

MÉTODO DE TRANSFERENCIA HÚMEDA LIBRE DE POLÍMERO DE MATERIALES VAN DER WAALS

POLYMER-FREE WET TRANSFER METHOD OF VAN DER WAALS MATERIALS

C. Borrazás¹, M. Aversa^{1,2}, A. V. Bragas^{1,2} y G. Grinblat^{*1,2}

¹Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física. Buenos Aires, Argentina

²CONICET - Universidad de Buenos Aires, Instituto de Física de Buenos Aires (IFIBA). Buenos Aires, Argentina

Recibido: 30/04/2025 ; Aceptado: 15/07/2025

La transferencia de materiales del tipo van der Waals es un paso fundamental para su caracterización y aplicación en dispositivos, ya que permite estudiar sus propiedades intrínsecas sin interferencias del entorno de síntesis. En este trabajo se presenta una técnica de transferencia húmeda libre de polímeros, utilizando exclusivamente agua como medio de separación. Esta metodología permite transferir cristales de MoS₂ desde su sustrato de crecimiento a superficies arbitrarias. A diferencia de otros métodos húmedos, permite seleccionar pequeñas regiones del material a transferir, lo cual habilita la reutilización del mismo sustrato de síntesis para múltiples experimentos. Mediante caracterización óptica y espectroscopía Raman, se verifica la conservación de la morfología y calidad estructural del material transferido. La simplicidad y versatilidad del procedimiento lo convierten en una alternativa atractiva frente a otras técnicas de transferencia.

Palabras Clave: disulfuro de molibdeno, transferencia húmeda, materiales 2D

The transfer of van der Waals materials is a fundamental step for their characterization and integration into devices, as it allows the study of their intrinsic properties without interference from the synthesis environment. In this paper, we present a polymer-free wet transfer technique that uses only water as the separation medium. This methodology enables the transfer of MoS₂ crystals from their growth substrate onto arbitrary surfaces. Unlike other wet transfer methods, it allows the selective transfer of small regions of the material, making it possible to reuse the same growth substrate for multiple experiments. Optical microscopy and Raman spectroscopy confirm the preservation of both morphology and structural quality of the transferred material. The simplicity and versatility of the procedure make it an attractive alternative to conventional transfer techniques.

Keywords: molybdenum disulfide, wet transfer, 2D materials

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2025.36.4.90-94>

 ISSN - 1850-1168 (online)

I. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los materiales bidimensionales (2D) han captado un creciente interés debido a sus propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas únicas [1] [2], las cuales emergen como consecuencia de su espesor atómico. Ejemplos como el grafeno, el disulfuro de molibdeno (MoS₂) o el diseleniuro de tungsteno (WSe₂) han abierto nuevas líneas de investigación en física de la materia condensada, optoelectrónica y nanoingeniería [3]. Para su estudio y aplicación en dispositivos, es fundamental disponer de métodos que permitan manipular estos materiales con el fin de transferirlos desde el sustrato sobre el cual fueron sintetizados hacia otro soporte de interés, sin alterar su morfología ni sus propiedades físicas.

Existen diversas técnicas desarrolladas para lograr estas transferencias, que pueden clasificarse globalmente en métodos secos y métodos húmedos. Los métodos secos suelen involucrar el uso de un sello viscoelástico adherido a un posicionador XYZ, con el cual se recoge el cristal del sustrato de crecimiento y se lo deposita de manera controlada sobre el sustrato final [4]. Una ventaja destacada de estos procedimientos es la posibilidad de realizar transferencias deter-

ministas, lo cual permite seleccionar y posicionar con precisión cristales individuales. Este tipo de métodos presenta ciertas desventajas, tales como la posible contaminación del material transferido por residuos del sello viscoelástico, la aplicación de fuerzas mecánicas durante la manipulación que pueden generar tensiones en el cristal, una eficiencia de transferencia que no siempre es alta, y dificultades para trabajar con cristales de gran tamaño o geometría irregular, los cuales pueden plegarse o romperse durante el proceso.

Por otro lado, los métodos de transferencia húmeda generalmente consisten en recubrir el material 2D con una película de polímero (como polimetilmetacrilato, PMMA) y luego sumergir el conjunto en una solución acuosa que permite separar el polímero, junto al material, del sustrato de síntesis [5]. Gurarslan et al. [6] presentaron un método húmedo donde se emplea una película de poliestireno como soporte del MoS₂ y se utiliza agua como agente interfacial para iniciar el despegue, aprovechando la diferencia de energías superficiales entre el MoS₂ (hidrofóbico) y el sustrato de crecimiento (hidrofílico). Esta técnica permite realizar transferencias rápidas y con alto grado de uniformidad, minimizando el uso de fuerzas mecánicas y sin la utilización de soluciones. No obstante, al igual que otros métodos húmedos, introduce el uso de polímeros, los cuá-

* grinblat@df.uba.ar

les pueden dejar impurezas no deseadas sobre la muestra, ya sea provenientes del propio polímero o del solvente utilizado para removerlo. Además, este procedimiento no permite seleccionar de forma determinista una región particular del material, sino que implica la transferencia completa de todo lo presente sobre el sustrato de crecimiento, lo cual limita su reutilización y versatilidad experimental.

En este trabajo, se propone una mejora a dichos métodos, mediante una técnica de transferencia húmeda que prescinde completamente del uso de polímeros intermedios. Esta metodología permite transferir pequeñas regiones de una muestra hacia sustratos arbitrarios, utilizando únicamente agua como medio para el despegado interfacial. La posibilidad de seleccionar y transferir secciones específicas del material sintetizado, sin necesidad de removerlo en su totalidad, habilita además el aprovechamiento múltiple de una misma muestra para estudios comparativos sobre distintos sustratos, reduciendo la demanda de síntesis adicionales y preservando la calidad del material.

II. MÉTODOS

Fabricación de muestras

Para estudiar este método de transferencia se fabricaron cristales de MoS₂ mediante deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) utilizando polvos de trióxido de molibdeno (MoO₃) y azufre (S) como precursores. Estos se colocaron en un tubo de cuarzo dentro de un horno tubular, donde fueron calentados en atmósfera de argón hasta generar vapores que reaccionaron y se depositaron sobre un sustrato de vidrio borosilicatado, el cual se ubicó sobre una placa de alúmina. Al optimizar parámetros como la temperatura, el flujo de gas, la masa de los precursores y el tiempo de deposición, tomando de referencia los reportados en la literatura [7], se obtuvieron cristales con espesor variable (multi- y monocapa) y morfología triangular (ver Fig. 3 (a)).

Para la síntesis de los cristales presentados en este trabajo, se emplearon los siguientes parámetros: masas de $(1,40 \pm 0,01)$ g de S y $(0,24 \pm 0,01)$ mg de MoO₃, posicionados a $(25,0 \pm 0,2)$ cm de distancia entre sí dentro del tubo de cuarzo (34 mm de diámetro interno). El horno se calibró para alcanzar temperaturas de (200 ± 2) °C en la zona del S y (1000 ± 2) °C en la del MoO₃, con un flujo de Ar de (40 ± 1) sccm durante 10 min de deposición.

Método de transferencia

Para transferir los cristales de MoS₂ desde los sustratos de vidrio utilizados en su síntesis por CVD hacia sustratos arbitrarios, se emplea una técnica de transferencia húmeda basada exclusivamente en el uso de agua. Esta técnica aprovecha las propiedades hidrofóbicas del MoS₂ y la hidrofilicidad del vidrio, lo que facilita la infiltración del agua entre ambas superficies y permite el despegue del cristal.

El procedimiento se lleva a cabo utilizando un sistema como el esquematizado en la Fig. 1. Este está compuesto por un microscopio óptico de reflexión y un brazo móvil equipado con un posicionador XYZ y un posicionador angular, que permiten un control preciso de la posición y orientación del sustrato durante la transferencia. Se adosa al brazo un portaobjetos, el cual sujetta al sustrato sobre el

que se encuentra sintetizado el MoS₂. Por otro lado, se coloca el sustrato receptor en la plataforma del microscopio.

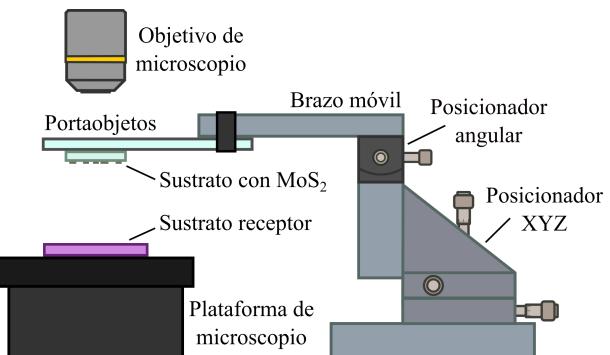


FIG. 1: Esquema de la configuración experimental utilizada para realizar transferencias. Se observa el brazo móvil con posicionadores XYZ y angular que permiten alinear la zona a transferir del sustrato de síntesis con el sustrato receptor.

Mediante el uso combinado del brazo móvil y la plataforma del microscopio, se alinea la región del sustrato que contiene el material a transferir con la zona específica del sustrato receptor sobre la cual se desea depositarlo. Notar que este primer sustrato debe ser transparente para que sea posible la detección del MoS₂ sobre el mismo a través del microscopio, pero no necesariamente la superficie receptora. Luego, manteniendo el foco del microscopio sobre la última, se utiliza una micropipeta para colocar una gota de agua milli-Q sobre la zona a la que se transferirá el material (Fig. 2 (a)). La dimensión de la gota determina el tamaño de superficie del sustrato con MoS₂ que podrá transferirse. Utilizando una micropipeta de rango 0,5 – 10 µL es posible obtener una pequeña gota de hasta 1,2 mm de diámetro (de volumen < 0,3 µL). Este diámetro puede modificarse según la necesidad, colocando un mayor volumen de agua. A continuación, se baja el brazo hasta que el sustrato con MoS₂ hace contacto con la gota de agua (Fig. 2 (b)). Al entrar en contacto el MoS₂ con el agua, los cristales se despegan del sustrato de vidrio borosilicatado debido a la diferencia de afinidad superficial entre los materiales involucrados. Esta diferencia favorece la infiltración del agua en la interfaz entre el cristal y el sustrato, lo que reduce la adhesión interfacial y facilita la separación del MoS₂ [6]. De este modo, el material queda suspendido sobre la película líquida, permitiendo su posterior transferencia hacia el sustrato receptor. Al cabo de unos 15 s de contacto, el brazo se eleva lentamente, permitiendo que los cristales queden depositados sobre el nuevo sustrato (Fig. 2 (c)). Finalmente, se deja evaporar el agua a temperatura ambiente durante un período de aproximadamente 5 min para completar la transferencia (Fig. 2 (d)).

Esta técnica de transferencia resultó ser efectiva para una amplia variedad de cristales de MoS₂, tanto en tamaño como en espesor. No se observó una limitación asociada al tamaño de los cristales transferidos, logrando una manipulación eficaz tanto de cristales muy pequeños (del orden de 5 µm de lado) como de otros significativamente mayores. Asimismo, se transfirieron con éxito cristales de diversos espesores, que incluyen desde monocapas hasta estructuras compuestas por centenas de capas.

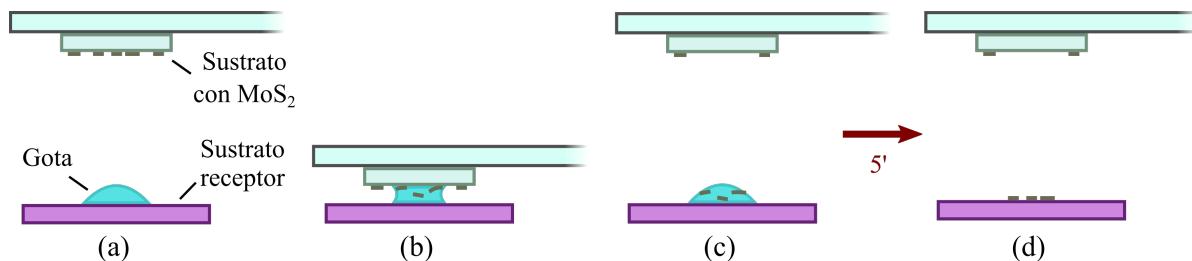


FIG. 2: Secuencia de pasos para la transferencia húmeda de MoS₂. (a) Se deposita una gota de agua sobre el sustrato receptor. (b) El sustrato con MoS₂ es descendido hasta entrar en contacto con la gota. (c) Se eleva el sustrato de síntesis, quedando el cristal depositado sobre el sustrato receptor. (d) El agua se deja evaporar a temperatura ambiente, completando el proceso de transferencia.

Caracterización óptica

Las muestras sintetizadas y transferidas fueron inicialmente caracterizadas mediante microscopía óptica de transmisión y de reflexión, lo que permitió evaluar la morfología de los cristales y realizar una estimación preliminar de su espesor a partir del contraste óptico.

Para una caracterización cuantitativa de los cristales respecto al número de capas, interacción con el sustrato y calidad cristalina, se los analizó mediante espectroscopía Raman. Se utilizó un espectrómetro Raman Horiba Jobin-Yvon U1000 con una resoluciónpectral de $0,2\text{ cm}^{-1}$, acoplado a una cámara CCD Horiba Symphony enfriada con nitrógeno líquido. La excitación se efectuó con un láser de argón enfriado por aire Spectra-Physics 177-G02, empleando su línea de emisión más intensa ($\lambda = 514,5\text{ nm}$), enfocado sobre la muestra con un objetivo de apertura numérica 0,6, en un diámetro de aproximadamente $1\text{ }\mu\text{m}$.

III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Microscopía óptica

En la Fig. 3 se presentan imágenes de microscopía óptica de reflexión de cristales antes (a) y después (b) de ser transferidos hacia un sustrato de SiO₂/Si. Se observa una morfología triangular, propia de los dicalcogenuros de metales de transición sintetizados por CVD [7], y dos tonalidades bien marcadas en gran parte de los cristales: regiones centrales con mayor contraste óptico que las periféricas. Esta variación en el contraste constituye un primer indicio de una diferencia en el número de capas entre las regiones centrales y periféricas de los cristales. Tras la transferencia húmeda, se confirma la preservación de la integridad estructural en la mayoría de los cristales, aunque se observan fracturas localizadas en áreas específicas. Por otro lado, no se presentan residuos, dado que el único intermediario durante la transferencia fue el agua.

Espectroscopía Raman

En la Fig. 3 (c) se muestran los espectros Raman de los cristales antes (vidrio) y después (SiO₂/Si) de ser transferidos. Los espectros del material sobre el sustrato de síntesis (vidrio) se obtuvieron mediante el promedio de varias mediciones, con el fin de mejorar la relación señal-ruido. En todos los casos se observa la presencia de los modos vibracionales característicos del MoS₂: E_{2g}¹ ($\sim 385\text{ cm}^{-1}$) y A_{1g} ($\sim 410\text{ cm}^{-1}$) [8].

La separación entre los modos E_{2g}¹ y A_{1g} permite determinar el número de capas de los cristales de MoS₂ [9]. En

estas muestras, un análisis resuelto espacialmente demuestra una heterogeneidad en el espesor. Se analizó la posición de los modos a partir de ajustes lorentzianos sobre cada pico. En los cristales sobre el vidrio borosilicatado, se observó una diferencia entre picos de $(18,7 \pm 0,1)\text{ cm}^{-1}$ en las regiones periféricas y de $(21,7 \pm 0,1)\text{ cm}^{-1}$ en las centrales, valores que corresponden a monocapa y bicapa de MoS₂, respectivamente [9]. Tras la transferencia al sustrato de SiO₂/Si, estas diferencias se mantuvieron esencialmente invariables ($(18,75 \pm 0,07)\text{ cm}^{-1}$ en la periferia y $(21,75 \pm 0,04)\text{ cm}^{-1}$ en el centro), lo que confirma la preservación del material. La ausencia de corrimientos adicionales en los modos E_{2g}¹ y A_{1g} luego de la transferencia tanto para la zona central como la periférica indica que este método de transferencia no introduce tensiones mecánicas significativas en el material. Adicionalmente, la calidad cristalina se puede estudiar a partir del ancho a mitad de altura del modo E_{2g}¹ [6]. En la zona periférica se obtuvo un ancho de $(2,3 \pm 0,1)\text{ cm}^{-1}$ sobre el vidrio y de $(2,5 \pm 0,1)\text{ cm}^{-1}$ sobre SiO₂/Si, mientras que para la zona central fue de $(2,8 \pm 0,1)\text{ cm}^{-1}$ tanto en el vidrio como en el SiO₂/Si. Este resultado indica que la calidad cristalina no sufre modificaciones por el proceso de transferencia.

La técnica propuesta en este trabajo permite transferir cristales de MoS₂ sin limitaciones respecto a su espesor ni tamaño lateral, no requiere el uso de polímeros intermedios ni solventes, y presenta la ventaja de evitar la aplicación de fuerzas mecánicas sobre los cristales, lo cual contribuye a preservar su integridad estructural. Además, al minimizar la deformación mecánica durante el proceso, salvo quiebres ocasionales que pueden ocurrir durante el proceso de despegue o secado, se evita la generación de tensiones internas en el material. Esto es particularmente relevante dado que dichas tensiones pueden modificar sus propiedades ópticas, electrónicas y vibracionales, incluyendo desplazamientos en los modos Raman y alteraciones en la intensidad y posición del pico de fotoluminiscencia [8]. Asimismo, permite transferir material sobre cualquier superficie arbitraria, siempre que esta no se vea afectada por el contacto con agua. Si bien no se trata de un método determinista, el control sobre el tamaño de la gota de agua permite transferir selectivamente pequeñas regiones del sustrato de síntesis ($\sim 1\text{ mm}$), a diferencia de otros métodos húmedos en los que resulta necesario trasladar la totalidad de los cristales presentes sobre dicho sustrato [5][6]. Esta característica permite transferir hacia múltiples sustratos receptores, material de un mismo sustrato de síntesis.

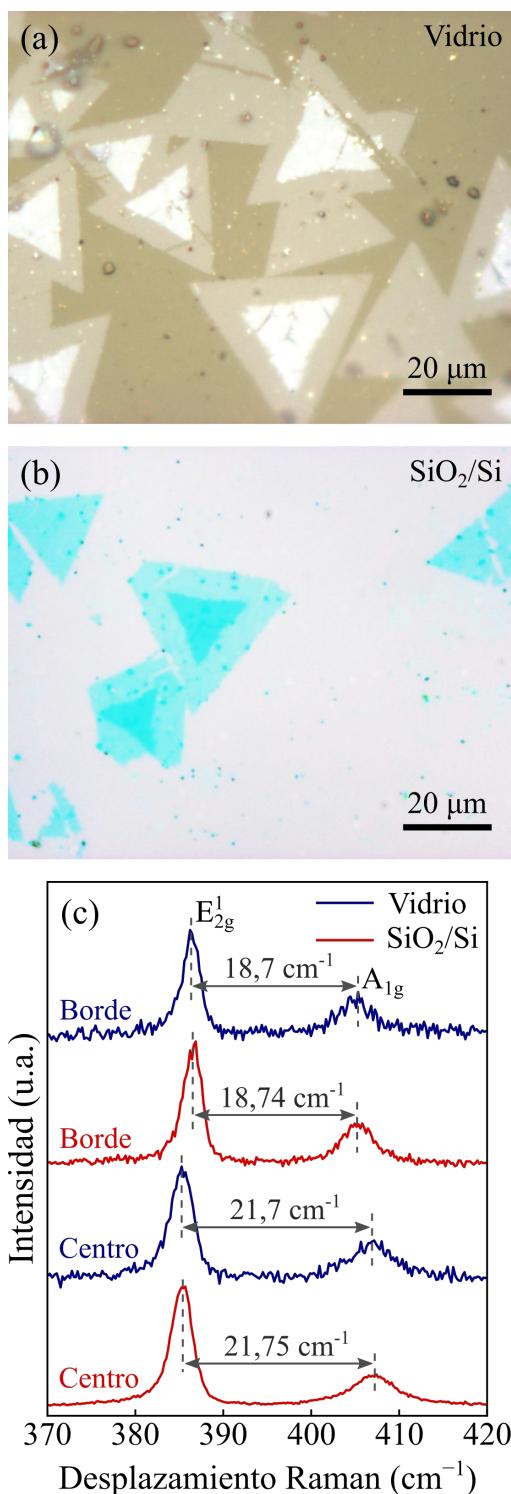


FIG. 3: Imágenes de microscopía óptica de reflexión de cristales de MoS₂. (a) Sobre el sustrato de síntesis (vidrio borosilicatado), (b) transferidos a un sustrato de SiO₂/Si. (c) Espectros Raman de los cristales en las zonas central y del borde antes (vidrio) y después (SiO₂/Si) de ser transferidos.

El método de transferencia desarrollado fue probado con cristales de MoS₂ pero puede ser también empleado con otros materiales de la misma familia como ser MoSe₂, WS₂, WTe₂, entre otros, sin necesidad de realizar calibración previa alguna.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló y validó un método de transferencia húmeda para materiales bidimensionales que prescinde del uso de polímeros o solventes orgánicos, utilizando únicamente agua como agente de separación. La técnica permite realizar transferencias precisas de regiones (~ 1 mm) seleccionadas del material, lo cual representa una ventaja significativa frente a métodos húmedos convencionales que implican la transferencia completa del sustrato de síntesis. La caracterización mediante microscopía óptica y espectroscopía Raman demuestra que la morfología, el número de capas y la calidad cristalina del MoS₂ se conservan tras el proceso, sin evidencia de tensiones inducidas ni contaminación superficial. Además, el método mostró ser efectivo para una amplia gama de tamaños y grosos de cristales, evidenciando su versatilidad. En conjunto, estos resultados posicionan a esta técnica como una alternativa simple, reproducible y limpia para la transferencia de materiales de van der Waals.

V. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado parcialmente por los proyectos PICT 2021 IA 363 y PICT 2021 GRF TI 349 (ANPCyT), PIP 11220200101465 (CONICET), y UBACyT Proyecto 20020220200078BA.

REFERENCIAS

- [1] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks y M. C. Hersam. Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. en. *ACS Nano* **8**, 1102-1120 (2014). ISSN: 1936-0851, 1936-086X. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn500064s>.
- [2] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl y J. E. Goldberger. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **7**, 2898-2926 (2013). <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>.
- [3] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman y M. S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. en. *Nature Nanotechnology* **7**, 699-712 (2012). ISSN: 1748-3387, 1748-3395. <https://www.nature.com/articles/nnano.2012.193>.
- [4] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. Van Der Zant y G. A. Steele. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. en. *2D Materials* **1**, 011002 (2014). ISSN: 2053-1583. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/1/1/011002>.
- [5] M. Sharma, A. Singh y R. Singh. Monolayer MoS₂ Transferred on Arbitrary Substrates for Potential Use in Flexible Electronics. *ACS Applied Nano Materials* **3**, 4445-4453 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00551>.
- [6] A. Gurarslan, Y. Yu, L. Su, Y. Yu, F. Suarez, S. Yao, Y. Zhu, M. Ozturk, Y. Zhang y L. Cao. Surface-Energy-Assisted Perfect Transfer of Centimeter-Scale Monolayer and Few-Layer MoS₂ Films onto Arbitrary Substrates. en. *ACS Nano* **8**, 11522-11528 (2014). ISSN: 1936-0851, 1936-086X. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn5057673>.

- [7] Z. Zhang, X. Xu, J. Song, Q. Gao, S. Li, Q. Hu, X. Li e Y. Wu. High-performance transistors based on monolayer CVD MoS₂ grown on molten glass. en. *Applied Physics Letters* **113**, 202103 (2018). ISSN: 0003-6951, 1077-3118. <https://pubs.aip.org/apl/article/113/20/202103/1059740/High-performance-transistors-based-on-monolayer>.
- [8] H. J. Conley, B. Wang, J. I. Ziegler, R. F. Haglund, S. T. Pantelides y K. I. Bolotin. Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂. en. *Nano Letters* **13**, 3626-3630 (2013). ISSN: 1530-6984, 1530-6992. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl4014748>.
- [9] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone y S. Ryu. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. en. *ACS Nano* **4**, 2695-2700 (2010). ISSN: 1936-0851, 1936-086X. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nm1003937>.