relativa del pols principal a causa de la capa de  $\text{WS}_2$  es pot veure perfectament, aproximadament un 12%, i afecta a tot el rang de freqüències com es pot veure a l'espectre de la figura 5.44. L'estimació de l'índex de refracció del substrat a partir del retard de la primera reflexió Fabry-Pérot és 1,88. Mentre que utilitzant el retard entre el pols principal del senyal del substrat respecte de la referència, s'obté 1,92, que és bàsicament el mateix que s'ha obtingut amb l'equació 5.41. En la figura 5.43 s'han inclòs les coordenades dels pics que s'han utilitzat per realitzar aquests càlculs preliminars.

<sup>1</sup> Els resultats de l'anàlisi THz-TDS dels dos tipus de  $\text{MoS}_2$  descrits en aquests apartats es van publicar a [22], juntament amb la caracterització Raman i altres mesures de grafè per comparar.

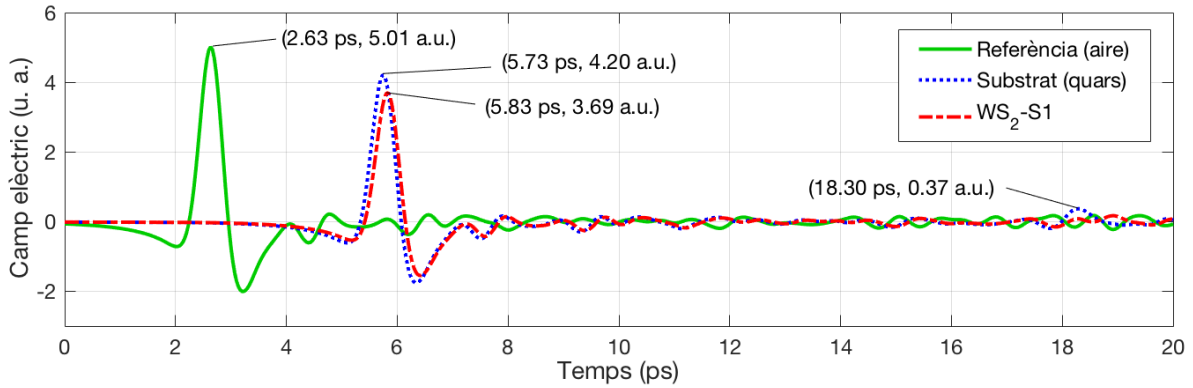


Figura 5.43: Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i de la mostra de WS<sub>2</sub>-S1 sobre quars.

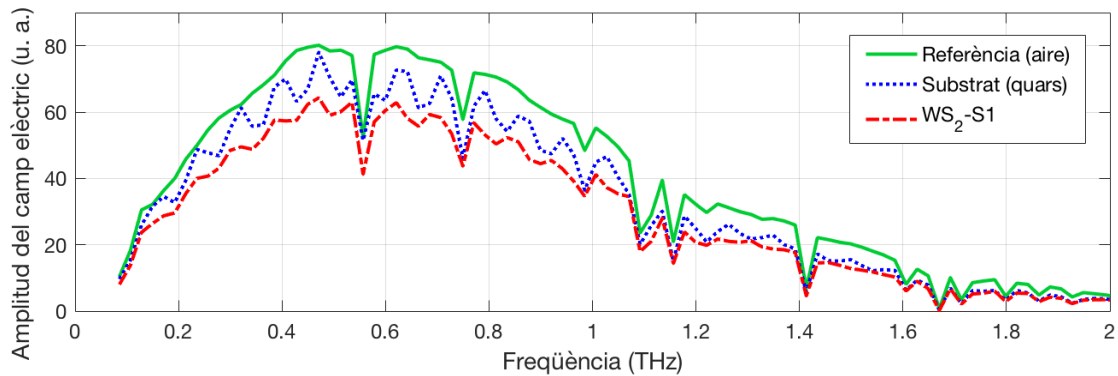


Figura 5.44: Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i de la mostra WS<sub>2</sub>-S1 sobre quars.

En la figura 5.45 es pot veure la comparació de la transmitància del quars, de la capa de WS<sub>2</sub> i de la mostra completa que inclou la contribució del substrat i de la mostra. Com en altres anàlisis anteriors, a mesura que la SNR disminueix, la transmitància del quars també ho fa, però la de la capa de WS<sub>2</sub> es manté aproximadament constant.

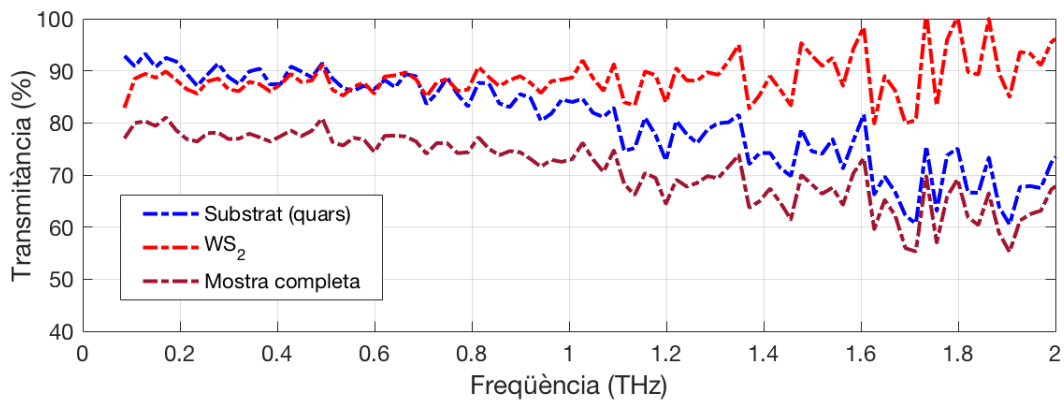


Figura 5.45: Transmitància de la capa de WS<sub>2</sub>, del substrat de quars i de la mostra completa.

La transmitància de la capa del  $\text{WS}_2$  és aproximadament d'un 90 %, lleugerament inferior a la resta de mostres analitzades i molt similar a la mostra de grafè Gr-S2. En el cas del  $\text{WS}_2$ , és coherent amb la transmitància en el rang visible, ja que la mostra es veu a simple vista molt més fosca que el substrat de quars sol, cosa que no s'observa en el grafè.

En la figura 5.46 es pot comprovar que el substrat és efectivament igual al del primer grafè analitzat (vegeu la figura 5.14). L'índex de refracció és proper a 1,92, el mateix que l'estimació a partir dels senyals temporals, i el coeficient d'extinció és pràcticament zero, com en els altres substrats de quars que s'han analitzat.

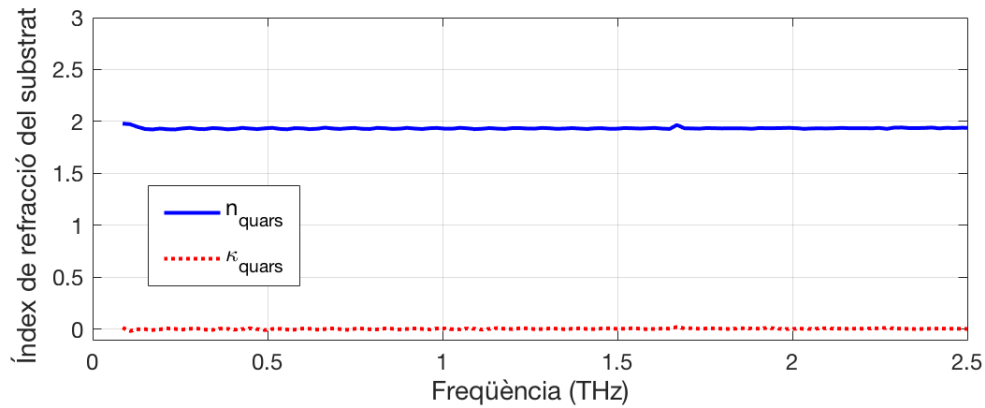


Figura 5.46: Índex de refracció del quars- $\text{WS}_2$ .

Finalment, la conductivitat superficial es troba entre 1 i 2  $\text{mS}/\square$  fins a 1,6 THz i la tendència també és creixent, fins als 3  $\text{mS}/\square$  (vegeu la figura 5.47). Aquests valors són molt propers als del grafè sobre el mateix substrat i als del  $\text{MoS}_2$  sobre safir.<sup>2</sup> Comparant amb els resultats de la bibliografia, tant la conductivitat superficial com la transmitància concorden amb els obtinguts per J. Wang *et al.* [177], utilitzant la mateixa tècnica en mostres de  $\text{WS}_2$  sobre quars, però utilitzant un model diferent per al tractament de dades.

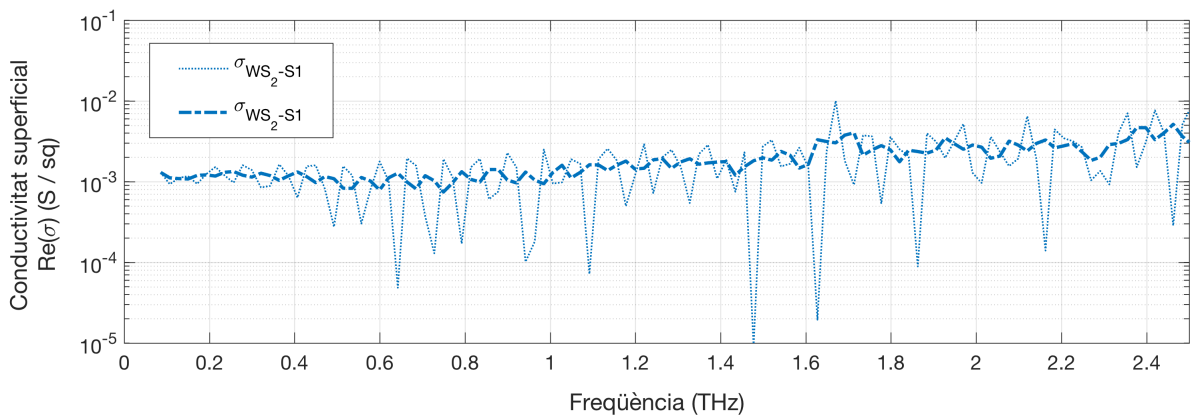


Figura 5.47: Conductivitat superficial del  $\text{WS}_2$  sobre quars.

<sup>2</sup> Aquests resultats es van publicar a [24].

## 5.7 Caracterització THz-TDS del h-BN

En aquesta secció s'exposa l'anàlisi THz-TDS amb el nitrur de bor hexagonal obtingut a la Universitat de Saragossa sobre un substrat de quars fos (de Vidrasa). Com que és un material aïllant, no s'espera obtenir un valor de conductivitat superficial, ja que no té sentit utilitzar el model de l'equació 5.35 si la mostra no presenta una mínima absorció dels senyals de THz. Però sí que té sentit analitzar la transmitància i la distorsió de l'espectre a causa de la presència del material 2D. D'altra banda, com que es disposa de tres mostres, es vol analitzar si hi ha diferències entre elles.

En les figures 5.48 i 5.49 es mostren, respectivament, els senyals temporals i els espectres obtinguts pel cas de les mostres h-BN-1 i h-BN-2. S'observa que els senyals de les mostres i els substrats són indistingibles i estan superposats. Això implica que la transmitància és bàsicament del 100 % i no té sentit analitzar res més. El sistema no és capaç de detectar el nitrur de bor.

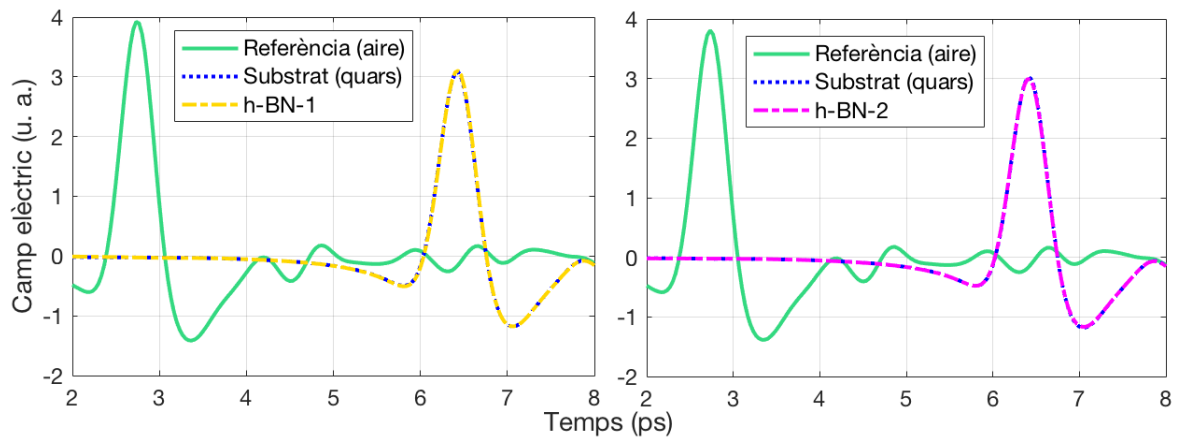


Figura 5.48: Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i de les mostres h-BN-1 i h-BN-2. Els senyals dels substrats i de les mostres estan superposats.

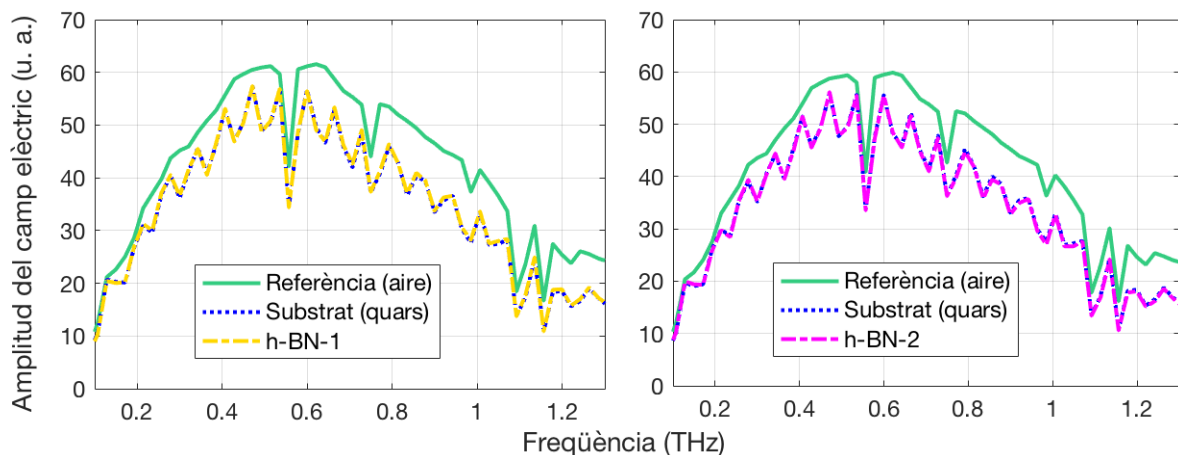


Figura 5.49: Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i de les mostres h-BN-1 i h-BN-2. Els espectres dels substrats i de les mostres estan superposats.



En la mostra h-BN-3, en canvi, tot i que l'anàlisi del perfil mostra que l'amplitud dels polsos no es redueix (vegeu la figura 5.50), tant en el senyal temporal (figura 5.51) com en l'espectre (figura 5.52) es pot veure que substrat i mostra no coincideixen. En el cas del senyal temporal, apareix un petit retard que és visible tant en els polsos principals com en les primeres reflexions Fabry-Pérot, que apareixen a l'entorn de 21 ps. En el cas dels espectres, l'amplitud es redueix per igual en els pics d'absorció que ja apareixen en la referència, però la resta de pics no coincideixen.

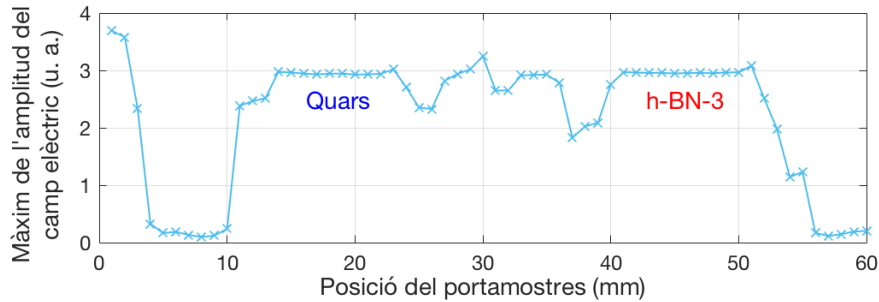


Figura 5.50: Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal del h-BN-3.

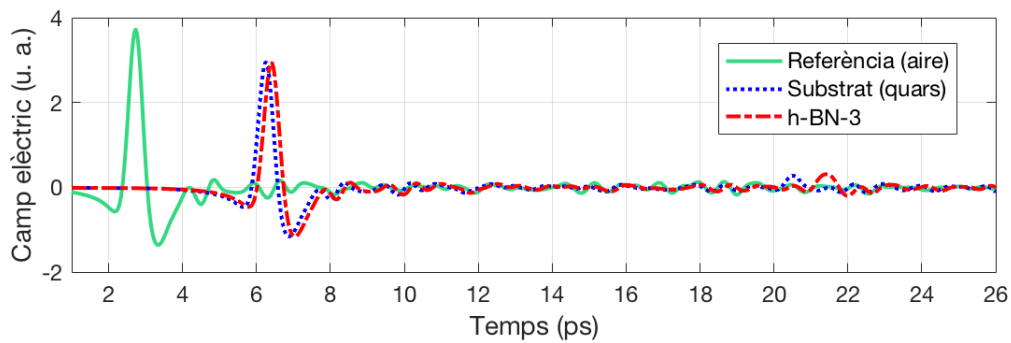


Figura 5.51: Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i de la mostra de nitrur de bor sobre quars.

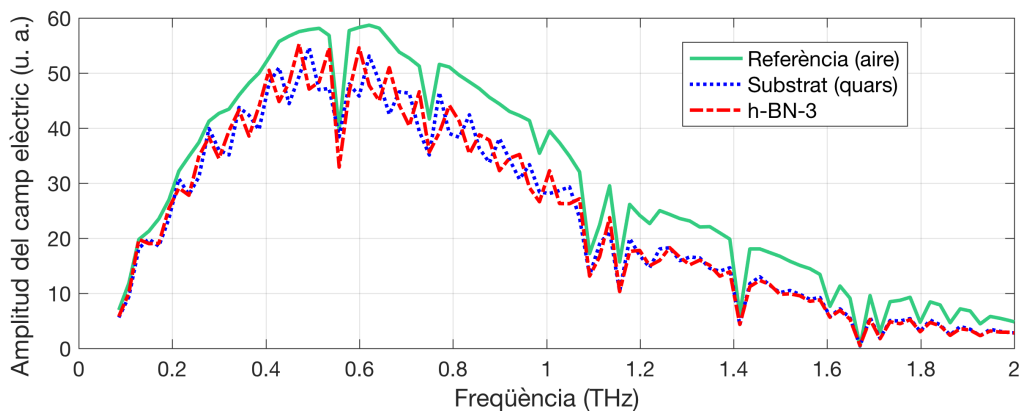


Figura 5.52: Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i de la mostra de nitrur de bor sobre quars.

L'anàlisi de la fase de l'espectre que es mostra en la figura 5.53 demostra que el retard és lineal i que és lleugerament superior en la mostra respecte del substrat. Per tant, tenint en compte que l'atenuació no es modifica, el més raonable és pensar que el gruix del substrat d'aquesta mostra sigui lleugerament més gran.

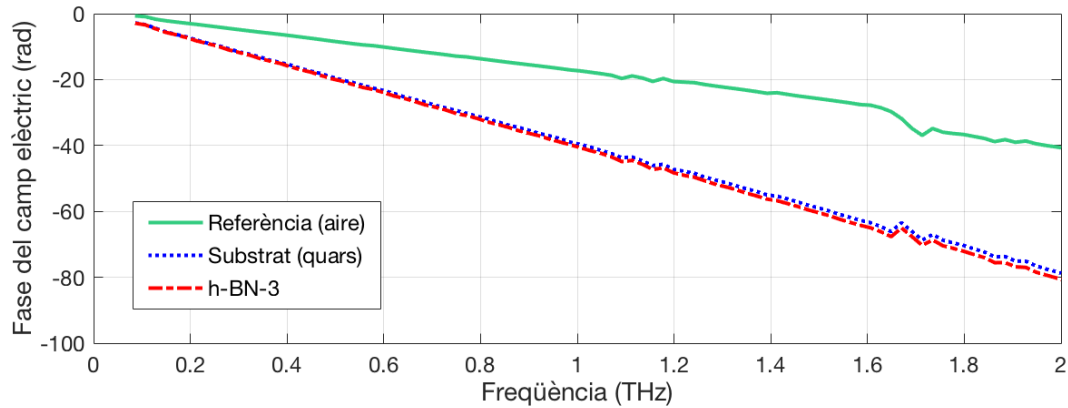


Figura 5.53: Fase del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i de la mostra de nitrur de bor sobre quars.

De fet, en la figura 5.54 es veu que la transmissió de la capa de nitrur de bor es troba al voltant del 100%, mentre que la del substrat és similar a la dels altres substrats de quars que s'han analitzat anteriorment.

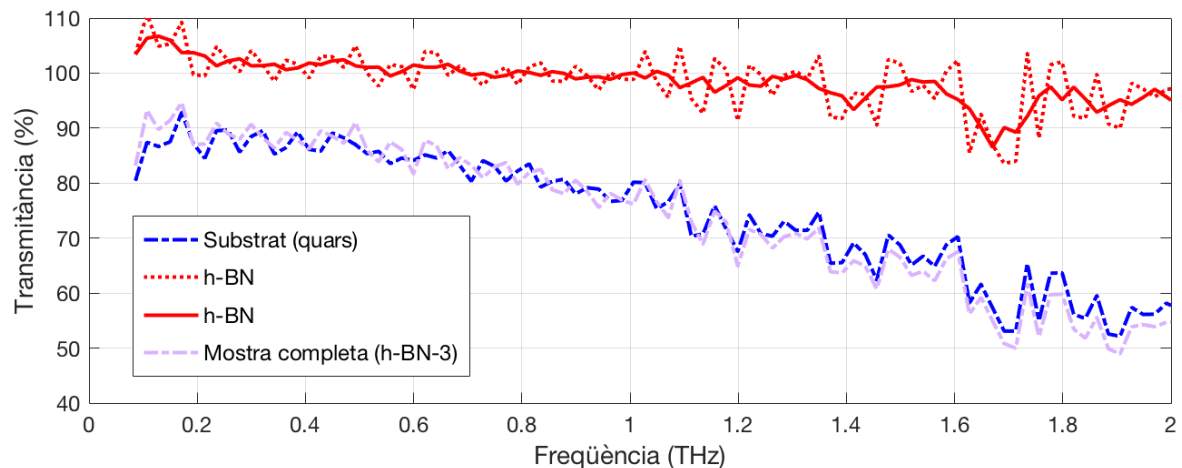


Figura 5.54: Transmissió del nitrur de bor, del substrat de quars, Quars-v, i de la mostra completa, h-BN-3.

L'índex de refracció complex del substrat es mostra en la figura 5.55. Els resultats són molt similars als valors obtinguts pels altres substrats de quars. L'índex d'extinció és pràcticament zero i la part real de l'índex de refracció es troba al voltant de 1,94. Tornant a analitzar els senyals temporals de la figura 5.51, es poden utilitzar els retards relatius dels polsos principals i de les primeres reflexions Fabry-Pérot per plantejar un sistema d'equacions en funció dels gruixos i dels índexs de refracció dels dos substrats. El

resultat obtingut és que els índexs de refracció són iguals i que el gruix del substrat que conté la mostra és un 4,5% superior, de manera que entra dins del marge de tolerància proporcionada pel fabricant ( $\pm 5\%$ ). A l'annex C se'n detallen els càlculs.

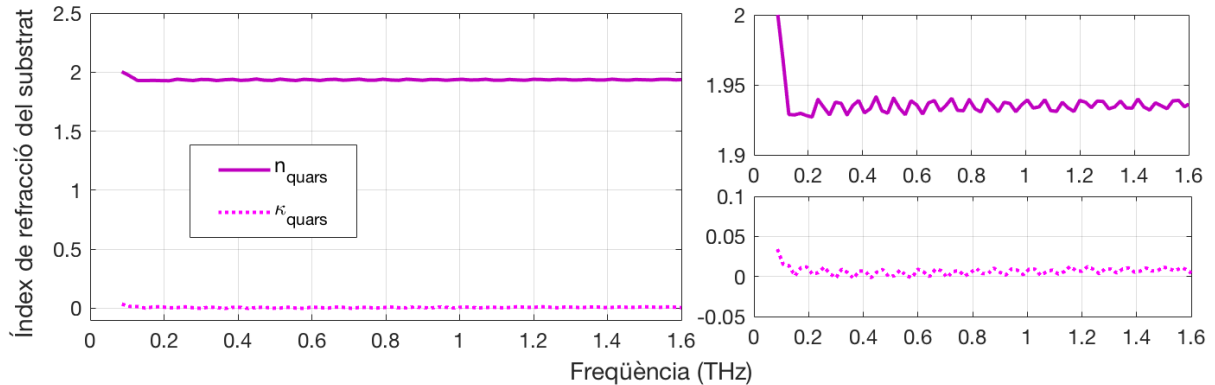


Figura 5.55: Índex de refracció del substrat de Quars-v.

Com a conclusió, el mètode THz-TDS no és sensible a la presència del nitrur de bor hexagonal de les mostres. No només no es pot calcular la conductivitat superficial, ja que es tracta d'un material aïllant, sinó que la fina capa del material 2D aïllant és totalment transparent en el rang dels THz. Pel que fa a la mostra h-BN-3, la conclusió és que s'ha dipositat sobre un substrat lleugerament més gruixut. Aquest experiment s'ha repetit en altres punts, amb diferents orientacions i en dies diferents obtenint sempre el mateix retard i cap atenuació apreciable en la mostra.

## 5.8 Caracterització THz-TDS de les heteroestructures: grafè/ $\text{WS}_2$ i grafè/ $\text{MoS}_2$

Un cop caracteritzats els materials 2D de manera individual es poden analitzar les heteroestructures de grafè sobre TMDC: Gr/ $\text{WS}_2$  i Gr/ $\text{MoS}_2$ . Tenint en compte que unes poques capes de materials 2D apilades segueixen sent un material 2D i que el gruix total de la mostra és molt inferior a la longitud d'ona dels fotons incidents, es tractaran com a nous materials amb una certa conductivitat superficial que val la pena mesurar. Per aquest motiu, l'anàlisi que s'ha utilitzat és el mateix que en les mostres amb un sol material 2D.

A priori no es pot dir res sobre la relació entre la conductivitat superficial de les capes individuals de materials 2D respecte de les heteroestructures. En primer lloc, de la mateixa manera que passa amb el grafè d'unes poques capes, els enllaços entre les capes poden modificar el diagrama de bandes i canviar les propietats elèctriques i electròniques, cosa que es produeix encara que els enllaços siguin febles, com en el cas dels TMDC. En les heteroestructures tridimensionals aquest efecte és negligible i només es produeix en la interfície entre les capes, però en heteroestructures 2D tot el material sencer és interfície. En segon lloc, i tenint en compte que la rugositat dels materials involucrats és de l'ordre del gruix de les mateixes mostres, el procés de deposició de les capes i l'ordre en què es

dipositen modifica l'estructura i disposició que acaben tenint els àtoms. També cal afegir altres factors, com la millora en l'aïllament de les capes intermèdies respecte dels efectes atmosfèrics, que eviten oxidacions i altres tipus de modificacions químiques.

En el cas de la transmitància el raonament és molt similar. En cada canvi de medi, la porció del pols que es transmet depèn de les propietats de cada material i en modificar-se les propietats elèctriques els coeficients de Fresnel canvien, de manera que la transmitància resultant i els retards experimentats pels polsos també ho fan. A més, cal insistir en el fet que en el cas dels materials 2D no es considera una propagació a través del material en el sentit clàssic, ja que es tracten les capes com propietats de contorn dels substrats.

L'objectiu d'aquestes mesures és, doncs, comprovar experimentalment quina és la relació entre les conductivitats superficials i les transmitàncies 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 substrat de quars.

### 5.8.1 Gr/WS<sub>2</sub> sobre quars fos

La primera heteroestructura analitzada és la de grafè sobre WS<sub>2</sub> en un substrat de quars igual que els utilitzats en el primer grafè analitzat, Gr-S2, i les mostres de WS<sub>2</sub>. La mostra és transparent a simple vista, però es diferencia clarament del substrat, com en les mostres de WS<sub>2</sub>. D'altra banda, com que les mostres de grafè i de WS<sub>2</sub> han demostrat una bona transmitància en el rang dels THz, s'espera que el mètode de transmissió sigui adequat. En les mesures temporals dels camps elèctrics amb finestres llargues es veuen perfectament els polsos que passen a través del substrat i a través de la mostra (vegeu les figures 5.56, 5.57 i 5.58).

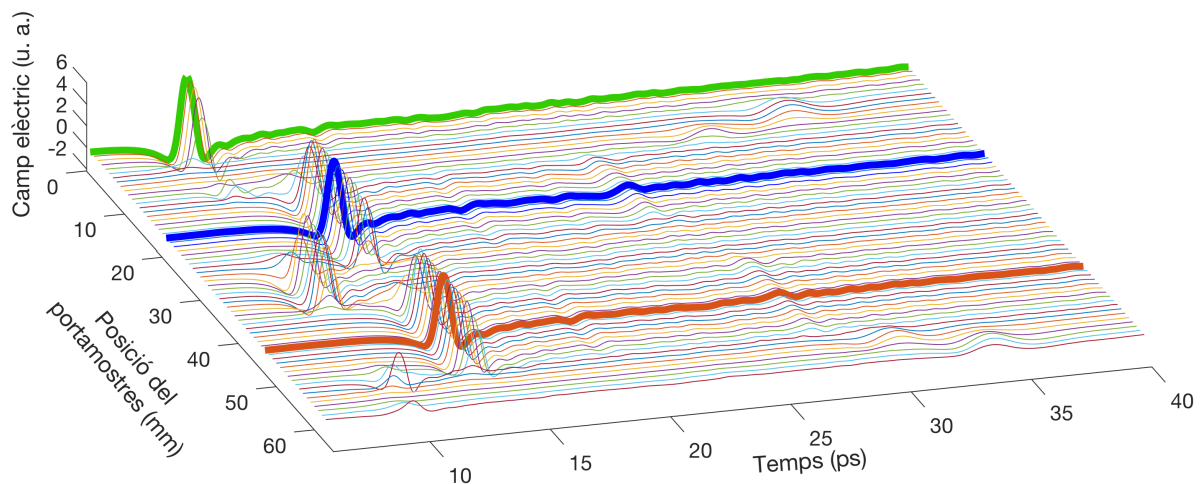


Figura 5.56: Camp elèctric en el domini temporal en funció de la posició del feix de THz respecte del portamostres.

L'atenuació introduïda per la capa de Gr/WS<sub>2</sub> és perfectament visible en la figura 5.57 i la deposició de la mostra sobre el substrat sembla uniforme al llarg de la zona analitzada. Aquest resultat és coherent amb l'anàlisi Raman, ja que les mesures en diversos

punts donen com a resultat espectres Raman idèntics. A més, com que les mostres són relativament grans, es disposa d'uns 10 punts vàlids per fer l'anàlisi de dades.

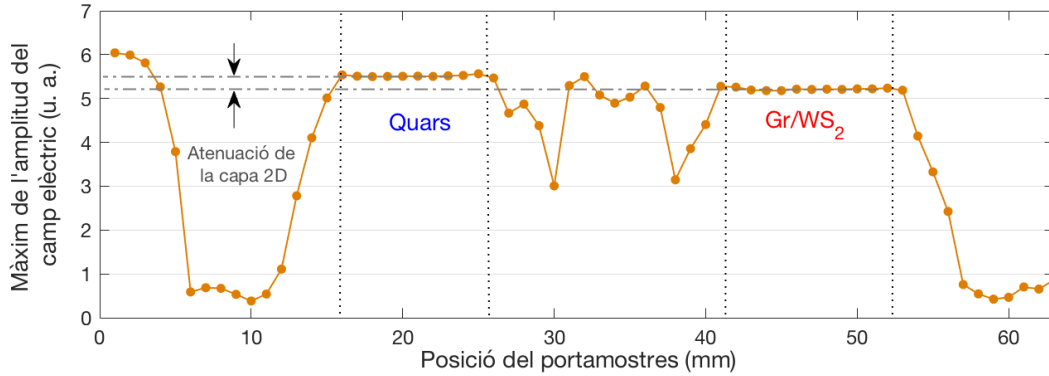


Figura 5.57: Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal del substrat i de la mostra de Gr/WS<sub>2</sub> sobre quars fos.

A partir dels senyals temporals de la figura 5.58 es calcula que l'atenuació del pols principal de referència es redueix un 8,5% quan passa pel substrat i un 14,0% quan ho fa per la mostra completa. L'atenuació relativa del pols que passa per l'heteroestructura respecte del pols que passa pel substrat sol és aproximadament d'un 6%. A partir del retard temporal entre el pols principal del substrat (situat a 12,97 ps) i la primera reflexió Fabry-Pérot (situada a 25,20 ps), s'obté l'estimació de la part real de l'índex de refracció del substrat,  $n_{sub}^e \approx 1,83$ , que, com s'esperava, és molt similar als valors obtinguts en les anàlisis dels substrats de les capes aïllades. Utilitzant el retard del pols principal respecte de la referència, s'obté  $n_{sub}^e \approx 1,89$ .

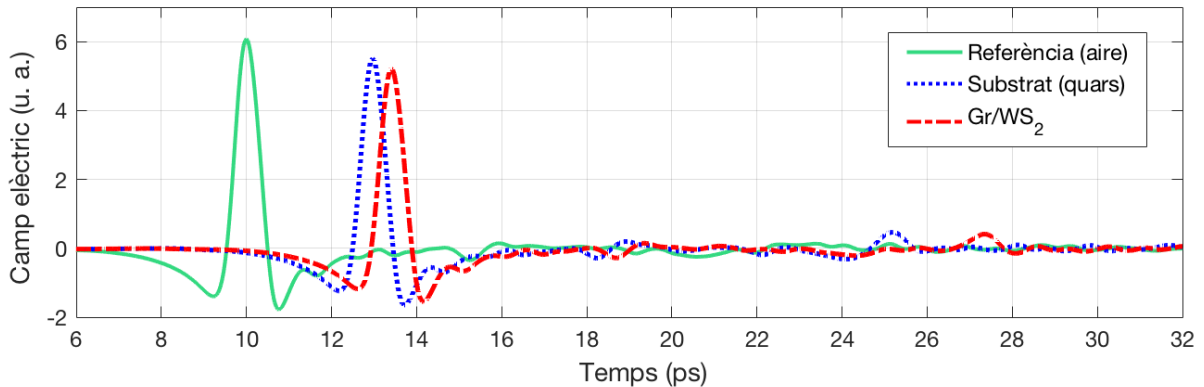


Figura 5.58: Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i de la mostra de Gr/WS<sub>2</sub> sobre quars fos.

Els espectres dels tres senyals es mostren en la figura 5.59. La influència de l'absorció atmosfèrica en el senyal de referència és menor que en altres mesures, però segueix present i clarament visible a 557 GHz i 750 GHz. De nou, la SNR cau ràpidament a partir de 1,4 THz i és especialment baixa, gairebé zero, al voltant de 1,6 THz. Els espectres del substrat i de la mostra presenten un comportament irregular en alguns punts, que pot ser degut a petites variacions en el gruixos i que s'intensifiquen pel truncament del senyal

temporal, ja que també estan relacionats amb el fet de prendre un nombre no enter de reflexions Fabry-Pérot en l'anàlisi.

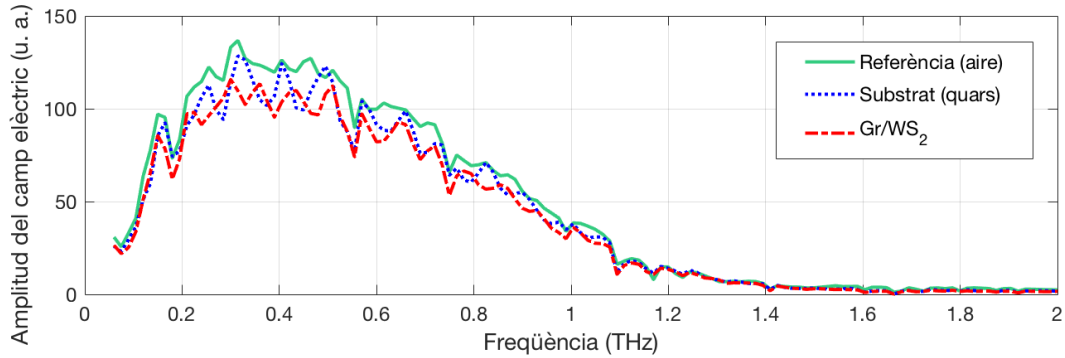


Figura 5.59: Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de quars i de la mostra de Gr/WS<sub>2</sub> sobre quars fos.

L'índex de refracció obtingut en aquest cas es troba al voltant de 1,90 i el d'extinció és zero. Per tant, es confirma que el substrat és un quars fos com el que s'ha utilitzat per al primer grafè analitzat, Gr-S2 (vegeu la figura 5.14) i que la transmitància obtinguda segueix sent propera al 90%. La transmitància de les capes de materials 2D, sense tenir en compte el substrat, es pot veure suavitzada en la figura 5.60. El valor mitjà és proper al 95% fins a 1 THz i després baixa lleugerament per a freqüències superiors.

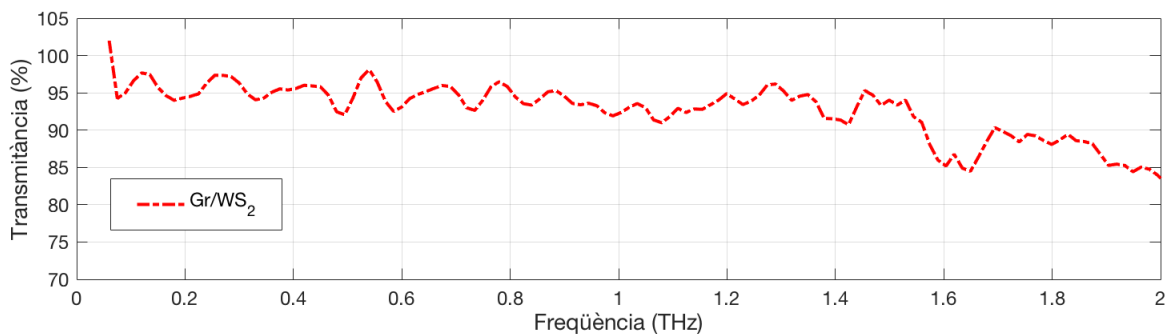


Figura 5.60: Transmitància de la capa de Gr/WS<sub>2</sub>.

Els resultats de la conductivitat superficial es mostren en les figures 5.61 i 5.62. En el primer cas (figura 5.61) és el resultat d'utilitzar el model amb infinites reflexions Fabry-Pérot de l'equació 5.39, que és el que s'ha emprat en les anteriors anàlisis i, per tant, el més adequat per comparar valors. La finestra temporal és prou llarga per a agafar les dues primeres reflexions i la segona està tant atenuada que queda emmascarada per la cua del pols principal i el mateix soroll, de manera que, a partir de la tercera, ja es poden considerar nul·les. En el segon cas (figura 5.62) el resultat s'ha obtingut a partir de la versió truncada que no inclou reflexions, és a dir, seguint l'expressió analítica de l'equació 5.38, i en què, a més, s'han simplificat els coeficients de Fresnel del substrat ignorant el coeficient d'extinció, que és pràcticament zero en tot l'espectre. Es pot observar que els resultats obtinguts amb els dos models són molt similars. En les zones amb poca

SNR, és a dir, per sota de 0,3 THz i per sobre de 1,6 THz, els dos models mostren una conductivitat gairebé un ordre de magnitud més baixa que a 1 THz; en aquestes regions, doncs, els resultats tenen molt error i són poc fiables.

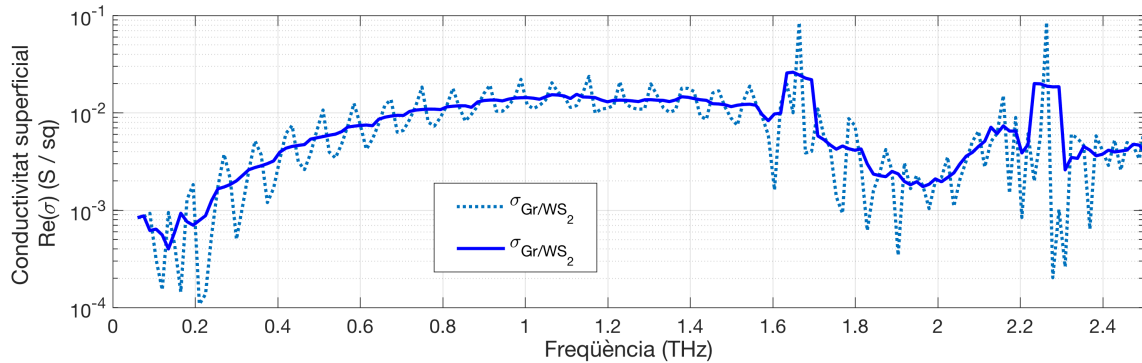


Figura 5.61: Conductivitat superficial de la mostra de Gr/WS<sub>2</sub> sobre quars fos, calculada utilitzant el model amb infinites reflexions Fabry-Pérot de l'equació 5.39.

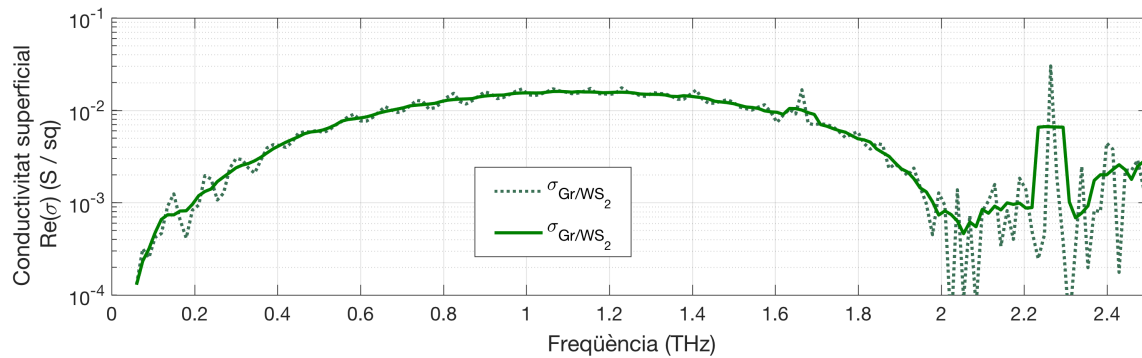


Figura 5.62: Conductivitat superficial de la mostra de Gr/WS<sub>2</sub> sobre quars fos, calculada amb el model simplificat de l'equació 5.38.

Tot i les diferències, en els dos models es pot veure que la conductivitat superficial combinada al voltant d'1 THz es troba entre 12 i 15 mS/□, pràcticament un ordre de magnitud superior a la de qualsevol de les capes per separat. De manera que es pot afirmar que l'heteroestructura és molt conductora que els materials individuals.

### 5.8.2 Gr/MoS<sub>2</sub> sobre quars fos

La següent heteroestructura és la formada per grafè sobre MoS<sub>2</sub> en un substrat de quars igual que l'anterior. L'aspecte de la mostra a simple vista és similar a la de WS<sub>2</sub>, lleugerament més fosca, però segueix sent transparent. L'anàlisi dels màxims del camp elèctric en la mostra (vegeu la figura 5.63) suggereix que la deposició sobre el substrat és uniforme. El petit graó que apareix al voltant dels 50 nm és causat per la cinta adhesiva que subjecta la mostra. Tant els senyals temporals (figura 5.64) com els espectres (figura 5.65) són molt similars als de les mostres de Gr/WS<sub>2</sub>. Cal notar que la diferència de retard entre

el pols que passa pel substrat i el que passa per la mostra és de l'ordre de la tolerància en els gruixos dels substrats, de manera que el fet que sigui una mica inferior que el de la mostra de Gr/WS<sub>2</sub> no és rellevant. L'atenuació relativa del pols principal a causa de la mostra respecte del substrat és un 6,2%, pràcticament igual que en Gr/WS<sub>2</sub>. D'altra banda, com que el substrat és el mateix, l'índex de refracció complex coincideix.

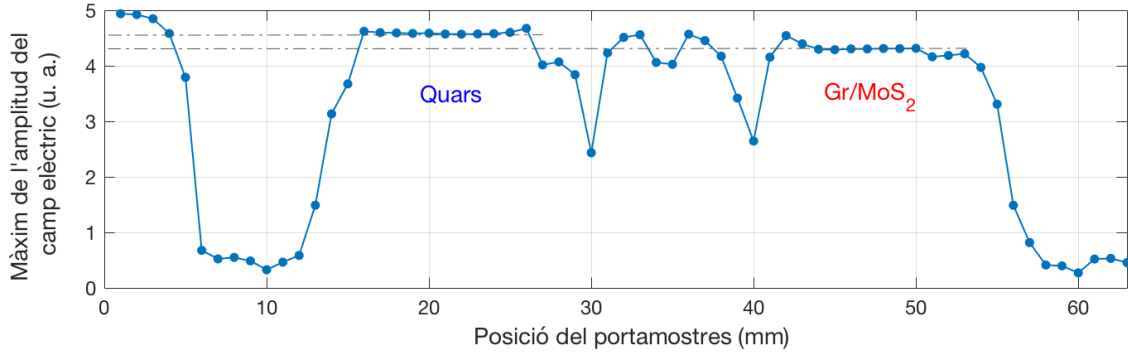


Figura 5.63: Màxims del camp elèctric al llarg d'una línia horitzontal de les mostres de Gr/MoS<sub>2</sub> sobre quars fos.

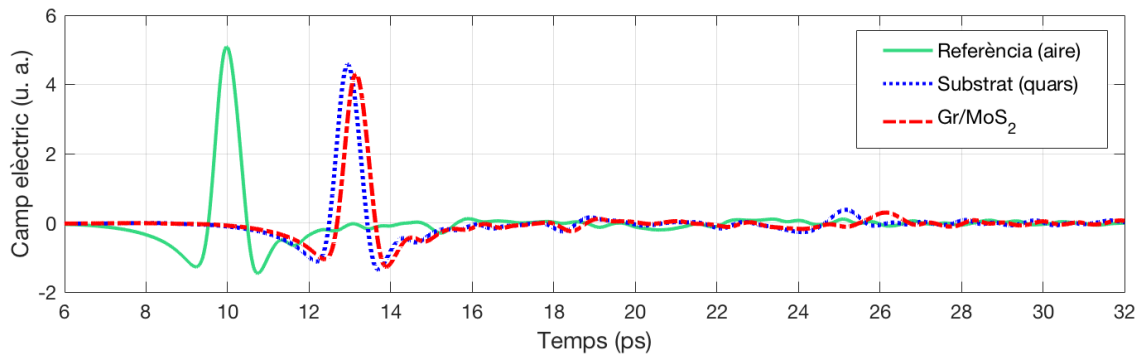


Figura 5.64: Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència (aire), del substrat de quars fos i de la mostra de Gr/MoS<sub>2</sub> sobre quars fos.

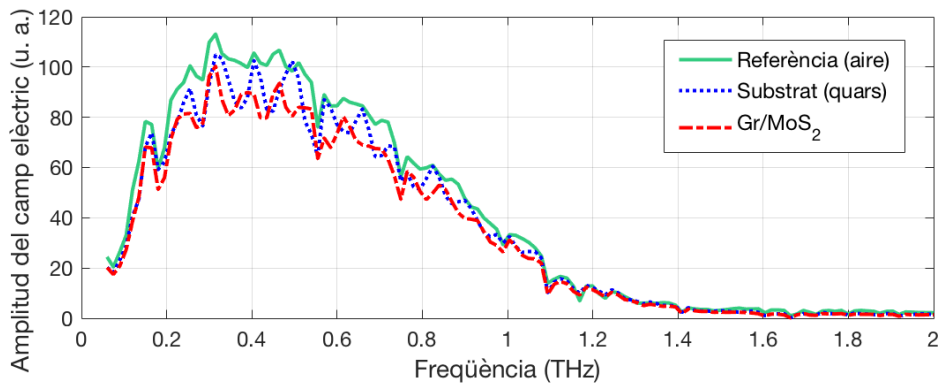


Figura 5.65: Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència (aire), del substrat de quars fos i de la mostra de Gr/MoS<sub>2</sub> sobre quars fos.



La transmitància d'aquesta heteroestructura és també molt elevada. En la figura 5.66 es pot veure que el valor suavitzat oscil·la al voltant del 94 %, i la tendència quan s'incrementa la freqüència segueix sent decreixent fins al voltant del 90 %.

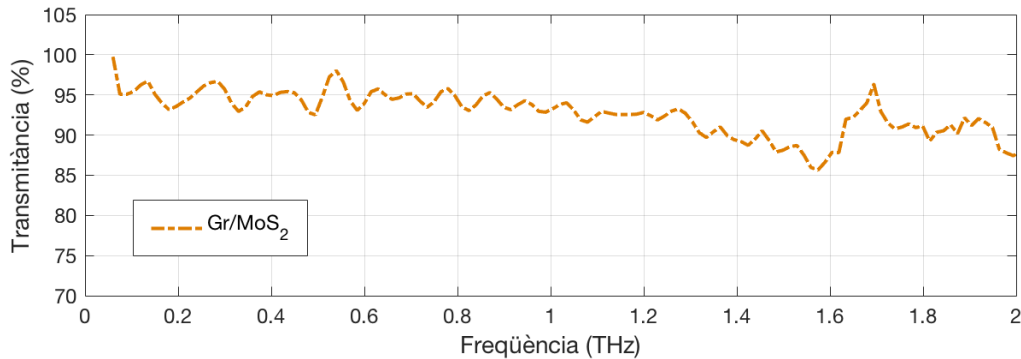


Figura 5.66: Transmitància de la capa de Gr/MoS<sub>2</sub>.

La conductivitat superficial resultat d'utilitzar el model de les infinites reflexions Fabry-Pérot (vegeu la figura 5.67) és alta, similar al grafè, però inferior a la de l'heteroestructura Gr/WS<sub>2</sub>. Entre 3 i 10 mS/□ en la zona de l'espectre compresa entre 0,8 i 1,4 THz. Per a freqüències inferiors, la conductivitat és molt similar a la del MoS<sub>2</sub> o el grafè i per a freqüències superior la tendència és creixent, arribant fins als 20 mS/□, però en aquesta regió de l'espectre la SNR és massa baixa i no es poden considerar resultats fiables.

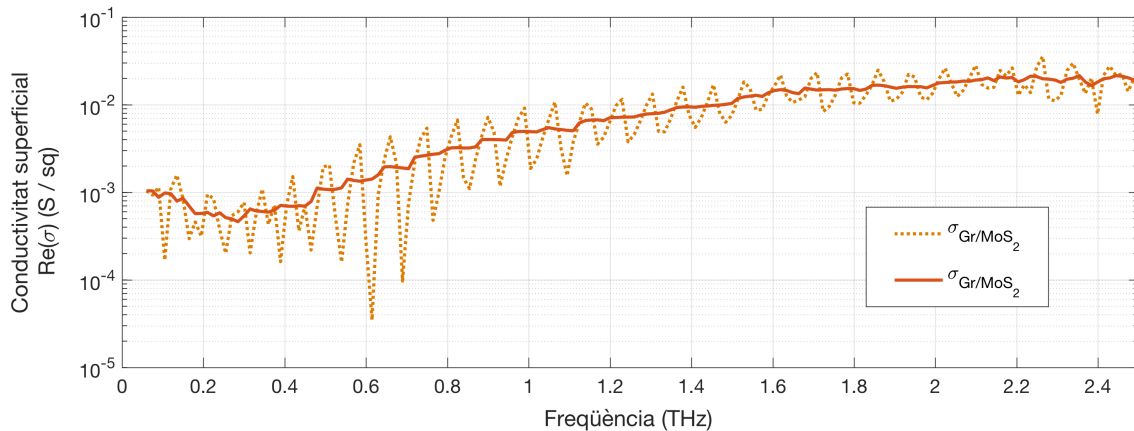


Figura 5.67: Conductivitat superficial de la mostra de Gr/MoS<sub>2</sub> sobre quars fos.

### 5.8.3 Anàlisi comparativa

Un cop analitzades les conductivitats superficials de les heteroestructures es poden comparar els valors obtinguts en cada cas en relació amb les capes individuals. En la figura 5.68 es mostren les gràfiques de les conductivitats superficials de les heteroestructures 2D i dels materials 2D individuals en el rang entre 0,2 i 1,6 THz, tot aplicant un ajust polinòmic per evitar l'alta variabilitat causada per la diferència de gruixos dels substrats i facilitar el procés de comparació. Cal remarcar que pel grafè s'han utilitzat els resultats de la mostra Gr-S2, ja que és l'única sintetitzada pel mateix grup de recerca que les

heteroestructures i, a més, pel fet d'estar dipositat sobre un substrat de quars igual. No obstant això, no és la mostra de grafè que ha donat els valors de conductivitat superficial més elevats, ja que, en el cas del grafè, varien entre 0,5 i 3 mS/□. En la figura 5.68 s'observa que la conductivitat de les heteroestructures és clarament superior que la de les capes 2D dels materials individuals.

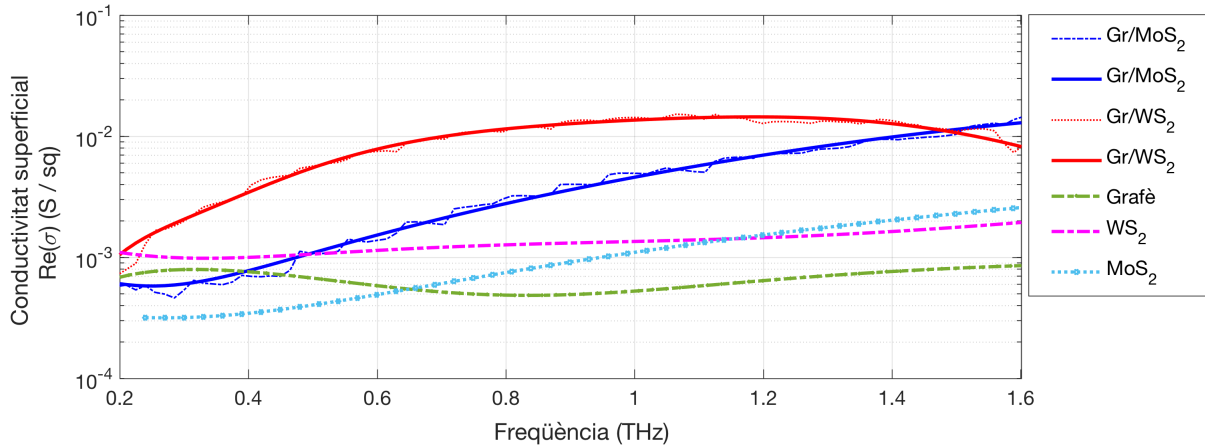


Figura 5.68: Conductivitat superficial de les heteroestructures en comparació amb les capes 2D individuals de grafè,  $\text{WS}_2$  i  $\text{MoS}_2$ .

A la taula 5.1 es llisten els valors concrets de conductivitat superficial (en mS/□) de cada material a unes freqüències concretes: 0,4, 0,8, 1, 1,2 i 1,4 THz.

Taula 5.1: Conductivitats superficiales [mS/□] de les heteroestructures i de les capes individuals dels materials 2D a 0,4, 0,8, 1, 1,2 i 1,4 THz.

	0.4 THz	0.8 THz	1 THz	1.2 THz	1.4 THz
$\text{Gr}/\text{WS}_2$	3.5	12	14	14	13
$\text{Gr}/\text{MoS}_2$	0.79	2.8	4.6	7.0	10
Grafè (Gr-S2)	0.76	0.49	0.53	0.64	0.77
$\text{WS}_2$	1.0	1.3	1.4	1.5	1.6
$\text{MoS}_2$	0.35	0.76	1.1	1.5	2.1

Per analitzar el fet que la conductivitat superficial de les mostres  $\text{Gr}/\text{WS}_2$  respecte de la de les mostres  $\text{Gr}/\text{MoS}_2$  és superior, com es mostra en la figura 5.68 i en la taula 5.1, s'ha consultat la bibliografia: en el treball publicat per J. Y. Tan *et al.* [178] el 2014, es descriu que el grafè sobre  $\text{WS}_2$  presenta mobilitats fins a quatre vegades superiors al grafè sobre  $\text{MoS}_2$ . En el seu estudi els autors utilitzen contactes òhmics en una estructura de tipus *Hall-bar* [179] per mesurar-ne la conductivitat. Aquest estudi, doncs, és coherent amb els resultats obtinguts amb el THz-TDS.

Podem concloure doncs que, comparant els diferents materials 2D estudiats, tots presenten conductivitats superficiales de l'ordre del mS/□ o superiors. El més conductor és el format per l'heteroestructura grafè/ $\text{WS}_2$ , que presenta una conductivitat un ordre de magnitud superior a freqüències al voltant d'1 THz.

## CAPÍTOL

### 6

# INTERFERÒMETRE DE MICHELSON AMB EL THZ-TDS

## 6.1 Descripció del sistema de mesura

D'entre les variants de configuracions que es van muntar a partir de l'espectrofotòmetre TERA K8 de Menlo Systems, n'hi ha una que val la pena analitzar de manera aïllada: un interferòmetre de Michelson<sup>1</sup> [180]. Aquesta configuració és interessant per la seva singularitat pel que fa al nombre de possibles experiments diferents que es poden fer amb un mínim de variacions en el camí del feix dels THz i sense cap variació en el camí del feix òptic (un cop ha estat calibrat adequadament). El principi de funcionament es basa en la interferència destructiva produïda quan el feix de THz se separa en dos feixos que passen per camins (o branques) diferents i, en un dels camins, s'hi aplica un canvi de fase de 180°. Aquests dos feixos es tornen a unir formant un senyal combinat, que queda anul·lat en la recepció si els medis dels dos camins són iguals. Un cop assolida la cancel·lació, si se situa un mostra en una de les branques, tant el retard com l'atenuació d'un dels senyals es modifiquen i la cancel·lació no es produeix. A partir de l'anàlisi d'aquest senyal parcialment cancel·lat es poden inferir propietats de la mostra d'una manera similar a la que s'ha utilitzat en la configuració en transmissió descrita en el capítol 5 [181].

En la figura 6.1 es mostra l'esquema simplificat del muntatge en què s'han diferenciat la part del camí del feix òptic —és a dir, de generació i detecció dels polsos de THz— de la del camí del feix de THz, que és la que conté les mostres i l'interferòmetre. Cal notar que, com que la part del feix òptic és similar a la del muntatge del THz-TDS en mode de transmissió (vegeu l'apartat 5.1), l'anàlisi se centra només en la part nova, corresponent als feixos de THz, i s'han ignorat els filtres, les làmines i la majoria dels miralls.

<sup>1</sup> Aquesta configuració va ser proposada, muntada i calibrada per Daniel Nuño.

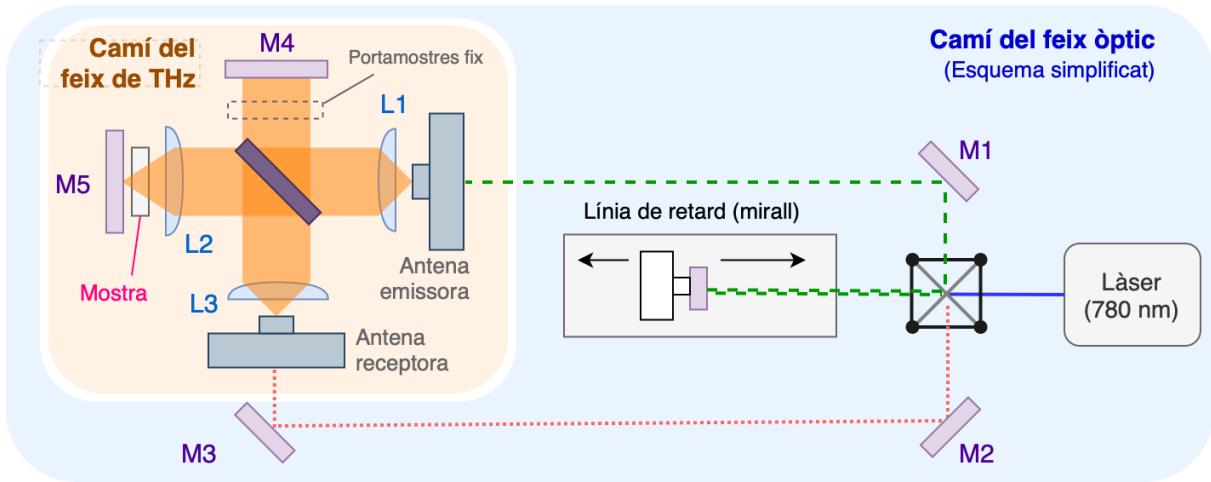


Figura 6.1: Esquema simplificat de la configuració del THz-TDS basada en l'interferòmetre de Michelson.

En la figura 6.2 es pot veure una fotografia de la part del muntatge del camí del feix de THz (la part taronja de la figura 6.1), que es correspon amb els elements principals de l'interferòmetre. De nou, s'ha muntat el portamostres sobre un posicionador XY per poder escollir la zona de mesura sobre la mostra.

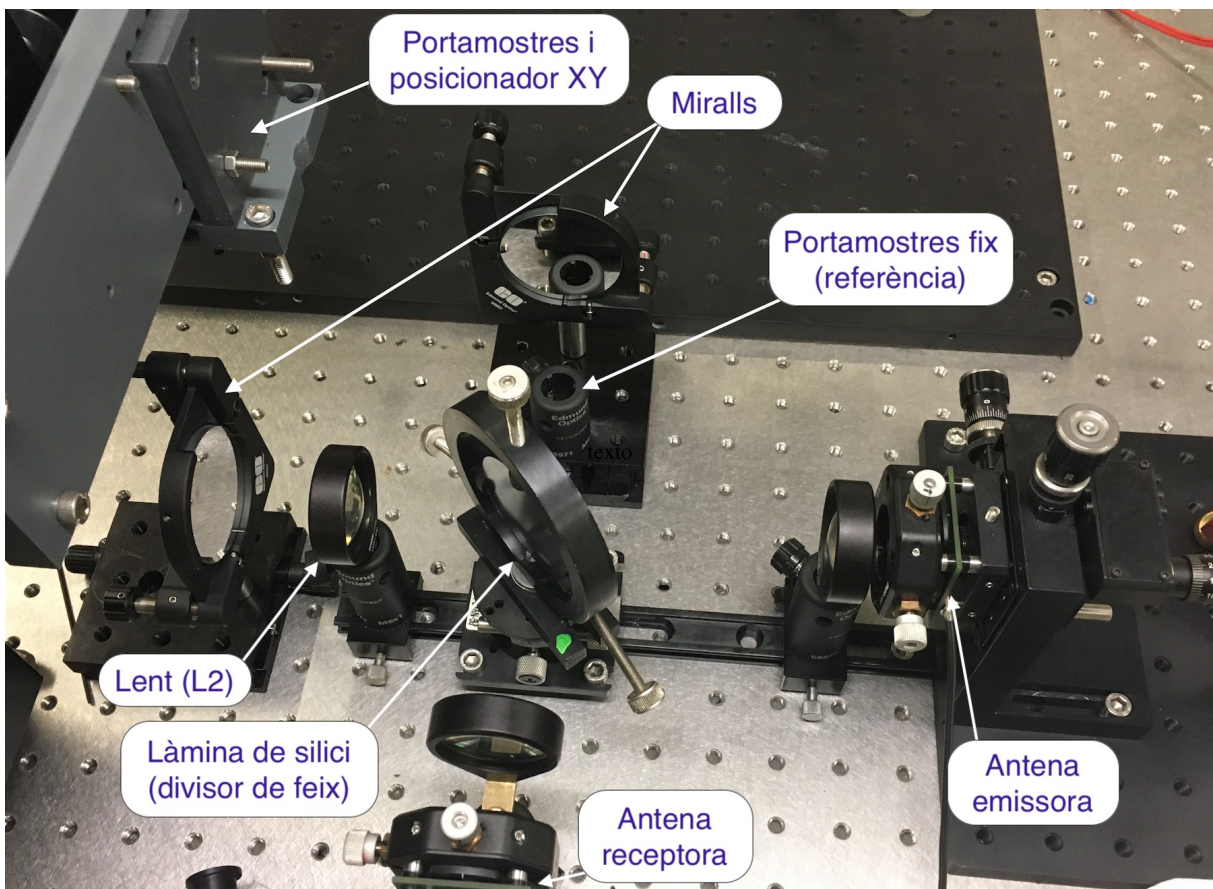


Figura 6.2: Fotografia de l'interferòmetre de Michelson (camí del feix dels THz).

En cada mesura, l'antena emissora emet un pols en el rang dels THz, que és redirigit mitjançant una lent (L1) a través de l'aire fins a arribar a una làmina, de silici no dopat de 5 mm de gruix, girada  $45^\circ$ , com es mostra en les figures 6.1 i 6.2. En el rang dels THz, aquesta làmina es comporta com un semimirall que divideix el feix en dos. Un dels feixos, que s'anomenarà *feix de la branca A*, es reflecteix i es reenvia a un mirall (M4) que s'encarrega de tornar a enviar-lo a la làmina de silici. L'altre feix, el de la branca B, segueix en línia recta fins a arribar a una lent (L2). Aquesta lent introdueix un desfasament de  $180^\circ$  i focalitza el feix a la superfície d'un altre mirall (M5), que el torna a enviar a la làmina, tot passant de nou per la lent L2. Quan els feixos de les dues branques arriben a la làmina, cada un es torna a dividir: una part és enviada a l'antena receptora i l'altra torna cap a l'antena emissora. Com en el cas de la configuració del capítol 5, el mirall de la línia de retard ajustable és l'encarregat de variar el temps relatiu entre el pols generador i l'instant de cada mesura en recepció.

La cancel·lació dels dos feixos s'aconsegueix si el retard temporal dels feixos de les dues branques és igual, cosa que depèn de la posició dels miralls M4 i M5. La posició relativa entre la lent L2 i el mirall M5 és fixa i depèn de la distància focal de la lent, però la distància entre aquests dos elements en bloc i la làmina de silici es pot modificar. Tot i això, és més senzill fixar aquests dos elements i ajustar la posició del mirall M4 de la branca A. La mostra subjectada amb el posicionador XY se situa a la branca B entre la lent L2 i el mirall M5, aproximadament a mig camí, de manera que el pols hi passa dos cops i la distància entre els elements és, com a mínim, un ordre de magnitud superior al gruix de les mostres per evitar reflexions Fabry-Pérot no controlades. A més, tenint en compte que es volen mesurar simultàniament una mostra i un substrat, se situa un portamostres fix, que fa de referència, a mig camí de la branca A, com es veu en la figura 6.2.

Finalment, per fer possibles les mesures en una sola branca (la A o la B), es pot preparar un mirall fix en un portamostres i posar-lo girat  $45^\circ$  en la branca que es vol eliminar per redirigir el feix i evitar que arribi al receptor. Aquesta estratègia és essencial per a l'anàlisi que s'ha fet de les mostres 2D, com es veu més endavant.

### 6.1.1 Configuracions

Tenint en compte que a cada branca s'hi pot situar un substrat, una mostra o res (aire) i que usant un mirall és possible eliminar la contribució d'una de les branques, a continuació s'enumeren diverses configuracions proposades per fer mesures amb l'interferòmetre.

- **Configuració (1):** mesura del senyal cancel·lat per interferometria, sense mostra en cap de les branques. Aquesta configuració és la que s'usa per calibrar el sistema i ha de donar un senyal que ha de ser zero en tot l'espectre.
- **Configuració (2):** mesura del senyal que passa únicament per la branca B, la del posicionador XY, però sense mostra. Amb aquesta mesura es pot veure la forma del pols, però girat pel fet de passar per la lent L2. Cal situar un mirall abans del portamostres fix per cancel·lar el pols de la branca A.

- **Configuració (3):** mesura del senyal que passa únicament per la branca A, la del mirall M4 de referència, sense mostra. Idealment, aquest pols hauria de ser el mateix que el mesurat en la configuració (2), però sense girar. Cal situar un mirall abans de la lent L2 per cancel·lar el pols de la branca B.
- **Configuració (4):** mesura del senyal parcialment cancel·lat quan es posa un substrat a la branca B i la branca A es deixa lliure. Si el substrat és prou gruixut, la diferència temporal entre els pics (un d'ells positiu i l'altre negatiu) és visible i se'n pot deduir l'índex de refracció del substrat si se'n coneix el gruix.
- **Configuració (5):** mesura del senyal parcialment cancel·lat quan es posa una mostra a la branca B i la branca A es deixa lliure. Aquesta configuració és equivalent a l'anterior. No permet obtenir informació rellevant de manera aïllada, però és útil per comparar resultats.
- **Configuració (6):** mesura del senyal parcialment cancel·lat quan es posen substrats iguals a les dues branques. Aquesta configuració es pot utilitzar amb dos objectius diferents: d'una banda, durant el procés de calibratge, per analitzar l'efecte aberrant de la lent L2 sobre el pols de la branca B quan se situa el substrat a mig camí, cosa que permet veure fins a quin grau el resultat és diferent respecte del de la configuració (1), i, de l'altra, i suposant que l'efecte de la lent sigui negligible, per avaluar la diferència entre dos substrats que suposadament han de ser iguals.
- **Configuració (7):** mesura del senyal parcialment cancel·lat quan es posa un substrat a la branca A i es posa una mostra sobre el mateix substrat a la branca B. Si la configuració (6) és similar a la (1), aquesta configuració és conceptualment equivalent a la (4), ja que en certa manera, permet veure la contribució en retard i atenuació de la mostra com si no hi hagués substrat. En aquest punt cal considerar els efectes de les reflexions Fabry-Pérot que es produeixen en els substrats.
- **Configuració (8):** mesura del senyal que passa únicament per la branca B, la del posicionador XY, quan s'hi situa un substrat sol. Amb aquesta mesura es pot analitzar la forma del pols quan passa pel substrat per veure l'efecte de les reflexions Fabry-Pérot que apareixen tant en la primera passada pel substrat com en la segona.
- **Configuració (9):** mesura del senyal que passa únicament per la branca B quan s'hi situa una mostra sola. El resultat d'aquesta configuració, juntament amb els de les configuracions (2) i (8), permet fer una anàlisi similar al del capítol 5, que es detalla més endavant i que s'ha utilitzat per extreure la conductivitat superficial de les mostres de WS<sub>2</sub>.
- **Configuració (10):** mesura del senyal que passa únicament per la branca A quan s'hi situa un substrat sol. Aquesta configuració té un paper similar al de la configuració (8), però mesurant en la branca que no hi ha lent. El resultat d'aquesta configuració, juntament amb el de la configuració (3), permet analitzar el substrat sense l'efecte de la lent L2.
- **Configuració (11):** mesura del senyal rebut en absència dels polsos. És una configuració útil en el procés de calibratge per veure que els miralls eliminen correctament els polsos de les dues branques i que, durant la finestra temporal de les mesures, no es rep senyal de l'antena emissora (sense passar per cap de les branques).

- **Configuració (12):** mesura del senyal parcialment cancel·lat quan es posen mostres iguals a les dues branques. De la mateixa manera que en la configuració (6), i suposant que l'efecte de la lent L2 sigui negligible, aquesta configuració es pot utilitzar per avaluar la diferència entre dues mostres que suposadament han de ser iguals (en un mateix instant temporal). Cal tenir en compte, però, que el feix que passa per la branca A no es focalitza mitjançant cap lent, de manera que s'obté una mesura d'una regió més gran. Per aquest motiu calen mostres grans i homogènies per utilitzar aquesta configuració.

En la figura 6.3 es poden veure els esquemes d'aquestes dotze configuracions que es proposen per fer les mesures amb l'interferòmetre. El recorregut de la branca A, que s'utilitza en les configuracions (3) i (10), s'ha indicat en blau en la imatge 3, mentre que el recorregut de la branca B, que s'utilitza en les configuracions (2), (8) i (9), s'ha indicat en rosa en la imatge 2.

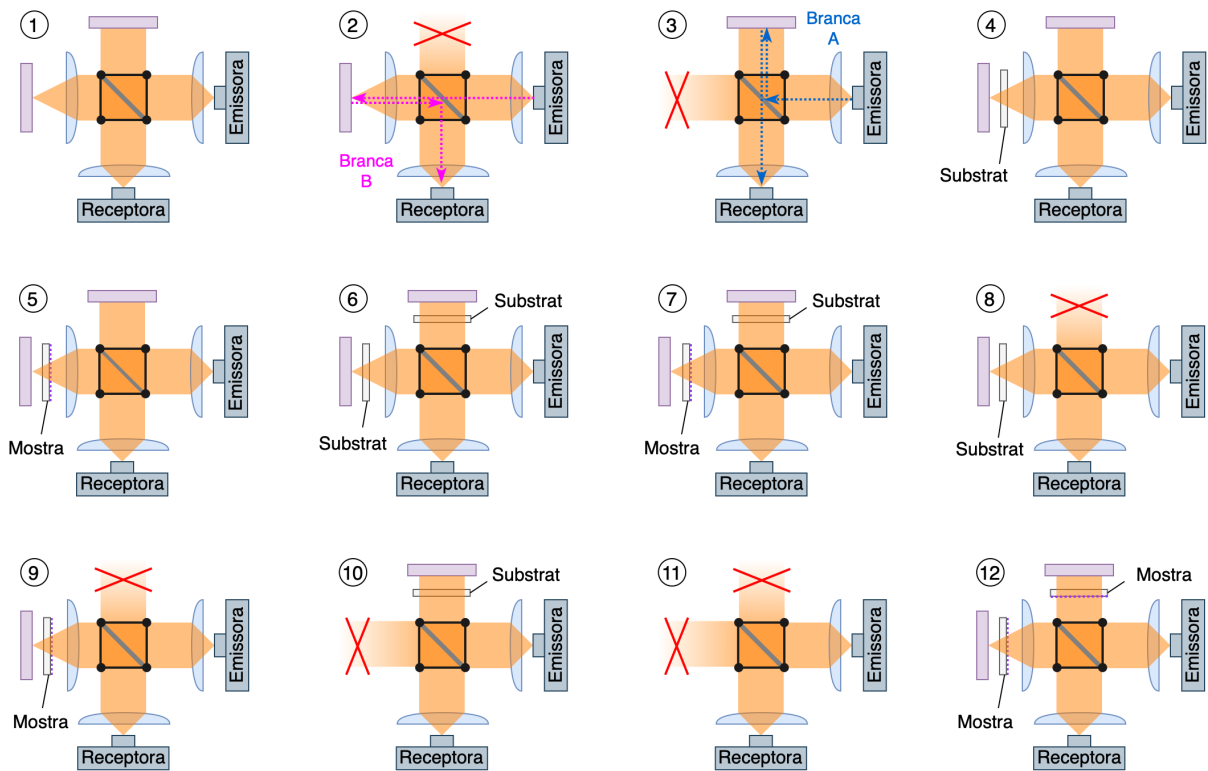


Figura 6.3: Configuracions proposades de l'interferòmetre de Michelson per mesurar mostres de materials 2D sobre substrats. Els recorreguts de les branques A i B, que s'utilitzen en diverses configuracions, s'han indicat en les imatges 3 i 2, respectivament.

Tot i que el sistema està pensat per treballar directament amb els senyals interferits quan les mostres se situen sobre els miralls, és a dir, comparant les configuracions (1) i (4) per obtenir les dades dels substrats, i comparant les configuracions (6) i (7) per obtenir les dades de les mostres, la realitat és que s'han utilitzat les configuracions en què només es mesura una branca i l'altra es cancel·la. Això és degut principalment a la incertesa en els gruixos dels substrats i dels materials 2D i també al fet que en el moment de fer el muntatge no es disposava de dues mostres prou grans amb dos substrats idèntics (cal notar que en la branca A no hi ha lent col·limadora). Per tant, es va decidir usar la interferometria

per alinear els polsos (configuració (1)) i després es van emprar les configuracions amb una sola branca i una anàlisi similar a la del capítol 5, però modificant els models pel fet que ara el feix passa dos cops pels materials.

## 6.2 Anàlisi teòrica

Si es consideren els senyals de les configuracions (2), (8) i (9), s'obté una versió alternativa del mètode de transmissió que s'ha utilitzat en el capítol 5, però passant dos cops per la mostra en sentits oposats.<sup>2</sup> L'esquema dels senyals que han passat pel canal de referència (aire),  $S_0(w)$ , al mateix canal amb una regió que conté substrat sol,  $S_{sub}(w)$ , i a un canal que conté les tres capes,  $S_{2D}(w)$ , es mostra en la figura 6.4. Tot i que formen part del senyal  $S_{sub}(w)$ , també s'han representat, amb línia discontinua, els recorreguts dels feixos corresponents a les parelles de primeres reflexions Fabry-Pérot que es produeixen a l'anada i a la tornada del mirall i que, de cara al truncament dels senyals temporals, cal tenir en compte que arriben exactament al mateix instant.

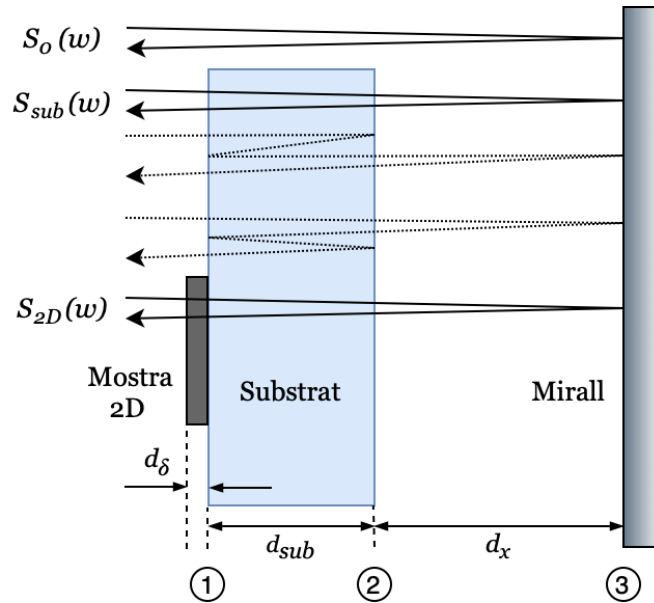


Figura 6.4: Esquema dels senyals transmesos en una de les branques de l'interferòmetre de Michelson.  $S_0(w)$  representa el senyal que passa per la referència (aire),  $S_{sub}(w)$  el que passa pel substrat i  $S_{2D}(w)$  el que passa per la mostra.

A partir d'aquest esquema de rajos, les noves funcions de transferència per a la referència,  $H_0^I(w)$ , i per al senyal que passa pel substrat,  $H_{sub}^I(w)$ , es poden veure en les equacions 6.1 i 6.2, respectivament. Aquestes expressions s'han obtingut de manera similar a com es fa en el cas d'una sola passada [159, 97].

$$H_0^I(w) = p_0(2d_\delta + 2d_{sub} + 2d_x) \quad (6.1)$$

<sup>2</sup> Cal notar que aquesta configuració també es podria utilitzar per analitzar mostres amb substrat reflectant (configuració de reflexió), ja que el primer feix reflectit és també enviat a l'antena receptora.



$$H_{sub}^I(w) = p_0(2d_\delta + 2d_x) \cdot \left[ t_{0,sub} \cdot p_{sub}(d_{sub}) \cdot t_{sub,0} \cdot \sum_{m=0}^{FP} f p_{sub}^m \right]^2 \quad (6.2)$$

on  $f p_{sub}$  és el mateix que s'ha definit en l'equació 5.23 i els coeficients de propagació, transmissió i reflexió són els definits en les equacions 5.10, 5.11 i 5.12.

D'altra banda, la funció de transferència per al senyal que passa per la mostra completa,  $\hat{H}_{2D}^I(w)$ , és la que es mostra en 6.3. De nou, s'ha considerat que el material 2D és una condició de contorn del substrat amb una conductivitat superficial  $\sigma_{2D}$ .

$$\hat{H}_{2D}^I(w) = p_0(2d_x) \cdot \hat{t}_{0,sub} \cdot p_{sub}(2d_{sub}) \cdot t_{sub,0} \cdot t_{0,sub} \cdot \hat{t}_{sub,0} \cdot \left( \sum_{m=0}^{FP} f p_{bound}^m \right)^2 \quad (6.3)$$

on  $f p_{bound}$  és el mateix que s'ha definit en les equacions 5.36 i 5.37, i els coeficients de transmissió  $\hat{t}_{0,sub}$  i  $\hat{t}_{sub,0}$ , que corresponen a la interfície aire-mostra (indicada com a 1 en la figura 6.4), estan definits en les equacions 5.29 i 5.30, respectivament.

És a dir, el que s'obté en els tres casos és bàsicament el quadrat de la funció de transferència corresponent al cas de passar un sol cop per la mostra. La part comuna abans d'arribar a la superfície 1 no s'ha tingut en compte en l'anàlisi, ja que es pot considerar que forma part del pols de THz. A partir d'aquestes funcions de transferència es poden definir els nous coeficients de transmissió complexos per caracteritzar el substrat (vegeu l'equació 6.4) i, un cop aconseguit l'índex de refracció, per obtenir la conductivitat superficial de la mostra amb l'expressió de l'equació 6.5 [97, 164].

$$\mathbb{T}_{sub}^I(w) = \frac{16(\tilde{n}_{sub})^2}{(\tilde{n}_{sub} + 1)^4} \cdot e^{-2i \frac{(\tilde{n}_{sub} - 1) w d_{sub}}{c}} \cdot \left( \sum_{m=0}^{FP} f p_{sub}^m \right)^2 \quad (6.4)$$

$$\hat{\mathbb{T}}_{2D}^I(w) = \frac{16X^2(\tilde{n}_{sub})^2}{(\tilde{n}_{sub} + 1)^2} \cdot e^{-2i \frac{(\tilde{n}_{sub} - 1) w d_{sub}}{c}} \cdot \left( \sum_{m=0}^{FP} f p_{bound}^m \right)^2 \quad (6.5)$$

on  $X$  és el que s'ha definit en 5.37 i depèn de  $\sigma_{2D}$ .

Per a l'anàlisi de cada mostra es poden utilitzar els models sense reflexions Fabry-Pérot prenent finestres temporals curtes en les mesures, de manera que els sumatoris desapareixen i queda l'expressió de l'equació 6.6.

$$\hat{\mathbb{T}}_{2D}^I(w) \Big|_{FP=0} = \frac{16X^2(\tilde{n}_{sub})^2}{(\tilde{n}_{sub} + 1)^2} \cdot e^{-2i \frac{(\tilde{n}_{sub} - 1) w d_{sub}}{c}} \quad (6.6)$$

L'altra opció és prendre les finestres temporals prou llargues per considerar que s'agafen totes les reflexions i substituir els sumatoris per l'aproximació de les sèries geomètriques, que són convergents, i el resultat de les quals es mostra en l'equació 6.7.

$$\left( \sum_{n=0}^{\infty} x^n \right)^2 = 1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + \dots + (n-1)x^n + \dots = \left( \frac{1}{1-x} \right)^2 \quad \text{quan } |x| < 1 \quad (6.7)$$

De manera que queda l'expressió de l'equació 6.8.

$$\hat{\mathbb{T}}_{2D}^I(w) \Big|_{FP \rightarrow \infty} = \frac{16X^2(\tilde{n}_{sub})^2}{(\tilde{n}_{sub} + 1)^2} \cdot e^{-2i \frac{(\tilde{n}_{sub} - 1) w d_{sub}}{c}} \cdot \left( \frac{1}{1 - fp_{bound}(w)} \right)^2 \quad (6.8)$$

Cal notar que no s'han tingut en compte en l'anàlisi les reflexions Fabry-Pérot entre les superfícies 2 i 3 de la figura 6.4 pel fet que, d'una banda,  $d_x > 20d_{sub}$  i, de l'altra, que l'índex de refracció dels substrats és inferior a 2, de manera que en la finestra temporal es poden agafar, com a mínim, deu reflexions entre les parets del substrat sense arribar a incloure'n cap de produïda entre el substrat i el mirall.

## 6.3 Procediment de mesura

Com que aquest mètode és essencialment una variació del que s'ha descrit en el capítol 5, la major part dels passos i les metodologies són els mateixos que s'han descrit anteriorment. No obstant això, pel fet de disposar de dues branques, és possible fer algunes comprovacions i mesures addicionals, que es descriuen a continuació. D'altra banda, per les limitacions pel que fa al nombre i la mida de les mostres disponibles en el moment de realitzar les mesures, es van utilitzar dos substrats del mateix material, però procedents de diferents proveïdors. Més concretament, a la branca A (la del portamostres fix) s'hi va posar el substrat Quars-WS<sub>2</sub> i a la branca B (la del portamostres subjectat en el posicionador XY) s'hi van posar de costat la mostra WS<sub>2</sub>-S1 i un dels substrats Quars-v de Vidrasa, ja que presenta una superfície menor. Aquesta discrepància en la ubicació del substrat i de la mostra també condiona la metodologia emprada per extreure'n les dades, perquè les magnituds del substrat i de la mostra s'obtenen per separat.

### 6.3.1 Calibratge

El procés per alinear la part òptica és similar al de la configuració en transmissió del capítol 5, però, com que la posició de l'antena receptora és diferent, canvien les posicions dels miralls d'una de les branques i el camí es fa més llarg, de manera que cal ajustar de nou la potència que arriba a cada antena mitjançant l'angle de la làmina  $\lambda/2$ .

Per calibrar la part dels THz cal assegurar que els dos polsos de referència arriben simultàniament a l'antena receptora en absència de mostra (en cap de les branques). En primer lloc, es fa una mesura amb la configuració (11) per verificar que no es rep res quan no hi ha miralls. El següent pas és deixar fix el mirall M5 de la branca B, ja que és la branca que conté la lent col·limadora i el portamostres mòbil, i fer mesures amb la configuració (2) fins a trobar el primer pols reflectit, cosa que permet determinar la posició temporal aproximada de les mesures,  $t_0$ . Tenint en compte aquesta referència, es fan mesures reiterades amb la configuració (3) mentre es mou la posició del mirall M4 de la branca A, fins a situar el màxim del pols al voltant de  $t_0$ . A continuació, es mesura reiteradament amb la configuració (1) i es van movent les posicions del mirall de la branca A i de la lent col·limadora fins que els dos polsos s'anul·len. Cal dir que aquest primer calibratge no es fa a cegues, ja que, d'una banda, els miralls han d'estar aproximadament a la mateixa

distància de la làmina de silici i, de l'altra, que la distància focal de la lent és coneguda ( $\sim 5$  cm, en el muntatge emprat).

També forma part del calibratge analitzar la mida màxima de la finestra temporal disponible, és a dir, sense que s'incloguin en la mesura les reflexions no desitjades entre els medis materials pels quals passa el pols de THz. Això inclou la primera reflexió produïda en la mostra (o el substrat) de cada branca i les reflexions Fabry-Pérot entre les mostres (o els substrats) i els miralls corresponents.

Fixant el portamostres de la branca A, es poden utilitzar les configuracions (8), (4) i (6), però amb un mirall subjectat en el portamostres de la branca B en comptes del substrat, per avaluar l'efecte de la cua del pols de THz<sup>3</sup> en la primera reflexió que es produeix entre l'aire i el substrat. Seguint un procediment similar es pot avaluar la posició de l'altre portamostres mitjançant la configuració (10), però amb un mirall en comptes del substrat. Pel que fa a les reflexions entre mostres i miralls, es pot utilitzar la configuració (10), aquest cop amb el substrat, tot situant-lo tan a prop com es pugui del mirall M4, per veure'n les reflexions, i després allunyar-lo gradualment seguint la posició dels polsos fins que deixen d'aparèixer.

En cas que la cua afecti a les mesures o les distàncies no siguin suficients per a les mostres que es volen mesurar, caldrà usar una lent amb una distància focal superior i allunyar els dos miralls. De totes maneres, tal com s'ha comentat, en el muntatge que s'ha fet, si se situen els portamostres a mig camí entre el mirall i l'element òptic més proper, les longituds de les regions d'aire són superiors a 2 cm. Tenint en compte que la mostra més gruixuda és inferior a 2 mm i que se sap *a priori* que els substrats utilitzats són molt transparents (i amb un índex de refracció baix), a la pràctica, les finestres temporals poden ser prou llargues per incloure més de deu reflexions de les mesures sense que hi hagi interferències apreciables. De fet, com que a partir de la tercera reflexió Fabry-Pérot el màxim està emmascarat pel soroll, amb una tercera part de la finestra temporal disponible n'hi ha prou per processar les dades. Aquesta és aproximadament la finestra que s'ha utilitzat en les mesures al laboratori.

### 6.3.2 Mesures al laboratori

Un cop s'ha calibrat el muntatge i tenint en compte que el sistema de generació i d'adquisició de dades és el mateix que el que s'ha descrit en el capítol 5, el procediment de mesura de cada configuració també és equivalent. Per cancel·lar el pols d'una branca concreta s'escull l'opció de situar una placa de coure girada  $45^\circ$  entre la làmina de silici i la posició on es troba cada portamostres. A continuació, s'explica el procés que s'ha seguit per mesurar la mostra WS<sub>2</sub>-S1 al laboratori.

En primer lloc, es mesuren les configuracions (2) i (3) per obtenir els dos polsos de referència de cada branca. Amb la configuració (1) es pot verificar experimentalment que

<sup>3</sup> El pols de THz presenta, a més del pols principal, un conjunt de lòbuls secundaris que es van esmorteint progressivament i que formen part del senyal de referència. A aquest conjunt de lòbuls se l'anomena *cua del pols*.

hi ha interferència destructiva, és a dir, que els polsos de les dues branques són iguals i estan temporalment alineats.

A continuació, se situa el substrat Quars-v i la mostra WS<sub>2</sub>-S1 de costat al portamostres del posicionador XY (branca B). Es mesuren les configuracions (4) i (5) per veure que el patró d'interferència desapareix i també que la posició de la coordenada vertical Y del posicionador XY (*posY*) és correcta.

El següent pas és situar el substrat Quars-WS<sub>2</sub> al portamostres fix de la branca A i, a partir d'aquest moment, aquest portamostres ja no es toca. Es mesuren les configuracions (6) i (7). Amb substrats iguals, el que ha de sortir és que la configuració (6) s'anul·la mentre que la (7) no.

Finalment, es posa la placa de coure a la branca A. Després es mesuren a la branca B el substrat Quars-v en la configuració (8) i la mostra WS<sub>2</sub>-S1 en la configuració (9). Es mou la placa de coure a la branca B i, per acabar, es mesura el substrat Quars-WS<sub>2</sub> a la branca A en la configuració (10). Amb aquestes tres mesures s'obtenen els tres polsos temporals corresponents als substrats i a la mostra de WS<sub>2</sub>.

En la figura 6.5 es mostren els resultats aconseguits pel camp elèctric en el domini temporal per totes les configuracions esmentades. Cal destacar que algunes de les configuracions no s'utilitzen en l'extracció de dades, però verifiquen que els retards obtinguts en les mesures de les branques són consistents. Per exemple, la cancel·lació de la mostra WS<sub>2</sub>-S1 i del substrat Quars-WS<sub>2</sub> de la configuració (7), tot i passar per camins diferents, és molt més pronunciada que la dels dos substrats de la configuració (6), que passen per la mateixa branca, de manera que es veu clarament que es tracta de substrats amb gruixos i/o índexs de refracció diferents.

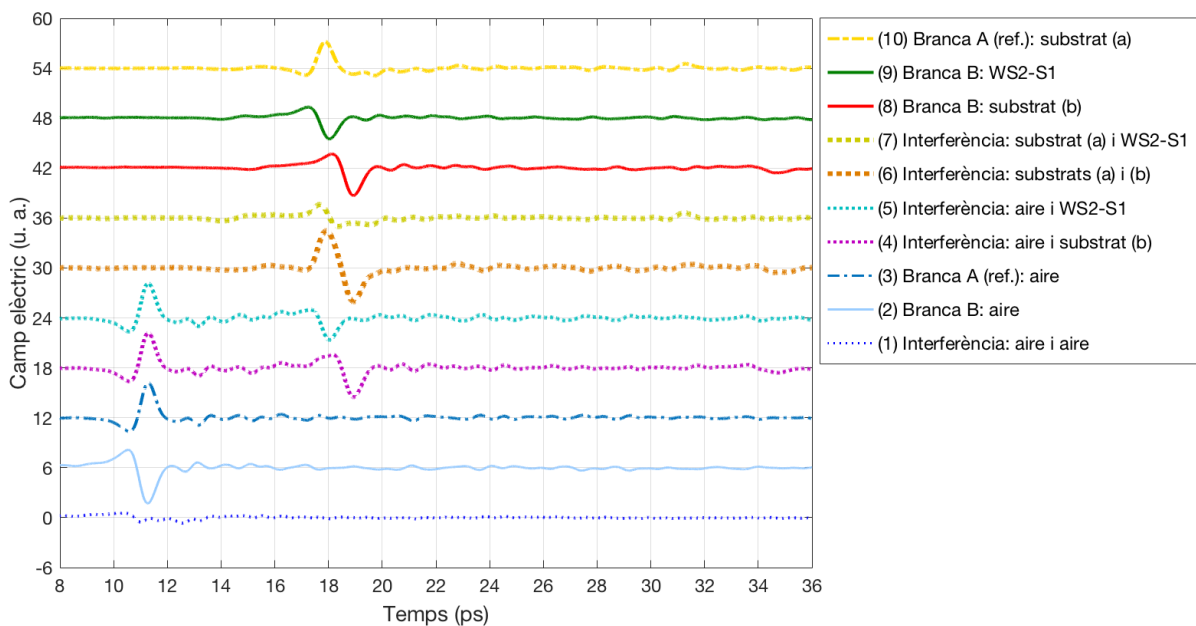


Figura 6.5: Camp elèctric en el domini temporal per a les deu primeres configuracions amb l'interferòmetre de Michelson usades per mesurar la mostra de WS<sub>2</sub> sobre quars fos.

### 6.3.3 Processament de dades

Com que el substrat Quars-WS<sub>2</sub> —és a dir, el mateix que la mostra— és a la branca A i la mostra WS<sub>2</sub>-S1 està situada a la branca B, per extreure les dades de les mostres es fan servir les cinc mesures individuals, és a dir, els senyals de les configuracions (2), (3), (8), (9) i (10). Les configuracions (3) i (10) tenen el paper de  $y_0(t)$ ,  $y_{sub}(t)$  a la branca A, mentre que les configuracions (2), (8) i (9) són, respectivament,  $y_0(t)$ ,  $y_{sub}(t)$  i  $y_{2D}(t)$  a la branca B, com s'ha descrit a l'anàlisi teòrica. A continuació, es descriuen els passos que se segueixen en aquest cas particular.

1. Representació de tots els senyals temporals i identificació dels retards dels polsos principals i de les primeres reflexions Fabry-Pérot dels substrats. Els senyals temporals de la branca B es multipliquen per  $-1$  per tal de compensar el canvi de fase de la lent.
2. Estimació de l'índex de refracció,  $n_{sub}^e(w)$ , i del gruix de cada substrat a partir de la primera reflexió Fabry-Pérot i del retard que es produeix en el pols principal respecte de cada referència.
3. Transformació dels senyals temporals de totes les configuracions al domini freqüencial, mitjançant la transformada de Fourier (FFT).
4. Càlcul dels coeficients de transmissió complexos,  $\mathbb{T}_{sub}(w)$  i  $\mathbb{T}_{2D}(w)$ , i de la transmissió dels substrats. La transmissió de la capa 2D de WS<sub>2</sub> no es pot obtenir correctament en aquest cas, ja que cap de les referències disponibles és un pols que passi pel mateix substrat de la mostra i la mateixa branca (simultàniament); per tant, es calcula a partir de les dues referències. Cal tenir en compte que el feix passa dos cops per la mostra.
5. Obtenció de l'índex de refracció,  $n_{sub}(w)$ , i de l'índex d'extinció,  $\kappa_{sub}(w)$ , de cada substrat a partir de l'algorisme que parteix de  $\mathbb{T}_{sub}(w)$  i de les estimacions  $n_{sub}^e(w)$  que es poden utilitzar com a llavors.
6. Estimació de la conductivitat superficial del material bidimensional,  $\sigma_{2D}(w)$ , a partir de  $n_{sub}(w)$  i  $\kappa_{sub}(w)$  —obtinguts en el pas anterior— i de  $\mathbb{T}_{2D}(w)$ . Aquest últim es calcula a partir dels espectres de les configuracions (2) i (9). En aquest punt cal seleccionar un model en funció del nombre de reflexions Fabry-Pérot que s'han inclòs en el senyal temporal:
  - Si no se n'hi inclou cap, es fa servir el model de l'equació 6.6.
  - Si se n'hi inclouen prous per considerar que s'hi inclouen totes, s'usa el model de l'equació 6.8,
7. Obtenció de la impedància superficial a partir de la conductivitat superficial.

Els codis Matlab que s'han fet servir en aquest protocol es troben al final de l'annex B. Un cop definit el model teòric i els procediments de mesura, es poden presentar els resultats obtinguts en la caracterització de la mostra WS<sub>2</sub>-S1 i dels dos substrats (Quars-WS<sub>2</sub> i Quars-v) mitjançant aquest mètode.

## 6.4 Caracterització de mostres de $WS_2$

L'objectiu d'aquesta anàlisi és veure fins a quin punt el sistema permet obtenir les propietats de les mostres de  $WS_2$  i del substrat de quars, i comparar els resultats amb els que s'han obtingut amb la configuració de transmissió que s'ha vist en el capítol 5.

L'anàlisi del camp elèctric en el domini temporal i freqüencial de les configuracions (2), (3), (8), (9) i (10) es mostra en les figures 6.6 i 6.7, respectivament. Per facilitar-ne la lectura, les mesures de la branca A s'han representat amb una línia discontinua i les de la branca B amb una de contínua.

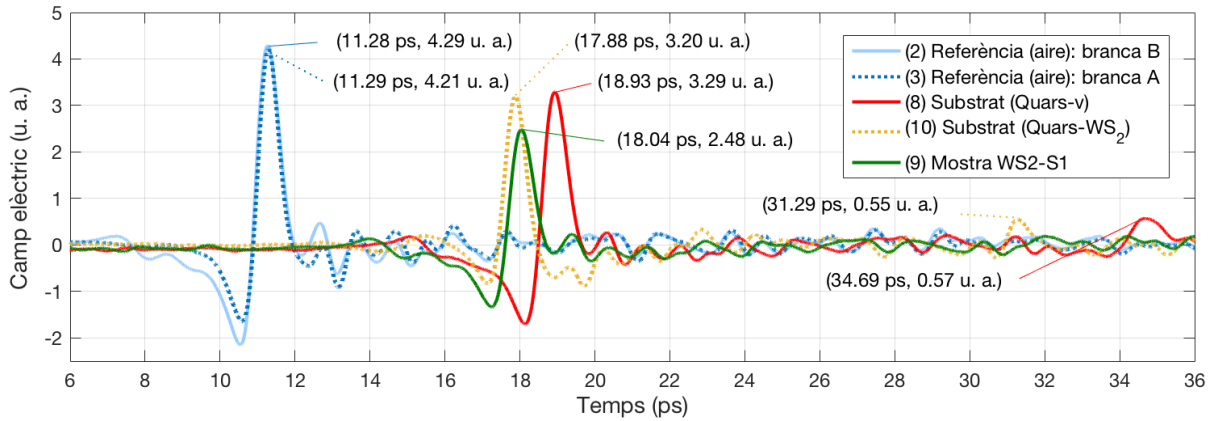


Figura 6.6: Camp elèctric en el domini temporal dels polsos de referència de cada branca (aire), dels substrats de quars (Quars- $WS_2$  i Quars-v) i de la mostra de  $WS_2$ -S1 sobre quars amb la configuració de l'interferòmetre de Michelson.

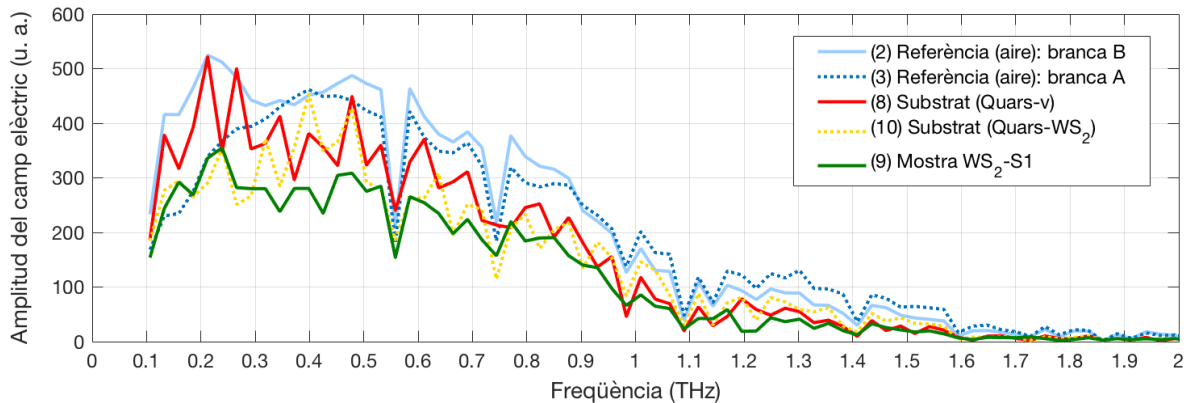


Figura 6.7: Amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial dels polsos de referència de cada branca (aire), dels substrats de quars (Quars- $WS_2$  i Quars-v) i de la mostra de  $WS_2$ -S1 sobre quars amb la configuració de l'interferòmetre de Michelson.

Les coordenades dels màxims (amplitud i retard) dels polsos principals i de les primeres reflexions Fabry-Pérot s'han representat en la figura 6.6 per comparar-los amb els que s'han obtingut en la configuració de transmissió (vegeu la figura 5.43). Aquestes dades s'han utilitzat per plantejar un sistema d'equacions en funció dels gruixos i dels índexs de refracció dels dos substrats. El resultat és que els índexs de refracció estimats són molt

similars (1,97 per al Quars- $\text{WS}_2$  i 1,94 per al Quars-v) i que el gruix del substrat Quars-v és gairebé un 20 % superior. Els càlculs detallats es recullen en l'annex C.

Si es comparen les formes dels polsos de referència en el domini temporal, es pot veure que, tot i que els màxims principals són pràcticament iguals, hi ha lleugeres diferències en els lòbuls secundaris. Els espectres de la figura 6.7 mostren que entre 100 GHz i 300 GHz l'espectre de la referència de la branca B és superior respecte de la A, mentre que per sobre d'1,1 THz passa just el contrari. En la regió intermèdia, els espectres són similars, però no idèntics. Els espectres obtinguts per la mostra i els substrats són coherents respecte de les referències de les respectives branques.

En la figura 6.8 es mostra la transmitància dels dos substrats, la de la mostra completa i la deguda únicament a la capa de  $\text{WS}_2$ , calculada respecte de cada substrat. La línia blava contínua representa la que s'ha calculat respecte del substrat Quars- $\text{WS}_2$ , que és igual que el de la mostra, però s'ha mesurat en l'altra branca, i, la blava puntejada, la calculada respecte del substrat Quars-v, que és més gruixut, però s'ha mesurat en la mateixa branca.

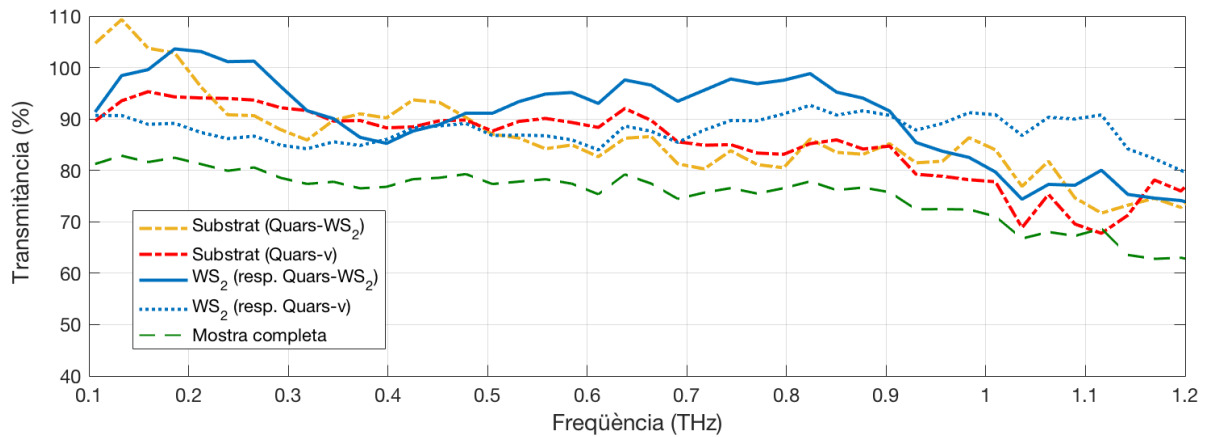


Figura 6.8: Transmitància dels substrats de quars, de la mostra completa i de la capa de  $\text{WS}_2$  respecte dels dos substrats amb la configuració de l'interferòmetre de Michelson.

Els substrats, tot i tenir gruixos diferents, presenten una transmitància similar: un comportament decreixent amb la freqüència que aproximadament va des del 90 %, al voltant dels 300 GHz, fins al 75 %, al voltant d'1,1 THz. Aquesta similitud es deu al fet que l'índex d'extinció del quars és pràcticament zero, de manera que el descens en la transmitància es produeix per la reflexió en les interfícies aire-mostra i no tant per la propagació a través del gruix del material. Per aquest motiu, la transmitància de la capa  $\text{WS}_2$  calculada respecte del substrat Quars-v presenta un comportament més estable, al voltant del 90 % fins a 1 THz, mentre que la que s'ha calculat respecte del substrat Quars- $\text{WS}_2$  mostra una fluctuació més gran, especialment, en les regions en què els espectres de les referències difereixen. Tot i això, es conclou que la transmitància del  $\text{WS}_2$  en aquesta regió és aproximadament constant. Cal assenyalar que totes les transmitàncies de la figura representen una sola passada per la mostra, ja que s'han calculat tenint en compte que els coeficients de transmissió d'aquesta configuració són, de fet, el quadrat dels coeficients de transmissió d'una configuració de transmissió d'una sola passada.

En la figura 6.9 es pot veure el valor obtingut per a l'índex de refracció complex del substrat de quars de la branca A, calculat a partir de l'equació 6.4, però considerant infinites reflexions Fabry-Pérot i tota la finestra temporal disponible. L'índex de refracció surt proper a 1,96, molt similar a l'estimació a partir dels senyals temporals, i constant en tot el rang considerat. El coeficient d'extinció és pràcticament zero, com s'esperava.

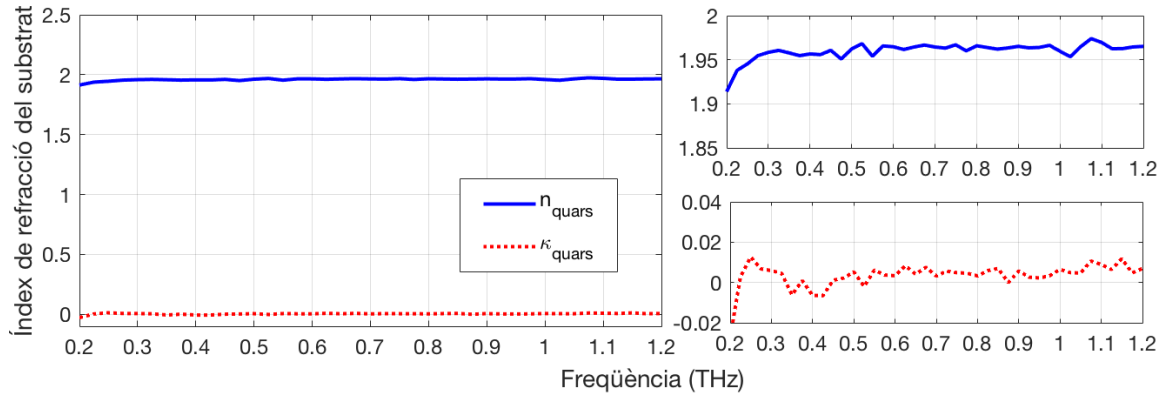


Figura 6.9: Índex de refracció complex del Quars-WS<sub>2</sub>, obtingut amb la configuració de l'interferòmetre de Michelson.

L'últim pas és calcular la conductivitat superficial de la mostra de WS<sub>2</sub> situada en la branca B a partir de les dades del substrat en la branca A (Quars-WS<sub>2</sub>). En la figura 6.10 es mostra la conductivitat superficial del WS<sub>2</sub>-S1 obtinguda a partir del model de l'equació 6.8, que és el que considera les infinites reflexions Fabry-Pérot, agafant la mateixa finestra temporal que s'ha utilitzat en el càlcul de l'índex de refracció del substrat. El valor trobat és força constant, al voltant de 2,5 mS/□ en tot el rang freqüencial.

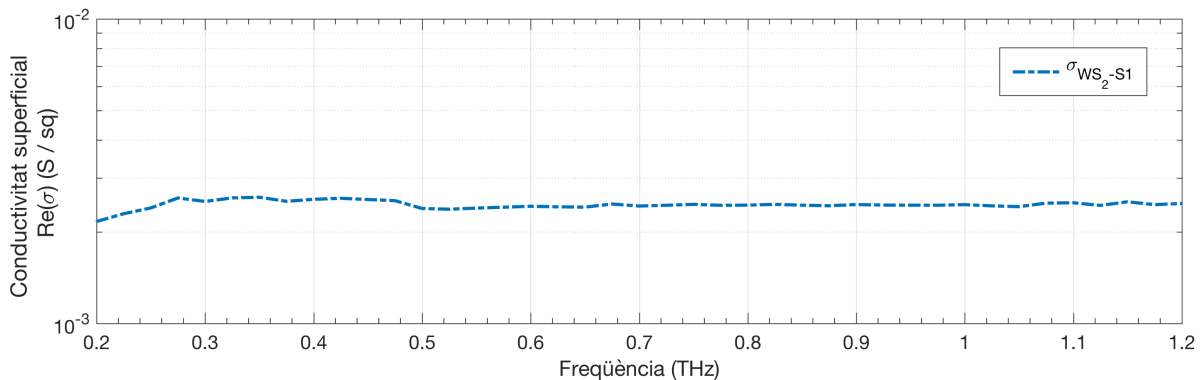


Figura 6.10: Conductivitat superficial del WS<sub>2</sub>-S1 sobre quars obtinguda amb la configuració de l'interferòmetre de Michelson.

Finalment, si es comparen aquests resultats amb els obtinguts amb el mètode THz-TDS en mode de transmissió per a la mateixa mostra i el mateix substrat, es pot veure que aquesta configuració també serveix per extreure'n les magnituds, tot i que amb algunes limitacions. Els resultats de les mesures dels substrats —que es poden considerar materials tridimensionals— són totalment coherents. L'índex de refracció del substrat de



Quars-WS<sub>2</sub>, que s'ha mesurat en la branca A (sense la lent), difereix lleugerament: dona un 2,1% superior (1,92 en la configuració de transmissió, respecte d'1,96 en aquesta). Però el del Quars-v presenta una diferència de menys d'un 1% (en tots dos casos, s'obtenen valors al voltant d'1,94). D'altra banda, els coeficients d'extinció obtinguts són molt baixos en totes les mesures.

La transmitància també concorda amb els valors i comportaments mesurats amb el mètode del capítol 5: les transmitàncies dels substrats presenten una tendència decreixent, entre el 90% i el 70%, i la transmitància del WS<sub>2</sub> és aproximadament constant en la regió mesurada, al voltant del 90%. Pel que fa a la conductivitat superficial del WS<sub>2</sub>, els valors obtinguts són propers —del mateix ordre de magnitud—, però no iguals. El mètode THz-TDS en mode de transmissió dona un valor més petit en el mateix rang freqüencial, entre 1 i 2 mS/□ (vegeu la figura 5.47), de manera que s'obté bàsicament el doble, però amb menys fluctuació. Aquesta diferència pot ser deguda a la discrepància del 2,1% en l'índex de refracció dels substrats, que, al seu torn, pot estar produïda per la diferència de camins entre substrat i mostra.

Quant a les limitacions, es pot veure que la regió útil de l'espectre amb aquest mètode es redueix, ja que la SNR comença a disminuir abans, al voltant d'1 THz, i per sobre d'1,6 THz el senyal és molt feble. A més, com que les expressions són més complicades, l'extracció de les magnituds té un cost computacional més elevat i el procés conté més fonts d'error. El punt a favor d'aquesta configuració és que, amb aquest sistema, es poden mesurar més configuracions sense tocar les antenes. En particular, es podria plantejar un model en mode de reflexió i amb incidència normal per mesurar materials reflectants (o materials transparents sobre substrats reflectants), ja que l'antena receptora no se situa darrere de la mostra.

## CAPÍTOL

### 7

# MESURES AMB EL RESSONADOR DIELECTRIC DE RÚTIL (RDR)

## 7.1 Descripció del sistema de mesura

Aquest mètode es basa en l'ús d'una cavitat ressonant amb nucli dielèctric per mesurar la conductivitat superficial de les mostres metàl·liques situades en una zona amb camp elèctric màxim [182]. Les mesures que s'han fet en aquesta tesi mitjançant aquest mètode s'han dut a terme a l'edifici D3 del Campus Nord de la UPC emprant un analitzador vectorial de xarxes (VNA, *vector network analyzer*) model E5071C d'Agilent Technologies.

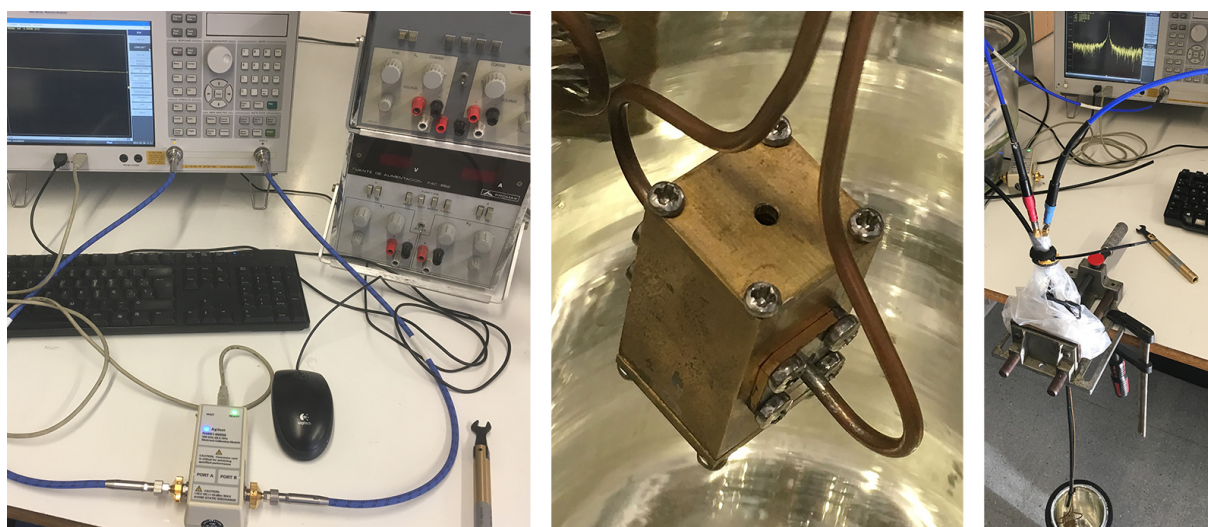


Figura 7.1: Fotografies del sistema de calibratge de l'analitzador (esquerra), de la vista exterior del RDR (centre) i del sistema durant el procés de mesura mitjançant el RDR fixat a la taula (dreta).

En la figura 7.1 es mostren tres fotografies del sistema. A l'esquerra es pot veure el sistema durant el procés de calibratge del VNA; al centre, l'aspecte extern de la cavitat ressonant, i, a la dreta, el sistema muntat i funcionant amb el RDR fixat a la taula del laboratori. En aquesta última fotografia es pot veure que en la pantalla del VNA es mostra la lectura del paràmetre  $S_{21}$  amb el pic corresponent a la freqüència de ressonància,  $f_0$ . El nucli del sistema és la cavitat ressonant que segueix un disseny com el de Hakki-Coleman [115]. Es tracta d'una cavitat de llautó amb un cilindre de rútil ( $\text{TiO}_2$ ) a l'interior que està entre dues mostres quadrades iguals, d'aproximadament 12 mm de costat, una a dalt i l'altra a baix, que es mantenen subjectes mitjançant dos blocs de llautó. El rútil, un dielèctric de constant dielèctrica gran, s'encarrega de concentrar les línies de camp electromagnètic, generades i mesurades per un parell d'anells acobladors que s'introdueixen per uns orificis laterals de la cavitat i que estan connectats al VNA mitjançant dos cables coaxials. En l'esquema de la figura 7.2 es pot veure la secció transversal i les capes internes de la cavitat. Totes les capes es mantenen fixes mitjançant dues molles que pressionen lleument els blocs de llautó contra les tapes del ressonador per tal d'assegurar que estan en contacte i que no queda aire entre elles.

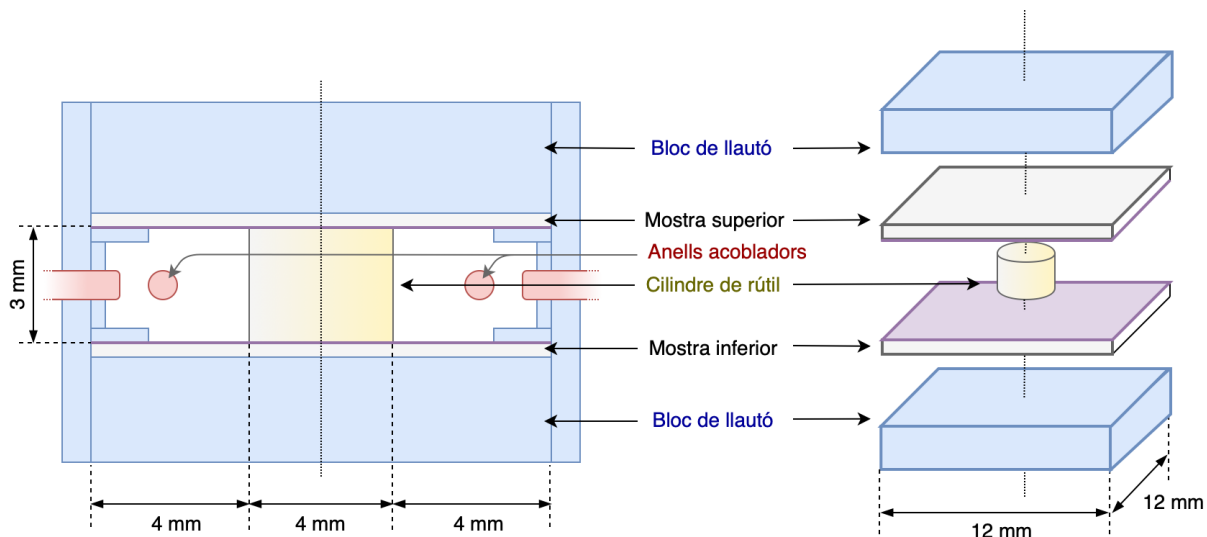


Figura 7.2: Esquemes de la secció transversal del RDR i de les capes internes.

El funcionament del sistema és senzill. El corrent que injecta el VNA a través d'un dels cables coaxials (port 1) és enviat fins a un dels anells acobladors que es comporta com una espira generadora del camp electromagnètic variable en el mode  $\text{TE}_{011}$ , és a dir, fa d'antena emissora. A l'interior de la cavitat, les línies de camp electromagnètic es concentren, principalment, a l'interior del cilindre de rútil a causa de la seva permitivitat elevada ( $\epsilon_r \sim 100$ ) en comparació amb la de l'aire. Els camps electromagnètics generen corrents volumètrics que es concentren a les superfícies de les mostres i produeixen pèrdues a causa de la resistència superficial del material que es mesura. Mitjançant l'altre anell acoblador, que fa d'antena receptora, es mesura el corrent generat pel camp electromagnètic resultant i és transmès a través d'un altre coaxial (port 2) fins al VNA. D'aquesta manera s'obté el paràmetre de dispersió  $S_{21}$ , que mesura la relació entre el senyal transmès al port 2 respecte de l'incident 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

sumin 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 de qualitat de la cavitat,  $Q$ , que és una mesura de la relació entre l'energia emmagatzemada i l'energia dissipada en el ressonador per cicle. Variar els materials situats dins de la cavitat, que és el que es fa en posar-hi les mostres, provoca un canvi 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'utilitza per determinar la resistència superficial i la conductivitat elèctrica de les mostres metàl·liques situades a les tapes del ressonador.

## 7.2 Fonaments teòrics

Els camps a l'interior de la cavitat es poden definir en coordenades cilíndriques a partir de l'anàlisi del mode  $TE_{011}$ , de la mateixa manera que ho van fer Mazierska i Grabovickic a [107]. A l'interior del cilindre de rútil, és a dir, quan  $r \leq 2$  mm,<sup>1</sup> les components no nul·les dels camps elèctric  $\vec{E}$  i magnètic  $\vec{H}$  són les descrites per les equacions 7.1, 7.2 i 7.3.

$$E_{\varphi 1}(r, z) = -iA \frac{\omega\mu_0}{\xi_1} J_1(\xi_1 r) \sin(\beta z) \quad (7.1)$$

$$H_{r1}(r, z) = -A \frac{\beta}{\xi_1} J_1(\xi_1 r) \cos(\beta z) \quad (7.2)$$

$$H_{z1}(r, z) = AJ_0(\xi_1 r) \sin(\beta z) \quad (7.3)$$

Mentre que en la resta de la cavitat, quan  $r \in [2, 6]$  mm, les components no nul·les dels camps estan descrites per les equacions 7.4, 7.5 i 7.6.

$$E_{\varphi 2}(r, z) = iB \frac{\omega\mu_0}{\xi_2} F_1(\xi_2 r) \sin(\beta z) \quad (7.4)$$

$$H_{r2}(r, z) = B \frac{\beta}{\xi_2} F_1(\xi_2 r) \cos(\beta z) \quad (7.5)$$

$$H_{z2}(r, z) = BF_0(\xi_2 r) \sin(\beta z) \quad (7.6)$$

On  $F_0$  i  $F_1$  es corresponen, respectivament, amb les expressions de les equacions 7.7 i 7.8;  $A$  i  $B$  són constants;  $w = 2\pi f$  és la freqüència angular;  $J_0(x)$ ,  $J_1(x)$ ,  $I_0(x)$ ,  $I_1(x)$ ,  $K_0(x)$ ,  $K_1(x)$  són les funcions de Bessel i de Bessel modificades (que es poden calcular numèricament [183]);  $b = 6$  mm és el radi total de la cavitat;  $L = 3$  mm és l'alçada del cilindre de rútil;  $\beta = \pi/L$  és la constant de propagació en la direcció axial ( $z$ ), i  $\xi_1$  i  $\xi_2$  són els nombres d'ona en la direcció radial de cada regió (dins i fora del cilindre de rútil, respectivament), definits per les relacions de les equacions 7.9 i 7.10.

$$F_0(\xi_2 r) = I_0(\xi_2 r) + K_0(\xi_2 r) \frac{I_1(\xi_2 b)}{K_1(\xi_2 b)} \quad (7.7)$$

$$F_1(\xi_2 r) = -I_1(\xi_2 r) + K_1(\xi_2 r) \frac{I_1(\xi_2 b)}{K_1(\xi_2 b)} \quad (7.8)$$

<sup>1</sup> El diàmetre del cilindre de rútil és 4 mm (vegeu la figura 7.2).

$$\xi_1^2 = \varepsilon_r \left(\frac{w}{c}\right)^2 - \beta^2 \quad (7.9)$$

$$\xi_2^2 = \beta^2 - \left(\frac{w}{c}\right)^2 \quad (7.10)$$

Un cop definits els camps es pot estudiar el factor de qualitat. Per definició, el factor de qualitat del ressonador és una mesura de l'energia màxima emmagatzemada en el ressonador,  $U_0$ , respecte de l'energia dissipada,  $U_d$ , per cicle, que es pot redefinir en funció de la potència dissipada,  $P_0$ , i de la freqüència angular de ressonància,  $w_0 = 2\pi f_0$ , com s'indica en les igualtats de l'expressió 7.11 [184].

$$Q := 2\pi \frac{U_0}{U_d} = \frac{w_0 U_0}{P_0} \quad (7.11)$$

L'energia màxima emmagatzemada en el ressonador es pot calcular a partir del camp elèctric (vegeu l'equació 7.12) o bé a partir del camp magnètic (vegeu l'equació 7.13).

$$U_0 = \frac{1}{2} \iiint_V \varepsilon |E|^2 dV \quad (7.12)$$

$$U_0 = \frac{1}{2} \iiint_V \mu |H|^2 dV \quad (7.13)$$

Mentre que la potència dissipada es pot descompondre en la suma de tres termes: la potència perduda en les mostres,  $P_s$ , en el dielèctric,  $P_d$ , i en les parets de la cavitat,  $P_m$ .

$$P_0 = P_s + P_d + P_m \quad (7.14)$$

Unint les equacions 7.11 i 7.14 i reagrupant els termes, s'obté l'expressió de l'equació 7.15, que mostra la relació entre les resistències superficials de les superfícies que encapsulen la cavitat i el factor de qualitat del ressonador.

$$\frac{1}{Q} = \frac{P_s + P_d + P_m}{w_0 U_0} = \frac{R_{S_s}}{R_{GS_s}} + p \cdot \tan(\delta) + \frac{R_{S_m}}{R_{GS_m}} \quad (7.15)$$

$$R_{GS_i} = \frac{\frac{1}{2} w_0 \iiint_V \mu |H|^2 dV}{\frac{1}{2} \iint_{S_i} \mu |H|^2 dS_i} \quad (7.16)$$

On  $R_{S_m}$  i  $R_{S_s}$  són, respectivament, les resistències superficials de les parets laterals i de les dues mostres;  $R_{GS_m}$  i  $R_{GS_s}$  són factors geomètrics que només depenen dels camps i de les geometries de la cavitat i de la superfície  $i$ -èsima  $S_i$  (vegeu l'equació 7.16); el factor  $p \sim 1$  és la ràtio entre l'energia emmagatzemada en el rútil respecte del ressonador complet, i  $\tan(\delta) = 1,2496 \times 10^{-4}$  és la tangent de pèrdues del rútil a temperatura ambient.

En el cas concret de la cavitat de la figura 7.2, cal notar que, com que la mida del cilindre de rútil és molt petita (4 mm de diàmetre) comparada amb la mida total de la cavitat (12 mm de diàmetre), la contribució de les parets laterals es pot negligir, ja que els camps electromagnètics en aquestes zones són pràcticament zero pel fet d'estar a la freqüència de ressonància. A més a més, si la geometria de les dues mostres situades a l'interior de

la cavitat és igual i els anells acobladors estan situats exactament a la meitat de l'alçada del rútil —com passa en el ressonador emprat—, el factor geomètric es pot calcular un sol cop, de manera que, en aquest cas, s'obté  $R_{GS} = 242,529 \Omega$  [182, 185]. Així s'arriba a l'expressió de l'equació 7.17.

$$\frac{1}{Q} = \sum_i \frac{R_{S_i}}{R_{GS}} + p \cdot \tan(\delta) \quad (7.17)$$

Si, a més, les dues mostres són idèntiques, l'equació 7.17 encara es pot simplificar més i la resistència superficial queda directament en funció del factor  $Q$ , com es mostra en l'equació 7.18.

$$R_S = \frac{R_{GS}}{2} \left( \frac{1}{Q} - p \cdot \tan(\delta) \right) \quad (7.18)$$

La definició de la profunditat de penetració (*skin depth*),  $\delta_s$ , a una freqüència donada es relaciona directament amb la resistivitat del material conductor de la mostra, com en l'equació 7.19.

$$\delta_s = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \cdot f \cdot \mu_0}} \quad (7.19)$$

D'altra banda, la profunditat de penetració permet relacionar la resistència superficial,  $R_S$ , i la resistivitat  $\rho$  (vegeu l'equació 7.20), ja que  $\delta_s$  es comporta com un gruix efectiu del material com en el cas de la definició de resistència superficial de l'equació 2.4.

$$R_S = \frac{\rho}{\delta_s} \quad (7.20)$$

Finalment, com que l'equació 7.18 proporciona una mesura directa de la resistència superficial de les mostres a partir del factor de qualitat  $Q$ , es pot prendre com a dada d'entrada juntament amb la freqüència de ressonància  $f_0$  i, utilitzant la definició de la profunditat de penetració de l'equació 7.19 i la relació entre resistència superficial i resistivitat de l'equació 7.20, es pot calcular la resistivitat  $\rho$  de la mostra, com recull l'equació 7.21.

$$\rho = \frac{R_S^2}{\pi \cdot f_0 \cdot \mu_0} \quad (7.21)$$

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. En general, es considera que el gruix de la mostra ha de ser, com a mínim,  $3\delta_s$  [107].

## 7.3 Procediment de mesura

### 7.3.1 Calibratge

Per assegurar que el sistema funciona correctament s'utilitza un calibrador N4691-60006 d'Agilent, que mesura la resposta del VNA en tres condicions de càrrega: circuit obert, curtcircuit i una càrrega concreta. Addicionalment, en totes les sessions s'ha realitzat una mesura inicial directament sobre el llautó i en algunes sessions una segona mesura amb

unes làmines de coure d'alta qualitat per verificar que els resultats coincideixen amb els valors esperats de la teoria i de les simulacions fetes amb CST Studio Suite [186].

En general, no ha calgut fer cap tractament a les mostres: només els metalls comuns analitzats s'han netejat prèviament amb un cotó especial (Aladdin, fabricat per Sidol) per eliminar impureses i òxids de la superfície. D'altra banda, les mostres han de ser quadrades, d'entre 11,5 i 12,0 mm de costat, per poder-se encaixar i cobrir tota la cavitat, i per això s'han hagut de tallar amb cura abans d'anar al laboratori.

### 7.3.2 Mesures al laboratori

Es posicionen les mostres a l'interior de la cavitat. En primer lloc, se situa la mostra, el bloc de llautó i la molla inferiors que se subjecten al xassís de la cavitat mitjançant una tapa i quatre caragols. A continuació, es posa el cilindre de rútil procurant que quedi al centre i equidistant dels anells acobladors. Finalment, se subjecten la mostra, el bloc de llautó i la molla superiors restants i es tanca completament la cavitat. Cal notar que la posició del cilindre pot variar lleument d'una mesura a la següent, de manera que la freqüència i potència mesurades, encara que sigui subtilment, poden variar entre mesures consecutives.

S'utilitza el VNA per a obtenir els paràmetres de dispersió de la mostra al voltant de la freqüència de ressonància i se selecciona el paràmetre  $S_{21}$ . Cal anotar els valors obtinguts per a la freqüència de ressonància i el factor de qualitat del ressonador proporcionats pel VNA o exportar les dades a un fitxer s2p per calcular-los posteriorment a partir dels espectres. El factor de qualitat,  $Q_L$ , (*loaded quality factor*) s'obté a partir de l'espectre del paràmetre  $S_{21}$  dividint la freqüència del pic de ressonància entre l'amplada de banda a  $-3$  dB (vegeu l'equació 7.22) quan l'espectre s'ajusta amb una corba lorentziana.

$$Q_L = \frac{f_0}{\Delta f_{-3dB}} \quad (7.22)$$

En el cas de disposar únicament d'una mostra, cal fer una mesura inicial amb dos metalls idèntics (que poden ser directament els blocs de llautó) i després una segona mesura substituint un dels metalls per la mostra. Si, a més, la mostra no és prou gruixuda, s'ha de posar un metall conegut per construir un sistema doble i fer també una mesura addicional amb el metall sol.

### 7.3.3 Processament de dades

Per obtenir la resistència superficial i la resistivitat s'ha de procedir d'una manera o d'una altra segons si s'ha fet una mesura o més d'una. Quan es disposa de dues mostres iguals de gruix  $t_s$  que són prou gruixudes ( $t_s > 3\delta_s$ ), el càlcul és directe: només cal aplicar les equacions 7.18 i 7.21. Aquest és el cas dels metalls habituals.

En el cas de disposar únicament d'una mostra, cal utilitzar la mesura extra dels dos metalls sols coneguts per extreure'n la resistivitat i després aplicar l'equació 7.17, corresponent

al factor de qualitat combinat, utilitzant la resistència superficial del metall conegut a la nova freqüència de ressonància com un paràmetre més. En l'annex D s'han inclòs els codis en Matlab usats per fer aquests càlculs.

Si les mostres tenen un gruix similar a la profunditat de penetració  $\delta_s$ , cal tractar la mostra com un sistema doble compost per dos metalls amb resistivitats  $\rho_s$ , la de la mostra, i  $\rho_m$ , la del metall gruixut, que pot ser el bloc de llautó. En aquest cas, el gruix de la mostra,  $t_s$ , passa a ser una dada rellevant per modelar el sistema compost i  $\rho_m$  s'ha de calcular a part, com en el cas de disposar d'una sola mostra. Per tal de minimitzar els errors, també es pot realitzar una tercera mesura amb mostra únicament en un dels costats i construir un sistema sobredeterminat.

En qualsevol dels casos anteriors, per millorar la precisió en el càlcul del factor de qualitat i reduir la influència del soroll, en comptes d'utilitzar directament el valor  $Q_L$  proporcionat pel VNA, es carreguen les dades dels fitxers s2p a Matlab i se'n calcula el valor a partir d'un ajust. A continuació, s'obté el factor de qualitat  $Q$  (*unloaded quality factor*) a partir de la informació del senyal reflectit en cada port (codificat en els paràmetres  $S_{11}$  i  $S_{22}$ ), com es mostra en la correcció de l'equació 7.23.

$$Q = Q_L(1 + \beta_1 + \beta_2) \quad (7.23)$$

On  $\beta_1$  i  $\beta_2$  de les expressions 7.23 i 7.24 són els factors d'acoblament calculats a partir del mòdul dels paràmetres  $S_{11}$  i  $S_{22}$  a la freqüència de ressonància quan s'ajusten les dades experimentals als cercles  $Q$  en el pla complex [187].

$$\beta_1 = \frac{1 - |S_{11}|}{|S_{11}| + |S_{22}|}, \quad \beta_2 = \frac{1 - |S_{22}|}{|S_{11}| + |S_{22}|} \quad (7.24)$$

Tot i això, com que l'acoblament del resonador emprat és baix, aquests factors prenen valors molt petits, gairebé zero en algunes mesures, de manera que habitualment es compleix  $Q \sim Q_L$ . A més, en el moment d'escriure aquesta tesi, hi ha una alternativa més ràpida i precisa que consisteix a pujar els fitxers s2p a la plataforma de codi obert ARPE [26], desenvolupada per P. Krkotić *et al.* [188], que permet obtenir el valor de  $Q$  amb encara més precisió gràcies a l'ajust dels paràmetres  $S_{21}$ ,  $S_{11}$  i  $S_{22}$  als cercles  $Q$  i eliminant les dades dels extrems, que contenen més soroll i distorsió.

## 7.4 Caracterització de metalls comuns amb el RDR

Abans d'aplicar el mètode amb les mostres de materials 2D, es realitzen mesures preliminars amb unes làmines quadrades i llises de metalls comuns, dels quals es coneix la resistivitat, per verificar que el sistema funciona correctament. En la taula 7.1 es mostren els valors obtinguts per a les freqüències de ressonància i els factors de qualitat en el VNA i les resistències superficials i les resistivitats calculades per a cada material a partir de 7.18 i 7.21, respectivament. La columna corresponent a  $\rho_l$  representa la resistivitat superficial esperada segons els valors de la literatura a temperatura ambient [189], i l'última columna, l'error relatiu comès en les mesures respecte d'aquests valors de referència.



Taula 7.1: Freqüència de ressonància ( $f_0$ ), factor de qualitat ( $Q$ ), resistència superficial ( $R_s$ ) i resistivitats mesurades ( $\rho_m$ ) i esperades ( $\rho_l$ ) segons les dades registrades en la bibliografia per a metalls comuns.

Material	$f_0$ [GHz]	$Q$	$R_s$ [m $\Omega$ ]	$\rho_m$ [ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ]	$\rho_l$ [ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ]	$E_{rel}$
Coure (brut)	9,0152	2864	27,19	2,08	1,72	20,9 %
Coure	9,0130	3004	25,21	1,79	1,72	4,1 %
Molibdè	9,0090	2100	42,59	5,10	5,35	4,7 %
Titani	9,0105	905,0	118,8	39,7	42,0	5,8 %
Llautó	9,0262	1742	54,46	8,32	$\sim 6-9$	—

Es pot veure que els valors obtinguts per a la resistivitat són molt propers als esperats —amb errors per sota del 10 %—, llevat de per al primer cas, que es correspon amb una làmina de coure brut i rugós que posteriorment es va allisar i netejar amb el cotó per obtenir els valors de la segona fila. Això demostra que el mètode és sensible als canvis en els materials i a l'homogeneïtat de la superfície de les mostres. Cal notar que, en el cas del llautó, com que es tracta d'un aliatge de coure i zinc, els valors de resistivitat poden variar segons la proporció de cada metall.

En la figura 7.3 es poden veure les corbes dels paràmetres  $S_{21}$  obtingudes per al coure i el titani en comparació amb una mesura realitzada en mostres de carboni. En el cas del coure, el soroll és molt menys significatiu que la resta i es pot calcular el valor de  $Q_L$  amb més precisió, fins i tot, sense ajust amb lorentziana. Cal notar que en les ampliacions de la dreta s'han marcat les freqüències de ressonància i les amplades de banda que permeten estimar el valor del factor de qualitat a partir de l'equació 7.22. La corba del carboni, en canvi, és sorollosa i presenta una certa distorsió.

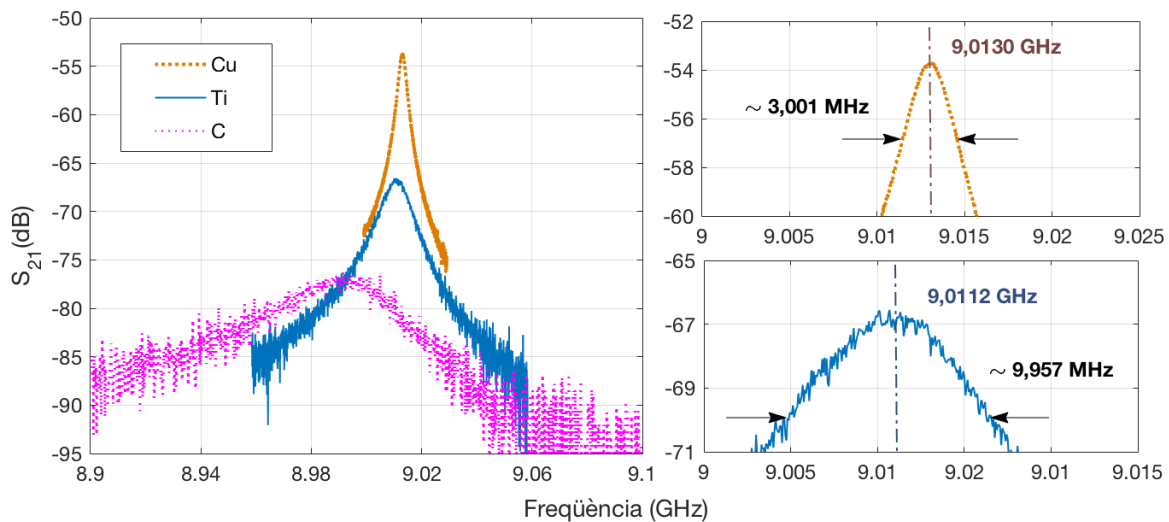


Figura 7.3: Paràmetres  $S_{21}$  en parelles de làmines de coure, titani i carboni. A la dreta, ampliació dels pics del coure (a dalt) i el titani (a baix).

En incloure l'ajust dels paràmetres de dispersió mitjançant els cercles  $Q$ , l'error comès en el càlcul de la resistivitat disminueix com es mostra en la taula 7.2, en què s'han inclòs dues mesures fetes en cada material denotades amb (a) i (b). La primera mesura, (a), és la mateixa que es mostra en la taula 7.1, però processant els fitxers s2p amb la plataforma

ARPE, mentre que la segona, (b), és una altra ronda de mesures fetes en un moment diferent, que també s’han processat amb ARPE.

Taula 7.2: Freqüència de ressonància ( $f_0$ ), factors de qualitat ( $Q_L$  i  $Q$ ), resistència superficial ( $R_s$ ) i resistivitats mesurades ( $\rho_m$ ) i esperades ( $\rho_l$ ) per a metalls comuns amb correcció.

Material	$f_0$ [GHz]	$Q_L$	$Q$	$R_s$ [m $\Omega$ ]	$\rho_m$ [ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ]	$\rho_l$ [ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ]	$E_{rel}$
Coure (a)	9,0130	3004	3037	24,76	1,72	1,72	< 1 %
Coure (b)	9,0121	2970	3029	24,88	1,74	1,72	1,2 %
Molibdè (a)	9,0093	2039	2052	43,95	5,44	5,35	1,7 %
Molibdè (b)	9,0063	2011	2029	44,61	5,60	5,35	4,7 %
Titani (a)	9,0112	837,3	861,9	125,5	44,3	42,0	5,5 %
Titani (b)	9,0062	844,2	879,1	122,8	42,4	42,0	< 1 %

En la figura 7.4 es mostra, a manera d’exemple, el resultat de l’ajust dels paràmetres de dispersió del coure amb els cercles  $Q$  mitjançant la plataforma ARPE. En aquest cas, l’algorisme ha eliminat gairebé un 58 % de les dades abans de realitzar l’ajust dels cercles, tot i que en algun dels fitxers ha arribat a eliminar-ne més d’un 80 %.

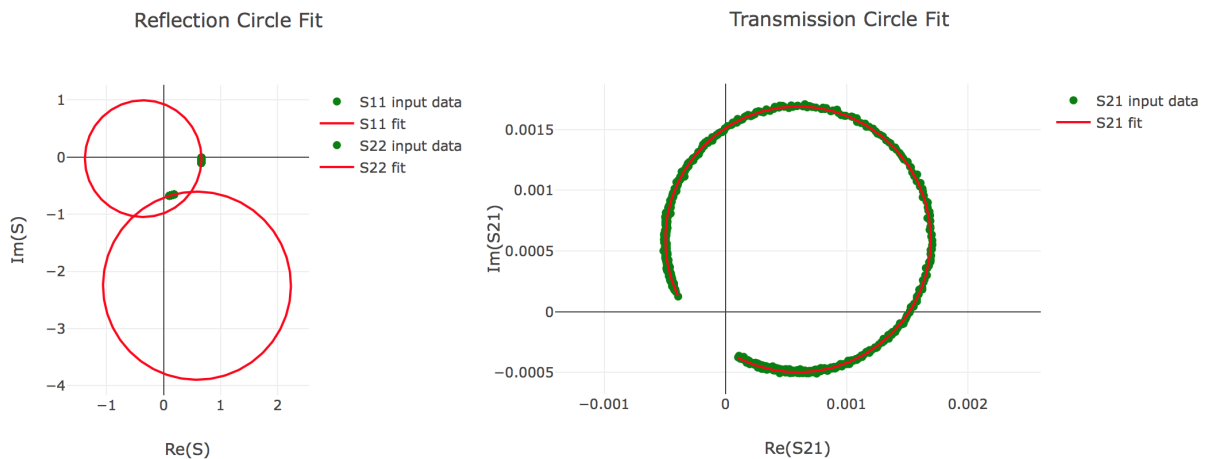


Figura 7.4: Captura de l’ajust dels paràmetres de dispersió  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  i  $S_{21}$  del coure amb els cercles  $Q$  mitjançant la plataforma ARPE. Font: Elaboració pròpia mitjançant la plataforma ARPE [26].

La variació entre mesures de la mateixa mostra en dies diferents és petita, però no negligible. Les mesures de la freqüència de ressonància en mostres iguals poden oscil·lar un 0,05 % aproximadament (es produeixen canvis en la posició del pic al voltant de  $\pm 5$  MHz) i l’estimació del factor de qualitat presenta variacions de fins a un 5 %. La posició del cilindre de rútil centrat a l’interior de la cavitat té un efecte tant en un paràmetre com en l’altre, de manera que l’error humà comès entre mesures s’ha d’afegir com un error aleatori més. L’error en el factor geomètric  $R_{GS}$  és negligible, ja que hi ha molt poca variació entre els resultats teòrics, la simulació amb CST Studio Suite i les mesures experimentals. D’altra banda, l’error en la tangent de pèrdues del rútil es troba per sota del 0,1 %. Per tant, s’estima que el mètode del ressonador dielèctric de rútil RDR permet calcular la resistivitat dels metalls amb errors per sota del 10 %, però cal tenir en compte que la plataforma ARPE els minimitza encara més (en algunes mesures, s’han obtingut errors

per sota de l'1 %). La conclusió d'aquestes mesures preliminars és que tant el dispositiu com el mètode són vàlids per a metalls comuns i de gruix superior a dècimes de mil·límetre.

## 7.5 Caracterització de materials 2D amb el RDR

A partir dels resultats obtinguts en les mesures preliminars i del model teòric de la cavitat ressonant, l'estratègia a seguir per a l'obtenció de la resistència superficial i la resistivitat dels materials bidimensionals (2D) i dels formats per flocs compactats de materials 2D disponibles (vegeu la taula 3.1) depèn principalment de les següents condicions:

- El nombre de mostres disponibles (una o dues) per situar dins de la cavitat.
- El gruix de les mostres,  $t_s$ , en comparació amb la profunditat de penetració,  $\delta_s$ .
- El tipus de substrat (metall o dielèctric).

Tenint en compte aquests factors i les dades geomètriques de les mostres disponibles, en aquesta tesi s'han agrupat les mesures amb el RDR en tres situacions diferents. És important destacar que, segons el gruix de les mostres (condició *b*), cal aplicar una hipòtesi inicial que després s'haurà de verificar amb els resultats obtinguts.

### 7.5.1 Configuració metall-mostra amb $t_s \gg \delta_s$

Tal com s'ha comentat en la descripció del mètode, com que d'algunes de les mostres només es disposa d'una unitat, no és possible aplicar directament l'expressió de l'equació 7.18 per obtenir la resistència superficial. El factor de qualitat  $Q$  és en funció de les resistències superficials de les dues superfícies, a dalt i a baix del cilindre de rútil (figura 7.2), i, per tant, s'obté un sistema indeterminat. Cal, doncs, una mesura prèvia amb una configuració metall-metall per caracteritzar la resistència superficial del metall i després utilitzar el valor obtingut en la següent mesura. Aquest és el procediment que s'ha seguit en les mostres CNT-BP i rGO-1, que es consideren prou gruixudes ( $t_s$  val  $20 \mu\text{m}$  i  $30 \mu\text{m}$ , respectivament) per evitar que els camps les travessin i arribin als blocs de llautó. En la taula 7.3 es mostren els valors obtinguts en les configuracions metall-metall (files senars) i les fetes amb el metall i la mostra (files parelles).

Taula 7.3: Freqüència de ressonància ( $f_0$ ), factor de qualitat ( $Q$ ), resistència superficial ( $R_s$ ) i resistivitat ( $\rho$ ) dels nanotubs de carboni i de l'òxid de grafè reduït (rGO-1).

Mostra superior	Mostra inferior	$f_0$ [GHz]	$Q$	$R_s$ [mΩ]	$\rho$ [ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ]
Llautó	Llautó	9,0265	1688	56,67	9,01
CNT-BP	Llautó	8,9285	745,2	238,8	160
Coure	Coure	9,0131	3052	24,6	1,70
rGO-1	Coure	9,0135	878,0	221,3	138

En el cas de la mostra dels nanotubs de carboni premsats en forma de *buckypaper*, CNT-BP, la mesura preliminar es fa directament sobre els blocs de llautó, que han estat prèviament netejats. A partir de l'ajust amb ARPE i el codi Matlab descrit als annexos,

s'obtenen els valors de la primera fila de la taula 7.3, amb un factor de qualitat de 1688 i una profunditat de penetració del llautó de  $1,59 \mu\text{m}$ . En introduir la mostra sobre un dels blocs de llautó, el factor de qualitat cau a 745,2, menys de la meitat del valor anterior, fet que indica que les pèrdues augmenten. La conductivitat obtinguda és  $160 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ , gairebé vint vegades inferior a la del llautó i dos ordres de magnitud per sota de la del coure. La freqüència de ressonància disminueix en gairebé 100 MHz, de manera que la mida efectiva de la cavitat creix, cosa que és coherent amb el valor obtingut en la profunditat de penetració dels nanotubs,  $6,74 \mu\text{m}$ , més de quatre vegades superior a la del llautó. A més, la mostra és rugosa i poc uniforme, de manera que és possible que hi hagi esclatxes d'aire. Per tant, tot i que el valor de la profunditat de penetració concorda amb la hipòtesi de partida, ja que  $3\delta_s = 20,2 \mu\text{m} < 30 \mu\text{m} \sim t_s$ , no es descarta que una part del camp arribi al metall, de manera que la resistivitat resultant estigui subestimada.

En el cas de la mostra d'òxid de grafè reduït, rGO-1, la mesura preliminar es fa amb dues làmines primes de coure, ja que aquest metall presenta un factor de qualitat superior. La profunditat de penetració obtinguda per al coure és  $0,69 \mu\text{m}$ , clarament inferior al gruix de la làmina, que és de l'ordre de centenars de micròmetres. 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. Tot i això, la resistivitat obtinguda és menor que en el cas dels nanotubs de carboni, de manera que, *a priori*, sembla més bon conductor, amb una resistivitat  $\sim 138 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ . No obstant això, la profunditat de penetració obtinguda és  $6,22 \mu\text{m}$ , de manera que la hipòtesi de partida és més ajustada, ja que  $3\delta_s = 18,7 \mu\text{m} \lesssim 20 \mu\text{m} \sim t_s$  i la tolerància en el gruix és gran.

### 7.5.2 Configuració mostra-mostra amb $t_s \sim \delta_s$

En el cas que el gruix de la mostra sigui de l'ordre de la profunditat de penetració, tot i que la major part dels camps electromagnètics queda confinada per la mostra, una part la travessa i arriba a les parets del ressonador. En aquest cas, s'ha de tractar la mostra com un sistema doble en què una part del material és coneguda i el gruix de la mostra 2D passa a ser un magnitud que cal introduir en la caracterització del material. Aquest és el cas de les mostres GO i rGO-2, que s'han unit a unes plaques de coure per formar un material combinat. Els resultats d'aquestes mesures es recullen en la taula 7.4.

Taula 7.4: Freqüència de ressonància ( $f_0$ ), factor de qualitat ( $Q$ ), resistència superficial ( $R_s$ ) i resistivitat ( $\rho$ ) de l'òxid de grafè (GO) i de l'òxid de grafè reduït (rGO-2).

Mostres	$f_0$ [GHz]	$Q$	$R_s$ [m $\Omega$ ]	$\rho$ [ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ]
Coure	9,0135	3001	25,2	1,79
GO	9,0075	3006	-	-
rGO-2	8,9870	476,4	452	576,5

En cada cas, són els valors centrals obtinguts a partir de cinc mesures independents de cada material amb variacions en el valor de  $Q$  de menys del 2% entre mesures. No se'n van fer més, ja que a partir de la cinquena es va veure a ull nu que les mostres rGO-2 es començaven a deteriorar en el centre a causa del contacte amb el rútil, cosa que produïa un error sistemàtic en la resta de mesures que incrementava la variació fins a un 10%.

En el cas de la mostra de GO, no hi ha diferència en el factor de qualitat i la freqüència de ressonància es modifica molt poc entre la mesura feta sobre les dues làmines de coure soles i les mostres sobre el coure. Aquest resultat és coherent i esperat, ja que l'òxid de grafè és un material aïllant amb resistivitat per sobre de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  [190]; per tant, és pràcticament transparent al camp electromagnètic, de manera que es comporta com un gruix que només modifica lleugerament la mida de la cavitat.

En el cas de la mostra reduïda, en canvi, es veu clarament el canvi en el factor de qualitat i també una variació en la freqüència de ressonància d'aproximadament 30 MHz. La mostra rGO-2 és més prima i menys brillant que la rGO-1, de manera que s'espera una conductivitat menor, cosa que es confirma experimentalment. A més, després d'obtenir la conductivitat a partir del sistema doble, la profunditat de penetració obtinguda per a la mostra és  $12,7 \mu\text{m}$ , pràcticament igual al gruix, cosa que corrobora la hipòtesi de partida.

### 7.5.3 Configuració mostra-mostra amb $t_s \ll \delta_s$ sobre substrats dielèctrics

El darrer cas és el de les mostres amb gruixos molt inferiors a la profunditat de penetració que, a més, estan dipositades sobre un material dielèctric. Això és el més habitual en les mostres de materials 2D. En aquest cas, s'espera que la major part del camp electromagnètic travessi la mostra —de fet, per aquest motiu el THz-TDS en mode de transmissió és més adequat per mesurar aquest tipus de mostres— i, a més, els gruixos dels materials 2D no es poden agafar com a dada, ja que són massa petits, de manera que el seu valor és, *a priori*, aproximat i la tolerància en la rugositat del substrat hi introdueix massa error. En aquestes condicions i tenint en compte el tipus de ressonador emprat, la presència del substrat dielèctric modifica tant la geometria de la cavitat com la distribució del camp al seu interior, respecte del cas d'una configuració metall-metall. Per tant, els factors geomètrics canvien i l'equació 7.17 deixa de ser vàlida. De fet, és raonable esperar que un increment en la mida efectiva de la cavitat es tradueixi en un decrement apreciable de la freqüència de ressonància. Per confirmar aquesta hipòtesi s'utilitzen els resultats de simulacions amb CST Studio Suite de les configuracions que contenen únicament els substrats: es parteix dels materials teòrics disponibles en la llibreria del simulador i s'ajusten les propietats a partir de les dades del fabricant. Els valors obtinguts es mostren en la taula 7.5.

Taula 7.5: Freqüència de ressonància i factor de qualitat obtinguts a partir de les simulacions amb CST Studio Suite per a les configuracions substrat-substrat en comparació amb el coure sol.

Mostres	Gruix [ $\mu\text{m}$ ]	$f_0$ [GHz]	$Q$
Coure	50	9,062	4834
Quars	500	8,173	10175
SiO <sub>2</sub>	525	8,430	7443
PET	250	8,505	6440

Tenint en compte que el ressonador s'ha dissenyat i caracteritzat per treballar entre 8,5 i 9,5 GHz, l'únic substrat que compleix aquests requisits és el PET. De totes maneres, és interessant veure fins a quin punt el ressonador és sensible a la presència del grafè.

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 les mostres, és a dir, per a cada material es realitzen tres mesures, amb les mostres situades com s'indica en la figura 7.5.

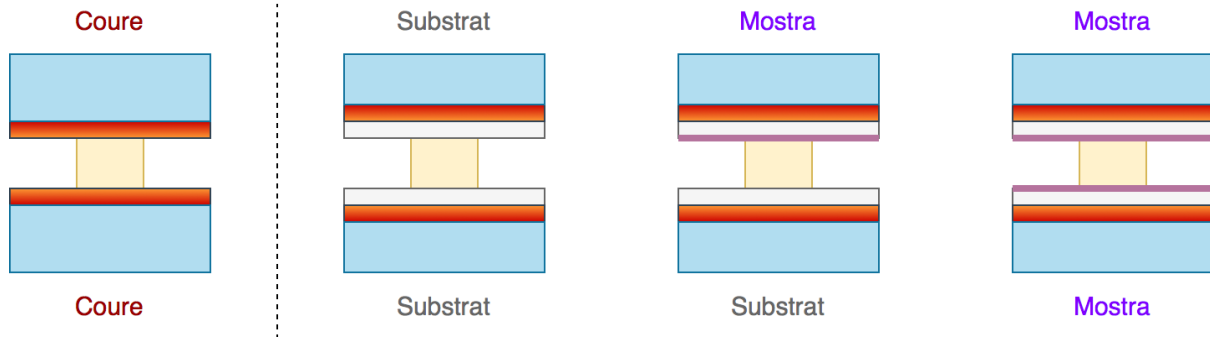


Figura 7.5: Configuracions utilitzades per mesurar els factors de qualitat del RDR amb les mostres de grafè de Graphenea en comparació amb una mesura amb coure.

En la taula 7.6 es mostren els resultats obtinguts —i corregits per ARPE— per a les mostres de grafè sobre PET, sobre quars i sobre silici de Graphenea. Es pot apreciar que les freqüències de ressonància en què hi ha quars o PET són inferiors a les que s'han obtingut en les mesures anteriors —en particular, en les de parelles de mostres de coure— i s'aproximen prou bé als valors de les simulacions. Els factors de qualitat disminueixen dràsticament quan es van afegint les capes de grafè, de manera que el sistema és molt sensible a la presència dels materials 2D. Cal notar que, llevat del cas del silici, els valors de  $Q$  de les simulacions són superiors als mesurats en les configuracions amb parelles de substrats, però la tendència es manté i coincideix en els dos casos:  $Q_{\text{quars}} > Q_{\text{PET}} > Q_{\text{coure}}$ .

Taula 7.6: Freqüència de ressonància ( $f_0$ ) i factors de qualitat ( $Q_L$  i  $Q$ ) obtinguts per a les mostres i els substrats de Graphenea.

Mostra superior	Mostra inferior	$f_0$ [GHz]	$Q_L$	$Q$
PET-g	PET-g	8,3200	3998	4023
Gr-PET-g	PET-g	8,4577	608	608
Gr-PET-g	Gr-PET-g	8,4829	447	447
Quars-g	Quars-g	8,1336	4530	4628
Gr-Qu-g	Quars-g	8,1193	291	305
Gr-Qu-g	Gr-Qu-g	8,1289	215	227
Si-g	Si-g	8,9773	170	180
Gr-Si-g	Si-g	—	—	—
Gr-Si-g	Gr-Si-g	—	—	—

En la figura 7.6 es mostren 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.

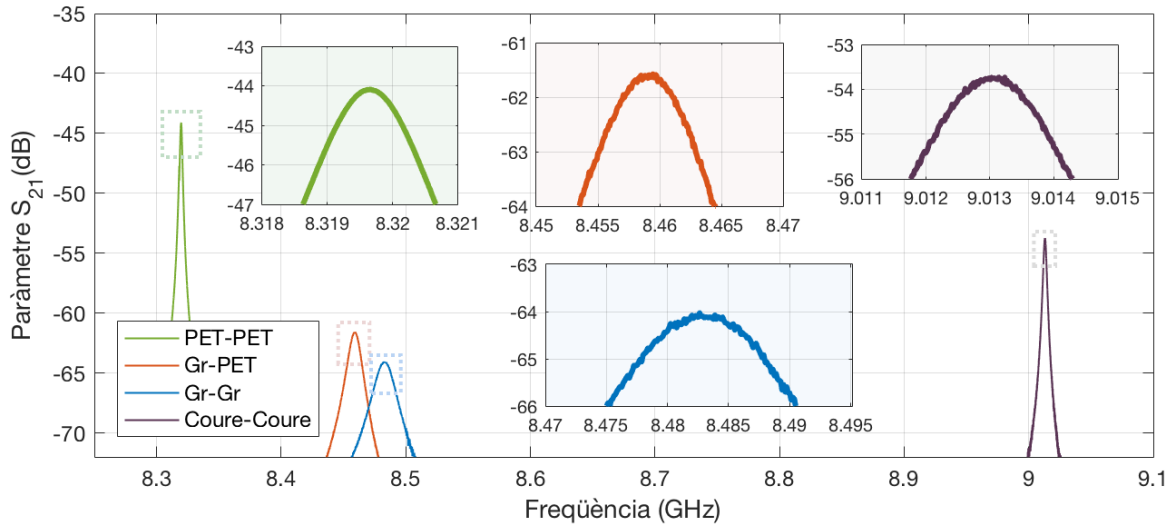


Figura 7.6: Paràmetres  $S_{21}$  obtinguts de les mostres de grafè sobre PET de Graphenea, en comparació amb el de dues làmines de coure.

En les mostres de grafè sobre quars, les pèrdues són encara més elevades, de manera que, quan es posa una de les mostres amb grafè dins de la cavitat, el factor de qualitat disminueix en més d'un ordre de magnitud. A més, el soroll és important i l'ajust dels cercles, tot i que l'algorisme elimina gairebé un 90% de les dades, encara presenta un cert grau d'error en els extrems a causa de la distorsió. En aquest cas, els canvis de freqüència de les mostres no són prou significatius, ja que, a causa del baix acoblament, entren dins de la tolerància de l'error entre mesures.

En el cas del substrat de silici, no hi ha gaire desplaçament en freqüència. Ara bé, fins i tot en la mesura sense grafè (vegeu la figura 7.7) es pot veure que el factor de qualitat és molt baix i que les pèrdues són elevades (noteu que el pic es troba a  $\sim -80$  dB i és molt sorollós), motiu pel qual no es poden mesurar bé les altres configuracions. A més, es pot veure que hi ha una asimetria important. Que el desplaçament en freqüència sigui petit és un indicador que la mida de la cavitat no s'ha modificat gaire i que, per tant, els camps no arriben al coure. Aquest resultat és coherent amb el que s'ha obtingut en el mètode THz-TDS. La discrepància en  $f_0$  entre els valors mesurats i la simulació en el cas d'aquest substrat són degudes al fet que aquesta última s'ha fet considerant que tot el substrat és  $\text{SiO}_2$ , mentre que el substrat és, en realitat, un semiconductor, el silici, amb una capa fina de  $\text{SiO}_2$  (d'uns 300 nm), de manera que el decrement en la freqüència és degut a la capa fina, que sí que és transparent, i la ressonància, tot i que és feble, es produeix entre les capes de silici.

La conclusió és que el ressonador és molt sensible a la presència de les capes de grafè, però no és possible extreure'n cap valor de resistivitat, ja que, d'una banda, els substrats dielèctrics modifiquen la geometria de la cavitat i la distribució del camp a l'interior i, de l'altra, el baix acoblament dels anells fa que els senyals mesurats siguin massa febles. Una opció per intentar superar aquests entrebancs és dipositar el grafè directament sobre substrats metàl·lics (per exemple, coure) i preparar una cavitat ressonant amb un acoblament ajustable, de manera que se'n pugui amplificar el senyal.

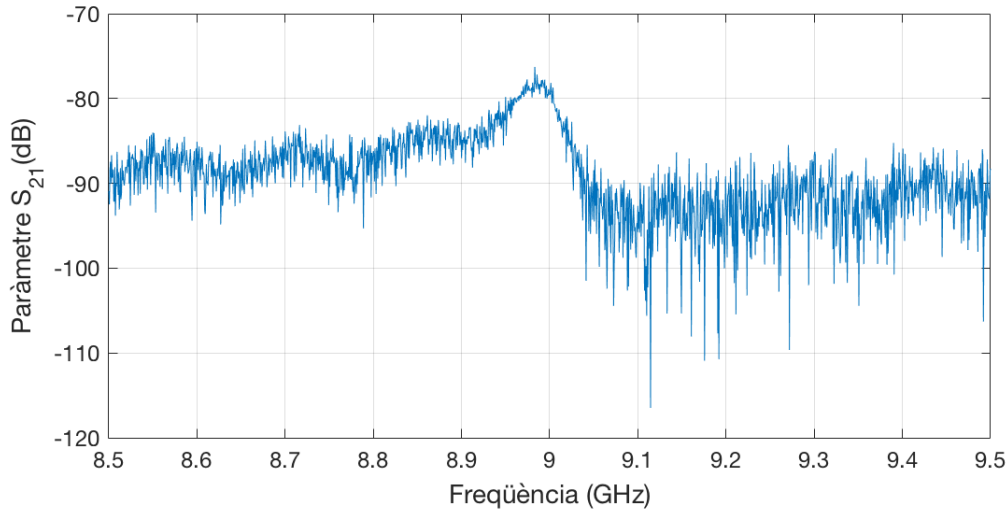


Figura 7.7: Paràmetre  $S_{21}$  del substrat de silici de Graphenea.

Així, doncs, el ressonador de rútil permet mesurar la resistivitat de les mostres metàl·liques que tenen un gruix de l'ordre dels  $10\mu\text{m}$  o superior, com és el cas de les mostres de materials 2D compactats, però no del grafè o d'altres mostres de materials 2D sobre substrats dielèctrics, ja que el camp travessa la mostra i el factor de qualitat obtingut és molt baix. D'altra banda, la tècnica presenta limitacions pel que fa a les condicions de mesura i a la mida de les mostres. En primer lloc, les mostres han de tenir una mida molt concreta, al voltant de 12 mm de costat, per encaixar dins de la cavitat i cobrir completament la zona en què el camp elèctric és intens. En segon lloc, no es poden seleccionar ni la freqüència, ja que depèn de la geometria i dels materials a l'interior de la cavitat,<sup>2</sup> ni el punt de mesura, perquè amb el mètode s'obté una mesura col·lectiva, motiu pel qual, a més, cal que les mostres siguin planes i homogènies en tota la superfície. En tercer lloc, el contacte directe amb el rútil de manera reiterada pot malmetre les superfícies de les mostres, fet que és especialment crític en el cas de les mostres de materials 2D, ja que són delicades. En quart lloc, tot i que tècnicament és possible fer mesures amb una sola mostra, el sistema requereix dues mostres idèntiques per obtenir les millors prestacions (utilitzar una sola mostra incrementa els errors i requereix més mesures). Els punts forts del mètode són que tant el calibratge com el procés de mesura i l'anàlisi de dades són ràpids, els resultats són fiables (amb un alt grau de repetibilitat) i només cal una mesura per extreure'n les dades, ja que no es mesura cada cop la referència, com en el cas del mètode THz-TDS.<sup>3</sup>

<sup>2</sup> Per modificar la freqüència s'hauria de canviar la mida o el material del dielèctric i obtenir els nous factors geomètrics del ressonador.

<sup>3</sup> Els resultats de les mesures descrites en aquest capítol es van publicar a [23] i la comparació d'aquest mètode amb el THz-TDS a [24].



# MESURES A FREQUÈNCIES SUPERIORS: IR, VISIBLE I UV

## 8.1 Mesures en l'infraroig (FTIR)

Per tal d'analitzar i comparar el comportament òptic d'algunes de les mostres en un rang freqüencial superior a l'utilitzat en el mètode THz-TDS, s'han fet mesures d'espectroscòpia infraroja en el domini freqüencial (FTIR) en la banda situada entre  $400$  i  $6000\text{ cm}^{-1}$ , que es correspon amb freqüències d'entre  $12$  i  $180\text{ THz}$ , aproximadament. En aquesta regió, també l'absorció de la radiació electromagnètica produeix canvis en l'energia vibracional dels àtoms i les molècules, de manera que apareixen bandes d'absorció que caracteritzen els materials, com en el cas de l'espectroscòpia Raman, però en aquest cas les unitats no són arbitràries, ja que s'obté l'absorbància o la transmissió respecte d'una referència coneguda i mesurada prèviament, com en el mètode THz-TDS.

Totes les mesures FTIR que s'han fet per a aquesta tesi han estat realitzades als Centres Científics i Tecnològics de la UB (CCiTUB). Els espectres que apareixen en aquest apartat s'han obtingut mitjançant un aparell comercial Thermo Scientific Nicolet iZ10 de Thermo Fisher Scientific en mode de transmissió, que es basa en un interferòmetre de Michelson. Tot i això, en algunes sessions també s'ha utilitzat el Frontier FTIR/FIR Spectrometer de Perkin Elmer per fer tests i contrastar resultats. Les mesures s'han dut a terme a temperatura i pressió ambient i en totes s'ha usat una finestra de bromur de potassi (KBr), ja que és un material transparent en el rang de mesura i no presenta pics d'absorció ni distorsiona els resultats. Els espectres s'han obtingut amb una resolució de  $4\text{ cm}^{-1}$  i amb una acumulació de  $N = 32$  escombratges (*scans*) per tenir una bona relació senyal/soroll (SNR), que depèn de  $\sqrt{N}$  [191].

El procés de mesura no requereix cap preparació prèvia de les mostres i, com que es tracta de mesures òptiques d'absorbància o transmittància, no calen contactes elèctrics. Tal com és habitual, per subjectar les mostres, que s'han de posar verticalment dins de l'aparell, s'utilitza un portamostres amb una peça magnètica que presenta una obertura al centre d'aproximadament 10 mm de diàmetre, tal com es pot veure en la figura 8.1. Aquesta peça magnètica està en contacte directe amb la mostra en els extrems, de manera que cal posar-la amb delicadesa per evitar malmetre part de la superfície.<sup>1</sup>



Figura 8.1: Fotografia del portamostres utilitzat en les mesures d'IR, que subjecta una mostra de grafè sobre quars fos (Gr-S2).

### 8.1.1 FTIR de grafè monocapa i de WS<sub>2</sub>

El primer objectiu és comparar l'absorbància de les mostres de WS<sub>2</sub> (mostres WS<sub>2</sub>-S1 i WS<sub>2</sub>-S2) amb la d'un grafè monocapa (Gr-S2). Aquests materials presenten un aspecte molt diferent a simple vista. La mostra de grafè sobre quars no es diferencia del substrat sol, ja que és totalment transparent, mentre que les dues mostres de WS<sub>2</sub> es veuen clarament més fosques que els substrats. A més, tot i que les tres mostres tenen, *a priori*, un substrat igual (quars fos d'1 mm de gruix del mateix proveïdor), per minimitzar els errors d'interpretació i per descartar els efectes deguts a les toleràncies en els gruixos, s'analitzen també els dos substrats de referència. En la figura 8.2 es poden veure els espectres d'absorció de les tres mostres i dels dos substrats en el rang comprès entre 4000 i 6000 cm<sup>-1</sup>, que és una regió en què el substrat presenta un comportament pràcticament pla.

En el cas dels dos substrats, Quars-WS<sub>2</sub> i Quars-Gr, s'ha agafat com a referència (transmissió del 100 %) una mesura de l'aire que s'ha actualitzat abans de cada mesura. En el cas de les dues mostres que contenen WS<sub>2</sub>, s'ha utilitzat com a referència una mesura del substrat Quars-WS<sub>2</sub>, mentre que per a la mostra Gr-S2 s'ha agafat el Quars-Gr. D'aquesta manera s'obtenen directament les absorbàncies de les capes dels materials 2D, independentment dels substrats.

<sup>1</sup> En les primeres mesures de materials 2D que es van fer per a aquesta tesi usant aquest tipus de portamostres, posteriorment es va utilitzar espectroscòpia Raman per verificar que les mostres no s'havien deteriorat.

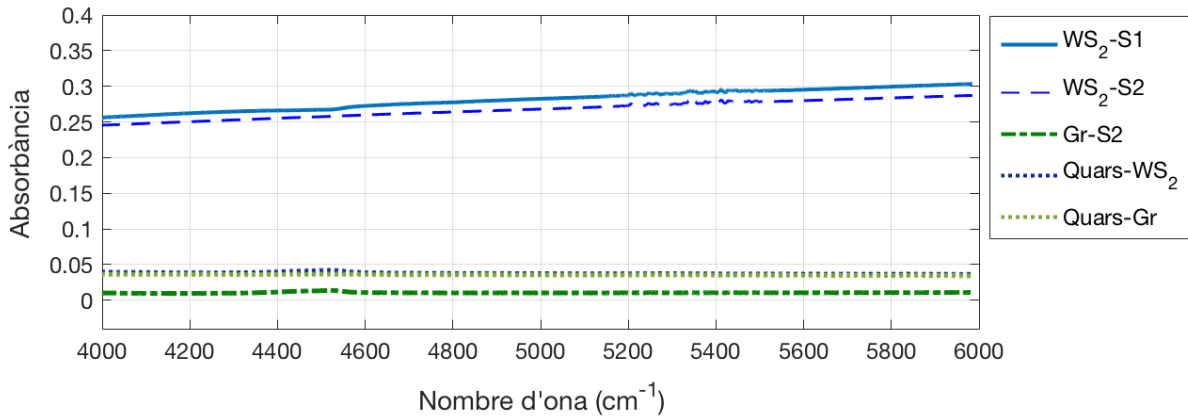


Figura 8.2: Absorbància IR de les mostres de  $\text{WS}_2$  i de grafè sobre quars fos, en comparació amb els substrats sols.

L'absorbància obtinguda per a la capa del grafè monocapa de la mostra Gr-S2 és constant en tot el rang mesurat i molt baixa, inferior a 0,015. Fent la conversió a transmitància (vegeu l'equació 2.11) es correspon amb un 97 % aproximadament, que s'acosta al valor esperat per a un grafè monocapa en el rang visible [69]. De fet, és més transparent que el substrat que, tot i ser també molt transparent, absorbeix al voltant de 0,037 (transmitància del 92 %). En canvi, l'absorbància de les mostres de  $\text{WS}_2$  és molt superior i creix lleugerament i linealment amb la freqüència. Més concretament, es troba entre 0,25 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  i 0,3 a  $6000\text{ cm}^{-1}$ , de manera que el pendent és  $2,5 \cdot 10^{-5}\text{ cm}$ . A més, es pot veure que hi ha una certa variació de la línia de base entre les dues mostres de  $\text{WS}_2$ , d'aproximadament entre 0,01 i 0,02, que pot ser deguda a petites diferències de temps en el procés de deposició i/o a les toleràncies en els gruixos dels substrats, ja que els espectres Raman són pràcticament idèntics. També hi ha un petit pic al voltant de  $4520\text{ cm}^{-1}$  que és degut a una combinació de modes vibracionals dels hidroxils (OH) presents en els substrats [192] i que, com es veu més endavant, no és uniforme per a tots els substrats analitzats.

### 8.1.2 FTIR de les heteroestructures: grafè/ $\text{WS}_2$ i grafè/ $\text{MoS}_2$

El següent estudi de transmitància FTIR és el de les heteroestructures de grafè sobre els dos TMDC: Gr/ $\text{WS}_2$  i Gr/ $\text{MoS}_2$ . En aquest cas, en comptes d'utilitzar els substrats com a referència per fer mesures d'absorbància relativa, s'obtenen tots els espectres prenent com a referència l'aire, que es va refrescant constantment per evitar els efectes deguts als canvis ambientals en el laboratori. D'aquesta manera el que s'obté és la transmitància efectiva de tota la mostra (que inclou les dues capes i el substrat) i les transmitàncies individuals de cada capa es poden obtenir processant les dades posteriorment. Per aquest motiu, a més de comparar-les amb els substrats sols, es mesura de nou la mostra de grafè monocapa sobre quars fos, Gr-S2, que inclou les dues parts comunes de les heteroestructures. A més, aquesta darrera mesura permet comparar els resultats amb les anàlisis anteriors i estudiar fins a quin punt s'han produït degradacions en la mostra, que siguin apreciables amb aquesta tècnica, després d'un període de vint mesos en què s'ha exposat a diverses sessions de mesura amb altres tècniques i ha estat a temperatura ambient.

En la figura 8.3 es poden veure alguns dels espectres obtinguts durant aquest estudi en el rang comprès entre 400 i  $6000\text{ cm}^{-1}$ . Tres dels espectres són substrats sols, que lògicament són els més transparents, amb transmittàncies que arriben fins a més del 92% en certes finestres freqüencials. El següent espectre més transparent és el del grafè, amb resultats molt similars als de l'estudi anterior. Finalment, les transmittàncies de les heteroestructures són les més baixes, al voltant del 87%, amb un comportament similar entre elles. També s'hi han inclòs dues de les mesures de referència de l'aire —concretament, les fetes a l'inici i al final de la sessió—, que demostren que la transmittància de l'aire s'ha fixat al 100% i que la variació entre elles és negligible.

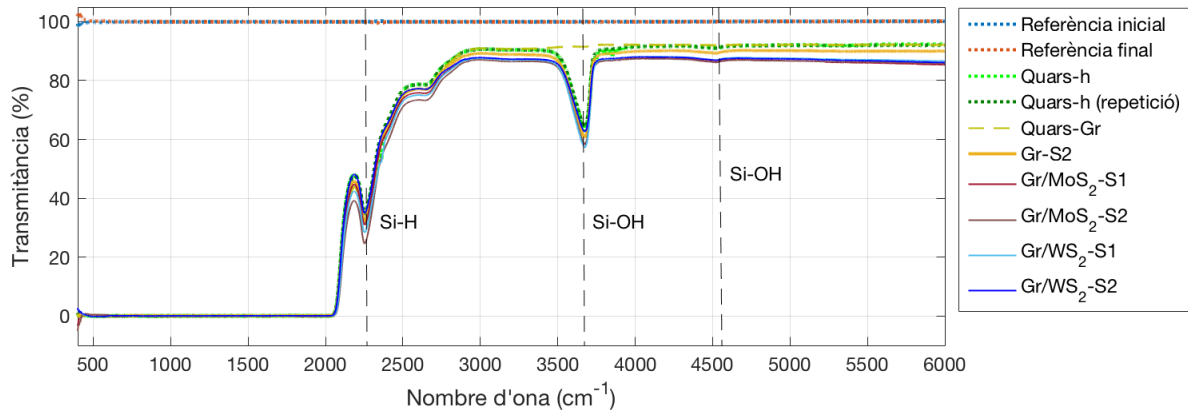


Figura 8.3: Mesures amb FTIR de la transmittància de les heteroestructures en comparació amb el grafè monocapa i els substrats de quars fos.

Es pot veure que tots els espectres presenten una transmittància del 0% en la regió compresa entre 400 i  $2100\text{ cm}^{-1}$ , que és causada pel substrat de quars fos, ja que és un material totalment opac en aquesta franja. De la mateixa manera, les bandes d'absorció situades a  $2250\text{ cm}^{-1}$ ,  $3670\text{ cm}^{-1}$  i  $4520\text{ cm}^{-1}$  són degudes als modes vibracionals de les impureses d'hidrògens i hidroxils dels substrats de quars fos. El pic més intens, situat a  $3670\text{ cm}^{-1}$ , és degut a una combinació d'elongacions en els enllaços dels hidroxils, que es pot descompondre en quatre gaussianes (o més) per estudiar-ne les concentracions. El pic situat a  $2250\text{ cm}^{-1}$  és degut a les elongacions dels enllaços del silici amb l'hidrogen i el de  $4520\text{ cm}^{-1}$  a una combinació de les elongacions en els enllaços dels hidroxils i flexions en els enllaços del silici amb els hidroxils [192, 193, 194].

La gran variació en la intensitat d'aquests pics fa pensar que els substrats, tot i venir del mateix proveïdor, no són idèntics o bé han estat tractats o manipulats de manera diferent (per exemple, amb una exposició a diferents graus d'humitat durant el procés de mesura amb els altres mètodes emprats). De fet, en el cas del substrat de referència del grafè, Quars-Gr, la presència dels pics dels hidroxils és pràcticament inexistent. Per aquest motiu s'opta per fer més mesures dels substrats per estudiar i comparar tant els pics d'absorció com la mitjana de la transmittància en les finestres. En la figura 8.4 es mostren els espectres dels substrats de referència del grafè (Quars-Gr), del  $\text{WS}_2$  (Quars- $\text{WS}_2$ ) i de les heteroestructures (Quars-h) en el rang comprès entre 2250 i  $6000\text{ cm}^{-1}$ .

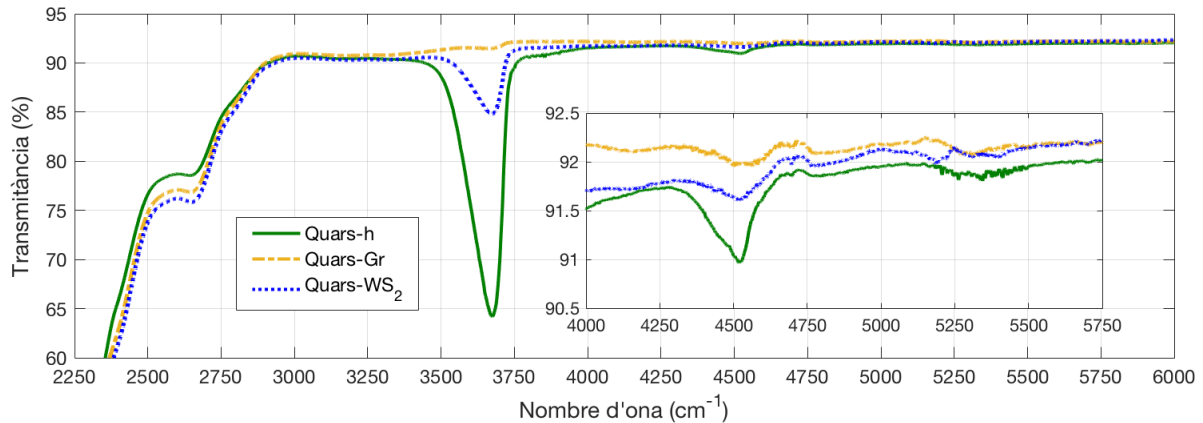


Figura 8.4: Comparació de les transmittàncies amb FTIR de tres substrats de quars fos.

Les amplituds de les bandes de  $3670\text{ cm}^{-1}$  i  $4520\text{ cm}^{-1}$  demostren que les concentracions dels grups hidroxils són molt diferents d'un substrat a l'altre [194], ja que s'observen variacions de la transmittància de fins a gairebé un 30 % en aquestes bandes. El valor mitjà de la transmittància en les finestres varia al voltant d'un 0,3 % entre substrats diferents, mentre que en mesures successives del mateix substrat ho fa fins a un 0,15 %. També es pot veure que en la regió entre  $5150\text{ cm}^{-1}$  i  $5450\text{ cm}^{-1}$  hi ha una zona lleugerament més sorollosa, especialment visible en el substrat de les heteroestructures, Quars-h.

Un cop analitzades les variacions introduïdes pels substrats, s'analitza la regió més plana dels espectres de les mostres, entre  $4000$  i  $6000\text{ cm}^{-1}$ , que es pot veure en la figura 8.5. En primer lloc, la diferència de transmittància entre els substrats sols i el grafè sobre el substrat torna a ser constant i propera al 2,1 % absolut que es correspon amb, com a molt, un 2,3 % relatiu, de manera que es demostra experimentalment que es tracta d'un grafè monocapa en la regió en què principalment domina la dispersió interbanda.

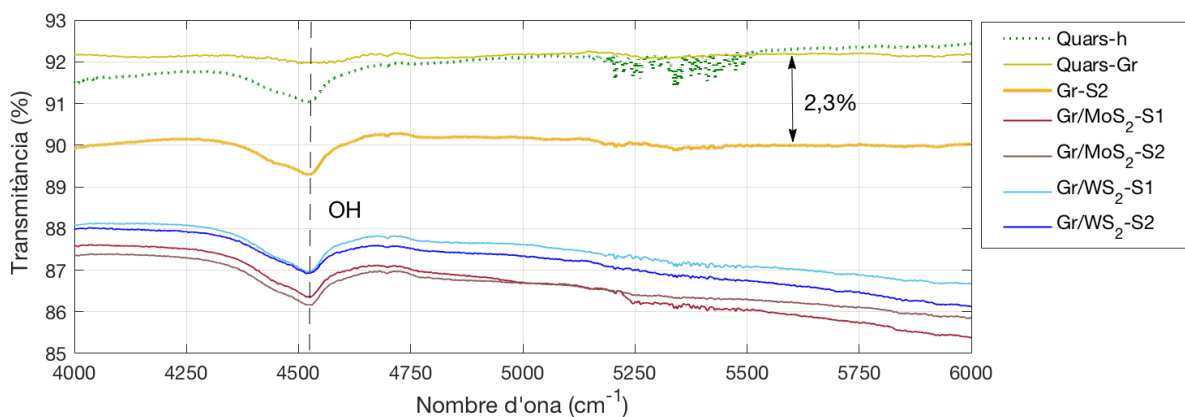


Figura 8.5: Transmittància amb FTIR de les heteroestructures Gr/MoS<sub>2</sub> i Gr/WS<sub>2</sub> en comparació amb el grafè monocapa i dos substrats de quars fos.

Pel que fa a les heteroestructures, la diferència no és constant i es pot veure que la tendència és decreixent amb la freqüència en els dos tipus d'heteroestructures, i això és

coherent amb els resultats obtinguts en l'absorbància de les mostres de  $\text{WS}_2$  sol. Tot i això, la transmitància d'aquestes mostres és molt superior que en el cas de les mostres individuals, cosa que es pot apreciar a simple vista. Aquesta variació pot ser deguda al fet que en aquestes mostres hi ha menys capes en el  $\text{WS}_2$ , com s'ha vist en l'anàlisi Raman, o a què la mida dels grans o el temps d'exposició siguin menors. Les heteroestructures  $\text{Gr}/\text{WS}_2$  són, en general, més transparents que les de  $\text{Gr}/\text{MoS}_2$ , al voltant d'un 1% relatiu, tot i que també hi ha variació entre les mostres del mateix material, probablement a causa de les toleràncies en el gruix dels substrats, com ja s'ha observat i comentat. Per calcular la disminució relativa de la transmitància deguda a cada capa, que s'ha anomenat  $\Delta T_{\text{capa}}$ , s'ha utilitzat l'equació 8.1.

$$\Delta T_{\text{capa}}(f) = \frac{T_0(f) - T_s(f)}{T_0(f)} \quad (8.1)$$

On  $T_0(f)$  i  $T_s(f)$  són, respectivament, les transmitàncies de la referència i de la mostra a la freqüència  $f$ . En la figura 8.6 es poden veure els resultats obtinguts. En el cas del grafè s'ha calculat dos cops —un prenent com a referència el Quars-h i l'altre a partir del Quars-Gr, que s'ha denotat amb un asterisc—, ja que l'absència de la banda a  $3670 \text{ cm}^{-1}$  en el substrat Quars-Gr, que sí que és present en la mostra de grafè, pot induir a confusió. En el cas de les heteroestructures, per extreure la transmitància de les capes dels TMDC s'ha optat per utilitzar directament la transmitància de la mostra de grafè sobre quars com a referència.

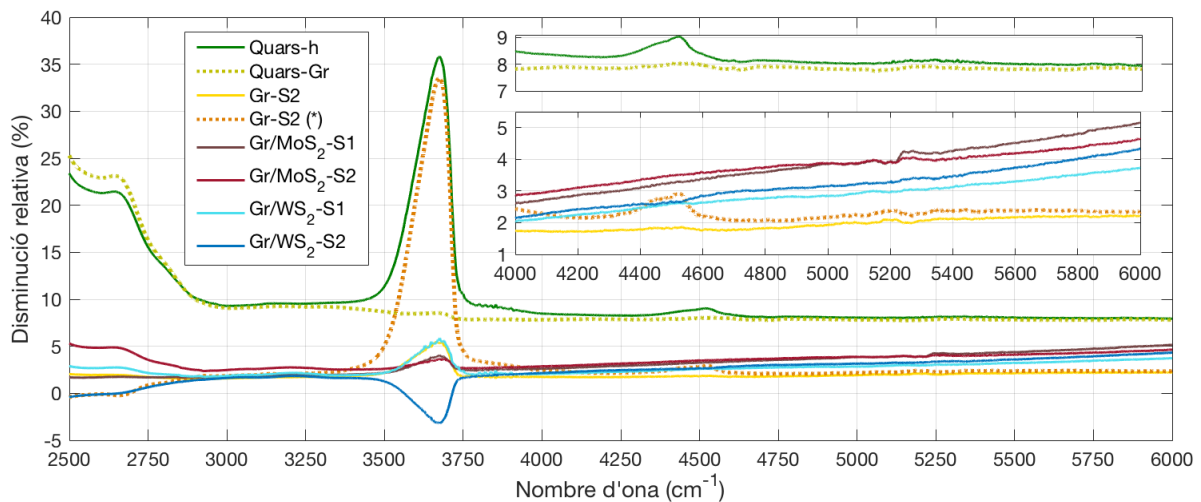


Figura 8.6: Disminució relativa de la transmitància de les heteroestructures causada pels TMDC.

El resultat és que els dos substrats presenten una transmitància al voltant del 92%; el grafè, entre el 97,5% i el 98,2% en funció de la referència escollida i la freqüència; el  $\text{WS}_2$ , entre el 98% (a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ) i el 96% (a  $6000 \text{ cm}^{-1}$ ), i el  $\text{MoS}_2$ , entre el 97% (a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ) i el 95% (a  $6000 \text{ cm}^{-1}$ ). Com a conclusió, en aquesta regió de l'espectre, el grafè presenta una transmitància òptica molt constant, mentre que el  $\text{WS}_2$  i el  $\text{MoS}_2$  mostren una disminució aproximadament lineal amb la freqüència. En la taula 8.1 es recullen els valors de transmitància obtinguts a les freqüències corresponents a 3000, 4000, 5000 i  $6000 \text{ cm}^{-1}$  (en la taula E.1 dels annexos s'han inclòs més valors).

Taula 8.1: Transmittàncies IR (en %) de les mostres i de les capes dels materials 2D a 3000, 4000, 5000 i 6000  $\text{cm}^{-1}$ .

Nombre d'ona ( $\text{cm}^{-1}$ )	3000	4000	5000	6000
Frequència (THz)	90	120	150	180
Quars-h	90,7	91,5	92,0	92,1
Quars-Gr (*)	90,9	92,2	92,2	92,2
Quars-WS <sub>2</sub>	90,5	91,7	92,1	92,3
Gr-S2	89,3	89,9	90,2	90,0
Grafè	98,4	98,3	98,1	97,8
Grafè (*)	98,2	97,6	97,8	97,7
Gr/WS <sub>2</sub> -S1	87,6	88,1	87,6	86,7
WS <sub>2</sub>	98,2	98,0	97,2	96,3
Gr/WS <sub>2</sub> -S2	87,8	88,0	87,3	86,1
WS <sub>2</sub>	98,4	97,9	96,9	95,7
Gr/MoS <sub>2</sub> -S1	87,7	87,6	86,7	85,4
MoS <sub>2</sub>	98,2	97,4	96,1	94,8
Gr/MoS <sub>2</sub> -S2	87,1	87,3	86,7	85,9
MoS <sub>2</sub>	97,5	97,1	96,1	95,4

## 8.2 Mesures UV-Visible

Per continuar l'estudi del comportament òptic dels materials 2D a altes freqüències s'ha analitzat el rang visible, entre 400 i 700 nm, i les bandes adjacents: l'infraroig proper i l'ultraviolat (UV) proper. En particular, el rang visible i l'infraroig proper són especialment interessants en el cas dels dos TMDC i de les heteroestructures, ja que les energies dels *gaps* directes del WS<sub>2</sub> i del MoS<sub>2</sub> monocapa són, respectivament, 2,03 eV i 1,89 eV, és a dir, es troben en el rang visible, al voltant dels 2 eV ( $\sim 620$  nm), i la dels multicapa, que són indirectes, són, respectivament, 1,89 eV i 1,23 eV, és a dir, es troben en l'infraroig proper, al voltant d'1,3 eV ( $\sim 950$  nm). Això fa que s'esperï un canvi important en les transmittàncies de les heteroestructures, a causa de les capes dels TMDC, que, com s'ha comentat anteriorment, també s'observa a simple vista.

Les mesures dels espectres UV-Visible han estat realitzades al CCiTUB mitjançant l'espectrofotòmetre comercial de doble feix SPECORD 205, basat en un monocromador que permet mesurar en el rang entre 190 i 1100 nm, de manera que inclou les tres regions: el rang visible, una part de l'infraroig proper —entre 1100 i 700 nm— i tot l'ultraviolat proper —entre 400 i 200 nm. Totes les mesures s'han realitzat a temperatura i pressió ambientals, amb una velocitat d'escombratge de 10 nm/s i una obertura d'1 nm.

Com en el cas de les mesures FTIR, no es requereix cap preparació prèvia ni contactes elèctrics sobre les mostres. Per als portamostres s'han utilitzat les peces metàl·liques habituals, amb uns orificis d'uns 10 mm de diàmetre (vegeu la figura 8.7). Per subjectar les mostres als portamostres s'usen dues peces magnètiques, de manera similar al cas de les mesures FTIR, però, en aquest cas, el contacte és molt menor i, a més, la mateixa inclinació de les peces assegura que només hi ha contacte amb les arestes de la cara superior.

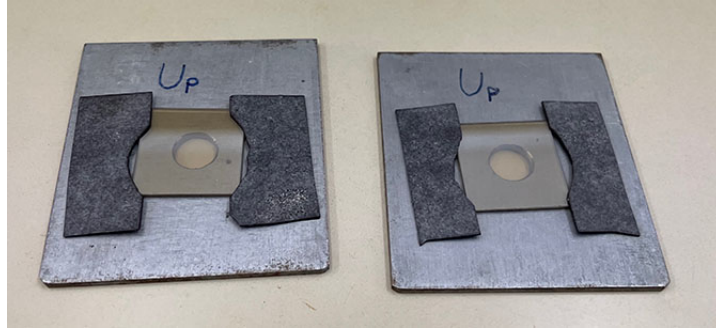


Figura 8.7: Fotografia dels portamostres usats en les mesures UV de les mostres.

Finalment, cal comentar alguns aspectes relacionats amb el procediment de mesura i el tractament de les dades. En relació amb les referències utilitzades durant el procés de mesura, tot i que l'aparell és un espectrofotòmetre de doble feix, que permet mesurar simultàniament la mostra sobre el substrat respecte del substrat sol, generalment s'ha optat per utilitzar com a referència l'aire, és a dir, sense mostra en un dels camins. Aquesta decisió ha estat motivada principalment per dos fets: en primer lloc, per coherència amb les mesures fetes en les heteroestructures mitjançant FTIR i, en segon lloc, per les diferències observades entre els substrats de quars fos, per culpa de la presència dels hidroxils. En relació amb el tractament de dades, cal tenir en compte que l'aparell fa escombratges en longitud d'ona (nm), però que tots els espectres s'han representat en freqüència, per coherència amb la resta de capítols, de manera que la conversió d'unitats ha provocat que la densitat de punts en les gràfiques sigui molt superior a baixes freqüències.

### 8.2.1 Anàlisi UV-Visible dels TMDC: $WS_2$ i $MoS_2$

El primer objectiu d'aquestes mesures és comprovar el comportament de mostres de  $WS_2$  i  $MoS_2$  en tot el rang disponible. En la figura 8.8 s'han representat les transmitàncies de les mostres  $WS_2$ -S1 i  $MoS_2$ -S1 en comparació amb el substrat Quars- $WS_2$ . S'ha marcat en verd la regió visible (entre 428 i 750 THz) i s'han indicat amb unes fletxes les freqüències que es corresponen amb les energies dels *gaps* de cada material, tant els directes (1,89 eV i 2,03 eV, en negreta a la figura) com els *gaps* indirectes que presentarien els materials tridimensionals o amb moltes capes (1,23 eV i 1,32 eV), respectivament.

Es pot veure que la transmitància del substrat es troba al voltant del 93% amb un comportament pla fins als 1100 THz, aproximadament, moment en què la transmitància comença a baixar, de manera no lineal, fins a arribar al 72,1% al voltant de 1500 THz. Per a freqüències superiors, el quars no és transparent i la transmitància cau en picat, de manera que no és possible realitzar mesures en transmissió. El fet que entre 300 i 1100 THz el quars no presenti cap pic d'absorció implica que el comportament dels altres dos espectres es deu als TMDC.

En el cas del  $MoS_2$ , el canvi és molt evident. A més de començar amb una transmitància molt menor que el substrat, al voltant del 60%, i un comportament decreixent amb la freqüència, anàlogament amb el que es veia en la regió de l'infraroig, es produeixen absorcions en la regió compresa entre 450 i 550 THz, que provoquen un descens del 47% al 5%



en la regió visible. En el rang ultraviolat, la transmissió del MoS<sub>2</sub> segueix molt baixa, però creix lleument al voltant de 850 THz, fins a un 0,5 % absolut, però als 1000 THz ja és molt baixa, inferior al 3 %.

En el WS<sub>2</sub>, la transmissió inicial és encara menor que la del MoS<sub>2</sub>, al voltant del 42 %; no obstant això, el comportament és més regular i el descens en la transmissió en el rang visible és només d'un 13 %. En la regió de l'ultraviolat, la transmissió segueix decreixent fins a arribar a quedar per sota del 10 %.

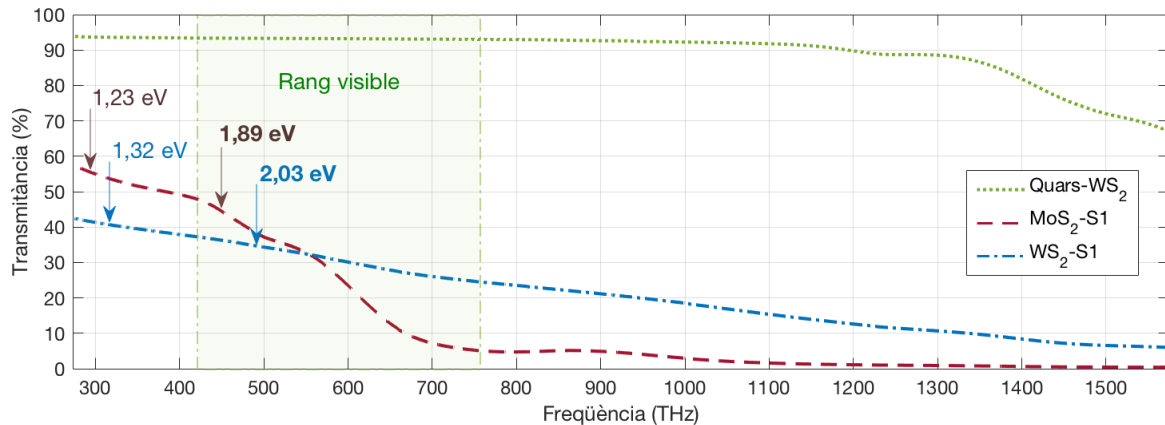


Figura 8.8: Transmissió en el rang UV-Visible de les mostres de WS<sub>2</sub> i MoS<sub>2</sub> en comparació amb el substrat de quars fos.

## 8.2.2 Anàlisi UV-Visible de les heteroestructures

Un cop vista la forta interacció entre la llum i els dos TMDC en aquests rangs, l'objectiu és analitzar les heteroestructures de grafè sobre TMDC per continuar l'anàlisi del FTIR. De nou, es volen comparar les transmissió dels dos substrats de quars fos, el Quars-Gr i el Quars-h, del grafè sobre el substrat (mostra Gr-S2) i de les quatre mostres d'heteroestructures disponibles.

Extrapolant el comportament de les transmissió en el rang de més alta freqüència de l'espectre obtingut en el FTIR (vegeu la figura 8.5), entre 150 i 180 THz, al rang de més baixa freqüència de l'aparell d'UV-Visible, al voltant de 270 THz, el que s'espera és que tant els substrats com la mostra de grafè segueixin amb una transmissió aproximadament constant, al voltant del 92 % i del 90 %, respectivament. Per a les heteroestructures, en canvi, s'espera que les transmissió decreixin progressivament fins a 84 %, en el cas de les mostres de Gr/WS<sub>2</sub>, i a 82 %, en el cas de les de Gr/MoS<sub>2</sub>.

En la figura 8.9 es mostren els espectres de transmissió obtinguts en la zona des de 273 THz fins a 1300 THz. El que s'observa és que, a 273 THz, la transmissió dels substrats és aproximadament un 1,5 % superior a la dels resultats del FTIR i, per tant, també ho és la de grafè en la mateixa proporció. En conseqüència, la transmissió relativa introduïda per la capa de grafè es manté molt propera al 97,7 % teòric per a un grafè monocapa, com es pot veure en el detall de la figura 8.9.

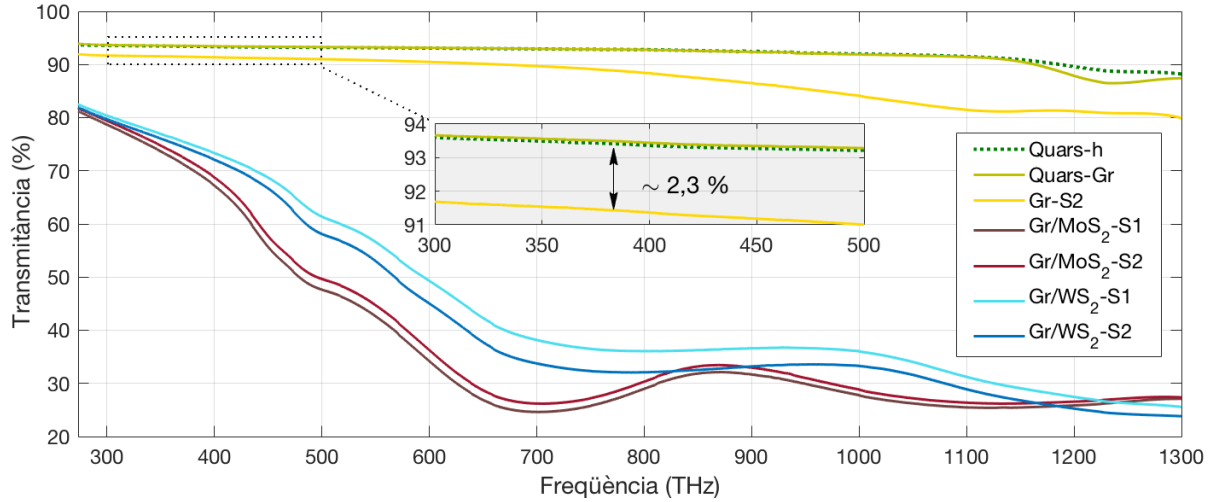


Figura 8.9: Transmissió en el rang UV-Visible de les heteroestructures en comparació amb el grafè monocapa i els dos substrats de quars fos.

A tall d'exemple, a 400 THz el valor de transmissió obtingut és 97,7 %, com es pot veure en l'equació 8.2.

$$T_{capa\ Gr}(400\ \text{THz}) = \frac{T_{Gr-S2}(400\ \text{THz})}{T_{Quars-Gr}(400\ \text{THz})} = \frac{91,3}{93,4} = 97,7\% \quad (8.2)$$

En la regió de l'ultraviolat, la transmissió del grafè disminueix progressivament, però encara es manté per sobre del 89 % relatiu, de manera que aquesta capa no afecta gaire la transmissió total de les heteroestructures. Els dos substrats mantenen un comportament gairebé idèntic fins als 1100 THz, però, a partir d'aquest punt, la transmissió varia d'un substrat a l'altre, fins a un màxim d'un 2,3 % al voltant de 1235 THz. Cal notar que, en aquesta regió, és justament el substrat amb els pics dels hidroxils menys intensos el que surt menys transparent.

En el cas de les heteroestructures, en canvi, el que s'obté és una transmissió inferior a l'esperada segons l'extrapolació lineal, però totalment coherent amb el descens no lineal que s'ha vist en l'apartat anterior per a les mostres dels TMDC sobre quars. En aquesta regió, els dos tipus d'heteroestructura presenten un comportament més diferenciat, però similar entre les heteroestructures del mateix tipus. Tot i això, en les quatre heteroestructures es veuen els canvis irregulars en la zona del visible, situada entre 428 THz i 750 THz, amb una caiguda de la transmissió de més del 40 %, a diferència del que es veia en la mostra de WS<sub>2</sub>-S1. A prop de les freqüències on s'esperaria el *gap* directe de cada TMDC, 457 THz en el cas del MoS<sub>2</sub> i 491 THz en el cas del WS<sub>2</sub>, hi ha uns descensos bruscos en la transmissió. Això confirma la naturalesa bidimensional dels TMDC i concorda amb el resultat de l'anàlisi de l'espectroscòpia Raman. A més, en les mostres amb MoS<sub>2</sub> es torna a veure l'increment de la transmissió al voltant de 850 THz, que, en aquest cas, és molt més evident per l'increment en la transmissió absoluta de les mostres (noteu que en cap punt és inferior al 20 %).

En la taula 8.2 es recullen els valors de transmissió obtinguts a algunes longituds d'ona corresponents a 1000, 700, 400, 353 i 273 nm, que completa l'anàlisi feta amb FTIR (en

la taula E.2 dels annexos s'han inclòs més valors). Per calcular les transmittàncies de les capes s'han utilitzat les mateixes referències que en la taula 8.1.

Taula 8.2: Transmittàncies UV-visible (en %) de les mostres i de les capes individuals dels materials 2D a 1000, 700, 400, 353 i 273 nm.

	IR		Visible		UV	
Longitud d'ona (nm)	1000	700	400	353	273	
Freqüència (THz)	300	428	750	850	1100	
Quars-h	93,6	93,3	92,8	92,6	91,5	
Quars-Gr (*)	93,7	93,4	92,8	92,5	91,4	
Gr-S2	91,7	91,3	89,2	87,5	81,4	
Grafè	98,0	97,9	96,1	94,5	89,0	
Grafè (*)	97,9	97,8	96,1	94,6	89,1	
Gr/WS <sub>2</sub> -S1	80,4	71	36,5	36,3	31,1	
WS <sub>2</sub>	87,7	77,8	40,9	41,5	38,2	
Gr/WS <sub>2</sub> -S2	79,7	69,4	32,3	32,5	28,8	
WS <sub>2</sub>	86,9	76,0	36,2	37,1	35,4	
Gr/MoS <sub>2</sub> -S1	78,7	61,6	25,7	31,9	25,5	
MoS <sub>2</sub>	85,8	67,5	28,8	36,5	31,3	
Gr/MoS <sub>2</sub> -S2	79,4	63,5	27,2	33,2	26,4	
MoS <sub>2</sub>	86,6	69,6	30,5	37,9	32,4	

Com a conclusió, la capa de grafè presenta una transmittància molt alta en tot el rang visible, amb valors coherents amb un grafè monocapa. Aquest comportament s'estén fins a longituds d'ona de l'UV, al voltant dels 300 nm, però després baixa. També s'ha observat un increment relatiu de fins al 7,5% en la transmittància al voltant dels 850 THz en totes les mostres amb MoS<sub>2</sub>, de manera que es considera una propietat intrínseca del material. Pel que fa a les heteroestructures, tot i que en el rang infraroig les transmittàncies de les capes dels TMDC són altes, per sobre del 80%, disminueixen en més d'un 50% en la regió visible i, per sobre dels 750 THz, la transmittància és inferior al 40%. A més, comparant els valors amb els obtinguts en l'anàlisi anterior per a les mostres que no tenen grafè, sembla que el valor mitjà del nombre de capes de TMDC en les heteroestructures és menor, cosa que és coherent amb els resultats de l'anàlisi dels espectres Raman.

# CONCLUSIONS I LÍNIES DE FUTUR

En aquesta tesi s'han estudiat i aplicat diversos mètodes de caracterització optoelectrònica sobre mostres de materials bidimensionals (2D) mitjançant espectroscòpia Raman, THz-TDS amb dues configuracions, l'ús d'un ressonador dielèctric de rútil (RDR) i espectroscòpies FTIR i UV-Vis.

## 9.1 Conclusions

Com a resultat d'aquesta tesi, s'han extret les següents conclusions sobre les tècniques i les mostres analitzades:

- L'espectroscòpia Raman és una tècnica ràpida i fiable per avaluar les propietats químiques i estructurals dels materials 2D. S'han pogut extreure els indicadors necessaris per garantir la naturalesa bidimensional de les mostres i, en el cas de les heteroestructures (grafè/MoS<sub>2</sub> i grafè/WS<sub>2</sub>), s'han pogut obtenir les propietats de cada capa en una mateixa mesura. Utilitzant la informació de la bibliografia per interpretar les bandes dels espectres Raman, s'ha vist que algunes mostres de grafè són de diverses capes i d'altres són monocapa, cosa que també s'ha pogut determinar en el cas de les mostres de MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub>.
- Cap de les tècniques utilitzades per caracteritzar les propietats optoelectròniques no requereix contactes elèctrics ni l'aplicació de cap tractament a les mostres. Són tècniques no destructives i adequades per a l'anàlisi de materials bidimensionals. S'ha pogut mesurar la conductivitat elèctrica a altes freqüències en diferents rangs, utilitzant diferents mètodes.
- La tècnica THz-TDS, o espectroscòpia en el rang dels THz en el domini temporal, ha estat la més estudiada en aquest tesi. Presenta bona resolució espectral en un rang

ampli. La superfície de les mostres ha de ser d'aproximadament  $1 \text{ cm}^2$ , com a mínim, pel fet que s'ha de cobrir la regió del feix dels THz. Es poden fer mesures locals amb una resolució espacial de l'ordre dels mil·límetres. Aquesta tècnica ha permès obtenir informació sobre la transmitància de les mostres i sobre la conductivitat superficial sense cap mena de contacte elèctric en un rang comprès entre 200 GHz i 1,5 THz, aproximadament. S'ha pogut aplicar satisfactòriament a la caracterització de grafè sobre diferents substrats i en altres materials laminars 2D, com el  $\text{WS}_2$  i el  $\text{MoS}_2$ . En la configuració de transmissió, però, no es poden fer mesures en mostres dipositades sobre substrats reflectants. No s'ha pogut extreure informació de materials bidimensionals aïllants, com el h-BN o l'òxid de grafè. La mesura és lenta i l'anàlisi de dades també, encara que se sistematitzi amb Matlab.

- L'ús del mètode THz-TDS amb la configuració basada en l'interferòmetre de Michelson es considera viable per extreure les magnituds desitjades —conductivitat elèctrica i transmissió—, quan es mesura en una de les branques, però presenta desavantatges respecte a la configuració en transmissió: els models per a la seva interpretació es compliquen, els temps de computació s'incrementen aproximadament un 20% i la propagació dels errors es fa més notòria. No obstant això, aquesta configuració permet fer mesures alternatives respecte a la configuració de transmissió.
- En la tècnica del ressonador dielèctric de rútil (RDR), el procés de calibratge, de mesura i d'obtenció de dades és ràpid i fiable. El mètode és molt adequat per obtenir la resistència superficial i la resistivitat de metalls comuns i és viable per mesurar mostres de materials conductors formats per flocs compactats, com el *buckypaper* o el grafè compactat. En canvi, per capes primes o materials 2D sobre un substrat dielèctric, se'n detecta la presència, ja que s'observa un canvi important en el factor de qualitat de la cavitat, però no se'n pot extreure cap informació respecte de la conductivitat, a causa del soroll. Quant a les limitacions del mètode, cal dir que la mesura és a una sola freqüència —la de ressonància— i que depèn de la forma de la cavitat i de les propietats del dielèctric. Les mostres han de ser planes, uniformes i de gruix constant i han de tenir una forma i una superfície fixes, que són determinades per la forma i mida del ressonador. La plataforma ARPE permet minimitzar els errors en l'anàlisi de dades.
- Les tècniques d'espectroscòpia comercial que s'han utilitzat (FTIR i UV-Vis) són sistemàtiques, ràpides i amb un alt grau de repetibilitat en els resultats. Les mesures de la transmitància es poden fer en un rang espectral molt ampli, tot i que donen una informació col·lectiva de la mostra i, per tant, tenen una baixa resolució espacial.
- La conductivitat superficial obtinguda per al grafè depèn del substrat, però la variació és petita i es troba en el rang comprès entre 0,5 i  $3 \text{ mS}/\square$ . La conductivitat superficial obtinguda per a les mostres de  $\text{WS}_2$  (dues o tres capes) i dels dos tipus de  $\text{MoS}_2$  monocapa és similar a la del grafè. En el cas de les heteroestructures de grafè/ $\text{WS}_2$  i grafè/ $\text{MoS}_2$ , la conductivitat és superior respecte de la que presenten les capes individuals, tant del grafè com del  $\text{MoS}_2$  o el  $\text{WS}_2$  sols.
- La transmitància del grafè en el rang dels THz és elevada i, com ja és conegut, està per sobre del 90%. La del  $\text{MoS}_2$  monocapa és superior i la del  $\text{WS}_2$  (dues o tres capes) és lleugerament inferior. La de les heteroestructures també és similar.

- La transmitància del grafè monocapa en les regions IR i visible és elevada, al voltant del 97 %, i presenta un comportament aproximadament constant fins a l'UV proper. En el cas dels TMDC ( $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$ ), la transmitància en la regió IR és similar a la del grafè, però no és constant, sinó que presenta un comportament decreixent amb la freqüència. En la regió visible, la transmitància dels TMDC cau bruscament i, en la regió ultraviolada, està per sota del 30 %. En el cas de les heteroestructures, la transmitància òptica està dominada pel comportament dels TMDC. Aquest fet demostra el potencial d'aquestes heteroestructures bidimensionals en el disseny de dispositius fotònics.
- Pel que fa a les mostres compactades, no es poden mesurar amb el THz-TDS perquè no són prou uniformes i, a més, les conductores són massa reflectants. Amb el RDR, la resistència superficial obtinguda en l'òxid de grafè reduït és similar a la dels nanotubs de carboni. L'òxid de grafè és indetectable amb aquest mètode, ja que no s'observen canvis apreciables en el factor de qualitat ni en la freqüència de ressonància, pel fet que és un material poc conductor.

## 9.2 Línies de futur

S'ha pogut comprovar que les tècniques emprades permeten avaluar les diferències entre els nous materials, com l'increment de conductivitat en les heteroestructures respecte de les mostres d'un sol compost. Fixant la vista en la fabricació de dispositius optoelectrònics de baixa dimensionalitat, la línia de futur més natural seria treballar en aquests nous dispositius i utilitzar les tècniques aquí exposades per caracteritzar-ne les propietats davant de variacions en els tipus de materials combinats, les diferents capes de cada material, els substrats emprats, etc.

Seguidament, també es proposen línies paral·leles per continuar el treball presentat en aquesta tesi.

La primera via seria multiplexar en les tècniques, és a dir, avaluar altres tècniques alternatives en els mateixos rangs freqüencials, o en rangs freqüencials adjacents, sobre mostres similars. Això també inclouria altres configuracions o geometries en els experiments que s'han estudiat. A més, es podrien comparar les prestacions de les tècniques i valorar-ne la idoneïtat en funció de les característiques de les mostres.

Una segona via seria multiplexar en el tipus de mostres analitzades. Per exemple, es podrien considerar heteroestructures amb més capes i avaluar-ne les propietats de manera incremental. Una altra proposta interessant seria usar les mateixes tècniques en mostres de grafè bicapa en funció de l'orientació d'una capa respecte de l'altra —en particular, en l'angle màgic, quan la bicapa presenta superconductivitat a baixa temperatura.

# Annexos

## ANNEX

### A

# ANÀLISI DE MEDIS MULTICAPA

## A.1 Anàlisi de les capes

En aquest apartat es pretén analitzar el model de propagació de rajos amb incidència normal en medis multicapa, per tal de justificar l'equació 5.17. Més concretament, es vol analitzar el cas de dos materials,  $a$ , de gruix  $d_a$ , i  $b$ , de gruix  $d_b$ , totalment en contacte, rodejats d'un medi de referència que pot ser l'aire o el buit.

Es parteix d'una ona electromagnètica amb camp elèctric d'amplitud  $E_0$  que viatja en sentit positiu (d'esquerra a dreta) a través d'un medi de referència fins a arribar a la interfície entre la referència i el medi  $a$ . En aquest punt es poden ignorar els termes de propagació anteriors, ja que es pot considerar que formen part de la forma d'ona del pols i, a més, es considera que el medi de referència és prou gran per a ignorar la contribució de l'ona reflectida. Per tant, només es considera el raig que travessa la interfície, que afegeix el coeficient de transmissió,  $T_{0,a}$ , i viatja fins a la interfície entre els materials  $a$  i  $b$  afegint també el coeficient de propagació  $P(d_a)$ , tal com es mostra a l'esquema de la figura A.1.

Quan un raig  $E_1$  que viatja en sentit positiu a l'interior del material  $a$  arriba a la interfície entre els dos materials, es generen dues ones. El raig corresponent a l'ona reflectida es manté en el material  $a$  i viatja regressivament fins a la interfície entre el material  $a$  i el medi de referència afegint els coeficients de reflexió  $R_{a,b}$  i de propagació  $P(d_a)$ . L'ona transmesa entra en el material  $b$  i viatja progressivament fins la interfície entre el material  $b$  i el medi de referència afegint els coeficients de transmissió  $T_{a,b}$  i de propagació  $P(d_b)$ . Aquest comportament es mostra en la figura A.2. En canvi, quan un raig  $E_2$  viatja en sentit negatiu a l'interior del material  $a$ , es pot considerar que l'ona transmesa al medi de referència es perd (com s'ha considerat en el cas inicial de la figura A.1) i que únicament l'ona reflectida contribueix al resultat obtingut en recepció afegint el coeficient de reflexió,  $R_{a,0}$ , i el de propagació,  $P(d_a)$  (vegeu l'esquema de la figura A.3).



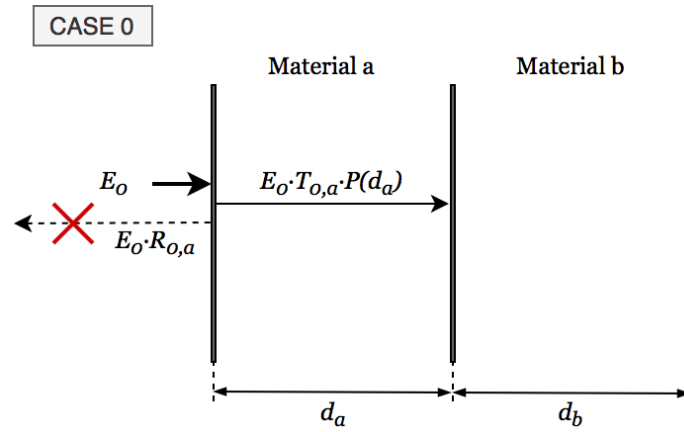


Figura A.1: Diagrama de rajos a la interfície entre l'aire i el material  $a$  quan el raig es propaga en sentit positiu des de l'aire.

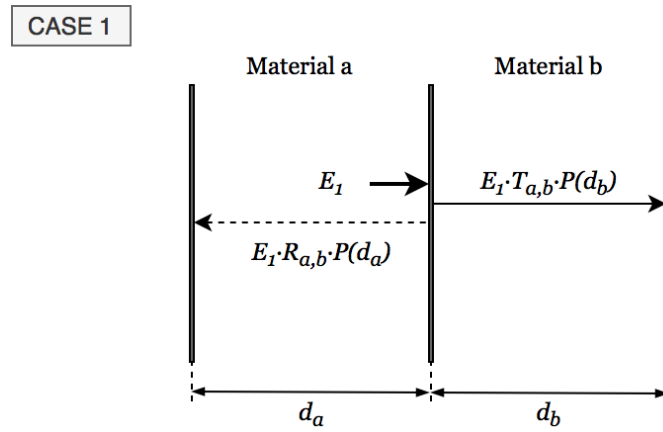


Figura A.2: Diagrama de rajos a la interfície entre el material  $a$  i el material  $b$  quan el raig es propaga en sentit positiu des del material  $a$ .

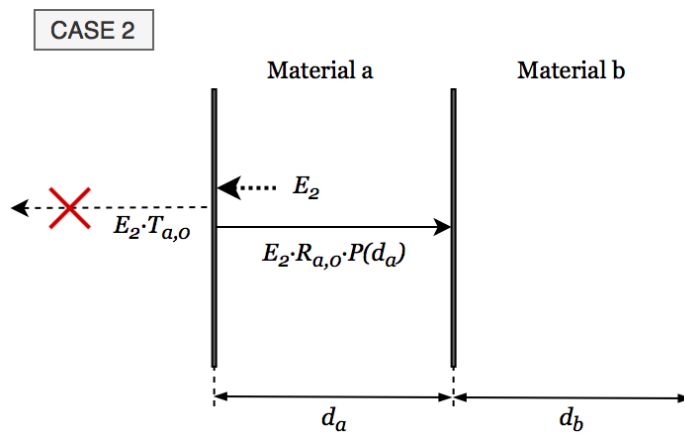


Figura A.3: Diagrama de rajos a la interfície entre l'aire i el material  $a$  quan el raig es propaga en sentit negatiu des del material  $a$ .

Considerant conjuntament el comportament dels casos 1 i 2, s'obté el cas A, representat a l'esquema de la figura A.4. És a dir, tota ona que viatja progressivament a través del material  $a$  i arriba a la interfície amb el material  $b$ , genera dues ones progressives: una d'elles torna al mateix punt de partida atenuada per una reflexió Fabry-Pérot entre les parets del material  $a$  i l'altra es propaga a la interfície entre el material  $b$  i el medi de referència, atenuada pels coeficients de transmissió i el de propagació en el material  $b$ .

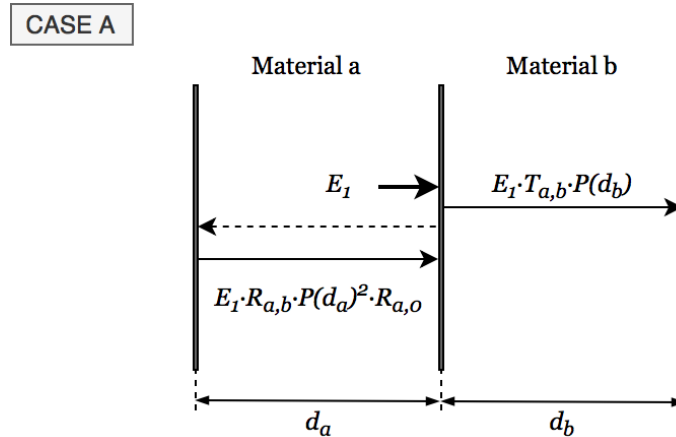


Figura A.4: Diagrama de rajos generats per una ona que viatja en sentit positiu des del material  $a$ .

En la interfície entre el material  $b$  i el medi de referència es produeix un comportament idèntic al del cas 1, tal com es mostra en la figura A.5. En aquest cas, però, el raig que surt del material  $b$  pot viatjar fins a l'antena receptora, de manera que no es generen nous rajos a l'interior del material.

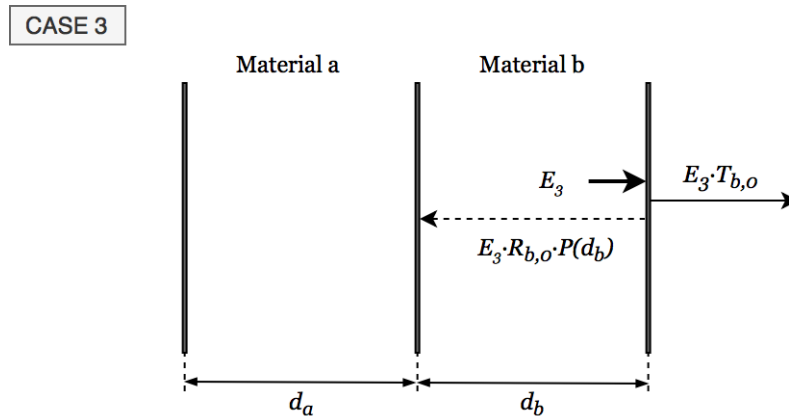


Figura A.5: Diagrama de rajos a la interfície entre el material  $b$  i l'aire quan el raig es propaga en sentit positiu des del material  $b$ .

En canvi, quan un raig  $E_3$  viatja en sentit negatiu a l'interior del material  $b$ , el comportament no és el mateix que el del cas 2, ja que no es pot considerar que l'ona transmesa al medi  $a$  es perdi (com s'ha considerat en el cas inicial). El resultat és el que es mostra en l'esquema de la figura A.6.

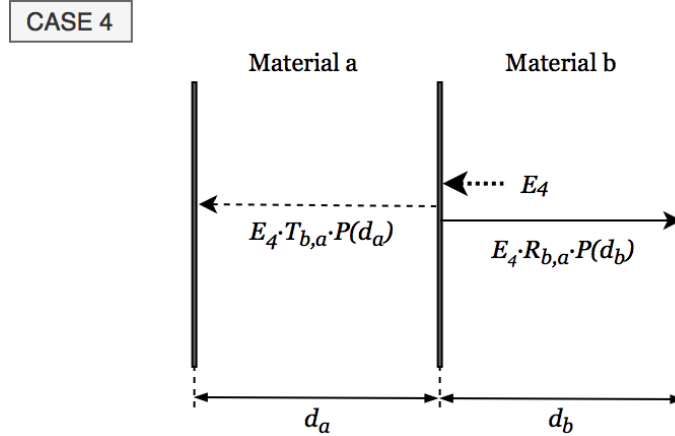


Figura A.6: Diagrama de rajos a la interfície entre el material  $a$  i el material  $b$  quan el raig es propaga en sentit negatiu des del material  $b$ .

Finalment, considerant els comportaments dels casos 2, 3 i 4, s'obté el cas B, representat a l'esquema de la figura A.7. És a dir, tota ona que viatja progressivament a través del material  $b$  i arriba a la interfície amb el medi de referència, genera tres ones progressives: una d'elles torna al mateix punt de partida afegint una reflexió Fabry-Pérot del material  $b$ , una altra arriba a la interfície entre els dos materials afegint una reflexió Fabry-Pérot del material  $a$  (més un coeficient de reflexió extra i un de propagació a través del material  $b$ ) i l'altra surt del material i es propaga a través del medi de referència fins al receptor.

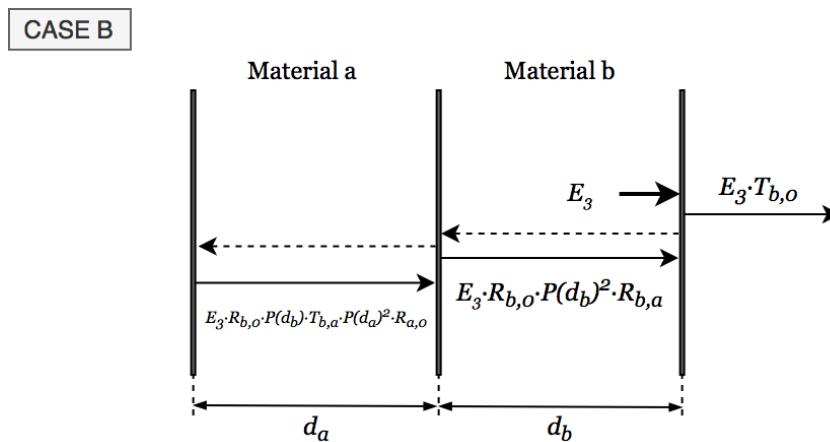


Figura A.7: Diagrama de rajos generats per una ona que viatja en sentit positiu des del material  $b$ .

Prenent com a llavor el cas 0 i combinant els comportaments dels casos A i B, es pot aplicar un algorisme recursiu que generi el resultat de totes les contribucions de rajos que arriben al medi de referència. Tot cas A genera un cas B i un nou cas A. Tot cas B genera un cas A, un cas B i un raig que es propaga fins al receptor. La suma de tots els senyals que arriben al receptor es correspon amb el senyal de sortida del sistema.

## A.2 Codi Swift

Un cop descrit el funcionament es pot procedir a escriure un codi que implementi aquest comportament. Es decideix utilitzar un llenguatge orientat a objectes per descriure cada raig com un objecte independent que porta un registre del seu recorregut fins a sortir dels medis materials.<sup>1</sup>

```
class Ray: NSObject {

    var prop1 = 0; //Propagation through the first material
    var prop2 = 0; //Propagation through the second material

    var t12 = 0; //Transmission coefficient between the first
    ↪ material and the second
    var r12 = 0; //Reflection coefficient between the first
    ↪ material and the second

    var r21 = 0; //Reflection coefficient between the second
    ↪ material and the first
    var t21 = 0; //Transmission coefficient between the
    ↪ second material and the first

    var r20 = 0; //Reflection coefficient between the second
    ↪ material and the air
    var r10 = 0; //Reflection coefficient between the first
    ↪ material and the air

    var currentPosition = rayPosition.firstLayer

    var fp1 = 0;
    var fp2 = 0;
    var fp3 = 0;
}
```

On la posició de cada raig només pot ser un d'aquests estats.

```
public enum rayPosition {
    case firstLayer
    case secondLayer
    case air
}
```

En el programa principal, es defineix la sortida com una col·lecció (*array*) de rajos que arriben a la sortida i s'inicialitza una variable per portar el control dels rajos avaluats i, a continuació, es crea el primer raig corresponent al cas 0 mitjançant el mètode *createSeed*.

<sup>1</sup>Com a dada curiosa, aquest codi s'ha executat en un telèfon intel·ligent.

```

var rayArray:[Ray] = Array()
var numberOfCheckedRays = 0
createSeed()

```

El raig inicial entra a la primera capa i es propaga fins a arribar a la interfície amb la segona. Aquest raig s'afegeix a la col·lecció *rayArray*.

```

func createSeed () {
    let firstRay = Ray.init()
    firstRay.prop1 = firstRay.prop1 + 1
    firstRay.currentPosition = rayPosition.firstLayer
    rayArray.append(firstRay)
}

```

A continuació, s'inicia el codi recursiu que va recorrent la col·lecció i processant cada raig fins que surt del segon material. Per exemple, per processar 100.000 rajos, s'utilitza:

```

var count = 0
repeat {
    let currentRay = rayArray[count]
    logicGeneration(ray: currentRay)
    if currentRay.currentPosition == rayPosition.air {
        count = count + 1;
    }
}while count < 100000

```

Segons la posició en la qual es troba cada raig, s'incrementa la multiplicitat dels coeficients de propagació, de transmissió i de reflexió del raig en curs segons els casos A i B descrits en A.4 i A.7. En cada iteració, es creen una o més còpies del raig en curs que s'afegeixen a la col·lecció.

```

func logicGeneration (ray: Ray) {
    if ray.currentPosition == rayPosition.firstLayer {

        //The wave reflects in media 1/2 interface (new ray)
        //Then it reflects again in media 1/air interface
        let reflectedRay = ray.rayCopy()
        reflectedRay.prop1 = reflectedRay.prop1 + 2
        reflectedRay.r12 = reflectedRay.r12 + 1
        reflectedRay.r10 = reflectedRay.r10 + 1

        rayArray.append(reflectedRay)

        //The original wave exits the first layer
        ray.t12 = ray.t12 + 1
        ray.prop2 = ray.prop2 + 1
        ray.currentPosition = rayPosition.secondLayer
    }
}

```

```

    }else if ray.currentPosition == rayPosition.secondLayer {
        //The wave reflects in media 2/air interface and
        ↪ passes to media 1.
        //Then it reflects again in media 1/air interface
        let reflectedRay1 = ray.rayCopy()
        reflectedRay1.r20 = reflectedRay1.r20 + 1
        reflectedRay1.prop2 = reflectedRay1.prop2 + 1
        reflectedRay1.t21 = reflectedRay1.t21 + 1
        reflectedRay1.prop1 = reflectedRay1.prop1 + 2
        reflectedRay1.r10 = reflectedRay1.r10 + 1
        reflectedRay1.currentPosition = rayPosition.
        ↪ firstLayer

        rayArray.append(reflectedRay1)

        //The wave reflects in both media 2 walls
        let reflectedRay2 = ray.rayCopy()
        reflectedRay2.r20 = reflectedRay2.r20 + 1
        reflectedRay2.prop2 = reflectedRay2.prop2 + 2
        reflectedRay2.r21 = reflectedRay2.r21 + 1
        reflectedRay2.currentPosition = rayPosition.
        ↪ secondLayer

        rayArray.append(reflectedRay2)

        //The original wave exits the sample
        ray.currentPosition = rayPosition.air
    } else {
        NSLog("Error found\n")
    }
}

```

Un cop processats els rajos, s'agrupen els termes de cada raig per comptar el nombre de reflexions Fabry-Pérot que es produeixen entre cada parell d'interfícies:

Una reflexió Fabry-Pérot entre les parets del primer material (vegeu l'equació 5.18) conté els dos coeficients de reflexió,  $R_{a,0}$  i  $R_{a,b}$ , i dos coeficients de propagació a través del primer material  $P_a(d_a)^2$ .

```

func extractFP1 () -> Int {
    while (self.prop1 > 1)&&(self.r12 > 0)&&(self.r10 > 0) {
        self.prop1 = self.prop1 - 2
        self.r12 = self.r12 - 1
        self.r10 = self.r10 - 1
        self.fp1 = self.fp1 + 1
    }
}

```

```

    }
    return fp1
}

```

Una reflexió Fabry-Pérot entre les parets del segon material (vegeu l'equació 5.19) conté els dos coeficients de reflexió,  $R_{b,0}$  i  $R_{b,a}$ , i dos coeficients de propagació a través del segon material  $P_b(d_b)^2$ .

```

func extractFP2 () -> Int {
    while (self.prop2 > 1)&&(self.r20 > 0)&&(self.r21 > 0) {
        self.prop2 = self.prop2 - 2
        self.r21 = self.r21 - 1
        self.r20 = self.r20 - 1
        self.fp2 = self.fp2 + 1
    }
    return fp2
}

```

Una reflexió Fabry-Pérot entre les parets externes dels dos materials amb l'aire (vegeu l'equació 5.20) conté els dos coeficients de reflexió,  $R_{b,0}$  i  $R_{a,0}$ , els coeficients de transmissió per passar d'una capa a l'altra,  $T_{a,b}$  i  $T_{b,a}$ , i dos parells de coeficients de propagació a través de cada material,  $P_a(d_a)^2$  i  $P_b(d_b)^2$ .

```

func extractFP3 () -> Int {
    while (self.prop1 > 1)&&(self.prop2 > 1)&&(self.r20 > 0)
    ↪ &&(self.r10 > 0)&&(self.t21 > 0)&&(self.t12 > 0) {
        self.prop1 = self.prop1 - 2
        self.prop2 = self.prop2 - 2
        self.r10 = self.r10 - 1
        self.r20 = self.r20 - 1
        self.t21 = self.t21 - 1
        self.t12 = self.t12 - 1
        self.fp3 = self.fp3 + 1
    }
    return fp3
}

```

Després d'executar les extraccions d'aquests coeficients cada raig es pot expressar com un producte de potències d'aquestes reflexions que es corresponen amb el terme general de la sèrie de l'equació 5.17.

$$R_i = fp_1^m \cdot fp_2^n \cdot fp_3^k \quad (\text{A.1})$$

Finalment, només cal analitzar com es van distribuint els coeficients  $C_{m,n,k}$  de la sèrie resultant i comptar el nombre de coincidències per a cada terna  $(m, n, k)$ . El resultat pels primers casos es mostra a la taula A.1.

Taula A.1: Primers coeficients,  $C_{m,n,k}$ , de la sèrie de potències del terme Fabry-pérot multicapa pel cas de dos materials

$k = 0$							$k = 1$						
$m, n$	0	1	2	3	4	...	$m, n$	0	1	2	3	4	...
0	1	1	1	1	1	...	0	1	2	3	4	5	...
1	1	1	1	1	1	...	1	2	4	6	8	10	...
2	1	1	1	1	1	...	2	3	6	9	12	15	...
3	1	1	1	1	1	...	3	4	8	12	16	20	...
4	1	1	1	1	1	...	4	5	10	15	20	25	...
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

$k = 2$							$k = 3$						
$m, n$	0	1	2	3	4	...	$m, n$	0	1	2	3	4	...
0	1	3	6	10	15	...	0	1	4	10	20	35	...
1	3	9	18	30	45	...	1	4	16	40	80	140	...
2	6	18	36	60	90	...	2	10	40	100	200	350	...
3	10	30	60	100	150	...	3	20	80	200	400	700	...
4	15	45	90	150	225	...	4	35	140	350	700	1225	...
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

És a dir, pel cas  $k = 0$ , que coincideix amb les combinacions que no tenen cap coeficient de transmissió entre la segona capa i la primera, s'obté una única combinació per cada parella  $(m, n)$ . Aquest resultat és lògic, ja que representa als rajos que fan primer  $m$  reflexions en el primer material, passen al segon i després  $n$  reflexions en aquesta capa abans de sortir. Pel cas  $k = 1$ , hi ha un únic retorn entre la segona capa i la primera, és a dir, l'únic paràmetre a escollir és en quin instant es produeix aquest retorn. Per aquest motiu, les primeres files i columnes d'aquesta taula es corresponen amb els nombres naturals i qualsevol altra cel·la de la taula és el producte de les primeres cel·les de la fila i la columna corresponents. Pel cas  $k = 2$ , es produeixen dos retorns entre la segona capa i la primera i cal escollir en quins instants es produeixen. En aquest cas, les primeres files i columnes es corresponen amb els nombres triangulars. Pel cas  $k = 3$ , serien els nombres tetraèdrics i, pel cas general, els nombres  $k$ -simplex. Aquest comportament es pot generalitzar de la manera següent:

- Les cel·les de la primera fila de la taula  $k$ -èsima, és a dir, les ternes  $(0, n, k)$ , representen els nombres  $k$ -simplex que es corresponen als coeficients del triangle de Pascal justificats a l'esquerra (vegeu la taula A.2).
- Cada taula  $k$ -èsima és simètrica respecte de la diagonal i, per tant, les ternes  $(m, 0, k)$  també representen els nombres  $k$ -simplex.
- La resta de cel·les de la taula  $k$ -èsima es poden obtenir multiplicant els termes de les primeres files i columnes de la taula: És a dir:

$$\forall m, n, k : (m, n, k) = (0, n, k)(m, 0, k).$$



Taula A.2: Nombres  $k$ -simplex representats en columnes obtingudes a partir de la justificació a l'esquerra del triangle de Pascal

$k :$	0	1	2	3	4	5	6	...
	1							
	1	1						
	1	2	1					
	1	3	3	1				
	1	4	6	4	1			
	1	5	10	10	5	1		
	1	6	15	20	15	6	1	
	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$

Unint aquestes propietats, el resultat es pot expressar de manera compacta mitjançant dos coeficients binomials:

$$C_{m,n,k} = (m, n, k) = \frac{(m+k)!}{m!k!} \frac{(n+k)!}{n!k!} = \binom{m+k}{k} \binom{n+k}{k} \quad (\text{A.2})$$

De manera que s'obtenen els coeficients que apareixen a l'equació 5.17.<sup>2</sup> Aquest resultat basat en nombres combinatoris no és estrany, ja que hi ha una estreta relació entre la successió de Fibonacci i el nombre de reflexions que es produeixen en un sistema òptic amb dos materials. Aquesta relació ja va ser plantejada per L. Moser i W. Wyman al 1963 com un exemple d'aplicació dels nombres de Fibonacci en la natura [195], tot i que no se'n va donar una expressió explícita.

<sup>2</sup>Com que els materials 2D s'analitzen com a condicions de contorn de les interfícies aire-substrat, aquesta expressió no s'utilitza en cap càlcul i s'ha deixat com una manera curiosa d'obtenir els termes Fabry-Pérot d'un sistema doble.

## ANNEX

### B

## CODI MATLAB DEL THZ-TDS

En aquest annex es descriuen els passos computacionals d'un exemple de processament de dades amb el THZ-TDS, juntament amb els fragments de codi Matlab que s'han d'anar executant. Segons el tipus de mostres i l'objectiu de l'experiment, hi ha hagut variacions importants en les instruccions que apareixen aquí (no només dels paràmetres) i s'han de prendre com una guia aproximada del procés més habitual.

### B.1 Mesures al laboratori

Per la presa de dades s'utilitza el següent codi que s'ha d'executar necessàriament a l'ordinador del laboratori, ja que és l'encarregat de controlar el làser, la posició del mirall, el moviment del posicionador XY i l'enregistrament de les dades amb els temps d'integració corresponents. Cal notar que es requereixen les llibreries proporcionades per Menlo Systems i pel proveïdor del posicionador XY.

```
%Llibreries
addpath('C:\Users\TeraK15Kit\Documents\MATLAB\Terahertz\
    ↪ Routines\');

initialize_XY
initialize_THz('integrationTime', 3e-3);

homeXY('axis','x');
homeXY('axis','y');

startpos=13.5;
stoppos=20.5;
```

```

%Paràmetres de configuració
posY = 38;
Xstart = 30;
Xend = 100;
Xaire = 0;
count = 1;
temp=0;

moveY(posY);
%Mesures amb el THz-TDS. Cada 6 mesures es refresca la
↪ referència (aire).
for i = Xstart:Xend
    if mod(count,6) == 0
        moveX(Xaire);
        i= i-1;
        eval(sprintf('[t,p%d_Aire%d,x] =
↪ fastMeasurement(startpos, stoppos,0.005,1.5)', posY,
↪ count));
        temp = temp+1;
    else
        moveX(i)
        eval(sprintf('[t,p%d_Mostra%d,x] =
↪ fastMeasurement(startpos, stoppos,0.005,1.5)', posY,
↪ count));
    end
    count = count + 1;
end

```

Aquestes dades *raw* s'emmagatzemen en un fitxer *.mat* per processar-les posteriorment, incloent-hi els paràmetres de configuració i les dades temporals. Cal notar que cada vector de dades es guarda en un vector diferent.

## B.2 Obtenció de les magnituds

El procés d'obtenció de les magnituds a partir de les dades es pot fer des de qualsevol ordinador i de manera asíncrona. Els algorismes no són computacionalment exigents, però alguns passos poden ser lents si no es disposa de gaire memòria. Generalment, s'ha treballat des d'un MacBook Pro (8 GB RAM) amb la versió R2016b (9.1.0.441655) de Matlab. A continuació, s'enumeren els fragments de codi que s'han d'anar aplicant en cada pas i la informació que se n'extreu.

- Es carrega el fitxer *.mat* al Matlab per tenir totes les variables al *workspace*.
- Es busca el perfil de la mostra per determinar on hi ha mostra, on hi ha substrat i on hi ha aire mitjançant un Script que pinta els màxims de tots els senyals temporals.

A partir del perfil de la mostra es poden buscar les zones més planes per seleccionar els millors punts de mesura. També és possible fer un perfil 3D per veure més informació relacionada amb els retards o les atenuacions de les primeres reflexions Fabry-Pérot.

```
% Obtenir array dels màxims (perfil)
iterr = 1;
for iter=1:(Xend-Xstart+1)
    if mod(iter,6) == 0
        num_temp(iter)=0;
    else
        analitzar(iterr)= max(eval(['p45_Mostra'
↪ num2str(iter)]));
        num_temp(iter)=iterr;
        iterr=iterr+1;
    end
end

t_temp=linspace(1,26,26);
figure;
plot(t_temp,analitzar);
```

- Se seleccionen quins són els índexs de cada senyal d'interès,  $y_0(t)$ ,  $y_{subst}(t)$  i  $y_{2D}(t)$ , utilitzant les dades del vector num\_temp. Es pinta l'evolució temporal del camp elèctric.

```
% Vectors temporals
et_substrate = p40_Mostra17;
et_grafe = p40_Mostra46;
et_ref = p40_Aire36;

figure(1);
t_picoSec = t.*1e12;
plot(t_picoSec,et_ref, 'DisplayName', 'Reference (Air)',
↪ 'Color', '[0.2,0.85,0.5]', 'LineWidth', 2.0);
hold on;
plot(t_picoSec,et_substrate, ':', 'DisplayName', '
↪ Substrate (Quartz)', 'Color', 'b', 'LineWidth', 2.0);
plot(t_picoSec,et_grafe, 'b-.', 'DisplayName', 'Gr on
↪ quartz', 'Color', 'red', 'LineWidth', 2.0);
legend('show');
ylabel('Electric field (a.u.)');
xlabel('Time (ps)');
set(gca, 'XTick', [0:2:40]);
xlim([4 36]);
grid on;
```

- Es calcula la FFT dels tres senyals anteriors. Es pinta l'amplitud i la fase dels espectres.

```

% Espectres
Et_substrate=fft(et_substrate);
Et_graphene=fft(et_grafe);
Et_ref=fft(et_ref);
period=t(2)-t(1);
fm=1/period;
freq=linspace(0, fm, numel(Et_substrate)+1);
freq=freq(1:end-1);
freq=freq';

% Amplitud
figure(20);
hold all;
plot(ff(startPoint:fin), abs(Et_ref(startPoint:fin)), '
    ↪ DisplayName', 'Reference (Air)', 'Color', '
    ↪ [0.2,0.8,0.5]', 'LineWidth', 2.0);
plot(ff(startPoint:fin), abs(Et_substrate(startPoint:fin))
    ↪ , ':', 'DisplayName', 'Substrate (Quartz)', 'Color', 'b'
    ↪ , 'LineWidth', 2.0);
plot(ff(startPoint:fin), abs(Et_graphene(startPoint:fin)),
    ↪ 'b-.', 'DisplayName', 'Gr on quartz', 'Color', 'r', '
    ↪ LineWidth', 2.0);

xlim([0 endTHz]);
ylabel('Electric field amplitude (a.u.)');
xlabel('Frequency (THz)');
legend('show');
grid on;
set(gcf, 'PaperType', 'A4');
set(gca, 'XTick', [0:0.2:endTHz]);
plottools;
legend('-DynamicLegend');

% Fase
figure(21);
hold all;
plot(ff(startPoint:fin), unwrap(angle(Et_ref(startPoint:
    ↪ fin))), 'DisplayName', 'Reference (Air)', 'Color', '
    ↪ [0.2,0.8,0.5]', 'LineWidth', 2.0);
plot(ff(startPoint:fin), unwrap(angle(Et_substrate(
    ↪ startPoint:fin))), ':', 'DisplayName', 'Substrate (
    ↪ Quartz)', 'Color', 'b', 'LineWidth', 2.0);
plot(ff(startPoint:fin), unwrap(angle(Et_graphene(
    ↪ startPoint:fin))), 'b-.', 'DisplayName', 'Gr on quartz

```

```

    ↪ ', 'Color', 'r', 'LineWidth', 2.0);

xlim([0 endTHz]);
ylabel('Electric field phase');
xlabel('Frequency (THz)');
legend('show');
grid on;
set(gcf, 'PaperType', 'A4');
set(gca, 'XTick', [0:0.2:endTHz]);
plottools;
legend('-DynamicLegend');

```

- Es calculen els coeficients de transmissió complexos,  $\mathbb{T}_{sub}(w)$  i  $\mathbb{T}_{2D}(w)$ , i les transmissiònies. Es pinten les transmissiònies i una versió suavitzada amb la funció *smooth* de Matlab [169].

```

%Coeficients de transmissió complexos
trans=Et_substrate./Et_ref;
transg=Et_graphene./Et_ref;

TransmitSubstratRaw = ( abs(Et_substrate(startPoint:fin))
    ↪ ) * 100 ./ abs(Et_ref(startPoint:fin));
TransmitMostraRaw = ( abs(Et_graphene(startPoint:fin)) )
    ↪ * 100 ./ abs(Et_substrate(startPoint:fin));
TransmitTotalRaw = ( abs(Et_graphene(startPoint:fin)) )
    ↪ * 100 ./ abs(Et_ref(startPoint:fin));

figure(3);
hold all;
plot(ff(startPoint:fin), TransmitSubstratRaw, ':', '
    ↪ DisplayName', 'Substrate (Quartz)', 'Color', 'b', '
    ↪ LineWidth', 1.0);
plot(ff(startPoint:fin), smooth(TransmitSubstrat), 'b-.', '
    ↪ DisplayName', 'Substrate (Quartz)', 'Color', 'b', '
    ↪ LineWidth', 2.0);

plot(ff(startPoint:fin), TransmitMostraRaw, ':', '
    ↪ DisplayName', 'Gr', 'Color', 'r', 'LineWidth', 1.0);
plot(ff(startPoint:fin), smooth(TransmitMostra), 'b-.', '
    ↪ DisplayName', 'Gr', 'Color', 'r', 'LineWidth', 2.0);

plot(ff(startPoint:fin), TransmitTotalRaw, ':', 'DisplayName
    ↪ ', 'Gr/Quartz', 'Color', 'g', 'LineWidth', 1.0);
plot(ff(startPoint:fin), smooth(TransmitTotal), 'b-.', '
    ↪ DisplayName', 'Gr/Quartz', 'Color', 'g', 'LineWidth'
    ↪ , 2.0);

```

```
xlim([0 endTHz]);
ylabel('Transmittance (%)');
xlabel('Frequency (THz)');
legend('show');
grid on;
set(gcf, 'PaperType', 'A4');
set(gca, 'XTick', [0:0.2:endTHz]);
plottools;
legend('-DynamicLegend');
```

- Es procedeix a calcular l'índex de refracció,  $n_{sub}(w)$ , i d'extinció,  $\kappa_{sub}(w)$  del substrat. Per fer-ho, primer s'inclouen algunes variables de configuració. Cal notar que els límits inicials de l'algorisme per l'índex de refracció, `nsub_min` i `nsub_max` es poden obtenir a partir de l'estimació de l'índex de refracció,  $n_{sub}^e$ , calculada manualment a partir dels retards dels polsos.

```
% Trobar nsub i ksub
nameSubstrate = '_{QUARTZ}';
min_iter=5;
max_iter=300;
endTHz = 5;
dsub = 5.0e-4; % Gruix del substrat
c=299792458; % Velocitat de la llum

% Es dona la 'llavor' en forma de rang on es troba l'
  ↪ índex de refracció.
% Si nsub_min = nsub_max realitzarà una única mesura.
nsub_min=1.0;
nsub_max=3.0;

% Pas de les iteracions de l'algorisme de cerca
n_iter_step = 0.001;

options = optimset('MaxFunEvals',10000);
```

A continuació, s'executa l'algorisme que va pintant totes les gràfiques superposades de  $n_{sub}(w)$  i  $\kappa_{sub}(w)$ . Aquest algorisme es troba en un fitxer a part i en cada iteració utilitza la funció `fminsearch` de Matlab, basada en el mètode d'optimització de Lagarias *et al.* [196]. L'expressió per `fNSUB` s'ha obtingut amb Maple i es correspon amb l'expressió de l'equació 5.24, que considera infinites reflexions Fabry-Pérot en el substrat (cal utilitzar una finestra temporal llarga).

```
for nsub_esperada=nsub_min:n_iter_step:nsub_max
    ksub_esperada=0;
    fNSUB = @(x,iter) (log10(((4*(x(1)-1i*x(2))*exp(-2*1i
  ↪ *((x(1)-1i*x(2))-1)*pi*freq(iter)*dsub/c)/(((x(1)-1
  ↪ i*x(2))+1)*conj((x(1)-1i*x(2))+1)))/(1-exp(-4*1i*(x
```

```

↪ (1)-1i*x(2))*pi*freq(iter)*dsub/c)*(((x(1)-1i*x(2))
↪ -1)*conj((x(1)-1i*x(2))-1))/(((x(1)-1i*x(2))+1)*
↪ conj((x(1)-1i*x(2))+1))))-log10(trans(iter)))*conj
↪ (log10(((4*(x(1)-1i*x(2))*exp(-2*1i*((x(1)-1i*x(2))
↪ -1)*pi*freq(iter)*dsub/c)/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj
↪ ((x(1)-1i*x(2))+1)))/(1-exp(-4*1i*(x(1)-1i*x(2))*pi
↪ *freq(iter)*dsub/c)*(((x(1)-1i*x(2))-1)*conj((x(1)
↪ -1i*x(2))-1))/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj((x(1)-1i*x
↪ (2))+1)))))-log10(trans(iter)))+(unwrap(angle(((4*(
↪ x(1)-1i*x(2))*exp(-2*1i*((x(1)-1i*x(2))-1)*pi*freq(
↪ iter)*dsub/c)/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj((x(1)-1i*x
↪ (2))+1)))/(1-exp(-4*1i*(x(1)-1i*x(2))*pi*freq(iter)
↪ *dsub/c)*(((x(1)-1i*x(2))-1)*conj((x(1)-1i*x(2))-1)
↪ )/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj((x(1)-1i*x(2))+1))))))-
↪ unwrap(angle(trans(iter)))))*conj(unwrap(angle(((4*(
↪ x(1)-1i*x(2))*exp(-2*1i*((x(1)-1i*x(2))-1)*pi*freq(
↪ iter)*dsub/c)/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj((x(1)-1i*x
↪ (2))+1)))/(1-exp(-4*1i*(x(1)-1i*x(2))*pi*freq(iter)
↪ *dsub/c)*(((x(1)-1i*x(2))-1)*conj((x(1)-1i*x(2))-1)
↪ )/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj((x(1)-1i*x(2))+1))))))-
↪ unwrap(angle(trans(iter)))));

for iter=min_iter:max_iter
    [nksub,error(iter)] = fminsearch(@(x) fNSUB(x,
↪ iter),[nsub_esperada,ksub_esperada],options);

    nsub(iter)=nksub(1,1);
    ksub(iter)=nksub(1,2);
end;

% Figura de l'índex de refracció del substrat
figure(4);
plot(freq(min_iter:max_iter)./1e12,nsub(min_iter:max_iter
↪ ),'DisplayName',['n',nameSubstrate,num2str(
↪ nsub_esperada)])
ylabel('Refractive index n');
xlabel('Frequency (THz)');
legend('show');
grid on;
set(gca,'XTick',[0:0.2:endTHz]);
xlim([0 endTHz]);
ylim([1 4]);
plottools;
legend('-DynamicLegend');
hold all;

% Figura de l'índex d'extinció del substrat

```



```

figure(5);
plot(freq(min_iter:max_iter)./1e12,ksub(min_iter:max_iter
↪ ),'DisplayName',['\kappa',nameSubstrate])
ylabel('Extinction coefficient \kappa');
xlabel('Frequency (THz)');
legend('show');
grid on;
xlim([0 endTHz]);
ylim([-0.1 1]);
plottools;
legend('-DynamicLegend');
hold all;
end;

```

- Es calculen la conductivitat superficial del material bidimensional i la impedància superficial segons el model que es vulgui utilitzar. En la major part de les anàlisis s'ha optat per emprar més d'un per comparar resultats, tot i que, en general, com que els substrats solen ser molt prims, es recomana donar prioritat al primer, que és el que suposa finestres temporals llargues i infinites reflexions Fabry-Pérot en el substrat. Aquest algorisme es troba en un fitxer a part.

```

% Dades i paràmetres
c=299792458;
Zo=120*pi;
h=6.62606896*1e-34;
e=-1.602176565*1e-19;
trans=trans(iter);
freq=freq(iter);
w=2*pi*freq;
nsub=nsub(iter);
ksub=ksub(iter);

% Selecció del model
if modelUsed == 1
    sigmaEsperada_simp = ((1i) * exp((-2*1i) * nsub * w *
↪ dsub / c) * ksub * nsub * trans + (-1*1i) * exp
↪ ((-2*1i) * nsub * w * dsub / c) * ksub * trans + (1
↪ i) * ksub * nsub * trans + exp((-2*1i) * nsub * w *
↪ dsub / c) * nsub ^ 2 * trans + (1i) * ksub * trans
↪ - 2 * exp((-2*1i) * nsub * w * dsub / c) * nsub *
↪ trans - nsub ^ 2 * trans + 4 * nsub * exp((-1*1i) *
↪ (nsub - 1) * w / c * dsub) + exp((-2*1i) * nsub *
↪ w * dsub / c) * trans - 2 * nsub * trans - trans) /
↪ Zo / trans / (exp((-2*1i) * nsub * w * dsub / c) *
↪ nsub + nsub - exp((-2*1i) * nsub * w * dsub / c) +
↪ 1);
elseif modelUsed == 2

```

```

syms x;
eqn = abs(trans) == abs(1/(1+(N*Zo*x)/(1+(nsub-1i*
↪ ksub)))));
sigmaEsperada_simp = solve(eqn, x);
elseif modelUsed == 3
nsub_com = nsub - (1i) * ksub;
sigEsp_aux = 4 * nsub_com/(trans *(nsub_com + 1));
sigEsp_exp = (-1*1i)*((nsub_com - 1) * w * dsub / c);
sigmaEsperada_simp = (1/Zo)*(sigEsp_aux*exp(
↪ sigEsp_exp) - 1 - nsub_com);
elseif modelUsed == 4
sigEsp_aux = 4 * nsub/(trans *(nsub + 1));
sigEsp_exp = (-1*1i)*((nsub - (1i) * ksub - 1) * w *
↪ dsub / c);
sigmaEsperada_simp = (1/Zo)*(sigEsp_aux*exp(
↪ sigEsp_exp) - 1 - nsub);
else
error
end

% Impedància superficial
ZEsperada_simp = 1./sigmaEsperada_simp;

```

- Finalment, en cas que es vulgui ajustar la conductivitat amb el model de Drude, s'aplica el següent:

```

%Se seleccionen els límits per aplicar l'ajust
min_drude = 35;
max_drude = 82;
f_drude = freq(min_drude:max_drude);
sigma_drude = transpose(abs(real(sigmaEsperada(min_drude:
↪ max_drude))));

%Es preparar el model i la llavor
adjust = @(x,xdata)x(1)./(1.+(xdata.*x(2).*(2*pi)).^2);
x0 = [0,0];

%S'ajusta i es dibuixa sobre la gràfica anterior
[drudeParam,resnorm,~,exitflag,output] = lsqcurvefit(
↪ adjust,x0,f_drude,sigma_drude);
sigmaDrude = drudeParam(1)./(1.+(freq(min_iter:max_iter)
↪ .*drudeParam(2)).^2);
plot(freq(min_iter:max_iter)./1e12,sigmaDrude);

```

## B.3 Obtenció de les magnituds amb l'interferòmetre de Michelson

A continuació, s'enumeren les variants dels fragments de codi que s'han d'anar aplicant en cada pas quan s'utilitza la mesura en una branca amb l'interferòmetre de Michelson.

- Es parteix d'un fitxer en el qual ja s'han emmagatzemat els senyals temporals de totes les configuracions.

```
%--- General ---
t_pSec = t.*1e12;

%Branques A i B (posX = 0mm)
config1 = mesura_anulada;

%Branca B (posX = 0 mm)
config2 = mesura_mostra;

%Branca A
config3 = mesura_mirall;

%Branca B (posX = 82 mm)
config4 = mesura_quarz;

%Branca B (posX = 53 mm)
config5 = mesura_ws2;

%Branques A i B (posX = 82 mm)
config6 = mesura_doble_Quarz;

%Branques A i B (posX = 53 mm)
config7 = mesura_Quarz_ws2;

%Branca B (posX = 82 mm)
config8 = mesura_branca_quarz;

%Branca B (posX = 53 mm)
config9 = mesura_branca_ws2;

%Branca A
configA = mesura_branca_mirallAmbQuarz;
```

- Se seleccionen les configuracions que permeten obtenir les dades tant del substrat com de la mostra. En aquest cas, són la 3 (referència) i la 10 (substrat: quars-WS<sub>2</sub>). El que passa pel mirall s'ha de multiplicar per -1 per canviar el signe. A partir d'aquests valors es poden representar els senyals temporals i els espectres.

```

%Canvi de noms
et_ref = config3;           %Branca A (substrat)
et_substrate = configA; %Branca A (substrat)

%et_ref = config2.*(-1); %Branca B (mostra)
%et_substrate = config8.*(-1); %Branca B (GRUIXUT)
et_grafe = config9.*(-1); %No usat encara

Et_ref = fft(et_ref);
Et_substrate = fft(et_substrate);
Et_graphene = fft(et_grafe);

```

- La transmitància de cada substrat s'obté a partir de la referència de la seva branca. Pel cas de la mostra es fa respecte de les dues referències per comparar els valors trobats.

```

Et_ref_A = fft(config3);
Et_substrate_A = fft(configA);

Et_ref_B = fft(config2.*(-1));
Et_substrate_B = fft(config8.*(-1));

Et_graphene = fft(et_grafe);

TransmitSubstratARaw = ( abs(Et_substrate_A(startPoint:
    ↪ fin)) ) * 100 ./ abs(Et_ref_A(startPoint:fin));
TransmitSubstratBRaw = ( abs(Et_substrate_B(startPoint:
    ↪ fin)) ) * 100 ./ abs(Et_ref_B(startPoint:fin));
TransmitMostraRawOK = ( abs(Et_graphene(startPoint:fin))
    ↪ ) * 100 ./ abs(Et_substrate_A(startPoint:fin));
TransmitMostraRawKO = ( abs(Et_graphene(startPoint:fin))
    ↪ ) * 100 ./ abs(Et_substrate_B(startPoint:fin));
TransmitTotalRaw = ( abs(Et_graphene(startPoint:fin)) )
    ↪ * 100 ./ abs(Et_ref_B(startPoint:fin));

```

- Es configuren els paràmetres per mesurar l'índex de refracció.

```

trans=Et_substrate./Et_ref;

% Trobar nsub i ksub
min_iter=5;
max_iter=300;
endTHz = 5;

% Gruix del substrat:

```

```

dsub = 1.025e-3;

% Nom del substrat:
nameSubstrate = '_{quars}';

% Es donen una regió on es trobarà l'índex de refracció.
% Si nsub_min = nsub_max es fa una sola mesura.
nsub_min=1.8;
nsub_max=2.0;

% Pas de les iteracions de l'algorisme de cerca
n_iter_step = 0.001;

c=299792458; % Velocitat de la llum

options = optimset('MaxFunEvals',10000);

```

- I es van obtenint els valors de l'índex de refracció en cada iteració amb la funció *fminsearch* de Matlab (aquest codi es troba en un fitxer a part).

```

% Fórmula per obtenir l'índex de refracció del substrat
fNSUB = @(x,iter) (log10((((4*(x(1)-1i*x(2))*exp(-2*1i*((
    ↪ x(1)-1i*x(2)))-1)*pi*freq(iter)*dsub/c)/(((x(1)-1i*x
    ↪ (2))+1)*conj((x(1)-1i*x(2))+1)))/(1-exp(-4*1i*(x(1)
    ↪ -1i*x(2))*pi*freq(iter)*dsub/c)*(((x(1)-1i*x(2))-1)
    ↪ *conj((x(1)-1i*x(2))-1))/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj((
    ↪ x(1)-1i*x(2))+1))))^2)-log10(trans(iter)))*conj(
    ↪ log10((((4*(x(1)-1i*x(2))*exp(-2*1i*((x(1)-1i*x(2))
    ↪ -1)*pi*freq(iter)*dsub/c)/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj
    ↪ ((x(1)-1i*x(2))+1)))/(1-exp(-4*1i*(x(1)-1i*x(2))*pi
    ↪ *freq(iter)*dsub/c)*(((x(1)-1i*x(2))-1)*conj((x(1)
    ↪ -1i*x(2))-1))/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj((x(1)-1i*x
    ↪ (2))+1))))^2)-log10(trans(iter)))+(unwrap(angle
    ↪ (((4*(x(1)-1i*x(2))*exp(-2*1i*((x(1)-1i*x(2))-1)*
    ↪ pi*freq(iter)*dsub/c)/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj((x
    ↪ (1)-1i*x(2))+1)))/(1-exp(-4*1i*(x(1)-1i*x(2))*pi*
    ↪ freq(iter)*dsub/c)*(((x(1)-1i*x(2))-1)*conj((x(1)-1
    ↪ i*x(2))-1))/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj((x(1)-1i*x(2)
    ↪ +1))))^2)-unwrap(angle(trans(iter)))))*conj(unwrap
    ↪ (angle((((4*(x(1)-1i*x(2))*exp(-2*1i*((x(1)-1i*x(2)
    ↪ )-1)*pi*freq(iter)*dsub/c)/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj
    ↪ ((x(1)-1i*x(2))+1)))/(1-exp(-4*1i*(x(1)-1i*x(2))*pi
    ↪ *freq(iter)*dsub/c)*(((x(1)-1i*x(2))-1)*conj((x(1)
    ↪ -1i*x(2))-1))/(((x(1)-1i*x(2))+1)*conj((x(1)-1i*x
    ↪ (2))+1))))^2))-unwrap(angle(trans(iter)))));
for iter=min_iter:max_iter
[nksub,error(iter)] = fminsearch(@(x) fNSUB(x,iter),[

```

```

    ↪ nsub_esperada , ksub_esperada] , options);

nsub(iter)=nksub(1,1);
ksub(iter)=nksub(1,2);
end;

```

- Se seleccionen les configuracions corresponents a la mostra. En aquest cas, són la 2 (referència) i la 9 (WS<sub>2</sub>-S1).

```

% Freqüència màxima
endTHz = 1.2;

% Nom i tipus de mostra
nameGraphene = '_{WS_2}';
tipus = '';

%Es reassignen els senyals temporals per les mesures de la
    ↪ mostra
et_ref = config2.*(-1);
et_grafe = config9.*(-1);

for iter=min_iter:max_iter
    [sigmaEsperada1(iter), sigmaEsperada2(iter)]=
    ↪ obtenirSigmaMichelson(iter,dsub,t,et_grafe, et_ref,
    ↪ nsub, ksub);
end;

sigmaEsperadaSol1 = double(sigmaEsperada1);
sigmaEsperadaSol2 = double(sigmaEsperada2);

```

- Es calcula la conductivitat superficial del material bidimensional segons els dos models proposats. El primer és el que considera infinites reflexions Fabry-Pérot i el segon el que no n'utilitza cap (en cas d'utilitzar el segon, cal truncar els senyals temporals). Aquest algorisme es troba en un fitxer a part. Cal notar que, com que la funció és quadràtica, l'algorisme retorna dues solucions.

```

% ----- Configuració -----
% Selecció del model usat
% 1 -> Normal (Infinites reflexions FP)
% 2 -> Simplificat (sense cap reflexió FP)
modelUsed = 1;

if modelUsed == 1
    syms x;
    nsub_com = nsub - (1i) * ksub;

```

```

sigEsp_exp = (-2*1i)*((nsub_com - 1) * w * dsub / c);
fp_bound = (nsub_com - 1)/(nsub_com + 1)*(2*nsub_com*
↪ x-1)*(-2*1i)*(nsub_com * w * dsub / c);
eqn = x^2 == (trans *(nsub + 1)^2)/(16*exp(sigEsp_exp
↪ )*nsub_com^2)*((1-fp_bound)^2);
sigma_aux = solve(eqn, x);
sigmaEsperada_simp1 = (1/Zo)*(1/sigma_aux(1) - 1 -
↪ nsub_com);
sigmaEsperada_simp2 = (1/Zo)*(1/sigma_aux(2) - 1 -
↪ nsub_com);
elseif modelUsed == 2
syms x;
nsub_com = nsub - (1i) * ksub;
sigEsp_exp = (-2*1i)*((nsub_com - 1) * w * dsub / c);
eqn = x^2 == (trans *(nsub + 1)^2)/(16*exp(sigEsp_exp
↪ )*nsub_com^2);
sigma_aux = solve(eqn, x);
sigmaEsperada_simp1 = (1/Zo)*(1/sigma_aux(1) - 1 -
↪ nsub_com);
sigmaEsperada_simp2 = (1/Zo)*(1/sigma_aux(2) - 1 -
↪ nsub_com);
else
    %error
end

```

## ANNEX

### C

# ANÀLISI DELS SUBSTRATS EN EL DOMINI TEMPORAL

## C.1 Anàlisi del substrat de la mostra h-BN-3

En aquest apartat s'analitza el model de propagació de rajos amb incidència normal en el cas del substrat Quars-v i de la mostra h-BN3. L'objectiu és analitzar les discrepàncies en els retards dels polsos que passen per la mostra h-BN-3 respecte a les altres dues, h-BN-1 i h-BN-2, per determinar si pot ser degut al fet que el gruix del substrat de la mostra h-BN-3 sigui lleugerament superior.

En la figura C.1 es mostren els retards que experimenta cada pols en funció dels materials i els gruixos pels quals passa el raig.

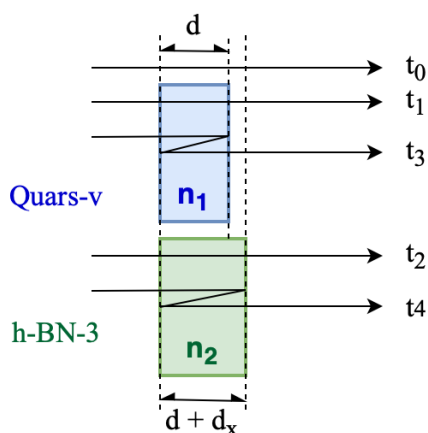


Figura C.1: Diagrama de rajos de la mostra h-BN-3 i Quars-v per produir els retards de cada pols.



A priori, se suposa que l'índex de refracció dels materials és diferent i que hi ha una diferència de gruix  $d_x$  entre ells. Cal notar que el gruix de la capa de nitrur de bor es negligeix.

### C.1.1 Anàlisi dels retards

A partir dels retards de cada pols, tenint en compte la velocitat de propagació de la llum en cada medi, es pot construir un sistema no lineal de cinc equacions amb cinc incògnites.

$$t_0 = \frac{d}{c} + \frac{d_x}{c} + t_{ref} \quad (C.1)$$

$$t_1 = \frac{dn_1}{c} + \frac{d_x}{c} + t_{ref} \quad (C.2)$$

$$t_2 = \frac{dn_2}{c} + \frac{d_x n_2}{c} + t_{ref} \quad (C.3)$$

$$t_3 = \frac{3dn_1}{c} + \frac{d_x}{c} + t_{ref} \quad (C.4)$$

$$t_4 = \frac{3dn_2}{c} + \frac{3d_x n_2}{c} + t_{ref} \quad (C.5)$$

On  $t_{ref}$  és el retard de propagació per l'aire en la resta de camí entre les antenes emissora i receptora, comú en totes les mesures.

Si es resten parelles d'equacions anteriors per eliminar els retards comuns, s'obté:

$$t_1 - t_0 = \frac{d}{c}(n_1 - 1) \quad (C.6)$$

$$t_3 - t_1 = \frac{2dn_1}{c} \quad (C.7)$$

$$t_2 - t_0 = \frac{d + d_x}{c}(n_2 - 1) \quad (C.8)$$

$$t_4 - t_2 = \frac{2(d + d_x)n_2}{c} \quad (C.9)$$

L'índex de refracció de cada material es pot obtenir fent el quocient del retard corresponent a la primera reflexió Fabry-Pérot respecte del pols principal i del pols principal respecte de la referència (aire).

$$Q_{3110} = \frac{t_3 - t_1}{t_1 - t_0} = \frac{\frac{2dn_1}{c}}{\frac{d}{c}(n_1 - 1)} = \frac{2n_1}{n_1 - 1} \quad (C.10)$$

$$Q_{4220} = \frac{t_4 - t_2}{t_2 - t_0} = \frac{\frac{2(d + d_x)n_2}{c}}{\frac{d + d_x}{c}(n_2 - 1)} = \frac{2n_2}{n_2 - 1} \quad (C.11)$$

Els valors obtinguts a partir de les dades de la figura 5.51 són:

$$n_1 = \frac{Q_{3110}}{Q_{3110} - 2} \approx 1,97 \quad (\text{C.12})$$

$$n_2 = \frac{Q_{4220}}{Q_{4220} - 2} \approx 1,96 \quad (\text{C.13})$$

Un cop obtinguts els índexs de refracció es poden aïllar les distàncies a partir de les equacions C.6 i C.8:

$$d = \frac{(t_1 - t_0)c}{n_1 - 1} \approx 1,08 \text{ mm} \quad (\text{C.14})$$

$$d_x = \frac{(t_2 - t_0)c}{n_2 - 1} - d \approx 61,5 \mu\text{m} \quad (\text{C.15})$$

Es pot veure que la diferència en l'índex de refracció és inferior a l'1 %, de l'ordre de l'error en les mesures dels temps, mentre que l'error en els gruixos és proper al 5 %. Tenint en compte aquests valors, si se suposa que  $n_1 = n_2$ , es pot calcular directament l'error relatiu en els gruixos a partir de C.6 i C.8:

$$\frac{d_x}{d} = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} - 1 \approx 4,5 \% \quad (\text{C.16})$$

De manera que cau dins de la tolerància del 5 % proporcionada pel fabricant.

### C.1.2 Codi Matlab

El codi Matlab que s'ha utilitzat per sistematitzar els càlculs i els valors dels retards dels polsos que s'han mesurat es mostren a continuació.

```
syms d dx n1 n2 K;

t0 = 2.73e-12;
t1 = 6.25e-12;
t2 = 6.41e-12;
t3 = 20.52e-12;
t4 = 21.41e-12;
c = 299792458;

%Equacions dels retards
eq0 = t0 == d/c + dx/c + K;
eq1 = t1 == d*n1/c + dx/c + K;
eq2 = t2 == d*n2/c + dx*n2/c + K;
eq3 = t3 == 3*d*n1/c + dx/c + K;
eq4 = t4 == 3*n2*(d+dx)/c + K;

%Càlcul dels quocients
Q3110 = (t3-t1)/(t1-t0);
```

```

Q4220 = (t4-t2)/(t2-t0);

%Càlcul del índexs de refracció
n1 = Q3110/(Q3110-2);
n2 = Q4220/(Q4220-2);

%Obtenció de les distàncies (mm)
d = (t1-t0)*c/(n1-1)*1000;
dx = c*(t2-t0)/(n2-1)*1000 - d;

%Error realtiu en els gruixos
ErrorD = dx/d*100;

%Error relatiu en l'índex de refracció
ErrorN = (n2-n1)/n1*100;

%Error en d (suposant n1 = n2)
ErrorDD = ((t2-t0)/(t1-t0) - 1)*100;

```

## C.2 Anàlisi dels substrats del mètode de l'interferòmetre de Michelson

En aquest apartat l'objectiu és analitzar el model de propagació de rajos amb incidència normal en el cas dels dos substrats de quars utilitzats en el mètode de l'interferòmetre de Michelson per avaluar la discrepància entre els retards obtinguts. El diagrama de rajos es mostra en la figura C.2.

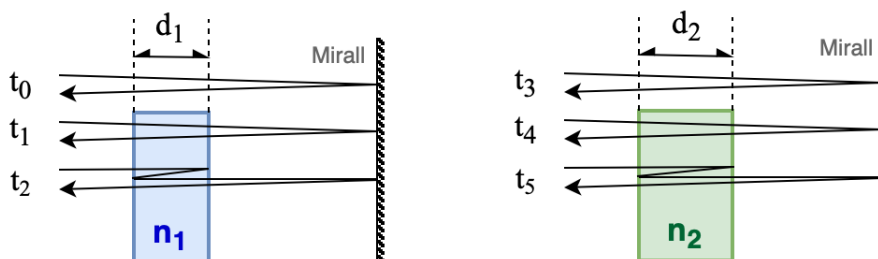


Figura C.2: Diagrama de rajos dels substrats utilitzats en el mètode de l'interferòmetre de Michelson per produir els retards de cada pols.

### C.2.1 Anàlisi de retards

L'anàlisi dels retards és similar al de l'apartat anterior. Només cal tenir en compte que ara es passa dos cops per la mostra a causa del mirall.

$$t_0 = \frac{2d_1}{c} + t_{ref} \quad (\text{C.17})$$

$$t_1 = \frac{2d_1n_1}{c} + t_{ref} \quad (\text{C.18})$$

$$t_2 = \frac{4d_1n_1}{c} + t_{ref} \quad (\text{C.19})$$

$$t_3 = \frac{2d_2}{c} + t_{ref} \quad (\text{C.20})$$

$$t_4 = \frac{2d_2n_2}{c} + t_{ref} \quad (\text{C.21})$$

$$t_5 = \frac{4d_2n_2}{c} + t_{ref} \quad (\text{C.22})$$

De manera que els retards relatius dels màxims són els que es mostren a continuació.

$$t_1 - t_0 = \frac{2d_1}{c}(n_1 - 1) \quad (\text{C.23})$$

$$t_2 - t_1 = \frac{2d_1n_1}{c} \quad (\text{C.24})$$

$$t_4 - t_3 = \frac{2d_2}{c}(n_2 - 1) \quad (\text{C.25})$$

$$t_5 - t_4 = \frac{2d_2n_2}{c} \quad (\text{C.26})$$

En aquest cas, els quocients que permeten obtenir els valors de cada substrat queden de la manera següent:

$$Q_{2110} = \frac{t_2 - t_1}{t_1 - t_0} = \frac{2n_1}{n_1 - 1} \quad (\text{C.27})$$

$$Q_{5443} = \frac{t_5 - t_4}{t_4 - t_3} = \frac{2n_2}{n_2 - 1} \quad (\text{C.28})$$

Els valors obtinguts a partir de les dades de la figura 6.6 són:

$$n_1 = \frac{Q_{3110}}{Q_{3110} - 1} \approx 1,966 \quad (\text{C.29})$$

$$n_2 = \frac{Q_{4220}}{Q_{4220} - 1} \approx 1,943 \quad (\text{C.30})$$

Un cop obtinguts els índexs de refracció es poden aïllar les distàncies a partir de les equacions C.23 i C.25:

$$d_1 = \frac{(t_1 - t_0)c}{2(n_1 - 1)} \approx 1,022 \text{ mm} \quad (\text{C.31})$$

$$d_2 = \frac{(t_4 - t_3)c}{2(n_2 - 1)} \approx 1,216 \text{ mm} \quad (\text{C.32})$$

És a dir, els substrats tenen un índex de refracció similar, amb una diferència d'un  $\sim 1\%$ , mentre que els substrats tenen gruixos molt diferents.  $d_2$  és pràcticament un  $20\%$  més gran que  $d_1$ . Aquests valors també s'han comprovat experimentalment i són coherents amb les mesures obtingudes amb les dues configuracions del mètode THz-TDS.

## C.2.2 Codi Matlab

El codi Matlab que s'ha utilitzat per sistematitzar els càlculs i els valors dels retards dels polsos que s'han mesurat es mostren a continuació.

```
%branca A
t0 = 11.29e-12; %Ref. aire
t1 = 17.88e-12; %Subst. (principal)
t2 = 31.29e-12; %Subst. (1era FP)

%branca B
t3 = 11.28e-12; %Ref. aire
t4 = 18.93e-12; %Subst. (principal)
t5 = 34.69e-12; %Subst. (1era FP)

c = 299792458;

Q2110 = (t2-t1)/(t1-t0);
Q5443 = (t5-t4)/(t4-t3);

n1 = Q2110/(Q2110-1); %prim
n2 = Q5443/(Q5443-1); %gruixut

%En mm
d1 = c*(t1-t0)/(n1-1)*500;
d2 = c*(t4-t3)/(n2-1)*500;

%Error en d
ErrorD = (d2-d1)/d1*100;

%Error en n
ErrorN = (n2-n1)/n1*100;

%Error en d (suposant n1 = n2)
ErrorDD = ((t4-t0)/(t1-t0) - 1)*100;
```

## ANNEX

### D

## CODI MATLAB DEL RDR

En aquest annex es mostren els codis de Matlab que s'han utilitzat per fer els càlculs del mètode del ressonador de rútil. No s'han inclòs els algorismes per obtenir les dades del factor geomètric  $R_{GS}$ , ja que s'han usat les dades i els algorismes desenvolupats per altres autors [182, 185], ni els ajustos de lorentzianes o dels cercles  $Q$ , per motius similars. Per tant, es tracta de codis molt simples que s'alimenten de les dades obtingudes directament del VNA, dels ajustos fets amb lorentzianes o bé de les dades proporcionades per la plataforma ARPE [188].

### D.1 Mesures amb dues mostres iguals

En primer lloc, es carreguen les dades del ressonador, les constants i els valors obtinguts per la freqüència de ressonància i el factor de qualitat.

```
% DEVICE and CONSTANTS
RGS = 242.529;
p = 1.00;
tanDelta = 1.2496e-4;
mu = 4*pi*1e-7;

% DATA VNA / MATLAB / ARPE
Q = 1742;
f = 9.0262e9;
```

S'obtenen la resistència superficial (a la freqüència de ressonància) i la resistivitat. Adicionalment, es calculen la profunditat de penetració (a la freqüència de ressonància) i el límit de gruix per considerar que els camps no arriben a la següent capa (de manera

que no cal considerar un sistema doble). Cal comparar aquest valor amb el gruix de la mostra.

```
% RESULTS
RS = RGS/2*((1/Q)-p*tanDelta);
ro = (RS^2)/(pi*f*mu);
skinDepth = sqrt(ro/(pi*f*mu)); %at f
thicknessLimit = 3*skinDepth;
```

## D.2 Mesures amb una única mostra

En el cas de disposar d'una sola mostra cal aplicar primer el codi de l'apartat anterior, utilitzant les dades de les mostres de dos metalls idèntics, i després executar les següents operacions amb les dades de la mesura combinada. Cal notar que si es produeix un canvi en la freqüència de ressonància en la segona mesura, es recalcula la resistència superficial esperada del metall, RS1, a la nova freqüència, tot i que la variació emprant metalls comuns (com el coure o el llautó) a aquestes freqüències és sempre inferior a l'1 %.

```
% DATA VNA / MATLAB / ARPE (comb.)
Qcomb = 745.2;
fcomb = 8.9285e9;

% RESULTS
RS1 = sqrt(ro*pi*fcomb*mu); %metal
RS2 = RGS*((1/Qcomb)-p*tanDelta)-RS1;
ro2 = (RS2^2)/(pi*f*mu);
skinDepth2 = sqrt(ro2/(pi*fcomb*mu)); %at fcomb
thicknessLimit2 = 3*skinDepth2;
```

## ANNEX

### E

# TAULES DE TRANSMITÀNCIA AMPLIADES

En aquest annex es presenten taules ampliades de valors de transmitància obtingudes en les mostres de les hetroeroestructures per a les tècniques de caracterització d'alta freqüència (FTIR i UV-Visible). En particular, es mostren els valors obtinguts en les regions on hi ha els pics dels hidroxils dels substrats.

Taula E.1: Transmitàncies IR (en %) de les mostres i de les capes dels materials 2D.

Nombre d'ona (cm <sup>-1</sup> )	3000	3500	3673	4000	4500	5000	5500	6000
Freqüència (THz)	90	105	110,1	120	135	150	165	180
Quars-h	90,7	88,6	64,2	91,5	91,0	92,0	92,0	92,1
Quars-Gr (*)	90,9	91,3	91,4	92,2	92,0	92,2	92,2	92,2
Quars-WS <sub>2</sub>	90,5	90,5	84,8	91,7	91,7	92,1	92,1	92,3
Gr-S2	89,3	86,7	60,8	89,9	89,4	90,2	90,0	90,0
Grafè	98,4	97,8	94,6	98,3	98,2	98,1	97,9	97,8
Grafè (*)	98,2	95,0	66,5	97,6	97,2	97,8	97,7	97,7
Gr/WS <sub>2</sub> -S1	87,6	84,8	57,2	88,1	87,1	87,6	87,1	86,7
WS <sub>2</sub>	98,2	97,8	94,3	98,0	97,4	97,2	96,8	96,3
Gr/WS <sub>2</sub> -S2	87,8	85,6	62,6	88,0	87,0	87,3	86,8	86,1
WS <sub>2</sub>	98,4	98,7	103,1	97,9	97,4	96,9	96,4	95,7
Gr/MoS <sub>2</sub> -S1	87,7	84,8	58,3	87,6	86,5	86,7	86,1	85,4
MoS <sub>2</sub>	98,2	97,8	96,0	97,4	96,7	96,1	95,6	94,8
Gr/MoS <sub>2</sub> -S2	87,1	84,4	58,6	87,3	86,3	86,7	86,3	85,9
MoS <sub>2</sub>	97,5	97,4	96,4	97,1	96,5	96,1	95,9	95,4



Taula E.2: Transmittàncies UV-visible (en %) de les mostres i de les capes individuals dels materials 2D.

	IR		Visible				UV		
Longitud d'ona (nm)	1090	1000	700	600	500	400	353	273	230
Freqüència (THz)	275	300	428	500	600	750	850	1100	1300
Quars-h	93,7	93,6	93,3	93,2	93	92,8	92,6	91,5	88,3
Quars-Gr (*)	93,9	93,7	93,4	93,3	93,1	92,8	92,5	91,4	87,4
Gr-S2	91,9	91,7	91,3	91	90,5	89,2	87,5	81,4	80,0
Grafè	98,1	98,0	97,9	97,6	97,3	96,1	94,5	89,0	90,6
Grafè (*)	97,9	97,9	97,8	97,5	97,2	96,1	94,6	89,1	91,5
Gr/WS <sub>2</sub> -S1	82,3	80,4	71	61,4	49,3	36,5	36,3	31,1	25,6
WS <sub>2</sub>	89,6	87,7	77,8	67,5	54,5	40,9	41,5	38,2	32,0
Gr/WS <sub>2</sub> -S2	81,7	79,7	69,4	58,1	45,1	32,3	32,5	28,8	23,9
WS <sub>2</sub>	88,9	86,9	76,0	63,8	49,8	36,2	37,1	35,4	29,9
Gr/MoS <sub>2</sub> -S1	81,1	78,7	61,6	47,6	34,1	25,7	31,9	25,5	27,1
MoS <sub>2</sub>	88,2	85,8	67,5	52,3	37,7	28,8	36,5	31,3	33,9
Gr/MoS <sub>2</sub> -S2	81,6	79,4	63,5	49,6	36,3	27,2	33,2	26,4	27,4
MoS <sub>2</sub>	88,8	86,6	69,6	54,5	40,1	30,5	37,9	32,4	34,3

## ANNEX

### F

## ANÀLISI XPS

En aquest annex es descriu breument la tècnica d'espectroscòpia XPS i els resultats obtinguts en les mostres d'òxid de grafè i d'òxid de grafè reduït. Com que són mesures superficials, s'han aplicat sobre mostres velles i que a més han estat exposades a la contaminació ambiental dels laboratoris, els resultats no es consideren prou fiables per prendre'ls en consideració.

### F.1 Anàlisi XPS

L'espectroscòpia de fotoelectrons emesos per raigs-X (o XPS, de l'anglès *X-ray photoelectron spectroscopy*) és una tècnica d'anàlisi de la composició química superficial dels materials que consisteix a il·luminar amb radiació X la superfície d'una mostra per, mitjançant l'efecte fotoelèctric, arrencar electrons del material que són captats per un detector. A partir del nombre d'electrons i de la seva energia cinètica es pot determinar la proporció d'àtoms de cada tipus que hi ha en les capes atòmiques superiors del material, fins al voltant de 10 nm de profunditat respecte de la superfície.

### F.2 Mesures d'òxid de grafè i d'òxid de grafè reduït

Aquesta tècnica s'ha utilitzat per determinar la composició química de les mostres d'òxid de grafè i d'òxid de grafè reduït de Danubia Nanotech (abans i després del procés de reducció) [143]. Segons el fabricant, les mostres d'òxid de grafè tenen fins a un 30 % d'oxigen (pot ser menys segons el temps d'oxidació) i algunes impureses de nitrogen i sofre, ambdues per sota de l'1 %, a part del carboni, que es correspon amb la major part de la composició (amb un 95 % dels flocs monocapa). Per la seva banda, les mostres de

grafè reduït tenen, segons les dades del fabricant, més d'un 80 % de carboni, fins a un 10 % d'oxigen encara present i la resta és degut a traces de iode (fins a 3%), nitrogen (fins a 3 %) i sofre (fins a 1%), entre d'altres. Després de fer totes les mesures sobre les mostres GO i rGO-2, i gairebé dos anys després de la fabricació, es decideix fer una segona mesura XPS de les mostres per veure si els valors de la composició han variat a causa de la contaminació i manipulació de les mostres i en quina proporció ho han fet. En la figura F.1 es mostren els resultats obtinguts.

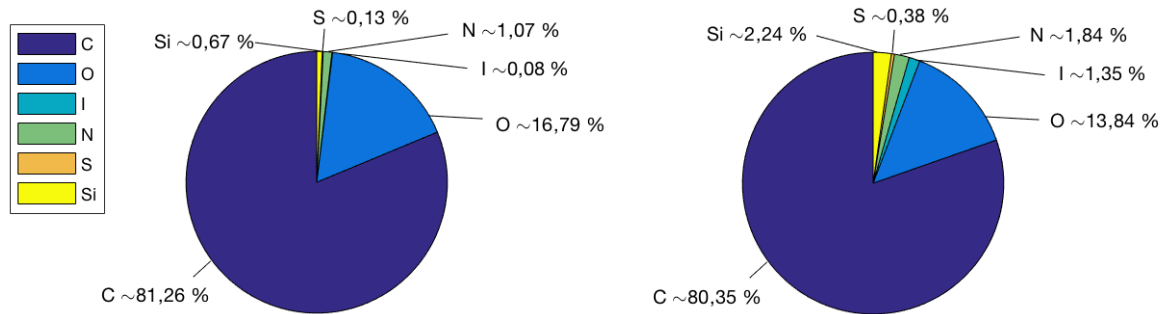


Figura F.1: Composició química de les superfícies de les mostres GO (esquerra) i rGO-2 (dreta) obtingudes mitjançant XPS.

Es pot veure que l'oxigen present en la superfície de la mostra GO és menor a l'esperat, al voltant del 17 %, mentre que el de la mostra rGO-2 és superior a l'esperat, al voltant del 14 %. Per tant, tot i que les mostres d'òxid de grafè segueixen tenint més oxigen a la superfície respecte de les de grafè reduït, es veu clar que les mostres s'han degradat.<sup>1</sup> També hi ha lleugeres variacions en la composició superficial, amb la presència d'algunes traces de Si, molt probablement, degudes al contacte amb els portamostres de vidre i els substrats que s'han utilitzat en els diferents mètodes de mesura.

<sup>1</sup>Cal notar que la tècnica només permet mesurar fins a 10 nm i que les mostres presenten un gruix de l'ordre de  $10^4$  nm.

# BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Endres, H. Bernien, A. Keesling, H. Levine, E. R. Anschuetz, A. Krajenbrink, C. Senko, V. Vuletic, M. Greiner, and M. D. Lukin, “Atom-by-atom assembly of defect-free one-dimensional cold atom arrays,” *Science*, vol. 354, no. 6315, pp. 1024–1027, 2016.
- [2] D. Barredo, V. Lienhard, S. De Leseleuc, T. Lahaye, and A. Browaeys, “Synthetic three-dimensional atomic structures assembled atom by atom,” *Nature*, vol. 561, no. 7721, pp. 79–82, 2018.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [4] M. Bozzi, L. Pierantoni, and S. Bellucci, “Applications of graphene at microwave frequencies,” *Radioengineering*, vol. 24, no. 3, pp. 661–669, 2015.
- [5] A. Montanaro, S. Mzali, J.-P. Mazellier, O. Bezencenet, C. Larat, S. Molin, L. Morvan, P. Legagneux, D. Dolfi, B. Dlubak, *et al.*, “Thirty gigahertz optoelectronic mixing in chemical vapor deposited graphene,” *Nano letters*, vol. 16, no. 5, pp. 2988–2993, 2016.
- [6] M. Wang and E.-H. Yang, “Thz applications of 2d materials: Graphene and beyond,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 15, pp. 107–113, 2018.
- [7] S. E. Hosseinijad, M. Neshat, R. Faraji-Dana, S. Abadal, M. C. Lemme, P. H. Bolívar, E. Alarcón, and A. Cabellos-Aparicio, “Terahertz dielectric resonator antenna coupled to graphene plasmonic dipole,” *12th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP 2018)*, 2018.
- [8] S. Abadal, S. E. Hosseinijad, M. Lemme, P. H. Bolivar, J. Solé-Pareta, E. Alarcón, and A. Cabellos-Aparicio, “Graphene-based antenna design for communications in the terahertz band,” *Nanoscale Networking and Communications Handbook*, pp. 25–45, 2019.

- [9] S. Gotra, V. Pandey, and R. Yaduvanshi, “A wideband graphene coated dielectric resonator antenna with circular polarization generation technique for thz applications,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 150, p. 106754, 2021.
- [10] W. Su and Z. Geng, “Terahertz all-optical logic gates based on a graphene nanoribbon rectangular ring resonator,” *IEEE Photonics Journal*, vol. 10, no. 6, pp. 1–8, 2018.
- [11] K. Novoselov, o. A. Mishchenko, o. A. Carvalho, and A. C. Neto, “2d materials and van der waals heterostructures,” *Science*, vol. 353, no. 6298, 2016.
- [12] D. Akinwande, N. Petrone, and J. Hone, “Two-dimensional flexible nanoelectronics,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–12, 2014.
- [13] G. Iannaccone, F. Bonaccorso, L. Colombo, and G. Fiori, “Quantum engineering of transistors based on 2d materials heterostructures,” *Nature nanotechnology*, vol. 13, no. 3, pp. 183–191, 2018.
- [14] J. Wang, F. Ma, W. Liang, and M. Sun, “Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-bn), and graphene/h-bn heterostructures,” *Materials Today Physics*, vol. 2, pp. 6–34, 2017.
- [15] S. Jia, H. Sun, J. Du, Z. Zhang, D. Zhang, L. Ma, J. Chen, D. Ma, H. Cheng, and W. Ren, “Graphene oxide/graphene vertical heterostructure electrodes for highly efficient and flexible organic light emitting diodes,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 20, pp. 10714–10723, 2016.
- [16] S. Bertolazzi, D. Krasnozhan, and A. Kis, “Nonvolatile memory cells based on mos<sub>2</sub>/graphene heterostructures,” *ACS nano*, vol. 7, no. 4, pp. 3246–3252, 2013.
- [17] K. Roy, M. Padmanabhan, S. Goswami, T. P. Sai, G. Ramalingam, S. Raghavan, and A. Ghosh, “Graphene–mos<sub>2</sub> hybrid structures for multifunctional photoresponsive memory devices,” *Nature nanotechnology*, vol. 8, no. 11, pp. 826–830, 2013.
- [18] C. Tahan, “Graphene qubit motivates materials science,” *Nature nanotechnology*, vol. 14, no. 2, pp. 102–103, 2019.
- [19] G. Wu and N.-Y. Lue, “Graphene-based qubits in quantum communications,” *Physical Review B*, vol. 86, no. 4, p. 045456, 2012.
- [20] B. Trauzettel, D. V. Bulaev, D. Loss, and G. Burkard, “Spin qubits in graphene quantum dots,” *Nature Physics*, vol. 3, no. 3, pp. 192–196, 2007.
- [21] M. A. Nielsen and I. Chuang, *Quantum computation and quantum information*. Cambridge University Press, 2010.
- [22] D. Arcos, D. Gabriel, D. Dumcenco, A. Kis, and N. Ferrer-Anglada, “Thz time-domain spectroscopy and ir spectroscopy on mos<sub>2</sub>,” *physica status solidi (b)*, vol. 253, no. 12, pp. 2499–2504, 2016.
- [23] D. Arcos, P. Krkotić, J. M. O’Callaghan, M. Pont, L. Ametller, and N. Ferrer-Anglada, “Contactless electrical resistance of 2d materials using a rutile resonator,” *physica status solidi (b)*, vol. 256, no. 12, p. 1900428, 2019.

- [24] D. Arcos, D. Nuño, M. C. Santos, L. Ametller, and N. Ferrer-Anglada, “High-frequency contactless characterization of 2d materials. graphene,  $ws_2$ ,” *physica status solidi (b)*, p. 2000476, 2020.
- [25] M. Wojdyr, “Fityk: a general-purpose peak fitting program,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, no. 5-1, pp. 1126–1128, 2010.
- [26] P. Krkotić, Q. Gallardo, N. D. Tagdulang, M. Pont, and J. M. O’Callaghan, “Arpe: Algorithm for resonator parameter extraction from symmetrical and asymmetrical transmission responses.” <http://www.arpe.upc.edu>, 2021. [Consulta: 12 novembre 2021].
- [27] G. Moore, “Moore’s law,” *Electronics Magazine*, vol. 38, no. 8, p. 114, 1965.
- [28] M. Lundstrom, “Moore’s law forever?,” *Science*, vol. 299, no. 5604, pp. 210–211, 2003.
- [29] Y. Liu, L. Zhao, J. Guo, C. Jiang, W. Cheng, W. Chen, T.-l. Ren, and J. Xu, “Logic and and or realized in a single intelligent three dimension transistor,” *Applied Physics Express*, vol. 12, no. 10, p. 104004, 2019.
- [30] M. J. Kumar and S. Janardhanan, “Doping-less tunnel field effect transistor: Design and investigation,” *IEEE transactions on Electron Devices*, vol. 60, no. 10, pp. 3285–3290, 2013.
- [31] S. C. de Biologia, “L’espectre electromagnètic,” *Què Cal Saber? Fitxes lexicogràfiques de la Societat Catalana de Biologia*, p. 81, 1996.
- [32] J. El Haddad, B. Bousquet, L. Canioni, and P. Mounaix, “Review in terahertz spectral analysis,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 44, pp. 98–105, 2013.
- [33] R. Serway and R. Beichner, *Física para Ciencias e Ingenieria. II*, vol. 2. DF, México: McGraw-Hill, 2008.
- [34] D. C. Giancoli, *Physics: principles with applications*, vol. 4. Pearson/Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2005.
- [35] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [36] K. Krishnan and N. Ganguli, “Large anisotropy of the electrical conductivity of graphite,” *Nature*, vol. 144, no. 3650, pp. 667–667, 1939.
- [37] A. Celzard, J. Mareche, G. Furdin, and S. Puricelli, “Electrical conductivity of anisotropic expanded graphite-based monoliths,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, no. 23, p. 3094, 2000.
- [38] S. Rattanaweeranon, P. Limsuwan, V. Thongpool, V. Piriya Wong, and P. Asanithi, “Influence of bulk graphite density on electrical conductivity,” *Procedia Engineering*, vol. 32, pp. 1100–1106, 2012.

- [39] S. Scarfe, W. Cui, A. Luican-Mayer, and J.-M. Ménard, “Systematic thz study of the substrate effect in limiting the mobility of graphene,” *Scientific reports*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2021.
- [40] D. Gabriel, B. Sempere, C. Colominas, and N. Ferrer-Anglada, “Thz-conductivity of cvd graphene on different substrates,” *physica status solidi (b)*, vol. 252, no. 11, pp. 2423–2428, 2015.
- [41] P. Bøggild, D. M. Mackenzie, P. R. Whelan, D. H. Petersen, J. D. Buron, A. Zurutuza, J. Gallop, L. Hao, and P. U. Jepsen, “Mapping the electrical properties of large-area graphene,” *2D Materials*, vol. 4, no. 4, p. 042003, 2017.
- [42] E. Hecht, *Optics*. Reading, Mass, Addison-Wesley, 2002.
- [43] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 1999.
- [44] P. Avouris, T. F. Heinz, and T. Low, *2D Materials*. Cambridge University Press, 2017.
- [45] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. Noyes Publications, 1993.
- [46] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nature chemistry*, vol. 5, no. 4, pp. 263–275, 2013.
- [47] A. V. Kolobov and J. Tominaga, *Two-dimensional transition-metal dichalcogenides*, vol. 239. Springer, 2016.
- [48] P. Miró, M. Audiffred, and T. Heine, “An atlas of two-dimensional materials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 18, pp. 6537–6554, 2014.
- [49] P. Ares, J. J. Palacios, G. Abellán, J. Gómez-Herrero, and F. Zamora, “Recent progress on antimonene: a new bidimensional material,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 2, p. 1703771, 2018.
- [50] I. Matsuda and K. Wu, *2D boron: boraphene, borophene, boronene*. Springer, 2021.
- [51] X. Zhang, L. Hou, A. Ciesielski, and P. Samorì, “2d materials beyond graphene for high-performance energy storage applications,” *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 23, p. 1600671, 2016.
- [52] R. Kumar, S. Sahoo, E. Joanni, R. K. Singh, R. M. Yadav, R. K. Verma, D. P. Singh, W. K. Tan, A. P. del Pino, S. A. Moshkalev, *et al.*, “A review on synthesis of graphene, h-bn and mos 2 for energy storage applications: Recent progress and perspectives,” *Nano research*, vol. 12, no. 11, pp. 2655–2694, 2019.
- [53] Z. Sun, A. Martinez, and F. Wang, “Optical modulators with 2d layered materials,” *Nature Photonics*, vol. 10, no. 4, pp. 227–238, 2016.
- [54] L. G. Rizzi, M. Bianchi, A. Behnam, E. Carrion, E. Guerriero, L. Polloni, E. Pop, and R. Sordan, “Cascading wafer-scale integrated graphene complementary inverters under ambient conditions,” *Nano letters*, vol. 12, no. 8, pp. 3948–3953, 2012.

- [55] X. Wan, G. Long, L. Huang, and Y. Chen, “Graphene—a promising material for organic photovoltaic cells,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 45, pp. 5342–5358, 2011.
- [56] X. Tang, M. Debliquy, D. Lahem, Y. Yan, and J.-P. Raskin, “A review on functionalized graphene sensors for detection of ammonia,” *Sensors*, vol. 21, no. 4, p. 1443, 2021.
- [57] N. Choudhary, J. Park, J. Y. Hwang, H.-S. Chung, K. H. Dumas, S. I. Khondaker, W. Choi, and Y. Jung, “Centimeter scale patterned growth of vertically stacked few layer only 2d mos 2/ws 2 van der waals heterostructure,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, 2016.
- [58] M. F. Khan, M. A. Shehzad, M. Z. Iqbal, M. W. Iqbal, G. Nazir, Y. Seo, and J. Eom, “A facile route to a high-quality graphene/mos 2 vertical field-effect transistor with gate-modulated photocurrent response,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 9, pp. 2337–2343, 2017.
- [59] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, “Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices,” *Nature*, vol. 556, no. 7699, pp. 43–50, 2018.
- [60] C. Woods, L. Britnell, A. Eckmann, R. Ma, J. Lu, H. Guo, X. Lin, G. Yu, Y. Cao, R. V. Gorbachev, *et al.*, “Commensurate–incommensurate transition in graphene on hexagonal boron nitride,” *Nature physics*, vol. 10, no. 6, pp. 451–456, 2014.
- [61] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009.
- [62] E. Gerstner, “Nobel prize 2010: Andre geim & konstantin novoselov,” *Nature Physics*, vol. 6, no. 11, pp. 836–836, 2010.
- [63] C. Rodríguez González and O. V. Kharissova, “Propiedades y aplicaciones del grafeno,” *Ingenierías*, vol. 11, no. 38, pp. 17–23, 2008.
- [64] B. Zhan, C. Li, J. Yang, G. Jenkins, W. Huang, and X. Dong, “Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing,” *Small*, vol. 10, no. 20, pp. 4042–4065, 2014.
- [65] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, “Approaching ballistic transport in suspended graphene,” *Nature nanotechnology*, vol. 3, no. 8, pp. 491–495, 2008.
- [66] V. E. Calado, S. Goswami, G. Nanda, M. Diez, A. R. Akhmerov, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. M. Klapwijk, and L. M. Vandersypen, “Ballistic josephson junctions in edge-contacted graphene,” *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 9, pp. 761–764, 2015.
- [67] A. Sandner, T. Preis, C. Schell, P. Giudici, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Weiss, and J. Eroms, “Ballistic transport in graphene antidot lattices,” *Nano letters*, vol. 15, no. 12, pp. 8402–8406, 2015.



- [68] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, "Room-temperature quantum hall effect in graphene," *Science*, vol. 315, no. 5817, pp. 1379–1379, 2007.
- [69] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres, and A. K. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene," *Science*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308–1308, 2008.
- [70] B. Sensale-Rodriguez, R. Yan, L. Liu, D. Jena, and H. G. Xing, "Graphene for reconfigurable terahertz optoelectronics," *Proceedings of the IEEE*, vol. 101, no. 7, pp. 1705–1716, 2013.
- [71] Z. M. Wang, *MoS<sub>2</sub>*. Springer, 2013.
- [72] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu, *et al.*, "Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide," *Nature communications*, vol. 3, no. 1, pp. 1–5, 2012.
- [73] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, "Atomically thin mos 2: a new direct-gap semiconductor," *Physical review letters*, vol. 105, no. 13, p. 136805, 2010.
- [74] K. Kam and B. Parkinson, "Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group vib transition metal dichalcogenides," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, no. 4, pp. 463–467, 1982.
- [75] J. Gusakova, X. Wang, L. L. Shiau, A. Krivosheeva, V. Shaposhnikov, V. Borisenko, V. Gusakov, and B. K. Tay, "Electronic properties of bulk and monolayer tm<sub>2</sub>s: theoretical study within dft framework (gvj-2e method)," *physica status solidi (a)*, vol. 214, no. 12, p. 1700218, 2017.
- [76] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, "Single-layer mos 2 transistors," *Nature nanotechnology*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, 2011.
- [77] M. M. Furchi, A. Pospischil, F. Libisch, J. Burgdörfer, and T. Mueller, "Photovoltaic effect in an electrically tunable van der waals heterojunction," *Nano letters*, vol. 14, no. 8, pp. 4785–4791, 2014.
- [78] X. Zong, H. Yan, G. Wu, G. Ma, F. Wen, L. Wang, and C. Li, "Enhancement of photocatalytic h<sub>2</sub> evolution on cds by loading mos<sub>2</sub> as cocatalyst under visible light irradiation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 23, pp. 7176–7177, 2008.
- [79] H. R. Gutiérrez, N. Perea-López, A. L. Elías, A. Berkdemir, B. Wang, R. Lv, F. López-Urías, V. H. Crespi, H. Terrones, and M. Terrones, "Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular ws<sub>2</sub> monolayers," *Nano letters*, vol. 13, no. 8, pp. 3447–3454, 2013.
- [80] M. Topsakal, E. Aktürk, and S. Ciraci, "First-principles study of two-and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride," *Physical Review B*, vol. 79, no. 11, p. 115442, 2009.

- [81] M. Yankowitz, J. Xue, and B. J. LeRoy, “Graphene on hexagonal boron nitride,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 30, p. 303201, 2014.
- [82] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A new type of secondary radiation,” *Nature*, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, 1928.
- [83] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2019.
- [84] J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.
- [85] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nature nanotechnology*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013.
- [86] A. C. Ferrari, “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,” *Solid state communications*, vol. 143, no. 1-2, pp. 47–57, 2007.
- [87] X. Ma, H. Zhao, B. Dai, and M. Ge, “Progress in application of thz-tds to protein study,” *Guang pu xue yu Guang pu fen xi= Guang pu*, vol. 28, no. 10, pp. 2237–2242, 2008.
- [88] Z. Xu and E. Y. Lam, “Hyperspectral reconstruction in biomedical imaging using terahertz systems,” in *Proceedings of 2010 IEEE International Symposium on Circuits and Systems*, pp. 2079–2082, IEEE, 2010.
- [89] K. Ajito and Y. Ueno, “Thz chemical imaging for biological applications,” *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 293–300, 2011.
- [90] O. M. Abdulmunem, A. M. Abdul-Munaim, M. M. Aller, S. Preu, and D. G. Watson, “Thz-tds for detecting glycol contamination in engine oil,” *Applied Sciences*, vol. 10, no. 11, p. 3738, 2020.
- [91] S. Unnikrishnakurup, J. Dash, S. Ray, B. Pesala, and K. Balasubramaniam, “Non-destructive evaluation of thermal barrier coating thickness degradation using pulsed ir thermography and thz-tds measurements: A comparative study,” *NDT & E International*, vol. 116, p. 102367, 2020.
- [92] Y. Yang, M. Mandehgar, and D. Grischkowsky, “Determination of the water vapor continuum absorption by thz-tds and molecular response theory,” *Optics Express*, vol. 22, no. 4, pp. 4388–4403, 2014.
- [93] S. P. Micken, K.-S. Lee, T.-M. Lu, J. Munch, D. Abbott, and X.-C. Zhang, “Double modulated differential thz-tds for thin film dielectric characterization,” *Microelectronics Journal*, vol. 33, no. 12, pp. 1033–1042, 2002.
- [94] P. H. Bolivar, M. Brucherseifer, J. G. Rivas, R. Gonzalo, I. Ederra, A. L. Reynolds, M. Holker, and P. De Maagt, “Measurement of the dielectric constant and loss tangent of high dielectric-constant materials at terahertz frequencies,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 51, no. 4, pp. 1062–1066, 2003.

- 
- [95] M. Naftaly and R. Miles, “Terahertz time-domain spectroscopy of silicate glasses and the relationship to material properties,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 4, p. 043517, 2007.
- [96] F. Sanjuan and J. O. Tocho, “Optical properties of silicon, sapphire, silica and glass in the terahertz range,” in *Latin America Optics and Photonics Conference*, pp. LT4C–1, Optical Society of America, 2012.
- [97] M. Liang, Z. Wu, L. Chen, L. Song, P. Ajayan, and H. Xin, “Terahertz characterization of single-walled carbon nanotube and graphene on-substrate thin films,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 59, no. 10, pp. 2719–2725, 2011.
- [98] Y.-S. Jin, G.-J. Kim, and S.-G. Jeon, “Terahertz dielectric properties of polymers,” *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 49, no. 2, pp. 513–517, 2006.
- [99] H. Lin, P. Braeuninger-Weimer, V. S. Kamboj, D. S. Jessop, R. Degl’Innocenti, H. E. Beere, D. A. Ritchie, J. A. Zeitler, and S. Hofmann, “Contactless graphene conductivity mapping on a wide range of substrates with terahertz time-domain reflection spectroscopy,” *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–9, 2017.
- [100] H. Lin, O. J. Burton, S. Engelbrecht, K.-H. Tybussek, B. M. Fischer, and S. Hofmann, “Through-substrate terahertz time-domain reflection spectroscopy for environmental graphene conductivity mapping,” *Applied Physics Letters*, vol. 116, no. 2, p. 021105, 2020.
- [101] H. Zhong, A. Redo-Sanchez, and X.-C. Zhang, “Standoff sensing and imaging of explosive related chemical and bio-chemical materials using thz-tds,” in *Terahertz Science And Technology For Military And Security Applications*, pp. 47–57, World Scientific, 2007.
- [102] V. A. Trofimov, S. A. Varentsova, and V. V. Trofimov, “Possibility of the detection and identification of substance at long distance using the noisy reflected thz pulse under real conditions,” in *Terahertz Physics, Devices, and Systems IX: Advanced Applications in Industry and Defense*, vol. 9483, p. 94830P, International Society for Optics and Photonics, 2015.
- [103] E.-B. Moon, T.-I. Jeon, and D. R. Grischkowsky, “Long-path thz-tds atmospheric measurements between buildings,” *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, vol. 5, no. 5, pp. 742–750, 2015.
- [104] J. Neu and C. A. Schmuttenmaer, “Tutorial: An introduction to terahertz time domain spectroscopy (thz-tds),” *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 23, p. 231101, 2018.
- [105] J. D. Buron, D. H. Petersen, P. Bøggild, D. G. Cooke, M. Hilke, J. Sun, E. Whiteway, P. F. Nielsen, O. Hansen, A. Yurgens, *et al.*, “Graphene conductance uniformity mapping,” *Nano letters*, vol. 12, no. 10, pp. 5074–5081, 2012.
- [106] M. S. Islam, C. M. Cordeiro, M. J. Nine, J. Sultana, A. L. Cruz, A. Dinovitser, B. W.-H. Ng, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Losic, and D. Abbott, “Experimental

- study on glass and polymers: Determining the optimal material for potential use in terahertz technology,” *IEEE access*, vol. 8, pp. 97204–97214, 2020.
- [107] J. Mazierska and R. Grabovickic, “Circulating power, rf magnetic field, and rf current density of shielded dielectric resonators for power handling analysis of high-temperature superconducting thin films of arbitrary thickness,” *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol. 8, no. 4, pp. 178–187, 1998.
- [108] Y. Kobayashi, T. Imai, and H. Kayano, “Microwave measurement of temperature and current dependences of surface impedance for high- $T_c$ /superconductors,” *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, vol. 39, no. 9, pp. 1530–1538, 1991.
- [109] J. Krupka, W. Strupinski, and N. Kwietniewski, “Microwave conductivity of very thin graphene and metal films,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 11, no. 4, pp. 3358–3362, 2011.
- [110] L. Hao, J. Gallop, S. Goniszewski, O. Shaforost, N. Klein, and R. Yakimova, “Non-contact method for measurement of the microwave conductivity of graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 12, p. 123103, 2013.
- [111] J. Obrzut, C. Emiroglu, O. Kirillov, Y. Yang, and R. E. Elmquist, “Surface conductance of graphene from non-contact resonant cavity,” *Measurement*, vol. 87, pp. 146–151, 2016.
- [112] A. Khanna, “Review of dielectric resonator oscillator technology,” in *41st Annual Symposium on Frequency Control*, pp. 478–486, IEEE, 1987.
- [113] Y. Higuchi and H. Tamura, “Recent progress on the dielectric properties of dielectric resonator materials with their applications from microwave to optical frequencies,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, no. 14, pp. 2683–2688, 2003.
- [114] K. V. Srivastava, V. V. Mishra, and A. Biswas, “A modified ring dielectric resonator with improved mode separation and its tunability characteristics in mic environment,” *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, vol. 53, no. 6, pp. 1960–1967, 2005.
- [115] B. Hakki and P. D. Coleman, “A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range,” *IRE Transactions on Microwave theory and techniques*, vol. 8, no. 4, pp. 402–410, 1960.
- [116] P. Blake, E. Hill, A. Castro Neto, K. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. Booth, and A. Geim, “Making graphene visible,” *Applied physics letters*, vol. 91, no. 6, p. 063124, 2007.
- [117] H. Tan, D. Wang, and Y. Guo, “Thermal growth of graphene: a review,” *Coatings*, vol. 8, no. 1, p. 40, 2018.
- [118] J. Sun, X. Li, W. Guo, M. Zhao, X. Fan, Y. Dong, C. Xu, J. Deng, and Y. Fu, “Synthesis methods of two-dimensional mos<sub>2</sub>: A brief review,” *Crystals*, vol. 7, no. 7, p. 198, 2017.

- [119] D. Dumcenco, D. Ovchinnikov, O. L. Sanchez, P. Gillet, D. T. Alexander, S. Lazar, A. Radenovic, and A. Kis, "Large-area mos2 grown using h2s as the sulphur source," *2D Materials*, vol. 2, no. 4, p. 044005, 2015.
- [120] D. Dumcenco, D. Ovchinnikov, K. Marinov, P. Lazic, M. Gibertini, N. Marzari, O. L. Sanchez, Y.-C. Kung, D. Krasnozhan, M.-W. Chen, *et al.*, "Large-area epitaxial monolayer mos2," *ACS nano*, vol. 9, no. 4, pp. 4611–4620, 2015.
- [121] S. Chalk and L. McEwen, "The iupac gold book," *Chemistry international*, vol. 39, no. 3, pp. 25–30, 2017.
- [122] S. Hussain, M. A. Shehzad, D. Vikraman, M. F. Khan, J. Singh, D.-C. Choi, Y. Seo, J. Eom, W.-G. Lee, and J. Jung, "Synthesis and characterization of large-area and continuous mos 2 atomic layers by rf magnetron sputtering," *Nanoscale*, vol. 8, no. 7, pp. 4340–4347, 2016.
- [123] M. F. Khan, M. Z. Iqbal, M. W. Iqbal, V. M. Iermolenko, H. W. Khalil, J. Nam, K. S. Kim, H. Noh, and J. Eom, "Stable and reversible doping of graphene by using kno 3 solution and photo-desorption current response," *RSC Advances*, vol. 5, no. 62, pp. 50040–50046, 2015.
- [124] J. W. Suk, A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg, and R. S. Ruoff, "Transfer of cvd-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates," *ACS nano*, vol. 5, no. 9, pp. 6916–6924, 2011.
- [125] C. G. Artur, *Fundamental Investigations into Single Molecule Surface Enhanced Raman Spectroscopy*. PhD thesis, Victoria University of Wellington, 2014.
- [126] J. Parker Jr, D. Feldman, and M. Ashkin, "Raman scattering by silicon and germanium," *Physical Review*, vol. 155, no. 3, p. 712, 1967.
- [127] P. A. Temple and C. Hathaway, "Multiphonon raman spectrum of silicon," *Physical Review B*, vol. 7, no. 8, p. 3685, 1973.
- [128] A. Merlen, J. G. Buijnsters, and C. Pardanaud, "A guide to and review of the use of multiwavelength raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: From graphene to amorphous carbons," *Coatings*, vol. 7, no. 10, p. 153, 2017.
- [129] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, *et al.*, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Physical review letters*, vol. 97, no. 18, p. 187401, 2006.
- [130] W. Xu, N. Mao, and J. Zhang, "Graphene: a platform for surface-enhanced raman spectroscopy," *Small*, vol. 9, no. 8, pp. 1206–1224, 2013.
- [131] J. Wu and L. Xie, "Structural quantification for graphene and related two-dimensional materials by raman spectroscopy," *Analytical chemistry*, vol. 91, no. 1, pp. 468–481, 2018.
- [132] R. J. Nemanich and S. Solin, "First-and second-order raman scattering from finite-size crystals of graphite," *Physical Review B*, vol. 20, no. 2, p. 392, 1979.

- [133] Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C. K. Koo, Z. Shen, and J. T. Thong, "Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by raman spectroscopy," *small*, vol. 6, no. 2, pp. 195–200, 2010.
- [134] L. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, "Raman spectroscopy in graphene," *Physics reports*, vol. 473, no. 5-6, pp. 51–87, 2009.
- [135] A. Das, B. Chakraborty, and A. Sood, "Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects," *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, no. 3, pp. 579–584, 2008.
- [136] I. Calizo, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau, and A. A. Balandin, "The effect of substrates on the raman spectrum of graphene: Graphene-on-sapphire and graphene-on-glass," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 20, p. 201904, 2007.
- [137] D. Yoon, H. Moon, Y.-W. Son, J. S. Choi, B. H. Park, Y. H. Cha, Y. D. Kim, and H. Cheong, "Interference effect on raman spectrum of graphene on sio<sub>2</sub>/si," *Physical Review B*, vol. 80, no. 12, p. 125422, 2009.
- [138] D. Tuschel, "Why are the raman spectra of crystalline and amorphous solids different," *Spectroscopy*, vol. 32, no. 3, pp. 26–33, 2017.
- [139] P. Borowicz, M. Latek, W. Rzdokiewicz, A. Łaszcz, A. Czerwinski, and J. Rajczak, "Deep-ultraviolet raman investigation of silicon oxide: thin film on silicon substrate versus bulk material," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, no. 4, p. 045003, 2012.
- [140] D. Krishnamurti, "The raman spectrum of quartz and its interpretation," *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A*, vol. 47, no. 5, pp. 276–291, 1958.
- [141] F. Boerio, S. Bahl, and G. McGraw, "Vibrational analysis of polyethylene terephthalate and its deuterated derivatives," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 14, no. 6, pp. 1029–1046, 1976.
- [142] E. Rebollar, S. Pérez, M. Hernández, C. Domingo, M. Martín, T. A. Ezquerra, J. P. García-Ruiz, and M. Castillejo, "Physicochemical modifications accompanying uv laser induced surface structures on poly (ethylene terephthalate) and their effect on adhesion of mesenchymal cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 33, pp. 17551–17559, 2014.
- [143] V. Skákalová, P. Kotrusz, M. Jergel, T. Susi, A. Mittelberger, V. Vretenár, P. Šiffalovič, J. Kotakoski, J. C. Meyer, and M. Hulman, "Chemical oxidation of graphite: evolution of the structure and properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 1, pp. 929–935, 2018.
- [144] A. A. King, B. R. Davies, N. Noorbehesht, P. Newman, T. L. Church, A. T. Harris, J. M. Razal, and A. I. Minett, "A new raman metric for the characterisation of graphene oxide and its derivatives," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–6, 2016.

- [145] P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri, “Theory of double-resonant raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 3, p. 035433, 2011.
- [146] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, and D. Baillargeat, “From bulk to monolayer mos<sub>2</sub>: evolution of raman scattering,” *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1385–1390, 2012.
- [147] K. Gołasa, M. Grzeszczyk, P. Leszczyński, C. Faugeras, A. Nicolet, A. Wysmolek, M. Potemski, and A. Babiński, “Multiphonon resonant raman scattering in mos<sub>2</sub>,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 9, p. 092106, 2014.
- [148] K. Gołasa, M. Grzeszczyk, R. Bożek, P. Leszczyński, A. Wysmolek, M. Potemski, and A. Babiński, “Resonant raman scattering in mos<sub>2</sub>: From bulk to monolayer,” *Solid state communications*, vol. 197, pp. 53–56, 2014.
- [149] G. L. Frey, R. Tenne, M. J. Matthews, M. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, “Raman and resonance raman investigation of mos<sub>2</sub> nanoparticles,” *Physical Review B*, vol. 60, no. 4, p. 2883, 1999.
- [150] K. Gołasa, M. Grzeszczyk, K. Korona, R. Bożek, J. Binder, J. Szczytko, A. Wysmolek, and A. Babiński, “Optical properties of molybdenum disulfide (mos<sub>2</sub>).,” *Acta Physica Polonica, A.*, vol. 124, no. 5, 2013.
- [151] S. Porto and R. Krishnan, “Raman effect of corundum,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 47, no. 3, pp. 1009–1012, 1967.
- [152] J.-Y. Wu, M.-N. Lin, L.-D. Wang, and T. Zhang, “Photoluminescence of mos<sub>2</sub> prepared by effective grinding-assisted sonication exfoliation,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, 2014.
- [153] X. Huang, Y. Gao, T. Yang, W. Ren, H.-M. Cheng, and T. Lai, “Quantitative analysis of temperature dependence of raman shift of monolayer ws<sub>2</sub>,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, 2016.
- [154] A. Berkdemir, H. R. Gutiérrez, A. R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A. L. Elías, C.-I. Chia, B. Wang, V. H. Crespi, F. López-Urías, J.-C. Charlier, *et al.*, “Identification of individual and few layers of ws<sub>2</sub> using raman spectroscopy,” *Scientific reports*, vol. 3, no. 1, pp. 1–8, 2013.
- [155] T. A. Loh, D. H. Chua, and A. T. Wee, “One-step synthesis of few-layer ws<sub>2</sub> by pulsed laser deposition,” *Scientific reports*, vol. 5, p. 18116, 2015.
- [156] F. Wang, I. A. Kinloch, D. Wolverson, R. Tenne, A. Zak, E. O’Connell, U. Bangert, and R. J. Young, “Strain-induced phonon shifts in tungsten disulfide nanoplatelets and nanotubes,” *2D Materials*, vol. 4, no. 1, p. 015007, 2016.
- [157] A. Molina-Sanchez and L. Wirtz, “Phonons in single-layer and few-layer mos<sub>2</sub> and ws<sub>2</sub>,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 15, p. 155413, 2011.

- [158] M. J. van der Vorst, P. J. de Maagt, and M. H. Herben, “Effect of internal reflections on the radiation properties and input admittance of integrated lens antennas,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 47, no. 9, pp. 1696–1704, 1999.
- [159] L. Duvillaret, F. Garet, and J.-L. Coutaz, “A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 2, pp. 739–746, Sept. 1996.
- [160] K. E. Oughstun and C. L. Palombini, “Fresnel reflection and transmission coefficients for complex media,” in *2017 XXXIIInd General Assembly and Scientific Symposium of the International Union of Radio Science (URSI GASS)*, pp. 1–2, IEEE, 2017.
- [161] M.-H. Chiu, J.-Y. Lee, and D.-C. Su, “Complex refractive-index measurement based on fresnel’s equations and the uses of heterodyne interferometry,” *Applied optics*, vol. 38, no. 19, pp. 4047–4052, 1999.
- [162] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*, vol. 55. US Government printing office, 1964.
- [163] R. Peretti, S. Mitryukovskiy, K. Froberger, A. Merbarki, S. Eliet, M. Vanwollegem, and J.-F. Lampin, “Thz-tds time trace analysis for physical parameters extraction,” *IEEE transactions on Terahertz Science and Technology*, 2018.
- [164] G. Grüner and C. Dahl, *Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of solids*, vol. 200. Springer, 1998.
- [165] Y. Yang, A. Shutler, and D. Grischkowsky, “Measurement of the transmission of the atmosphere from 0.2 to 2 thz,” *Optics express*, vol. 19, no. 9, pp. 8830–8838, 2011.
- [166] Y. Yang, M. Mandehgar, and D. R. Grischkowsky, “Understanding thz pulse propagation in the atmosphere,” *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, vol. 2, no. 4, pp. 406–415, 2012.
- [167] D. Serghiou, M. Khalily, S. Johny, M. Stanley, I. Fatadin, T. W. Brown, N. Ridler, and R. Tafazolli, “Ultra-wideband terahertz channel propagation measurements from 500 to 750 ghz,” in *2020 International Conference on UK-China Emerging Technologies (UCET)*, pp. 1–4, IEEE, 2020.
- [168] Q. Jing and D. Liu, “Study of atmospheric attenuation characteristics of terahertz wave based on line-by-line integration,” *International Journal of Communication Systems*, vol. 31, no. 12, p. e3718, 2018.
- [169] The MathWorks, Inc., “Smooth.” <https://es.mathworks.com/help/curvefit/smooth.html>, 2022. [Consulta: 21 abril 2022].
- [170] D. Gabriel Cortés, “Caracterització optoelectrònica del grafè sobre diferents substrats a altes freqüències,” Master’s thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2014.



- [171] D. Gabriel Cortés, “Caracterització optoelectrònica del grafè a altes freqüències i anàlisi dels efectes produïts en el grafè degut a diferents substrats,” Master’s thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2015.
- [172] V. E. Bottom, “Dielectric constants of quartz,” *Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 4, pp. 1493–1495, 1972.
- [173] P. R. Whelan, D. Huang, D. Mackenzie, S. A. Messina, Z. Li, X. Li, Y. Li, T. J. Booth, P. U. Jepsen, H. Shi, *et al.*, “Conductivity mapping of graphene on polymeric films by terahertz time-domain spectroscopy,” *Optics express*, vol. 26, no. 14, pp. 17748–17754, 2018.
- [174] P. R. Whelan, K. Iwaszczuk, R. Wang, S. Hofmann, P. Bøggild, and P. U. Jepsen, “Robust mapping of electrical properties of graphene from terahertz time-domain spectroscopy with timing jitter correction,” *Optics express*, vol. 25, no. 3, pp. 2725–2732, 2017.
- [175] D. M. Mackenzie, P. R. Whelan, P. Bøggild, P. U. Jepsen, A. Redo-Sanchez, D. Etayo, N. Fabricius, and D. H. Petersen, “Quality assessment of terahertz time-domain spectroscopy transmission and reflection modes for graphene conductivity mapping,” *Optics express*, vol. 26, no. 7, pp. 9220–9229, 2018.
- [176] The MathWorks, Inc., “Unwrap.” <https://es.mathworks.com/help/matlab/ref/unwrap.html>, 2021. [Consulta: 19 Novembre 2021].
- [177] J. Wang, J. Tian, T. Li, and J. Zhou, “Transmittance and sheet conductivity of monolayer ws<sub>2</sub> measured by terahertz spectroscopy,” in *2017 10th UK-Europe-China Workshop on Millimetre Waves and Terahertz Technologies (UCMMT)*, pp. 1–2, IEEE, 2017.
- [178] J. Tan, A. Avsar, J. Balakrishnan, G. Koon, T. Taychatanapat, E. O’Farrell, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Eda, A. Castro Neto, *et al.*, “Electronic transport in graphene-based heterostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 18, p. 183504, 2014.
- [179] A. Giesbers, G. Rietveld, E. Houtzager, U. Zeitler, R. Yang, K. Novoselov, A. Geim, and J. Maan, “Quantum resistance metrology in graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 22, p. 222109, 2008.
- [180] J. L. Johnson, T. D. Dorney, and D. M. Mittleman, “Interferometric imaging with terahertz pulses,” *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, vol. 7, no. 4, pp. 592–599, 2001.
- [181] S. Krishnamurthy, M. T. Reiten, S. A. Harmon, and R. Cheville, “Characterization of thin polymer films using terahertz time-domain interferometry,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 6, pp. 875–877, 2001.
- [182] P. Krkotić, A. Aguasca, and J. M. O’Callaghan, “Small footprint evaluation of metal coatings for additive manufacturing,” in *2018 48th European Microwave Conference (EuMC)*, pp. 882–885, IEEE, 2018.

- [183] U. D. Jentschura and E. Lötstedt, “Numerical calculation of bessel, hankel and airy functions,” *Computer Physics Communications*, vol. 183, no. 3, pp. 506–519, 2012.
- [184] D. Kajfez and P. Guillon, “Dielectric resonators,” *Norwood*, 1986.
- [185] R. Grabovickic, “Accurate calculations of geometrical factors of hakki-coleman shielded dielectric resonators,” *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol. 9, no. 3, pp. 4607–4612, 1999.
- [186] Dassault Systèmes, “CST Studio Suite - EM Simulation Software 2021.” <https://www.3ds.com/products-services/simulia/products/cst-studio-suite>, 2021. [Consulta: 18 setembro 2021].
- [187] D. Kajfez, “Linear fractional curve fitting for measurement of high q factors,” *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, vol. 42, no. 7, pp. 1149–1153, 1994.
- [188] P. Krkotić, Q. Gallardo, N. D. Tagdulang, M. Pont, and J. M. O’Callaghan, “Algorithm for resonator parameter extraction from symmetrical and asymmetrical transmission responses,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2021.
- [189] M. Ohring, *Engineering materials science*. Elsevier, 1995.
- [190] X. Xie, Y. Zhou, and K. Huang, “Advances in microwave-assisted production of reduced graphene oxide,” *Frontiers in chemistry*, vol. 7, p. 355, 2019.
- [191] Chemistry LibreTexts, “Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).” [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Molecular\\_and\\_Atomic\\_Spectroscopy\\_\(Wenzel\)/4%3A\\_Infrared\\_Spectroscopy/4.3%3A\\_Fourier-Transform\\_Infrared\\_Spectroscopy\\_\(FT-IR\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Molecular_and_Atomic_Spectroscopy_(Wenzel)/4%3A_Infrared_Spectroscopy/4.3%3A_Fourier-Transform_Infrared_Spectroscopy_(FT-IR)), 2021. [Consulta: 25 novembro 2021].
- [192] K. Davis, A. Agarwal, M. Tomozawa, and K. Hirao, “Quantitative infrared spectroscopic measurement of hydroxyl concentrations in silica glass,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 203, pp. 27–36, 1996.
- [193] V. Plotnichenko, V. Sokolov, and E. Dianov, “Hydroxyl groups in high-purity silica glass,” *Inorganic Materials*, vol. 36, no. 4, pp. 404–410, 2000.
- [194] J. Qian, G. Wang, D. Shen, K. Lou, Q. Fu, Z. Xia, and Q.-Z. Zhao, “Tunable point defects in hydroxyl fused silica enabled by ultrashort laser pulses: photostimulated luminescence and functional module fabrication,” *Optical Materials Express*, vol. 10, no. 5, pp. 1241–1248, 2020.
- [195] T. Koshy, *Fibonacci and Lucas Numbers with Applications*, vol. 1. John Wiley & Sons, 2017.
- [196] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, “Convergence properties of the nelder–mead simplex method in low dimensions,” *SIAM Journal on optimization*, vol. 9, no. 1, pp. 112–147, 1998.