



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada

Transferencia eficiente de cristales de MoS_2 mediante eutectogel formado *in situ* mediante fotopolimerización

T E S I S

Que para optar por el grado de

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

Iván García Nieto

Tutor Principal:

Dr. Josué David Mota Morales
Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada

Miembros de comité tutor:

Dr. Andrés de Luna Bugallo
Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada

Dr. Hageo Deserina Enriquez
Centro de Investigaciones en Óptica A.C.

Santiago de Querétaro, Qro. Septiembre 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria

A Baltazar Nieto...

Resumen

Los materiales bidimensionales y sus heteroestructuras de Van der Waals han demostrado un enorme potencial para el avance de innovaciones tecnológicas en electrónica, optoelectrónica, catálisis y el almacenamiento de energía. Los métodos de síntesis de estas heteroestructuras juegan un papel preponderante en su aplicación final. En este sentido, el depósito químico de vapor a presión atmosférica (APCVD) ha sido ampliamente utilizado para sintetizar monocapas de MoS₂ con propiedades optoelectrónicas ajustables. Sin embargo, las temperaturas de crecimiento de estos materiales pueden superar los 700°C, lo cual es incompatible con los procesos estándar de microfabricación tipo semiconductor complementario de óxido metálico (CMOS). Una de las alternativas a este problema es “transferir” estos materiales 2D después de su crecimiento, colocándolos en sustratos que sean compatibles con estos procesos sin comprometer la calidad cristalina y la uniformidad del material bidimensional.

Actualmente, los métodos de transferencia son limitados y presentan inconvenientes tales como la introducción de defectos en la estructura del material o contaminación de la superficie, además, los métodos son complejos y en algunos casos es necesario el uso de equipos sofisticados. Para resolver estos inconvenientes, y minimizar residuos y daños estructurales generados durante el proceso, se ha reportado el uso de polímeros, como el acetato de celulosa o polidimetilsiloxano (PDMS), como elementos de soporte de los cristales durante su transferencia. En este sentido, los disolventes eutécticos profundos (DES por sus siglas en inglés *Deep Eutectic Solvent*) inmovilizados en geles no acuosos, llamados eutectogeles, han surgido como una alternativa sustentable a los materiales flexibles con propiedades mecánicas, térmicas y de adhesión sintonizables. Para abordar la transferencia limpia de cristales de MoS₂, en este estudio se propone el uso de eutectogeles obtenidos a partir de DES formados por monómeros (DESm) para realizar la transferencia de cristales 2D. Mediante la fotopolimerización del DESm *in situ* sobre los cristales de MoS₂, éstos pueden ser transferidos a sustratos destino. Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía Raman y de fotoluminiscencia muestran que es posible transferir cristales de MoS₂ sin daños estructurales o impurezas introducidas durante el proceso de transferencia.

Palabras clave: Materiales 2D, Proceso de Transferencia, Solventes Eutécticos profundos

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia por el apoyo incondicional que me ofrecieron durante el transcurso de este viaje. En particular, deseo reconocer el respaldo de mi madre, Silvana Nieto, y de mi tío, Gustavo Nieto, quienes siempre depositaron su confianza en mí.

Quiero expresar mi gratitud a mis asesores académicos. Al Dr. Josué D. Mota Morales por permitirme acceder a su laboratorio, dedicarme su tiempo para compartir sus conocimientos y contribuir a mi desarrollo como investigador. Al Dr. Andrés de Luna Bugallo por su orientación, consejos y enseñanzas que fueron fundamentales para este proyecto. Por último, al Dr. Haggeo Deserina Enriquez por su constante apoyo, valiosas sugerencias y comentarios a lo largo de este período. Quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio, en especial a Saúl, Gris, Kaori y a la Dra. Pris.

Deseo expresar mi gratitud al CONAHCyT por la beca concedida durante mi programa de Maestría, así como al proyecto PAPIIT UNAM 2024-2026 con el código IN115624, titulado "Próxima generación de dispositivos flexibles a partir de eutectogeles, disolventes eutécticos profundos y biopolímeros", por su respaldo en la ejecución de esta investigación.

Quiero agradecer al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales, perteneciente al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM. En particular, deseo agradecer al M. en C. Gerardo Fonseca por su colaboración en la realización de pruebas mecánicas, al M en C. Manuel Aguilar Franco por proporcionar las micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido, al Dr. Mario Enrique Rodríguez García por permitirme utilizar el FT-IR, al Dr. Andrés de Luna Bugallo y al Dr. Mario Flores Salazar, por su asistencia en el manejo del equipo Raman. Asimismo, deseo agradecer a la Dra. Luz María López Marín y al Laboratorio de Nanobi-óptica por facilitarme el uso de su equipo UV-vis, al Dr. Domingo Rangel Miranda por la caracterización de la lámpara ultravioleta y a la Mtra. Perla Itzel Alcántara Llanas por los análisis térmicos. Por último, mi agradecimiento al Dr. Francisco Javier Flores Ruíz por la pequeña estancia dentro de su laboratorio y los resultados obtenidos en la caracterización de mis materiales a través de AFM.



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Graduación con trabajo escrito)**

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado:

Transferencia eficiente de cristales de MoS₂ mediante eutectogel formado via fotopolimerización in situ

que presenté para obtener el grado de-----Maestría-- es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi programa de posgrado, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de graduación.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Iván García Nieto', written over the word 'Atentamente' which is printed below it.

Atentamente

Iván García Nieto
No. cuenta 523025195

(Nombre, firma y Número de cuenta de la persona alumna)

Contenido

<i>Dedicatoria</i>	2
<i>Resumen</i>	3
<i>Agradecimientos</i>	4
<i>Tabla de Figuras</i>	8
<i>Introducción</i>	11
Materiales bidimensionales (2D)	11
Dicalcogenuros de Metales de Transición (DMTs)	11
Síntesis de Dicalcogenuros de Metales de Transición.....	13
Disolventes Eutécticos Profundos (DES) y materiales suaves	14
Disolventes eutécticos profundos (DES)	14
Materiales suaves.....	16
<i>Antecedentes</i>	19
Transferencia limpia de DMTs	19
Eutectogeles preparados por fotopolimerización	23
<i>Hipótesis</i>	28
<i>Objetivos</i>	28
Objetivo general	28
Objetivos específicos	28
<i>Metodología</i>	29
<i>Diseño experimental</i>	30
Materiales	30
Crecimiento de MoS ₂	30
DES monómero	30

Crecimiento de MoS ₂	30
Síntesis de DES polimerizable o DES monómero	33
Fotopolimerización y Transferencia.....	34
Caracterizaciones.....	36
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	36
Caracterización Mecánica.....	37
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	37
Termogravimetría (TGA).....	38
Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	38
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	38
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	38
Espectroscopia Raman	38
<i>Resultados y discusión</i>	<i>39</i>
DES	39
FT-IR	39
Eutectogeles.....	42
Pruebas mecánicas.....	42
UV-vis.....	45
Porcentaje de conversión	47
DSC y TGA	50
Cristales de MoS₂.....	53
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	53
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	55
Espectroscopia RAMAN.....	55
<i>Conclusiones.....</i>	<i>59</i>
<i>Perspectivas a futuro</i>	<i>61</i>
<i>Referencias</i>	<i>62</i>

Tabla de Figuras

Figura 1. Diagrama de las diferentes estructuras de dicalcogenuros de metales de transición. Recuperada y editada de Chem. Rev. 2023, 123, 7, 3329–3442. [65]	12
Figura 2. Estructuras de bandas calculadas a partir de la teoría funcional de densidad de primeros principios (DFT) para MoS ₂ en bulto y monocapa. Recuperada de Nature Nanotech 7, 699–712 (2012). [1].....	13
Figura 3. Esquema simplificado de un reactor APCVD para la síntesis de materiales 2D.	14
Figura 4. Estructuras moleculares de HBD y HBA que pueden combinarse para formar un DES. Recuperada de Chem. Int. Ed., 52: 3074-3085. [5]	15
Figura 5. a) Mezclas de cloruro de colina y urea a 30 °C. (Fracción molar de urea de izquierda a derecha: 0, 0.33, 0.5, 0.66 y 1). Recuperada y editada de Chem. Commun., 2018,54, 13351-13354. [66], b) Representación esquemática de un punto eutéctico en un diagrama de fase de dos componentes. Recuperada de Chem. Rev. 2014, 114, 21, 11060–11082. [4]	16
Figura 6. Representación esquemática de un material suave, en el que el DES es el componente predominante y el segundo componente actúa como gelante formando una red tridimensional. Recuperada y editada de J. of Physical Chemistry B 2020 124 (39), 8465-8478. [7].....	18
Figura 7. Esquema general de los procesos utilizados en transferencia de materiales 2D. Recuperada de ACS Nano 2024, 18, 23, 14841–14876. [67].....	19
Figura 8. Esquema de las etapas del proceso de transferencia química húmeda del grafeno, usando PMMA. Recuperada de Nat. Commun. 2012, 3, 1–7. [22].....	20

Figura 9. Representación esquemática de la transferencia de MoS ₂ , usando PDMS como matriz adhesiva. Recuperada de Achint Jain et al 2018 Nanotechnology 29 265203. [68]	21
Figura 10. Transferencia cristales de MoS ₂ de asistida por hielo por IAT e IST de materiales 2D. Recuperada de Adv. Mater. 2023, 35, 2210503. [26]	22
Figura 11. Representación esquemática de las interacciones entre DES y gelatina. Recuperada de Adv. Mater. Interfaces 2023, 11, 2300536. [27]	24
Figura 12. PDES compuestos de monómeros que actúan como HBDs. Recuperada de J. Mater. Chem. C, 2024, 12, 11265. [69]	25
Figura 13. Esquema del proceso de la generación de radicales libres en la polimerización por radicales libres del monómero estireno usando peróxido de benzoílo como iniciador.	26
Figura 14. (a) Fotoiniciadores y su respectiva longitud de onda específica (b) Reacción esquemática de fotopolimerización con polietilenglicol (PEGDA) empleando difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)-óxido de fosfina (TPO). Recuperada de IEEE Access, vol. 9, pp. 140654-140666, 2021. [70]	27
Figura 15. Diagrama de la metodología.	29
Figura 16. Diagrama de crecimiento de cristales de MoS ₂ sobre SiO ₂ asistidos por KBr utilizando APCVD.	31
Figura 17. Representación gráfica de la estructura atómica de MoS ₂ .	32
Figura 18. Estructuras moleculares EG, MA, PETA, ChCl Y TPO (panel izquierdo). Muestra del DESm sintetizado (panel derecho).	34
Figura 19. Diseño experimental de la transferencia de MoS ₂ a sustratos destino.	36
Figura 20. a) Suaje ASTM. b) Probetas del eutectogel para pruebas de tensión y c) Eutectogel utilizado para pruebas de compresión.	37
Figura 21. Espectros FTIR de TPO (negro), ChCl (azul), PETA (verde), MA (morado), DESm [ChCl-MA-EG] (amarillo) y Eutectogel (agua).	39

Figura 22. Proceso de formación del eutectogel compuesto por ChCl, EG, MA, TPO, PETA.	41
Figura 23. a) Curvas de tensión y b) Curvas de compresión del eutectogel.....	42
Figura 24. Espectro UV-vis obtenido del DESm y Eutectogel.	45
Figura 25. Análisis termogravimétrico (TGA) del eutectogel obtenido mediante fotopolimerización del DESm.....	50
Figura 26. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del eutectogel obtenido mediante fotopolimerización del DESm.....	52
Figura 27. Micrografía SEM de MoS ₂ sintetizado mediante APCVD, antes del proceso de transferencia (150X).....	53
Figura 28. Micrografías SEM obtenidas de MoS ₂ transferido A)2,500X y B) 15,000X.....	54
Figura 29. Imágenes obtenidas a través de AFM de MoS ₂ transferido a SiO ₂ /Si.....	55
Figura 30. a) Espectros Raman superior (MoS ₂ crecido mediante APCVD) e inferior (MoS ₂ transferido a SiO ₂ /Si), b) Imagen óptica, c) y d) Mapeo de intensidades de las señales Raman de los cristales de MoS ₂ transferidos.	57
Figura 31. a), b), c) y d) Mapeo de intensidades de las señales Raman de los cristales de MoS ₂ transferidos. e) Espectros Raman superior (centro del cristal) e inferior (exterior).	58

Introducción

Materiales bidimensionales (2D)

Dicalcogenuros de Metales de Transición (DMTs)

Los materiales bidimensionales (2D), como el grafeno y los Dicalcogenuros de Metales de Transición (DMTs), han despertado un interés considerable desde que Novoselov, Geim y sus colegas lograron aislar el grafeno del grafito mediante exfoliación mecánica en 2004 [1]. El grafeno es el material 2D más investigado debido a su alta movilidad de portadores, excelente conductividad eléctrica y térmica, amplia área superficial específica, transparencia óptica, efecto Hall cuántico y su alto módulo de Young [2]. A pesar de estas características, la falta de una banda prohibida en su estructura de bandas ha limitado su utilización en dispositivos de electrónica. Por otro lado, los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) son materiales bidimensionales que han captado gran atención debido a sus propiedades físicas y químicas únicas [3]. Estos materiales tienen la fórmula general MX_2 , donde M representa un metal de transición, como Mo, W o Nb, y X es un calcógeno, como S, Se o Te [3]. En términos estructurales, los TMDs presentan una estructura en capas, en donde cada material se compone de capas de átomos dispuestos en un patrón tipo sándwich, con una capa de átomos de metal de transición situada entre dos capas de átomos de calcógeno.

Las fuerzas de Van der Waals mantienen unidas estas capas (Figura 1a), permitiendo que se exfolien en láminas delgadas de un solo átomo de espesor, similar al grafeno. La geometría y coordinación de los átomos en los TMDs suelen ser trigonal prismática o octaédrica para el metal de transición con respecto a los átomos de calcógeno. La disposición más común es la estructura hexagonal, con un apilamiento en patrón ABA o ABB, según la fase (2H, 1T, 3R, etc.) [2]. Los TMDs presentan diferentes fases con características estructurales particulares.

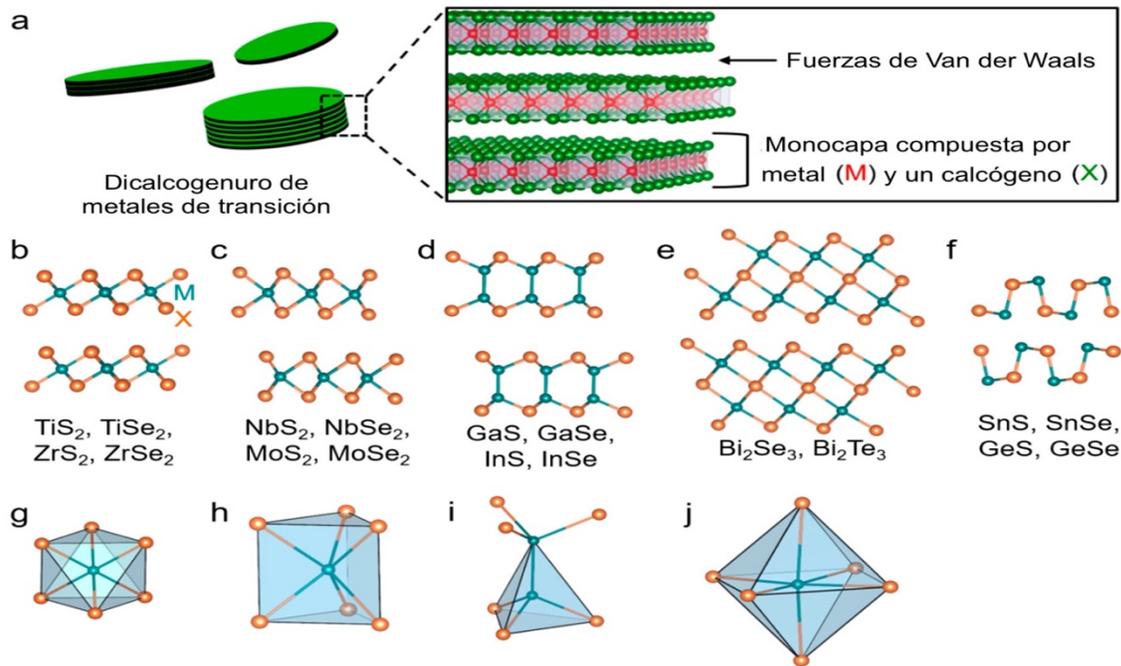


Figura 1. Diagrama de las diferentes estructuras de dicalcogenuros de metales de transición. Recuperada y editada de Chem. Rev. 2023, 123, 7, 3329–3442. [65]

La fase 2H es la más estable y comúnmente observada en estos materiales, destacándose por la coordinación trigonal prismática del metal de transición (Figura 1c-h). Por otro lado, la fase 1T se caracteriza por una coordinación octaédrica (Figura 1e-j), y puede ser metaestable o inducida bajo ciertas condiciones, como la intercalación o la tensión. Finalmente, la fase 3R (Figura 1d-i), aunque menos común, se distingue por un apilamiento romboédrico. En cuanto a sus propiedades, los TMDs pueden exhibir comportamientos metálicos, semiconductores o semimetálicos, dependiendo del material específico. Por ejemplo, el MoS₂ en monocapa tiene un brecha (conocida como *gap*, en inglés) de banda directa de aproximadamente 1.9 eV, es decir, en su estructura de bandas el pico más alto de la banda de valencia se alinea con pico más bajo de la banda de conducción convirtiendo este material en un semiconductor de banda directa (Figura 2), lo que lo hace atractivo para aplicaciones en optoelectrónica y fotovoltaica [1].

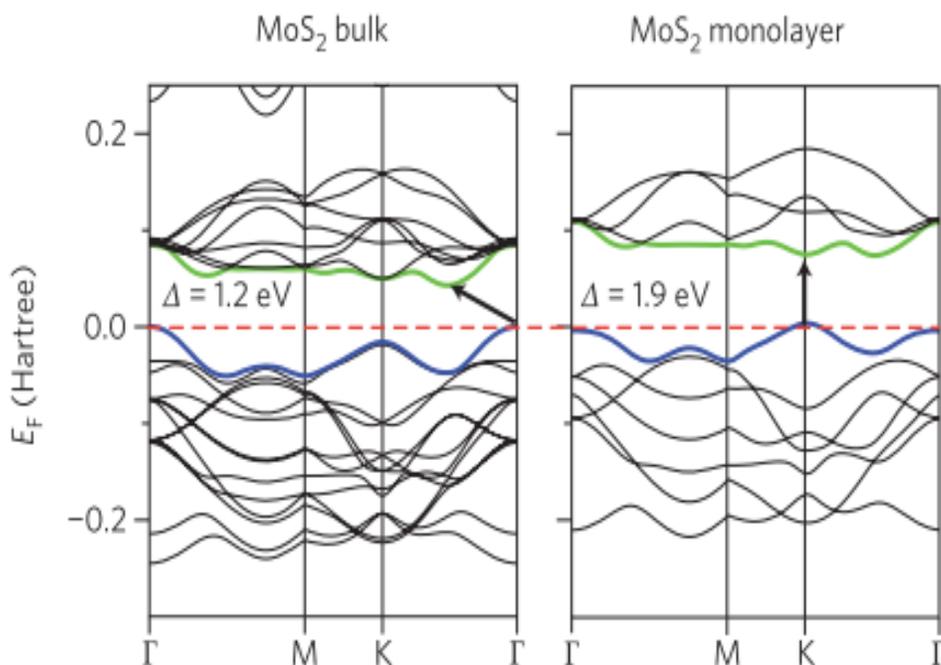


Figura 2. Estructuras de bandas calculadas a partir de la teoría funcional de densidad de primeros principios (DFT) para MoS₂ en bulto y monocapa. Recuperada de *Nature Nanotech* 7, 699–712 (2012). [1]

Síntesis de Dicalcogenuros de Metales de Transición

A lo largo del tiempo, se han desarrollado diversos procedimientos de síntesis de los DMTs con el objetivo de producir materiales bidimensionales de alta calidad. Entre estos métodos se encuentran la exfoliación mecánica y química, así como el depósito químico de vapor (CVD) [2]. A pesar de los avances significativos en la síntesis de materiales bidimensionales (2D), persisten desafíos como la producción a gran escala, el control preciso de la composición y las propiedades estructurales de los materiales. El método de depósito químico de vapor a presión atmosférica (APCVD por sus siglas en inglés *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*) es una técnica utilizada para depositar materiales en forma de películas delgadas sobre un sustrato. En el proceso de depósito químico de vapor a presión atmosférica (APCVD) se transportan precursores químicos en fase gaseosa hacia un sustrato. En este sustrato, una reacción química entre los precursores resulta en el depósito de una película delgada del material deseado. Al

operar a presión atmosférica, el APCVD evita la necesidad de sistemas de vacío, lo que facilita el crecimiento de estos materiales (Figura 3). Sin embargo, para el crecimiento de ciertos materiales, las temperaturas necesarias pueden superar los 700°C, las cuales son incompatibles con los procesos convencionales de microfabricación tipo semiconductor complementario de óxido metálico (CMOS, por sus siglas en inglés *Complementary Metal-Oxide Semiconductor*). Una solución a este inconveniente consiste en realizar la "transferencia" de estos materiales 2D después de su crecimiento, colocándolos en sustratos que sean compatibles con dichos procesos, sin comprometer la calidad cristalina y la uniformidad del material bidimensional.

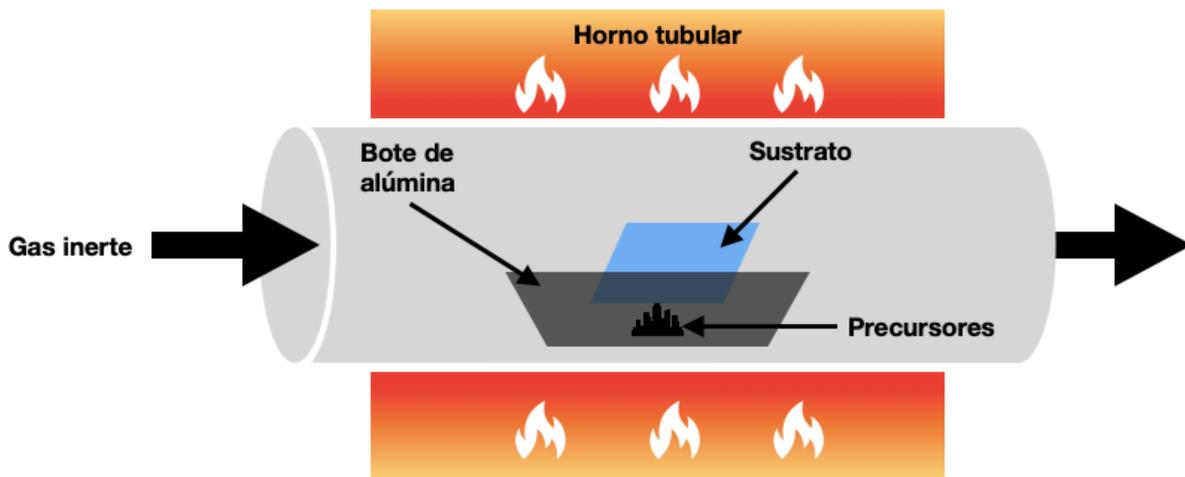


Figura 3. Esquema simplificado de un reactor APCVD para la síntesis de materiales 2D.

Disolventes Eutécticos Profundos (DES) y materiales suaves

Disolventes eutécticos profundos (DES)

Los disolventes eutécticos profundos (DES) son una clase especializada de líquidos formados a partir de la mezcla de dos o más compuestos formadores de enlaces de hidrógeno en proporciones específicas. La formación de un DES implica la combinación de un ácido de Lewis y una base de Lewis. El ácido de Lewis es un aceptor de enlaces de hidrogeno (HBA) y la base de Lewis es un donador de enlaces de hidrogeno (HBD)[4].

Uno de los aspectos más destacados de los DES es la gran diversidad de componentes que pueden ser utilizados para su formulación. La Figura 4 muestra una amplia gama de donantes y aceptores de enlaces de hidrógeno que se pueden utilizar para la síntesis de los DES.

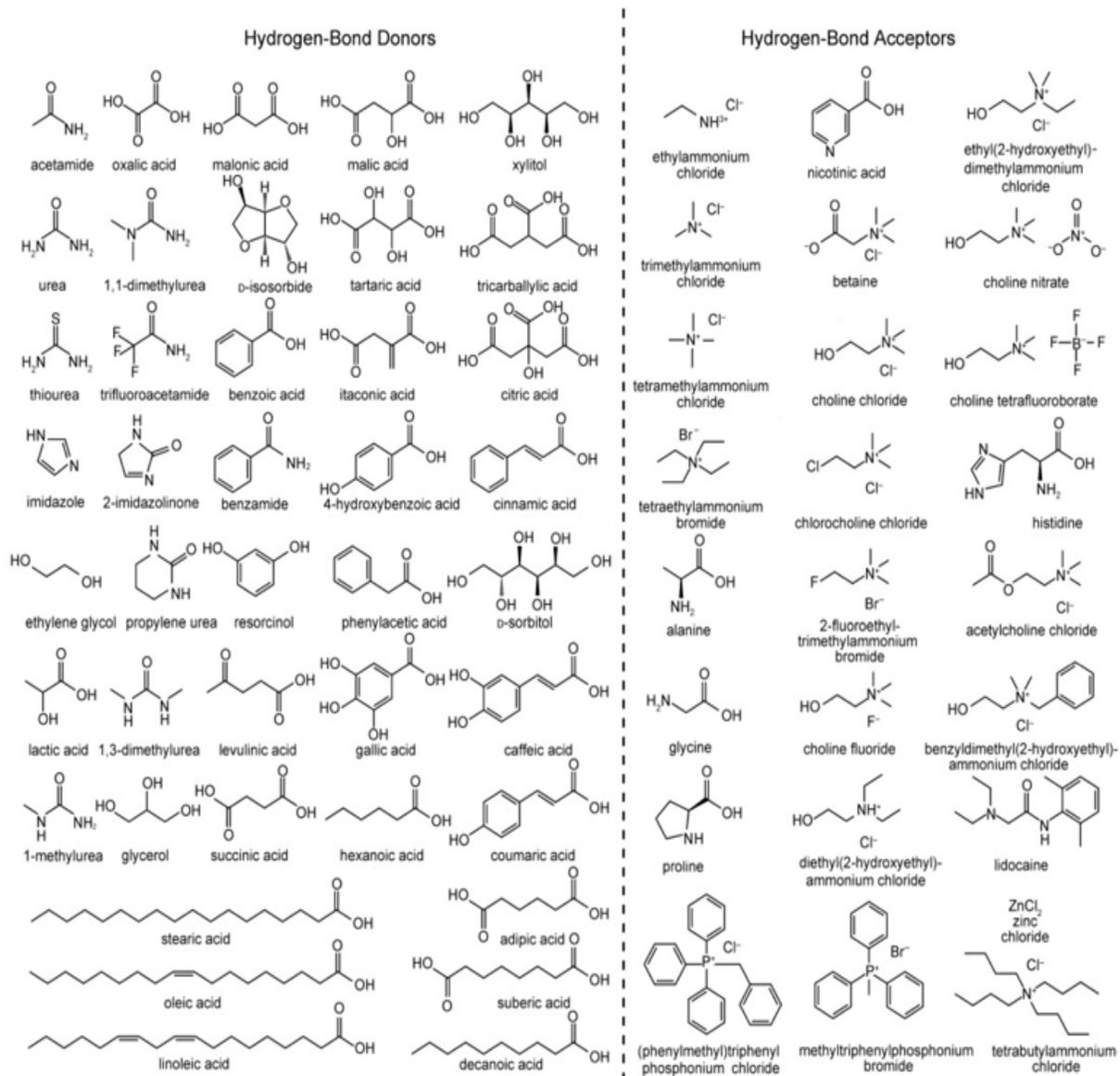


Figura 4. Estructuras moleculares de HBD y HBA que pueden combinarse para formar un DES. Recuperada de Chem. Int. Ed., 52: 3074-3085. [5]

En el panel izquierdo de la Figura 4, se ilustran diversos ejemplos de HBD, que incluyen ácidos orgánicos, alcoholes, aminas, monómeros acrílicos y otros compuestos que poseen grupos funcionales capaces de formar enlaces de hidrógeno. En el panel derecho, se

encuentran los HBA, tales como las sales de amonio cuaternario y otras especies iónicas, que tienen la capacidad de aceptar estos enlaces. Éstos compuestos, cuando se combinan en proporciones específicas, interactúan principalmente a través de enlaces de hidrógeno, además de otras interacciones iónicas y de Van der Waals, formando un sistema eutéctico que tiene un punto de fusión considerablemente más bajo que el de sus componentes individuales [4] (Figura 5b), y por lo tanto son líquidos a temperatura ambiente (Figura 5a).

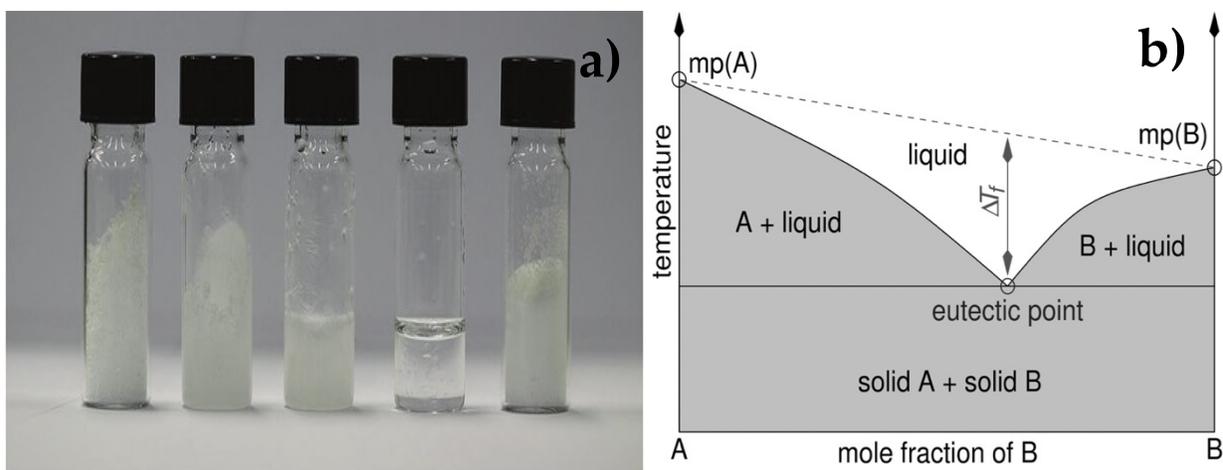


Figura 5. a) Mezclas de cloruro de colina y urea a 30 °C. (Fracción molar de urea de izquierda a derecha: 0, 0.33, 0.5, 0.66 y 1). Recuperada y editada de *Chem. Commun.*, 2018,54, 13351-13354. [66], b) Representación esquemática de un punto eutéctico en un diagrama de fase de dos componentes. Recuperada de *Chem. Rev.* 2014, 114, 21, 11060–11082. [4]

Materiales suaves

Los materiales suaves o “*soft materials*” son una clase de materiales ampliamente versátiles que se caracterizan por su notable capacidad de deformación bajo la acción de fuerzas externas [5]. Estos materiales incluyen una variedad de sustancias tales como coloides, polímeros, geles, elastómeros [6] [7], entre otros. Dentro de esta categoría, los polímeros y geles destacan especialmente por su estructura flexible y capacidad de auto-reparación [6] [8] [9]. Los geles, son materiales que consisten en una red tridimensional que contiene

inmovilizada una fase líquida [7]. Dependiendo de la naturaleza de esta fase líquida, los geles pueden clasificarse como hidrogeles, organogeles, ionogeles [7] y eutectogeles. Cada uno de estos subtipos posee propiedades específicas que los hacen adecuados para distintas aplicaciones. Por ejemplo, los hidrogeles, con una fase líquida compuesta mayoritariamente con agua, son altamente biocompatibles [10] [11] [12], lo que los hace ideales para aplicaciones en medicina y biotecnología. Los ionogeles, con su fase líquida compuesta de líquidos iónicos, ofrecen estabilidad química [12] y son útiles en aplicaciones energéticas, electrónicas, y muchas otras áreas (Figura 6). Los eutectogeles son una categoría de materiales suaves, formados a partir de la integración de disolventes eutécticos profundos (DES) en una matriz polimérica o en una red de moléculas gelantes de bajo peso molecular [13]. Una de las características más importantes de los eutectogeles es su capacidad para incorporar diferentes componentes en la red tridimensional, como polímeros o nanomateriales [7], lo que les confiere una diversidad de propiedades adicionales. Estos materiales pueden exhibir conductividad iónica elevada en el rango de decenas de mS/cm^{-1} a temperatura ambiente, lo que los hace ideales para su uso en dispositivos electrónicos y sensores flexibles de tensión [10]. Además, la baja volatilidad de los DES [14] garantiza que los eutectogeles sean estables incluso en condiciones extremas de temperatura y presión (por ejemplo, a temperaturas subcero o en vacío), lo que es especialmente útil en aplicaciones donde se requiere durabilidad y confiabilidad a largo plazo [13]. Otra propiedad destacada de los eutectogeles es su capacidad de auto-reparación [15] [6] [8], es decir, que pueden recuperar su estructura y funcionalidad después de sufrir daños mecánicos o incluso después de ser cortados. Esto, junto con su capacidad de adhesión [6] y su tolerancia a un amplio intervalo de temperaturas (destacando sobre todo temperaturas por debajo de 0°C sin congelarse) [16], amplía significativamente su utilidad en aplicaciones que requieren materiales inteligentes y adaptativos. Ejemplos de tales aplicaciones incluyen sistemas de entrega controlada de medicamentos [8], donde los eutectogeles pueden

liberar fármacos de manera precisa en respuesta a estímulos específicos; sensores biológicos que necesitan alta sensibilidad y flexibilidad [13]; dispositivos electrónicos y baterías donde se requiere una alta conductividad y estabilidad [17], entre otros.

Los eutectogeles pueden combinar lo mejor de ambos mundos: la flexibilidad y elasticidad características de los geles, junto con las propiedades distintivas de los DES, como la alta conductividad iónica, estabilidad química, baja toxicidad, baja presión de vapor y alta estabilidad térmica [12] [18] [13] [10] [19]. A estas propiedades se suman otras ventajas como la fácil preparación y el bajo costo [18], lo que los convierte en una opción atractiva para una amplia gama de aplicaciones industriales y científicas que se pueden enmarcar en los principios de la Química verde.

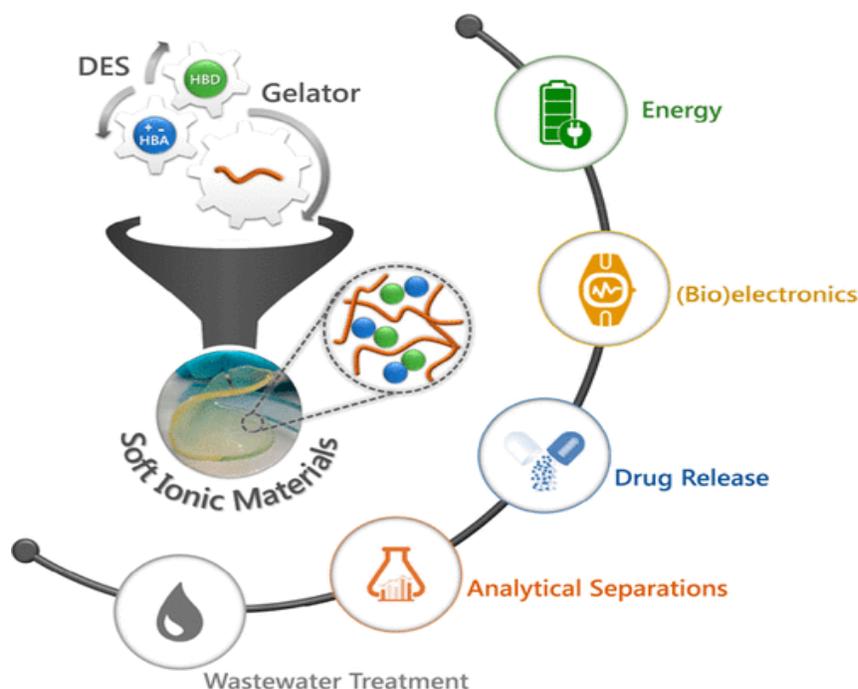


Figura 6. Representación esquemática de un material suave, en el que el DES es el componente predominante y el segundo componente actúa como gelante formando una red tridimensional. Recuperada y editada de J. of Physical Chemistry B 2020 124 (39), 8465-8478. [7]

Antecedentes

Transferencia limpia de DMTs

Las técnicas de transferencia de materiales 2D desempeñan un papel crucial en la preservación de la integridad estructural y las propiedades intrínsecas de estos materiales 2D durante su integración en diversos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Entre las metodologías más destacadas se encuentran: transferencia húmeda (*wet transfer*), transferencia en seco (*dry transfer*) y transferencia *quasi-seca* (*quasi-dry transfer*) (Figura 7).

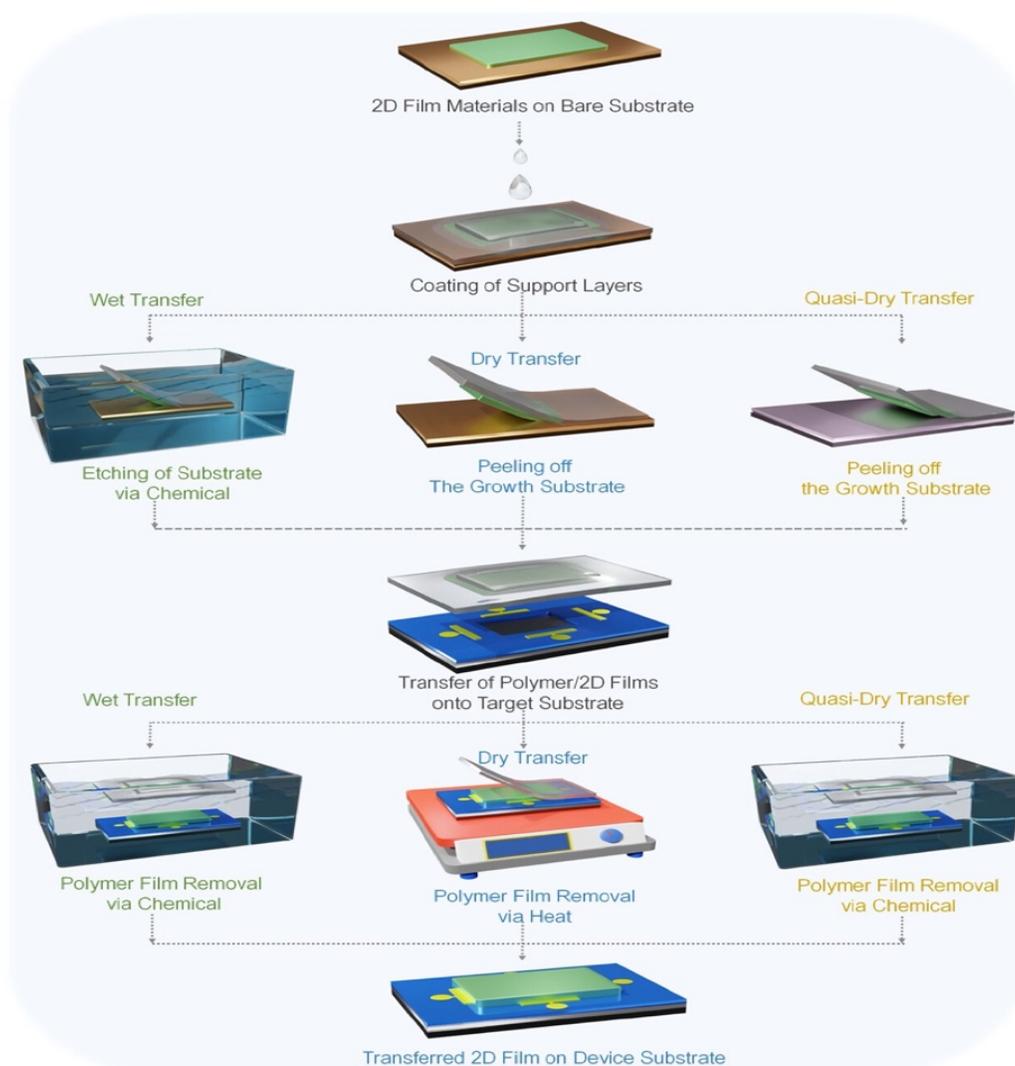


Figura 7. Esquema general de los procesos utilizados en transferencia de materiales 2D. Recuperada de ACS Nano 2024, 18, 23, 14841–14876. [67]

La transferencia húmeda (*wet transfer*), generalmente utiliza polimetilmetacrilato (PMMA) como capa de soporte de los materiales, para posteriormente sumergir el sustrato en soluciones acidas como hidróxido de sodio (NaOH) o ácido nítrico (HNO₃) para facilitar el proceso de separación y transferencia del material 2D [20] [21] [22](Figura 8).

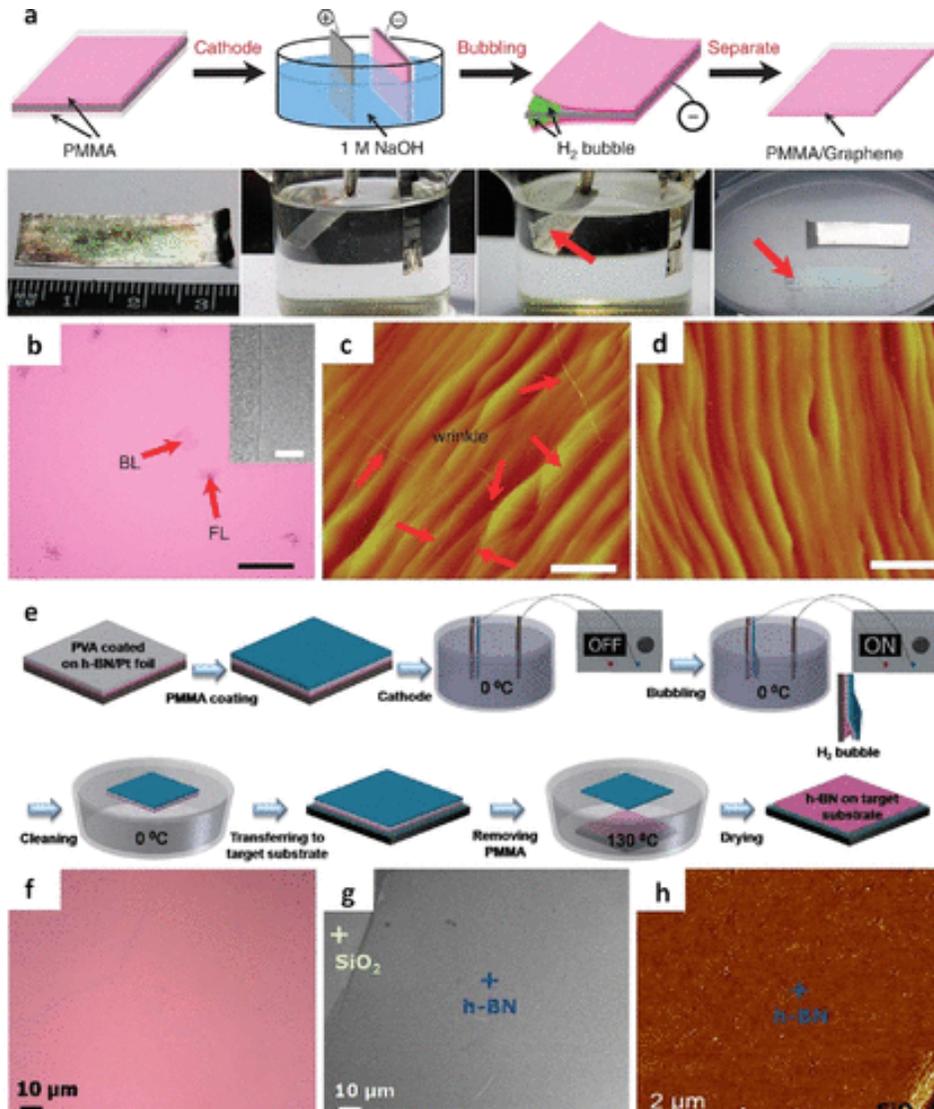


Figura 8. Esquema de las etapas del proceso de transferencia química húmeda del grafeno, usando PMMA. Recuperada de Nat. Commun. 2012, 3, 1–7. [22]

Esta técnica, ampliamente estudiada y empleada, es la más utilizada debido a su eficacia probada y su capacidad para aplicar bajas tensiones mecánicas, lo que ayuda a preservar

la estructura del material durante la transferencia [23] [24]. Sin embargo, este método presenta algunas desventajas, como el uso de ácidos para atacar el sustrato donde se sintetizan los materiales, además es necesario el empleo de acetona para eliminar los residuos del polímero.

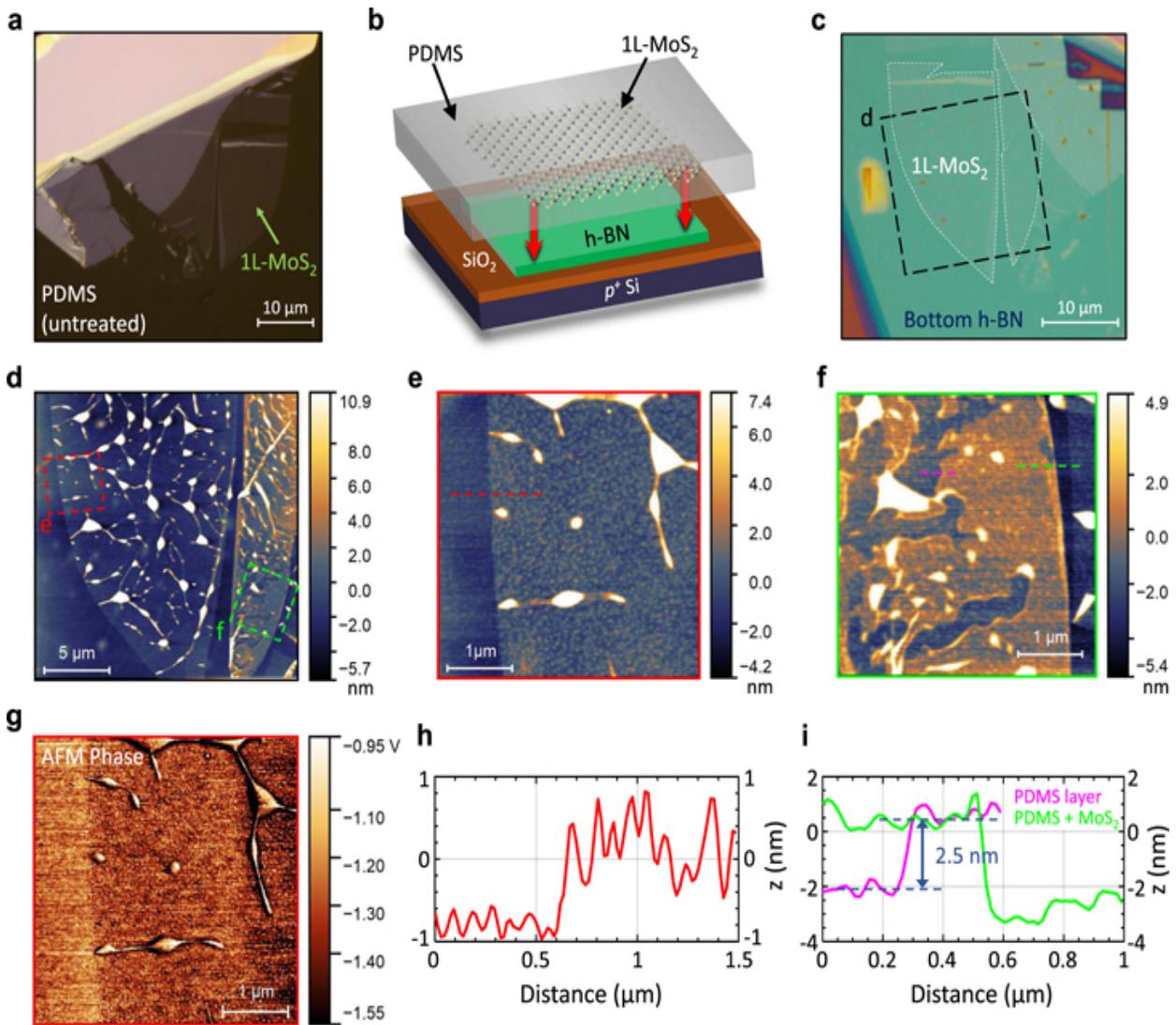


Figura 9. Representación esquemática de la transferencia de MoS₂, usando PDMS como matriz adhesiva. Recuperada de Achint Jain et al 2018 Nanotechnology 29 265203. [68]

Por otro lado, la transferencia en seco emplea materiales poliméricos con características mecánicas intrínsecas. Un ejemplo es el uso de carbonato de polipropileno (PPC) o el polidimetilsiloxano (PDMS), en donde controlando la temperatura es posible mejorar la

adhesión y permitir un control preciso del proceso [25]. Esta metodología ofrece ventajas, como mayor calidad en la transferencia, áreas de transferencia más amplias y tiempos de procesamientos más cortos en comparación con la transferencia húmeda. Sin embargo, es susceptible a tensiones mecánicas que pueden inducir grietas en los materiales, además de la presencia de residuos de polímeros (Figura 9).

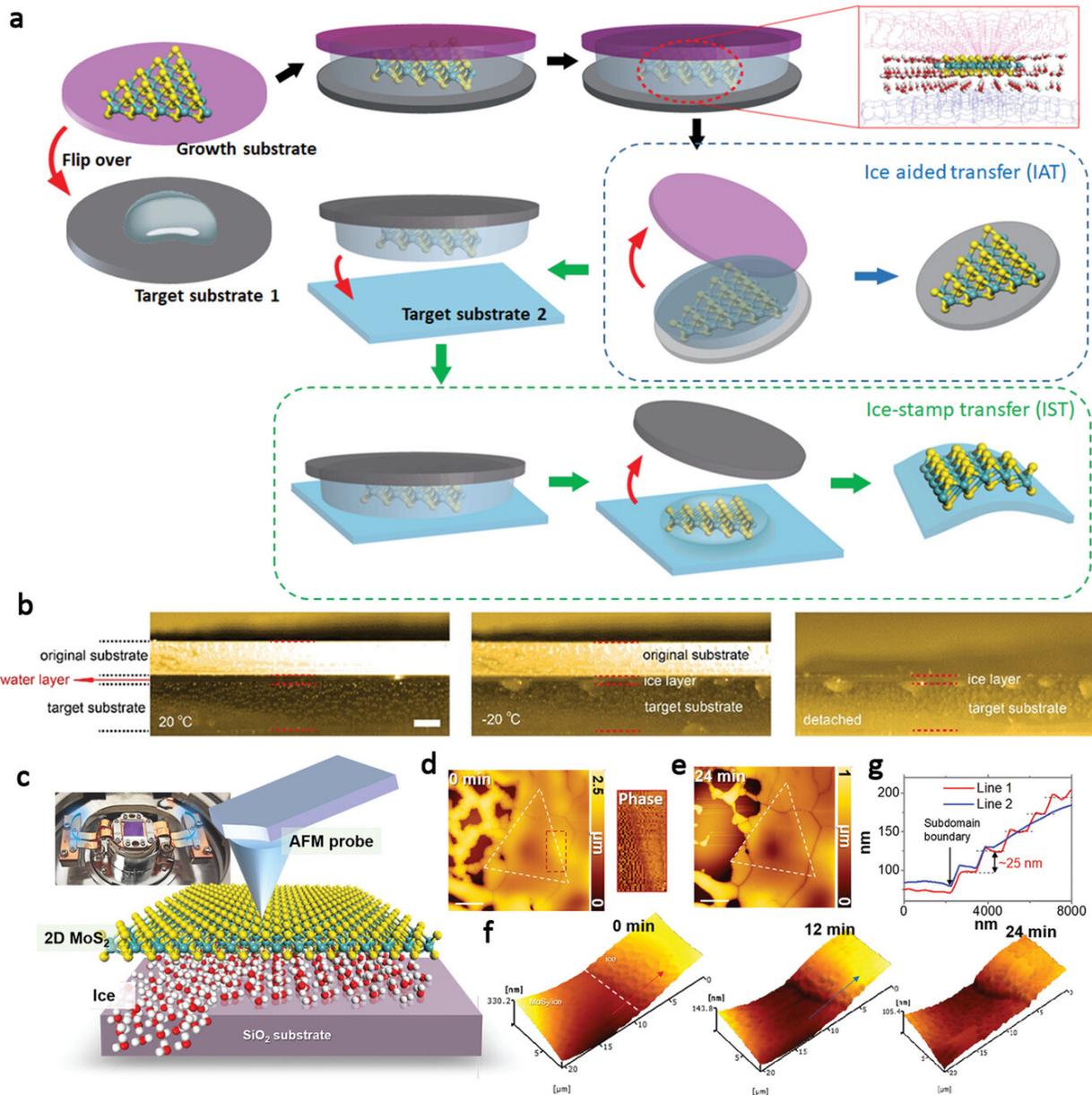


Figura 10. Transferencia cristales de MoS₂ de asistida por hielo por IAT e IST de materiales 2D. Recuperada de Adv. Mater. 2023, 35, 2210503. [26]

En los últimos años, se han implementado técnicas innovadoras de transferencia para abordar las limitaciones existentes y mejorar la calidad de los materiales 2D transferidos. Por ejemplo, Haijun Li y colaboradores [26], realizaron transferencia asistida por hielo (IAT) demostrando una gran eficacia en la transferencia de diversos materiales 2D a una amplia gama de sustratos con mínima contaminación y deformación (Figura 10). Sin embargo, estos métodos suelen ser complejos y en algunos casos es necesario el uso de equipos sofisticados. Por lo que la optimización de las técnicas de transferencia de materiales 2D es un campo multidisciplinario fértil de estudio de las propiedades fundamentales de los TMDs así como de materiales suaves como los eutectogel, lo cual tiene el potencial de impactar grandemente en el desarrollo de tecnologías basadas en materiales bidimensionales. Superar los desafíos existentes no solo facilitará su implementación en tecnología avanzada, sino también garantizará la preservación de sus propiedades distintivas durante el proceso de transferencia. Es por lo tanto esencial buscar enfoques limpios y no invasivos para asegurar el desarrollo futuro de dispositivos basados en materiales 2D.

Eutectogel preparados por fotopolimerización

La síntesis de eutectogel es un área en crecimiento dentro del campo de la ciencia de los materiales, donde se fusionan las propiedades únicas de los DES con las características estructurales de los geles (Figura 11). Dicho proceso de síntesis abarca diversas estrategias que difieren en su complejidad y en las técnicas empleadas.

Una estrategia de síntesis de eutectogel es la combinación directa de un gelificante con un DES mediante el establecimiento de interacciones físicas entre ellos. Este proceso generalmente implica la mezcla de un gelificante polimérico de bajo peso molecular [16] con un DES en donde los componentes se calientan y agitan en una atmósfera inerte hasta que se obtiene un líquido homogéneo. Luego, la mezcla se enfría para formar un gel estable [27]. Este método es particularmente interesante debido a su simplicidad y

eficiencia, ya que no involucra reacciones químicas y no requiere pasos adicionales de purificación, lo que lo hace tanto económico como amigable con el medio ambiente. La eficiencia de este método reside en la capacidad de las moléculas gelantes de generar una red tridimensional estableciendo enlaces de hidrógeno, interacciones iónicas, solvofóbicas y de Van der Waals necesarias con los componentes del DES.

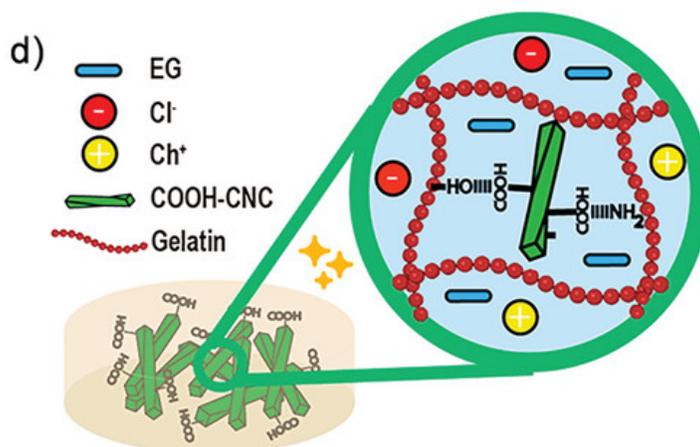


Figura 11. Representación esquemática de las interacciones entre DES y gelatina. Recuperada de *Adv. Mater. Interfaces* 2023, 11, 2300536. [27]

Otra de las metodologías más comunes para la síntesis de eutectogel es la polimerización en presencia de un DES. En este proceso, los eutectogel se benefician del uso de monómeros y agentes de entrecruzamiento, y de la manipulación de las proporciones de monómeros y el DES. Al ajustar estas proporciones y añadir entrecruzantes específicos, es posible modificar las propiedades mecánicas del gel, como su elasticidad, resistencia y capacidad de adhesión [10], adaptándolo a las necesidades específicas de cada aplicación. Generalmente los monómeros usados en la síntesis de DES contienen grupos funcionales, tales como acrilatos o acrilamida, que pueden ser polimerizados para formar nuevos materiales, resultando en la creación de disolventes eutécticos profundos polimerizables (PDES) o DES monómeros (DESm). Para sintetizar estos DES polimerizables, se combinan un HBA y un HBD en una relación molar

específica, donde el HBD utilizado es un monómero como el ácido acrílico, la acrilamida, el ácido metacrílico, el ácido itacónico ó la N-isopropilacrilamida, entre otros (Figura 12).

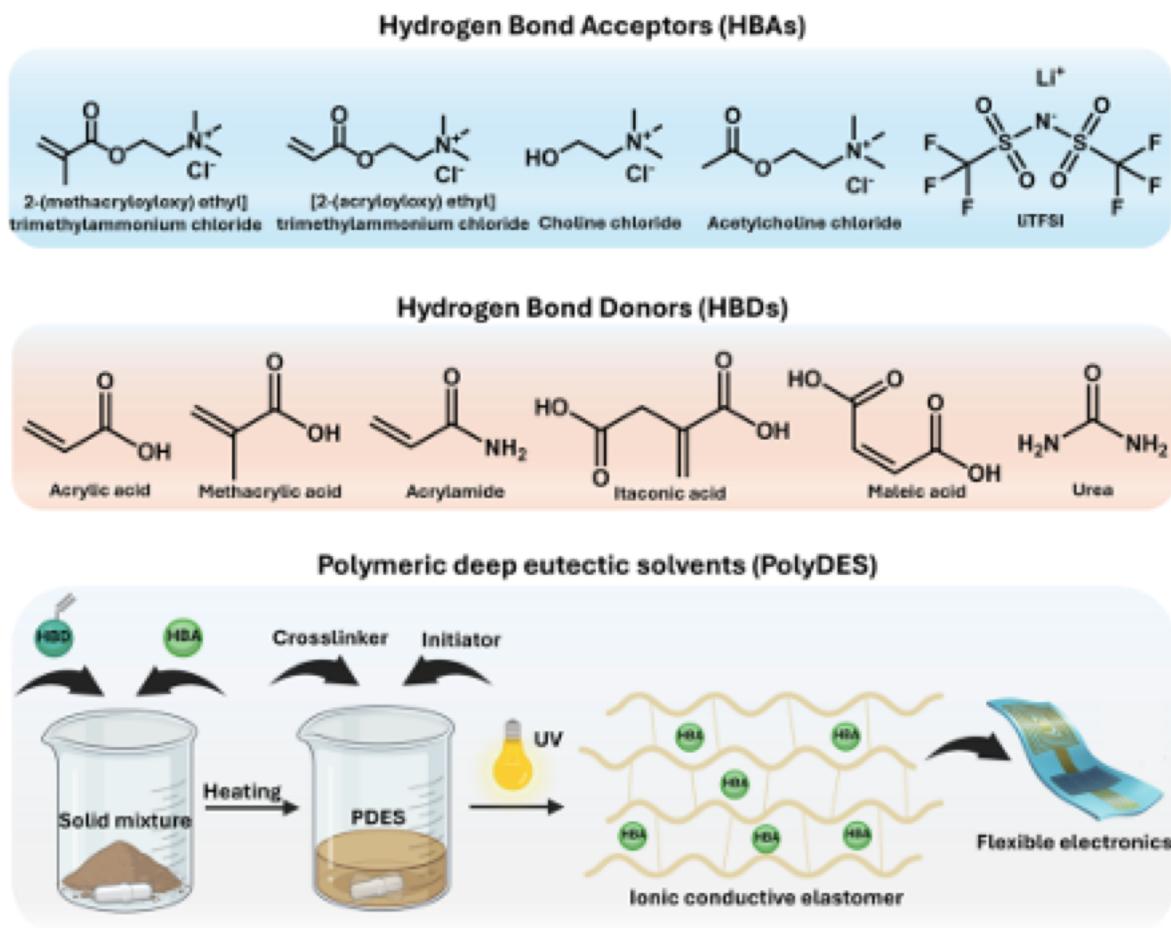


Figura 12. PDES compuestos de monómeros que actúan como HBDs. Recuperada de *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12, 11265. [69]

Estos monómeros no solo facilitan la polimerización, sino que también aportan una gran versatilidad al permitir la síntesis de DES con propiedades ajustables mediante la elección del HBD. La formación de eutectogeles puede llevarse a cabo mediante polimerización por radicales libres, donde la reacción de polimerización se puede iniciar térmicamente o al irradiar con una fuente de luz de longitud de onda específica [28] [29].

En el caso de polimerización térmica, el monómero contenido en el DESm reacciona al calentar el medio de reacción a una temperatura específica que induce la formación de radicales libres debido al rompimiento homolítico u heterolítico del iniciador (Figura 13).

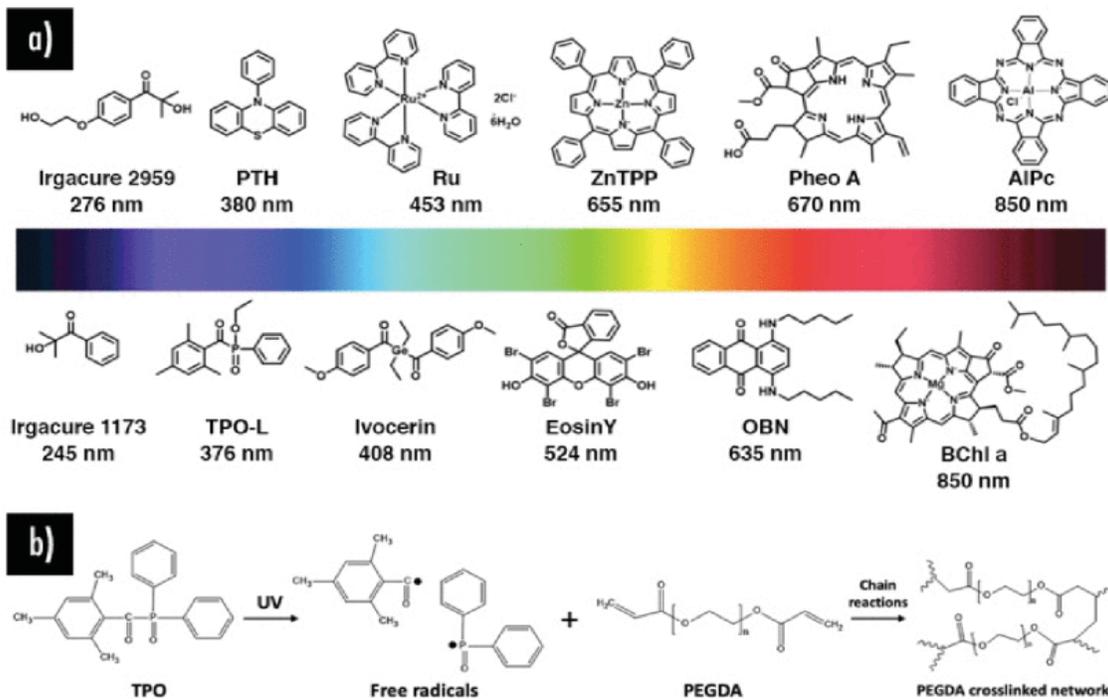


Figura 14. (a) Fotoiniciadores y su respectiva longitud de onda específica (b) Reacción esquemática de fotopolimerización con polietilenglicol (PEGDA) empleando difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)-óxido de fosfina (TPO). Recuperada de IEEE Access, vol. 9, pp. 140654-140666, 2021. [70]

La fotopolimerización de DESm combina la versatilidad y funcionalidad de los DES con la capacidad de los monómeros para formar redes poliméricas resistentes y duraderas. Este método permite diseñar eutectogeles con propiedades ajustables, como flexibilidad y resistencia mecánica, lo que lo convierte en una herramienta ideal para diversas aplicaciones que van desde industriales hasta biomédicas. Además, su proceso es altamente eficiente, rápido y amigable con el medio ambiente, ya que reduce el uso de sustancias tóxicas, incluyendo disolventes orgánicos volátiles, contribuyendo así a una fabricación más sostenible.

Hipótesis

Mediante fotopolimerización de DESm *in situ* sobre los cristales de MoS₂, es posible realizar una transferencia limpia de estos a sustratos destino, sin daños estructurales o impurezas introducidas durante el proceso de transferencia.

Objetivos

Objetivo general

Diseñar, optimizar y caracterizar la transferencia de DMT's mediante fotopolimerización de eutectogeles con luz ultravioleta.

Objetivos específicos

- Diseño y optimización de la preparación de un Disolvente Eutéctico Profundo monómero (DESm) compuesto de Cloruro de Colina, Etilenglicol, y Ácido Metacrílico, usando como entrecruzante trifuncional Pentaeritritol Triacrilato
- Optimización de la síntesis de MoS₂ mediante Deposito Químico de Vapor
- Diseño y optimización de transferencia de MoS₂ a sustratos de SiO₂/Si
- Caracterización morfológica, óptica y estructural de MoS₂ transferidos a SiO₂/Si

Metodología

El diagrama de la Figura 15 muestra las etapas de la metodología empleada en el proyecto. La primera fase incluye la síntesis de DESm y el crecimiento de MoS₂. Posteriormente, se realiza la fotopolimerización y la transferencia de los materiales 2D. Finalmente, en la etapa de caracterización, se emplean diversas técnicas para analizar las propiedades de los eutectogeles y de MoS₂. Para los eutectogeles, se utilizan FT-IR, pruebas mecánicas, DSC, TGA y UV-Vis. En el caso de MoS₂, se emplean técnicas de SEM, AFM y espectroscopía Raman.

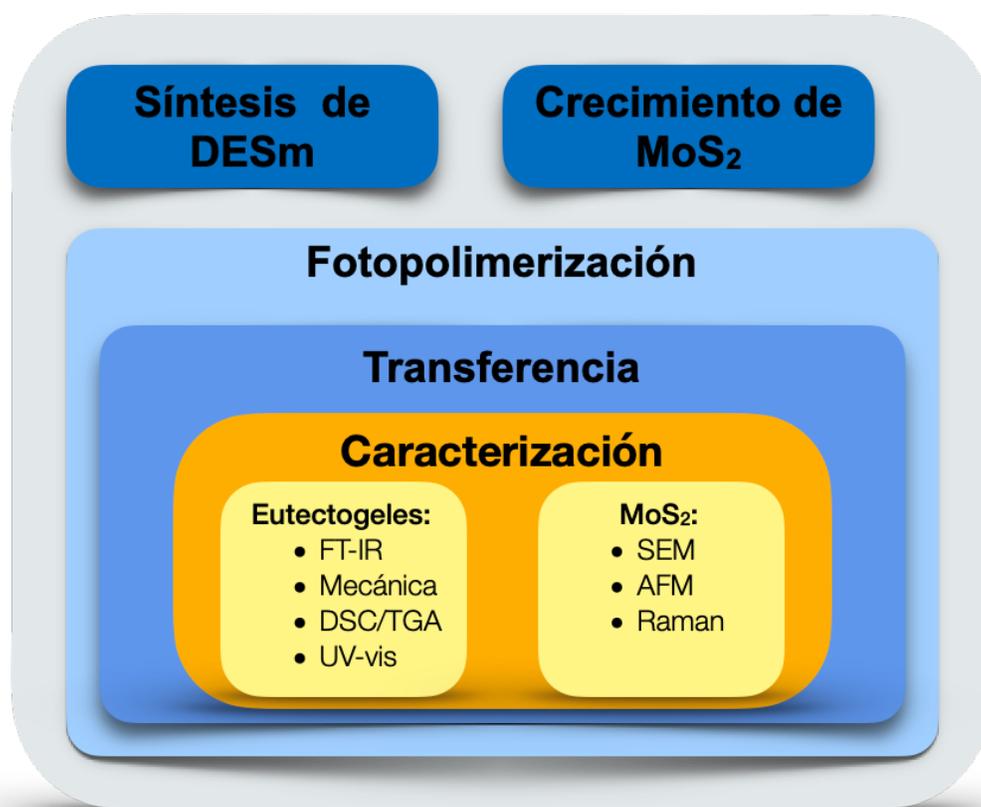


Figura 15. Diagrama de la metodología.

Diseño experimental

Materiales

Crecimiento de MoS₂

La síntesis de monocapas y multicapas de Disulfuro de Molibdeno (MoS₂) se llevó a cabo mediante depósito químico de vapor a presión atmosférica (APCVD). Se depositaron los cristales de MoS₂ sobre sustratos de SiO₂/Si de 25x15 mm² (300 nm, tipo p, dopado-B, orientación 100, 1-10 Ohm cm), utilizando como precursores Dióxido de Molibdeno (MoO₃, ~ 99% de pureza) y Bromuro de Potasio (KBr ~99.9% de pureza) que fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y utilizados sin purificación previa, y Azufre (S, ~99.5% de pureza) adquirido de Alfa Aesar.

DES monómero

Para formular el DESm se usó Etilenglicol (EG, ~98.8% de pureza), Ácido Metacrílico (MA, ~98% de pureza), Cloruro de Colina (ChCl, ~ 98% de pureza), Pentaeritritol Triacrilato (PETA) y Óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoyl)fosfina (TPO). Los reactivos fueron adquiridos de la empresa Sigma-Aldrich y empleados sin haber sido purificados previamente. Con el fin de eliminar cualquier rastro de agua presente en el Cloruro de Colina, éste se introdujo en una botella de vidrio Pyrex y se sometió a calentamiento en un horno a una temperatura de 90°C por un período de 24 horas. Posteriormente, la botella fue sellada para su utilización en etapas posteriores del experimento.

Crecimiento de MoS₂

El depósito químico de vapor a presión atmosférica (APCVD) es un método ampliamente utilizado para sintetizar monocapas y multicapas de cristales de MoS₂. Sin embargo, diversos parámetros involucrados en el proceso, como la temperatura, el flujo y los promotores, influyen significativamente en las propiedades del material. Basándonos en

investigaciones previas del grupo de Andrés De Luna Bugallo jefe del Laboratorio de Materiales 2D del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM Campus Juriquilla, que demostraron un crecimiento controlado de MoS₂ mediante APCVD usando como promotores los haluros de metales alcalinos (KCl, NaCl y KBr) (Ecuación 1) [31].



Brevemente, se llevó a cabo el crecimiento de MoS₂ sobre sustratos de SiO₂/Si. Estos sustratos fueron sometidos previamente a un proceso de limpieza utilizando baños de acetona e isopropanol con el fin de eliminar impurezas superficiales. Posteriormente, se

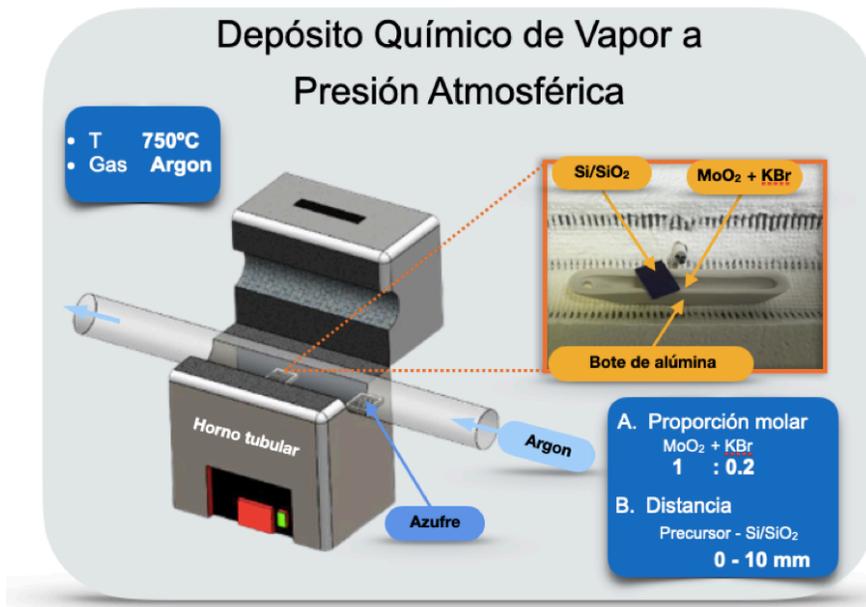


Figura 16. Diagrama de crecimiento de cristales de MoS₂ sobre SiO₂ asistidos por KBr utilizando APCVD.

llevó a cabo el depósito químico de vapor a presión atmosférica (APCVD) en un horno tubular de 1 pulgada (Figura 16). En el centro del tubo, se posicionó un recipiente de alúmina que había sido preparado previamente con un sustrato de SiO₂/Si sobre la mezcla de MoO₂/KBr en una proporción molar de 1:0.2, respectivamente. Por otro lado, en un segundo recipiente de alúmina se añadió azufre en polvo y se ubicó a una distancia de 15

cm del centro del horno. El equipo fue configurado para alcanzar una temperatura de 750 °C con una rampa de 50 °C, utilizando un flujo de argón como gas portador a 100 sccm. Posteriormente, una vez que el horno alcanzó los 750 °C, se introdujo con la ayuda de un imán el recipiente de alúmina que contenía azufre en el centro del tubo. Tras reaccionar el azufre durante 1 minuto, se procedió a disminuir la temperatura del equipo y se permitió un enfriamiento gradual.

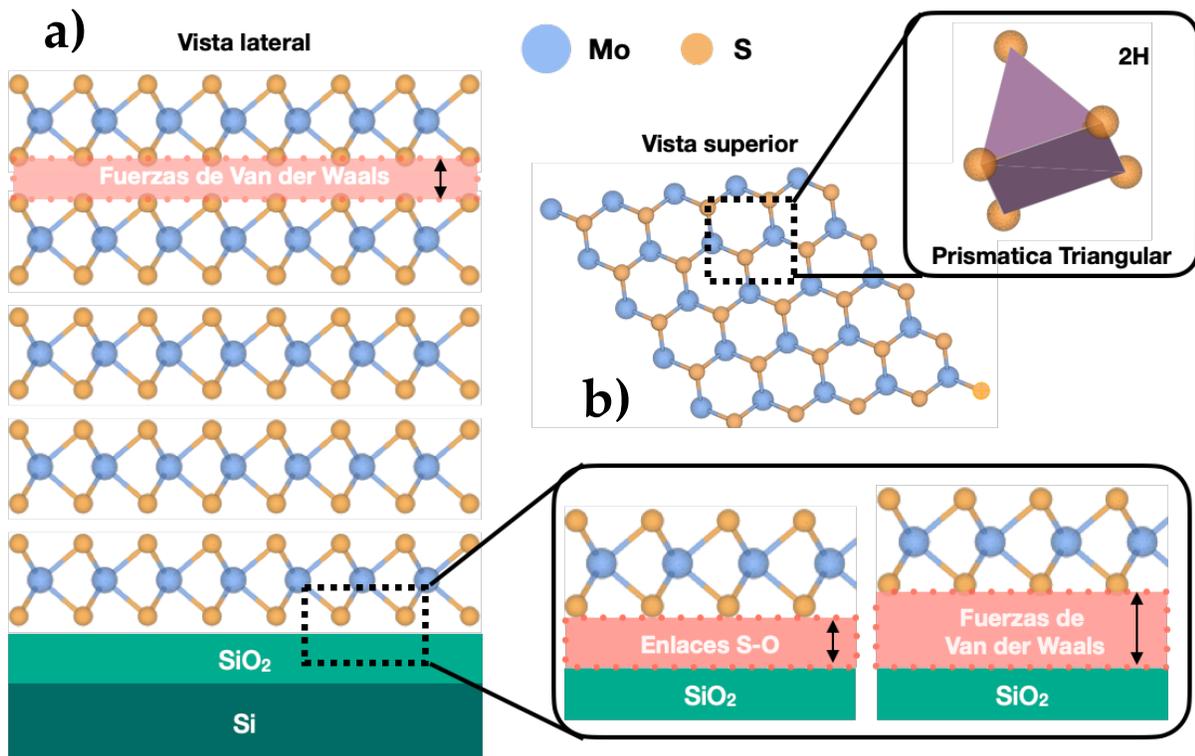


Figura 17. Representación gráfica de la estructura atómica de MoS₂.

En este trabajo se utilizó bromuro de potasio (KBr) como promotor en el crecimiento de cristales de MoS₂ sobre sustratos de SiO₂/Si. Este haluro de metal alcalino favorece la formación de la fase trigonal prismática 2H (Figura 17), permitiendo la obtención de cristales de gran tamaño y alta cristalinidad [32]. Por otro lado, en la estructura amorfa del SiO₂/Si se ha reportado que existen distintos tipos de interacciones en la interfaz MoS₂/SiO₂. Aunque las interacciones dominantes en la interfaz son las fuerzas de Van der Waals, también pueden formar enlaces S-O en la interfaz MoS₂/SiO₂ que surgen de la

sulfuración del Molibdeno en sustratos de SiO₂, el enlace S–O es preferible al enlace S–Si, lo que favorece el enlace Mo-S (Figura 17b) seguido del crecimiento de MoS₂ [33]. Durante el crecimiento de MoS₂ por APCVD, el óxido de molibdeno (MoO₂) y el azufre (S) reaccionan como precursores. Esta reacción es facilitada por el KBr que funciona como promotor disminuyendo el punto de fusión de la mezcla de reacción mientras que el argón funciona como gas acarreador. Cuando introducimos el azufre en el horno tubular a 750 °C, este se sublima generando vapor de S₂ o S₈. Al mismo tiempo, el MoO₂ se sublima parcialmente y reacciona con el azufre para formar MoS₂, según la siguiente reacción general:



En esta reacción, MoO₂ se convierte en MoS₂, mientras que el oxígeno se libera en forma de dióxido de azufre (SO₂). Aquí el KBr actúa como promotor, mejorando la reactividad de los precursores [31] y ayudando en la nucleación y el crecimiento de los cristales de MoS₂. El argón, como gas acarreador inerte, transporta los vapores de los precursores (MoO₂ y S) y el promotor (KBr) hacia la zona de reacción, sin participar directamente en ella.

Síntesis de DES polimerizable o DES monómero

Basándonos en la metodología de Fazande K. et al. [31], se mezcló cloruro de colina (ChCl), etilenglicol (EG) y ácido metacrílico (MA) en una proporción molar de 1:1:1. El ChCl juega el rol de aceptor de enlaces de hidrogeno (HBA), el EG y MA son los responsables de donador de enlaces de hidrogeno para la formación del DESm, en este caso, el MA no solo funciona como un HBD si no también como monómero. Ésto se debe al grupo vinílico (-O-(CO)-CH₂=CH₂) que contiene en su estructura, un doble enlace susceptible a la polimerización por radicales libres. Para la polimerización por radicales libres del DESm, se añadió un 1 %mol del iniciador óxido de difenil-(2,4,6-

trimetilbenzoil)fosfina (TPO), que, bajo irradiación UV, se descompone generando radicales libres que inician la polimerización del ácido metacrílico en el DESm. Se añadió un 1.25 % peso del entrecruzante Pentaeritritol Triacrilato (PETA), el cual contiene tres grupos acrilato, lo que permite el entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas, creando enlaces covalentes cruzados entre las cadenas del ácido metacrílico.

La mezcla de reacción fue sometida a ultrasonido a 50 °C durante 25 minutos previo a la polimerización para obtener un líquido homogéneo y transparente, posteriormente se mantuvo en agitación constante a 60 °C durante 5 minutos para asegurar la completa dispersión del entrecruzante (Figura 18).

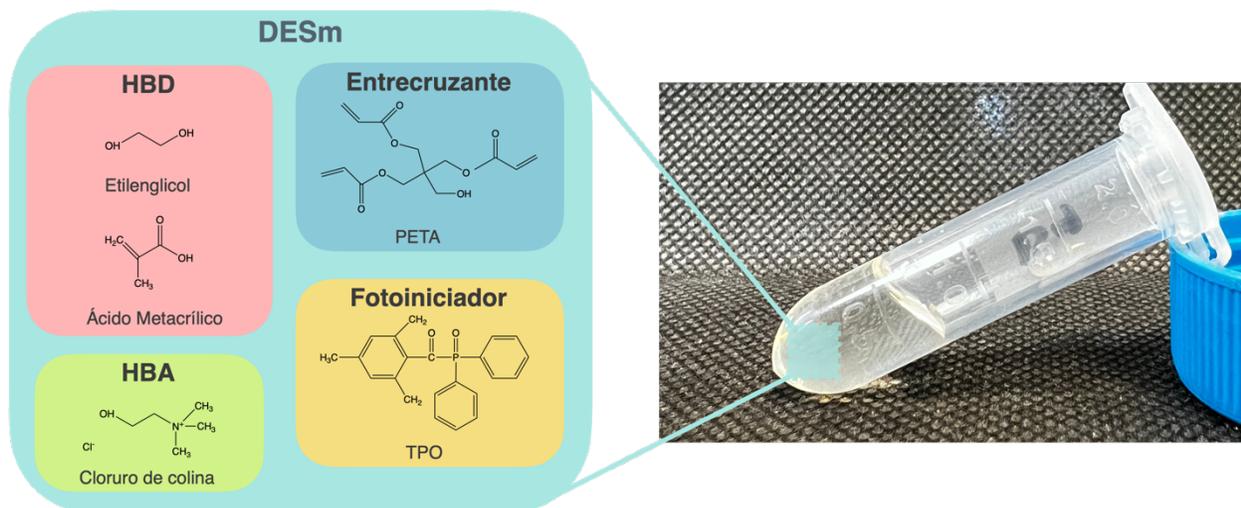


Figura 18. Estructuras moleculares EG, MA, PETA, ChCL Y TPO (panel izquierdo). Muestra del DESm sintetizado (panel derecho).

Fotopolimerización y Transferencia

Para realizar la transferencia de cristales de MoS₂ utilizando el DESm previamente sintetizado, se siguieron una serie de pasos específicos:

1.- Se depositó una capa de 2 mm de DESm sobre los sustratos de SiO₂/Si que contenían cristales de MoS₂. Esta capa el DESm actúa como una matriz líquida que, tras la

polimerización, solidifica atrapando los cristales de MoS₂ en su superficie. Las interacciones principales en esta etapa son las fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno entre la superficie del MoS₂ y la matriz líquida del DESm. En esta fase, el DESm no reacciona químicamente con los cristales de MoS₂, ya que la reacción química es iniciada por irradiación luz ultravioleta.

1.1.- Se introdujeron los sustratos recubiertos en un fotoreactor equipado con una lámpara UV de 393 nm y una intensidad de 2525 μW/cm² a 1 cm de la muestra. Esta longitud de onda específica activó el fotoiniciador (óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina) disuelto en el DESm. La luz UV de esta longitud de onda tiene la energía necesaria para promover el rompimiento heterolítico en el fotoiniciador, generando radicales libres que inician la polimerización.

1.2.- Se irradió con luz UV durante 25 minutos, lo que permitió que los radicales generados iniciaran la polimerización del DESm. Durante esta fase, los monómeros, como el ácido metacrílico, comenzaron a polimerizar formando largas cadenas poliméricas, mientras que el entrecruzante, Pentaeritritol Triacrilato (PETA), formó enlaces cruzados entre estas cadenas. El PETA actuó como agente entrecruzante, formando una red polimérica y asegurando que el eutectogel resultante tuviera la suficiente estabilidad mecánica y propiedades superficiales adecuadas para transferir los cristales de MoS₂. El eutectogel final es una estructura tridimensional sólida que atrapa los cristales de MoS₂ en su superficie, mientras las fuerzas de Van der Waals siguen operando para mantener los cristales adheridos al eutectogel.

2.- Después de la irradiación, se retiró cuidadosamente el eutectogel que contenía los cristales de MoS₂ adheridos en su superficie. En esta etapa, es posible que las interacciones de Van der Waals sean lo suficientemente fuertes para evitar que los cristales se despeguen de la superficie del eutectogel.

3.- Se transfirió el eutectogel al sustrato destino y se colocó sobre una parrilla precalentada a 50 °C durante 5 minutos. Este calentamiento suave reblandeció

ligeramente la matriz polimérica del eutectogel, facilitando la adhesión de los cristales de MoS_2 al nuevo sustrato sin alterar su estructura. Además, el calor liberó tensiones internas del eutectogel, haciendo que el proceso de transferencia fuera más eficiente. El proceso también se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, aunque con menos eficiencia en la transferencia.

4.- Finalmente, se retiró el eutectogel del sustrato destino. En este paso, las interacciones entre el eutectogel y los cristales fueron más débiles que las que se generaron entre los cristales y el nuevo sustrato, lo que permitió que los cristales de MoS_2 quedaran adheridos al sustrato destino.

Estos pasos se esquematizan en la siguiente Figura:

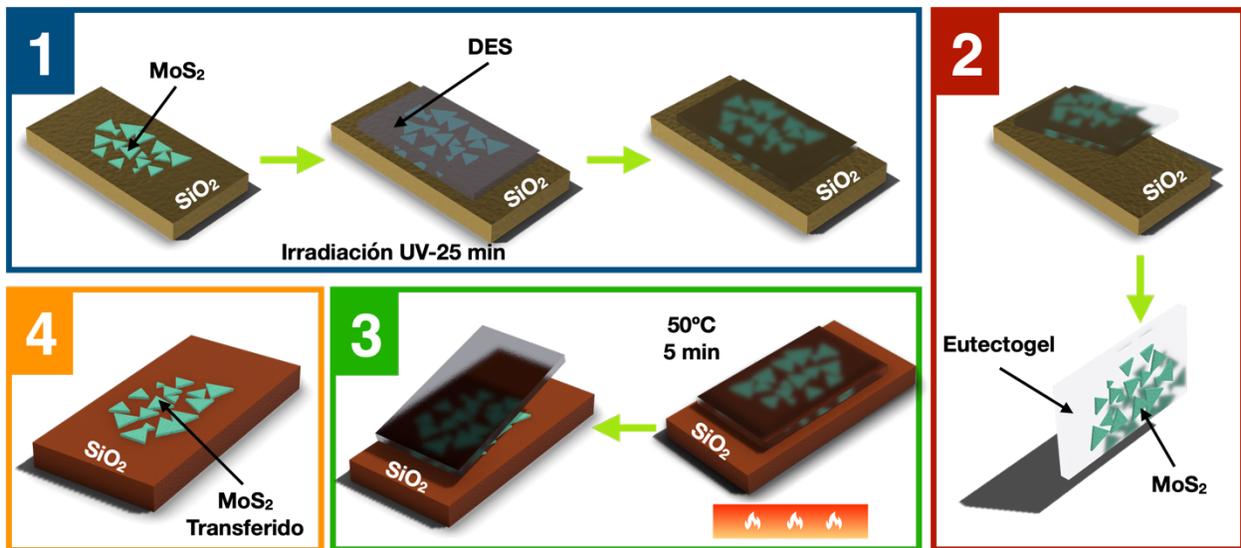


Figura 19. Diseño experimental de la transferencia de MoS_2 a sustratos destino.

Caracterizaciones

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Las mediciones de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de los monómeros, entrecruzante, HBD, HBA y del eutectogel final, se realizaron en un

espectrofotómetro Spectrum Two PerkinElmer a temperatura ambiente, en un rango de 4000 a 600 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

Caracterización Mecánica

En las pruebas de tensión de los eutectogel se obtuvieron probetas del eutectogel (2.3 x 4.3 x 22. Mm) con un suaje ASTM (Figura 20a), y se realizaron los ensayos en una maquina universal Zwick-Roell Z005 a 50 mm/min a temperatura ambiente. En cuanto a las pruebas de tensión, se llevaron a cabo con muestras circulares (22mm x 5 mm) (Figura 20c); en una maquina universal Zwick-Roell Z050 a 50 mm/min a temperatura ambiente

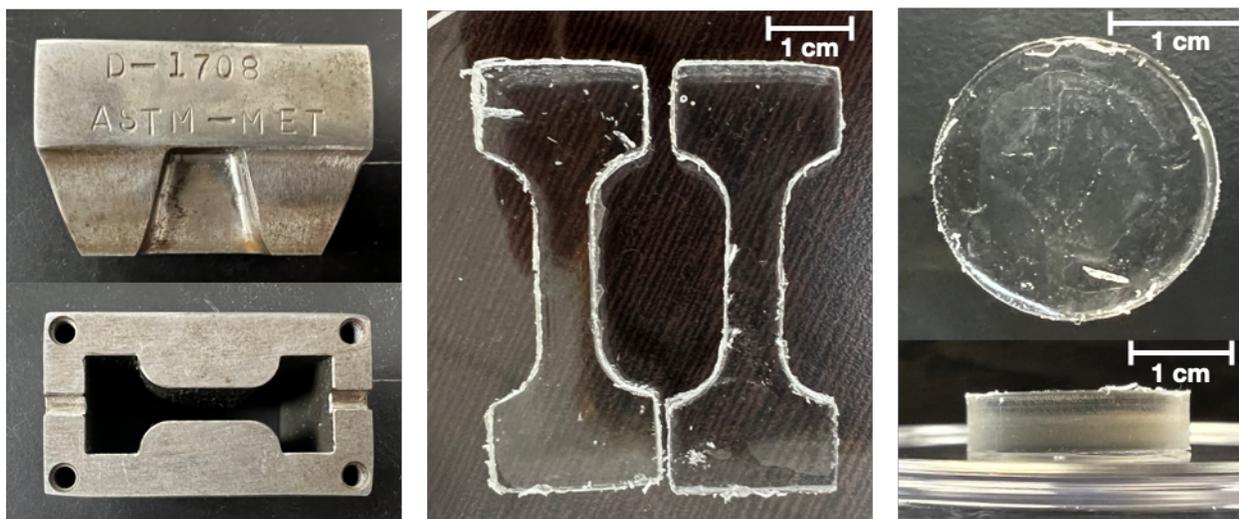


Figura 20. a) Suaje ASTM. b) Probetas del eutectogel para pruebas de tensión y c) Eutectogel utilizado para pruebas de compresión.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Con un calorímetro Metter Toledo modelo DSC3+ previamente calibrado con indio se determinaron los puntos de transición térmica del eutectogel obtenido. La muestra fue enfriada de temperatura ambiente a -80°C donde se mantuvo la temperatura durante 10 min a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Posteriormente se elevó la temperatura a la misma velocidad ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) hasta llegar a 100°C y finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente, todo esto con un flujo constante de nitrógeno.

Termogravimetría (TGA)

El Análisis termogravimétrico se realizó con un TGA 4000 Perkin Elmer Analyzer. La muestra fue llevada a 20°C, posteriormente se elevó la temperatura a una velocidad de 20 °C/min hasta llegar a 700 °C, todo esto con un flujo constante de nitrógeno.

Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Los espectros de transmitancia del DESm y del eutectogel se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro UV-vis ThermoFisher de 190 a 1100 nanómetros, con una resolución de 5 nm y utilizando agua destilada como blanco.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis morfológico de los cristales de MoS₂ sintetizados mediante APCVD y los cristales transferidos al sustrato destino, fueron analizados mediante microscopía electrónica, se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Jeol JSM-6060, con una aceleración de 15 eV, a una resolución de 150X, 2500X y 15000X

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El análisis topográfico de los cristales transferidos de MoS₂, fue realizado con un microscopio de fuerza atómica Bruker Dimension Edge wiht Scan Asyst operando en modo de contacto.

Espectroscopia Raman

Las propiedades ópticas, la calidad y la homogeneidad de los cristales de MoS₂ sintetizados mediante APCVD y los cristales transferidos al sustrato destino se analizaron

por medio de RAMAN a través de un microscopio Raman RMS1000 con un laser de 638 nm, utilizando 0.2 segundos de tiempo de integración, con una potencia de laser del 20% y un objetivo de 100X, las mediciones se realizaron en un rango de 0 a 2550 cm^{-1} .

Resultados y discusión

DES

FT-IR

La espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se empleó para el análisis espectral de los compuestos presentes tanto en el DESm precursor como en el eutectogel final (Figura 21), los cuales revelan características particulares que reflejan su estructura molecular y las interacciones que se producen durante la polimerización. En el espectro del Óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina(TPO), se identifican bandas

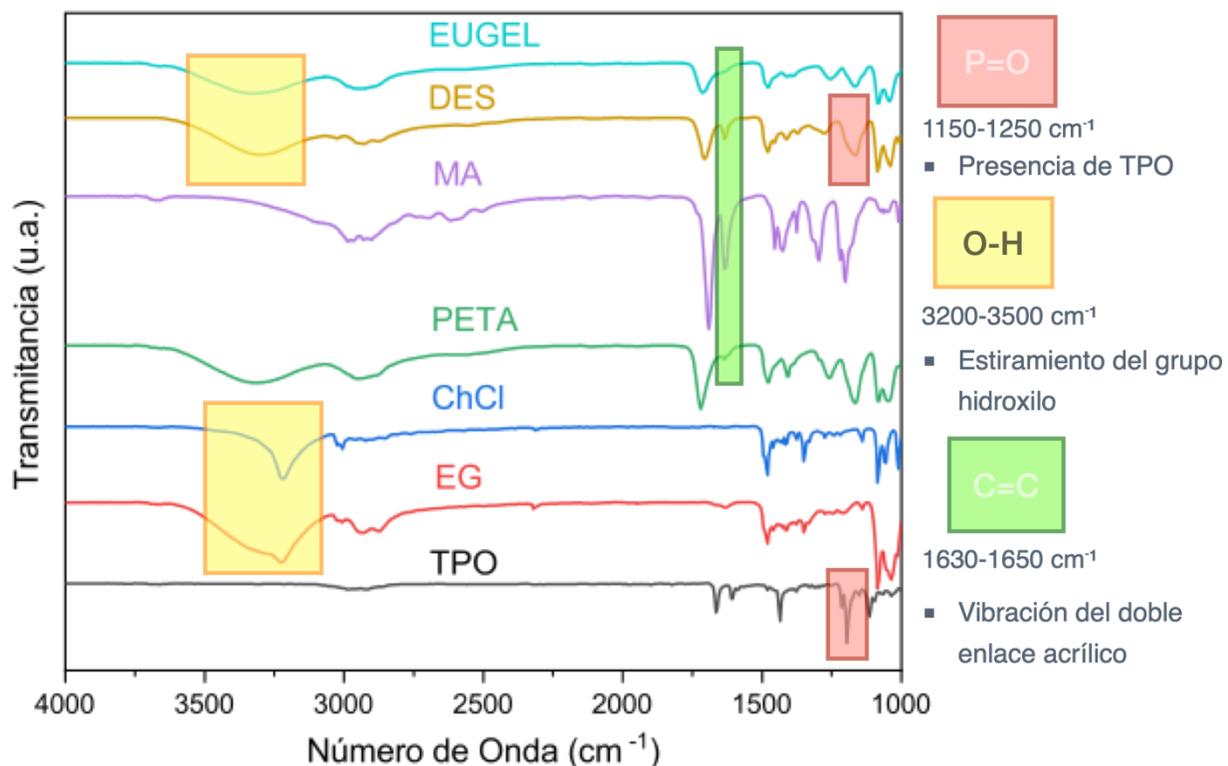


Figura 21. Espectros FTIR de TPO (negro), ChCl (azul), PETA (verde), MA (morado), DESm [ChCl-MA-EG] (amarillo) y Eutectogel (aqua).

en la región de 1150-1250 cm^{-1} , asociadas a las vibraciones del grupo P=O [34], lo cual es un indicador de la presencia de este compuesto como se observa en la Figura 21. Adicionalmente, se observan bandas menores cerca de 3000 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones del C-H aromático [35], lo que confirma la estructura aromática del iniciador TPO. El Etilenglicol (EG) al igual que el Cloruro de colina (ChCl) presentan bandas en la región de 3200-3500 cm^{-1} atribuidas al estiramiento del grupo O-H [36] lo que señala la presencia del grupo hidroxilo, además el EG muestra bandas en bandas en 1400-1500 cm^{-1} que se deben a vibraciones del grupo CH_2 , mientras que en el ChCl las bandas en 1000-1100 cm^{-1} corresponden al estiramiento C-N [37]. El PETA (Pentaeritritol triacrilato) muestra bandas alrededor de 1720 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) de los acrilatos [38], bandas críticas para el seguimiento de la polimerización. También se observa una banda en 1630-1650 cm^{-1} , relacionada con la vibración C=C de los dobles enlaces acrílicos, el cual es esencial para el proceso de la polimerización [38]. De manera similar, el MA (Ácido metacrílico) presenta un pico intenso en la región de 1700-1750 cm^{-1} , que se atribuye al estiramiento del carbonilo (C=O), acompañado de una banda en 1630-1650 cm^{-1} debido al estiramiento C=C [39], un comportamiento espectral similar al del PETA (ambos monómeros acrílicos).

En el espectro del DESm el desplazamiento de las bandas de estiramiento O-H hacia números de onda menores sugiere la formación de interacciones no covalentes, típicamente enlaces de hidrógeno y, por ende, una estabilización de la mezcla eutéctica [40]. En el DESm, las bandas observadas individualmente en el PETA y MA en 1720 cm^{-1} y 1630-1650 cm^{-1} siguen presentes, lo que indica que los dobles enlaces aún están disponibles para polimerización, aunque se observan cambios sutiles en intensidad o posición debido a las interacciones con otros componentes del DESm. El espectro del eutectogel, que se forma tras la fotopolimerización del DESm muestra cambios significativos que son indicativos del avance de la reacción.

La disminución o desaparición de la banda en la región de 1630-1650 cm^{-1} , asociada al doble enlace C=C del PETA y MA, indica que la mayoría de estos dobles enlaces han reaccionado, formando una red, lo que es una prueba directa del éxito de la fotopolimerización. Además, se observa un ligero desplazamiento o cambio en la intensidad de la banda correspondiente al estiramiento C=O en 1720 cm^{-1} , lo que podría deberse a nuevas interacciones formadas durante la polimerización debidas a la estabilización del DES formado por ChCl y EG en una nueva matriz polimérica de poli(ácido metacrílico) entrecruzado por el PETA. Por último, en la región de 1000-1200 cm^{-1} , se detectan nuevas bandas o cambios en las existentes, lo que refleja la formación de nuevas interacciones y posibles modificaciones en la estructura del polímero (Figura 22).

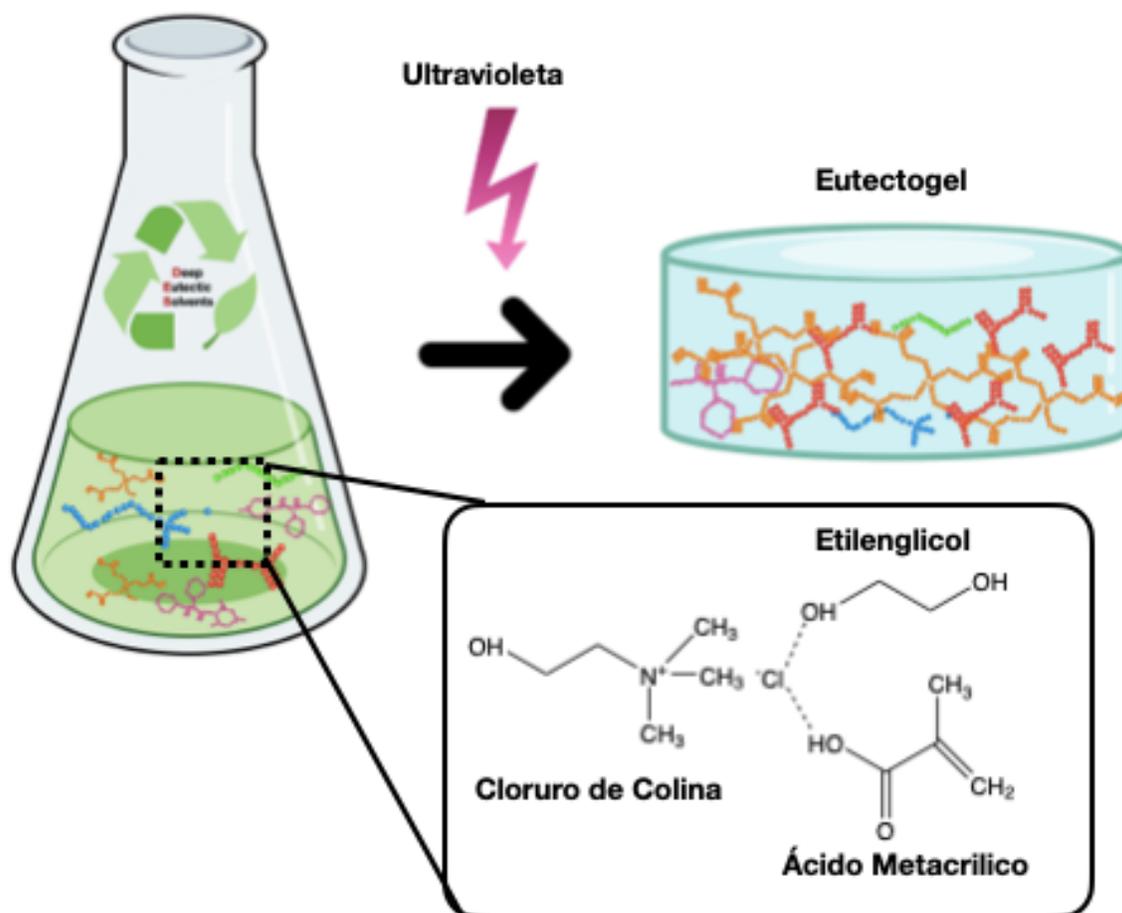


Figura 22. Proceso de formación del eutectogel compuesto por ChCl, EG, MA, TPO, PETA.

Eutectogeles

Pruebas mecánicas

En la Figura 23 se presentan dos gráficos que describen las pruebas mecánicas realizadas al eutectogel obtenidos por la fotopolimerización del DESm. Las pruebas de tracción (Figura 23-a) muestran las curvas tensión-deformación del eutectogel, donde el módulo elástico, también conocido como módulo de Young, se calcula a partir de la parte inicial de la curva (recuadro morado). El módulo de Young (E) se determina utilizando la Ecuación 3

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \quad (3)$$

donde sigma (σ) es la tensión (fuerza aplicada por unidad de área) y epsilon (ϵ) es la deformación (cambio relativo en la longitud del material). En este caso, la pendiente de la curva en su región inicial indica la rigidez del material en la primera etapa de deformación del eutectogel.

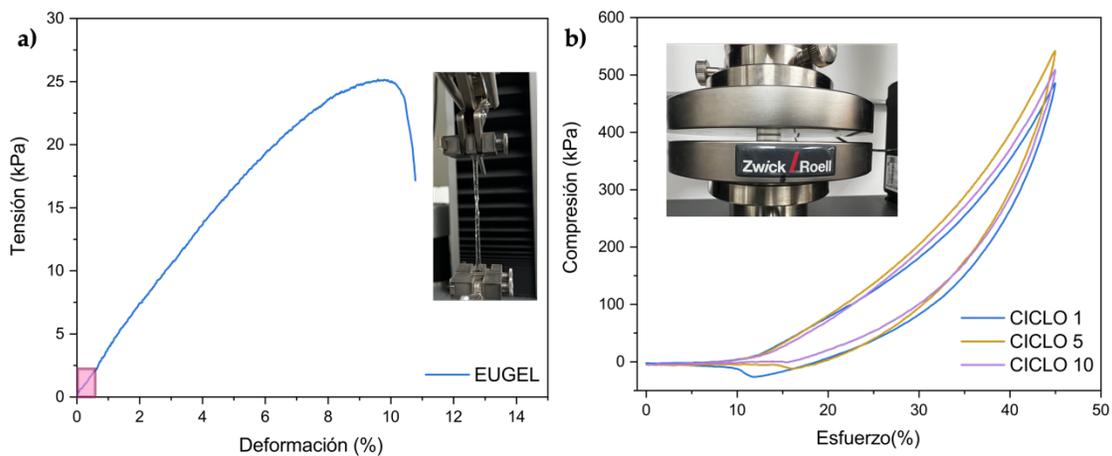


Figura 23. a) Curvas de tensión y b) Curvas de compresión del eutectogel.

Este comportamiento refleja cómo el poli(ácido metacrilato) refuerza la rigidez de la estructura polimérica tridimensional mediante enlaces entrecruzados con el PETA, dando como resultado un módulo elástico de 3 kPa, muy por debajo de polímeros como el Polimetacrilato de metilo (PMMA), que presenta un módulo de aproximadamente 2.0

a 3.3 GPa [41] [42]. Cabe mencionar que en el eutectogel, además de la red de poli(ácido metacrílico) entrecruzado, el DES formado por el ChCl y EG se mantiene inmovilizado confiriendo por lo tanto un carácter de gel al material final, es decir, bajo módulo de Young (3 kPa).

En general, las redes poliméricas entrecruzadas presentan un comportamiento más rígido que el de los polímeros lineales [43] debido a la densidad de entrecruzamiento, que restringe la movilidad de las cadenas poliméricas. En particular, en nuestro eutectogel obtenido este valor está directamente relacionada a la proporción molar presente de PETA en el DESm y a la presencia de una fase líquida del DES ChCl-EG, que constituye el 70 % en peso del eutectogel. Por otro lado, el eutectogel soporta una tensión máxima antes de romperse de 25 kPa, aquí el ChCl-EG en el DES, juega un papel de plastificante [43] y fase líquida en la red polimérica lo cual modula la rigidez proporcionada por el PETA al eutectogel; esto resulta en una flexibilidad similar reportada por L. Ren'ai *et al.* [44]. La deformación en el punto de ruptura es cercana al 11%, un comportamiento muy similar a lo reportado por L. Ren'ai *et al.* [44] quien presenta eutectogeles formados por ChCl y ácido acrílico (AA), con valores de 9% muy por debajo de eutectogeles preparados con ChCl/EG entrecruzados con PVA/PAA con valores de 680% [45] o con los reportados por J. Lan, B. Zhou *et al.* [10] con eutectogeles compuestos de ChCl/EG usando entrecruzantes como PDMAPS/HEMA con valores de 400-1000%.

En las pruebas de compresión (Figura 23b), se observan las curvas de compresión-esfuerzo del eutectogel al 45% de su altura original, bajo diferentes ciclos de carga (1, 5, y 10). Aquí se observa un fenómeno de histéresis, es decir, que la curva de descarga no sigue el mismo camino que la curva de carga. Esto significa que el eutectogel no recupera inmediatamente su forma original y pierde energía en cada ciclo disipándola, probablemente debido a la reestructuración interna de los enlaces en el eutectogel. En el ciclo 1, el eutectogel muestra un comportamiento más suave, adaptándose a la carga inicial. En los ciclos 5 y 10, las curvas muestran una mayor pendiente, indicando un

aumento en la rigidez del material. El comportamiento observado sugiere que el eutectogel posee una buena recuperación mecánica y es capaz de soportar cargas repetidas de hasta 550 kPa sin una sufrir una degradación significativa de sus propiedades mecánicas. Propiedades mecánicas del eutectogel y otras referencias pueden encontrarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de eutectogeles.

DES (HBA-HBD)	Entrecruzante		Tensión de tracción [%]	Tensión de compresión [MPa]	Módulo de Young [MPa]	Ref.
	Nombre	Proporción [%mol]				
ChCl:EG (1:2)	PDMAPS /HEMA	0.2 -0.2	400-1000	0.016- 0.0488	0.006- 0.180	[10]
ChCl:EG (1:2)	PVA/PAA	0.5- 0.1	680	2.6	-	[45]
ChCl:AA (1:2)	-	-	9	10	≈ 250	[44]
ChCl:EG:MA (1:1:1)	PETA	0.00053	10.8	0.54	0.022	Este trabajo

Las propiedades mecánicas y en particular el módulo de elasticidad es una propiedad clave que determina la rigidez del un material, en nuestro caso el eutectogel empleado en el proceso de transferencia de MoS₂, esta propiedad es crucial porque influye en la capacidad del eutectogel para interactuar con el material 2D sin dañarlo durante el proceso de transferencia. En comparación con polímeros más rígidos como el PMMA o el PDMS, el eutectogel presenta un módulo mucho menor, lo que le permite absorber tensiones y deformarse sin romperse. Esta propiedad lo hace ideal para aplicaciones como la transferencia de materiales 2D.

El comportamiento del eutectogel en las pruebas mecánicas, no solo nos indica que el eutectogel es lo suficientemente robusto para resistir el proceso de transferencia, sino que

también es lo suficientemente suave para evitar daños en los materiales sensibles como los cristales de MoS₂.

UV-vis

La transparencia del DESm así como la del eutectogel es crucial en la fotopolimerización y principalmente durante el proceso de transferencia de los materiales 2D. La caracterización óptica de los eutectogeles se puede encontrar en la Figura 24, donde se observa la comparación de la transmitancia óptica entre el DESm (línea amarilla) y el eutectogel resultante de la fotopolimerización (línea azul). El DESm, muestra una curva que indica una alta opacidad en la región ultravioleta, con una drástica subida a partir de

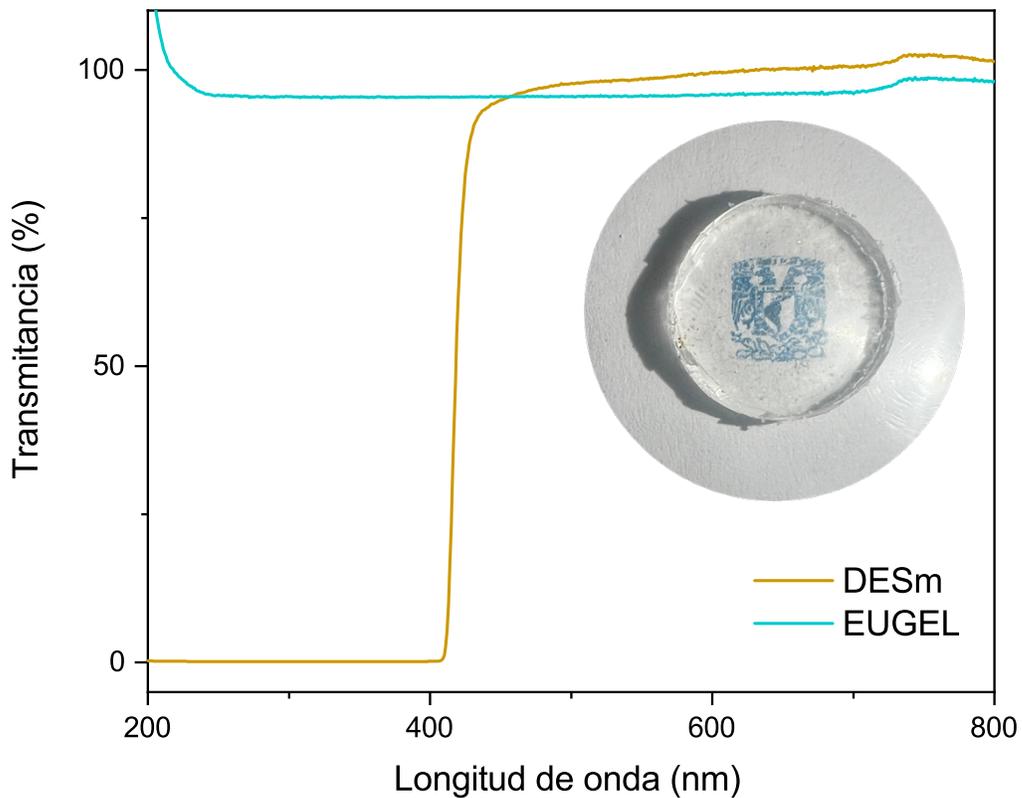


Figura 24. Espectro UV-vis obtenido del DESm y Eutectogel.

aproximadamente 400 nm, alcanzando una alta transmitancia en el rango visible y en adelante.

Esto sugiere que el DES tiene una absorción considerable en la región UV, probablemente debido a las características absorbentes de sus componentes, especialmente el TPO y los monómeros MA y PETA, los cuales tienen grupos funcionales que interactúan con la luz UV, tales como carbonilos, dobles enlaces y grupos aromáticos y fosfatos [46]. Sin embargo, a medida que se avanza hacia el rango visible, la transmitancia aumenta, lo que indica que el DESm es relativamente transparente a la luz visible (Figura 18 donde se observa el DESm que es transparente).

Este comportamiento es clave durante el proceso de fotopolimerización para garantizar que la luz alcance al DESm depositado sobre los materiales 2D de manera uniforme. Un DESm opaco podría bloquear o dispersar la luz UV irradiada durante la fotopolimerización, impidiendo una polimerización adecuada y dando como resultado bajos porcentajes de conversión con la consecuente pérdida de propiedades mecánicas.

Por otro lado, la línea azul, corresponde al eutectogel formado a partir de la fotopolimerización del DESm. La polimerización del DESm para formar el eutectogel implica la creación de enlaces covalentes entre los monómeros de ácido metacrílico y el PETA como entrecruzante, transformando un sistema que inicialmente era líquido en una matriz sólida más rígida y estructurada (eutectogel).

La diferencia en las curvas de transmitancia sugiere que la polimerización ha disminuido la absorción en el rango visible, manteniendo una transparencia considerable en esa región, lo cual es fundamental durante el proceso de transferencia, ya que es necesario observar el estado de los materiales 2D en tiempo real. En un soporte opaco sería difícil de monitorear visualmente el alineamiento de los materiales 2D en el sustrato destino, dificultando la transferencia incluso provocando daños estructurales en los materiales 2D.

Porcentaje de conversión

Para evaluar la eficiencia de la polimerización del DESm, se calculó el porcentaje de conversión de monómero a polímero (porcentaje de polimerización) en los eutectogeles por gravimetría utilizando la Ecuación 4. En esta ecuación, M_0 representa la masa inicial

$$\% \text{ Conversion} = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \times 100 \quad (4)$$

de los monómeros antes de la irradiación, y M_t es la masa final del polímero insoluble (conocida como fracción gel). Se ensayaron dos tiempos de polimerización para estudiar la eficiencia de la fotopolimerización a lo largo del tiempo. Tiempos de polimerización “cortos” (<10 min) podrían conducir a polimerizaciones incompletas, es decir, presencia de residuos de monómeros no reactivo resultando en porcentajes de conversión bajas. Por otro lado, tiempos de polimerización “largos” (25> min) podrían aumentar el porcentaje de conversión, logrando una mayor eficiencia en la polimerización. Sin embargo, tiempos de polimerización “extremadamente largos” podrían inducir defectos estructurales, comprometiendo las propiedades mecánicas y ópticas del polímero.

Para determinar el porcentaje de conversión de los monómeros, los eutectogeles finales fueron sometidos a lavados con el fin de eliminar los componentes inertes (que no polimerizan) utilizados en la síntesis del DESm (ChCl y EG) mediante el uso de etanol (C_2H_6O), hidróxido de amonio (NH_4OH) y agua (H_2O). Cabe resaltar que tanto el ChCl y el EG son altamente solubles en agua y etanol. En los dos primeros lavados, se añadió etanol al eutectogel obtenido mediante la fotopolimerización del DESm para expandir la red polimérica polar, debido a la presencia de grupos carboxílicos pendientes y facilitar la liberación de los componentes que no polimerizaron y que están inmovilizados dentro del eutectogel.

El etanol es un solvente polar que interactúa con la red polimérica a través de interacciones no covalentes (enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals) [47]. Al agregar etanol, se modifica la polaridad del medio y la solubilidad de los componentes dentro de la red polimérica, permitiendo una mayor movilidad de las cadenas poliméricas, facilitando la relajación e hinchamiento de la red.

Tabla 2. Porcentajes de conversión de la polimerización del DESm.

	1er lavado	2do lavado	3er lavado	4to lavado
Exposición UV	-6 mL C₂H₆O	-6 mL C₂H₆O	-3 mL C₂H₆O -3 mL H₂O -5 μm NH₄OH	-3 mL C₂H₆O -3 mL H₂O -10 μm NH₄OH
10 min	126%	120%	112%	111%
25 min	124%	119%	111%	110%

En la Tabla 2 (columna 2-3) se observa que los porcentajes de conversión obtenidos son mayores del 120%, indicándonos que a pesar de estos lavados con etanol, aún quedan componentes que no han sido eliminados de la red polimérica. Por esta razón, se realizaron dos lavados extras, en estos dos lavados se realizaron con hidróxido de amonio y agua. El hidróxido de amonio es una base fuerte que aumenta el pH del medio, provocando la desprotonación de los grupos carboxilo (-COOH) pendientes [48] presentes en el poli(ácido metacrílico) generando grupos carboxilato (-COO⁻) cargados negativamente. La presencia de cargas negativas dentro de la red polimérica genera una repulsión electrostática entre los grupos carboxilato, lo que causa la expansión e hinchamiento de la red polimérica, dando oportunidad que los elementos inertes no polimerizables del eutectogel difundan en el medio. Por otro lado, el agua actúa como un solvente altamente polar que favorece el hinchamiento del eutectogel. El agua forma enlaces de hidrógeno con los grupos carboxilato y otros grupos hidrofílicos en la red

polimérica [49], lo que facilita la solvatación, contribuyendo a la expansión de la red. Esta expansión permite que los componentes atrapados en el eutctogel puedan liberarse más fácilmente. Como resultado de la eficiencia de la polimerización y la formación de la red, los porcentajes de conversión obtenidos continuaron siendo superiores al 110% (columna 3-4 de Tabla 1), esto es, además de los componentes que se esperaba que formaran parte de la red polimérica sólida e insoluble (iniciador, monómero y entrecruzante) otros componentes también siguieron dentro de la red.

Esto que sugiere que las redes poliméricas están fuertemente entrelazadas y no permiten la liberación de los componentes internos, es decir, que a pesar de la desprotonación de los grupos carboxilo y la repulsión generada, la reticulación de la red polimérica es lo suficientemente densa como para impedir la salida completa del ChCl y el EG. En este sentido, Bednarz y colaboradores han reportado que en la polimerización por radicales libres de DESm formados por el monómero ácido itacónico, es típico encontrar reacciones de transferencia donde el ChCl termina injertado en las cadenas poliméricas [50] [12]. Esto podría explicar la conversión superior al 100 % determinado por gravimetría, denotando que ChCl podría haberse incorporado en la red polimérica de forma covalente.

Este comportamiento es favorable para nuestro objetivo, ya que, durante el proceso de transferencia, es esencial que el eutectogel en su conjunto interactúe con los cristales de MoS₂. Esto asegura que los componentes del eutectogel se mantienen integrados ya sea de forma covalente como parte de la red polimérica o inmovilizados por interacciones físicas no covalentes, resultando en la ausencia de residuos sobre los materiales 2D después de su transferencia.

DSC y TGA

Para conocer la estabilidad térmica, determinar su pureza, evaluar sus transiciones térmicas (transición vítreas o fusión) y detectar posibles respuestas térmicas en los eutectogeles obtenidos mediante la polimerización del DESm a diferentes tiempos, se realizaron análisis Termogravimétrico TGA y análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la Figura 25 se representa el análisis TGA que representa la pérdida de masa en función de la temperatura. El eje izquierdo muestra la pérdida de masa en porcentaje (%), mientras que el eje derecho presenta la primera derivada de la masa, la cual nos ayuda a identificar los procesos de degradación más fácilmente.

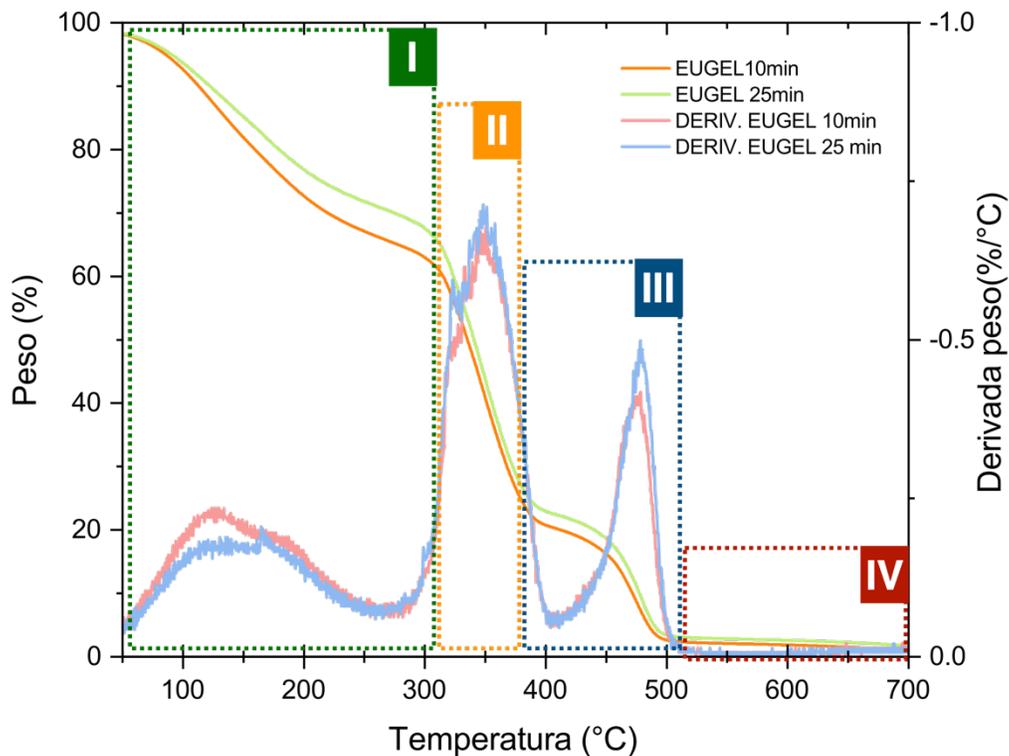


Figura 25. Análisis termogravimétrico (TGA) del eutectogel obtenido mediante fotopolimerización del DESm.

En el rango de 100-150 °C ocurre la primera etapa (máximo local de la derivada DTGA), donde se observó una ligera pérdida de masa que típicamente corresponde a la evaporación de humedad residual y posiblemente de etilenglicol (EG).

En esta etapa el cloruro de colina (ChCl) también puede estar involucrado ya que es un compuesto higroscópico [51], es decir, tiende a absorber agua del ambiente, por lo que es posible que en esta etapa también exista la evaporación de residuos de agua. La curva de la derivada no muestra un pico marcado, lo que sugiere que esta pérdida de masa es progresiva y lenta.

En la segunda etapa, entre los 300-400 °C, se observó una pérdida de masa más significativa. Este rango se corresponde con la descomposición del ChCl y el etilenglicol [52]; éste último es volátil alrededor de 200 °C [53]. En la curva de la derivada se observa un pico bien marcado, que indica la descomposición principal de estos dos componentes. La tercer etapa, de 400-500 °C corresponde a la descomposición de las redes poliméricas formadas para generar el eutectogel, principalmente del poli(ácido metacrílico) entrecruzado con PETA. En este rango se observa el pico más pronunciado en la derivada de la pérdida de masa, lo que indico que aquí ocurre la mayor degradación de la red polimérica.

Finalmente, en la última etapa, después de los 500 °C la curva de pérdida de masa se estabiliza, sugiriendo que los compuestos volátiles se han degradado completamente y lo único que queda son residuos orgánicos de carbono. En la estabilidad térmica observada en el TGA, el eutectogel que fue polimerizado durante 10 minutos, presenta una red menos entrecruzada, lo que resulta en una descomposición térmica a temperaturas ligeramente más bajas y una pérdida de masa más rápida o una mayor cantidad de compuestos volátiles en la primer etapa, por otro lado, el eutectogel polimerizado durante 25 minutos, presenta una red más consolidada, con mayor entrecruzamiento y con menos residuos de monómeros lo que se refleja en una descomposición a temperaturas ligeramente más altas.

Por otro lado, la Figura 26 se presenta el análisis por DSC, que muestra los eventos térmicos que presenta el eutectogel en el rango de temperatura de -80 a 100 °C. En la gráfica ambos eutectogeles (10 minutos y 25 minutos) presentan un comportamiento casi idéntico, con diferencias muy sutiles en donde no se observaron picos endotérmicos que sugieran transiciones de fusión, lo que indica que los eutectogeles son un material totalmente amorfo, sin fases cristalinas. Este comportamiento es común en polímeros como los acrilatos altamente entrecruzados, como los que se forman con el PETA [54] [55] [56]. Por otro lado, en la gráfica no se observó ninguna transición vítrea. La ausencia de puntos de fusión y transiciones térmicas sugiere que el eutectogel es un material amorfo debido a su grado de entrecruzamiento y contenido de DES en la red (ChCl-EG), lo que impide la formación de fases cristalinas y restringe las transiciones térmicas detectables.

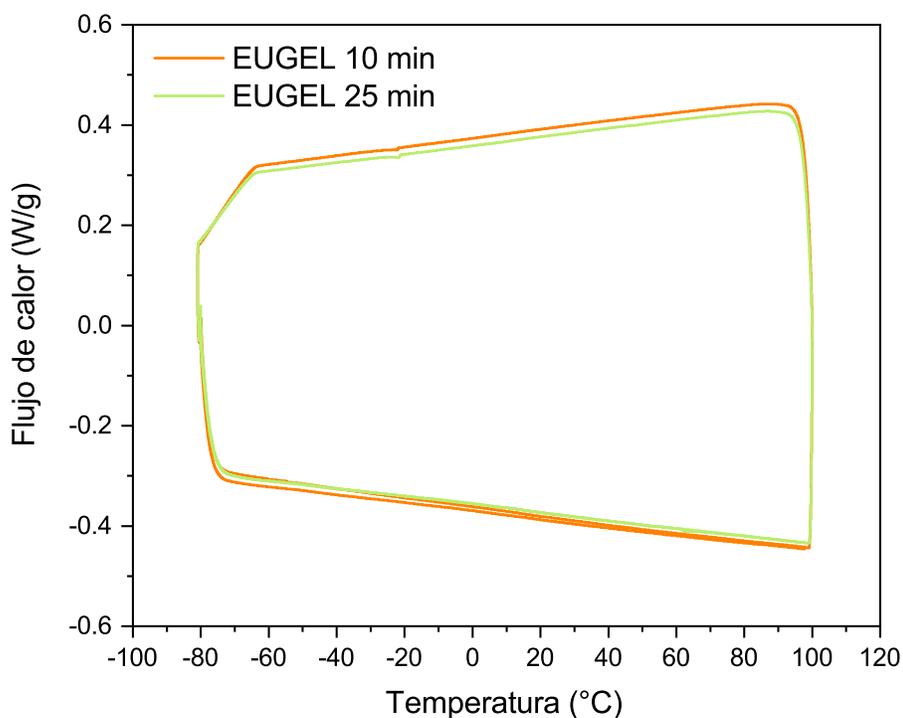


Figura 26. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del eutectogel obtenido mediante fotopolimerización del DESm.

Cristales de MoS₂

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los cristales obtenidos a través de APCVD y los cristales transferidos a los sustratos destino fueron caracterizados mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Esta técnica permite una visualización detallada de la superficie y estructura de los cristales proporcionando información crítica sobre la calidad y la integridad de los cristales individuales antes y después del proceso de transferencia. Para verificar el estado de los cristales sintetizados por APCVD así como su morfología se obtuvieron micrografías de los cristales antes de realizar el proceso de transferencia. La Figura 27 muestra cristales de MoS₂ con morfología triangular y hexagonal típicas debido a su simetría cristalina hexagonal y al crecimiento anisotrópico que favorece las direcciones de crecimiento con energías superficiales más bajas [57] [58].

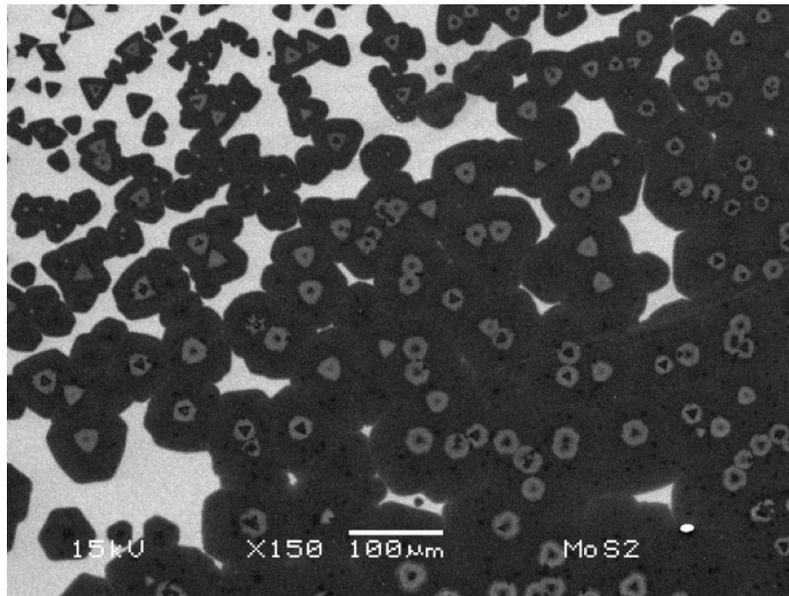


Figura 27. Micrografía SEM de MoS₂ sintetizado mediante APCVD, antes del proceso de transferencia (150X).

Las condiciones de síntesis como la temperatura, la concentración de los precursores, el tiempo y el uso de promotores influyen directamente en la morfología de MoS₂ (condiciones que en Laboratorio de Materiales 2D del Centro de Física Aplicada y

Tecnología Avanzada de la UNAM Campus Juriquilla están bien establecidas para el crecimiento óptimo de MoS₂ con este tipo de morfología). Una vez confirmada la presencia, morfología e integridad estructural (se discutirá en la próxima sección) de los cristales sintetizados mediante APCVD, se procedió a su transferencia utilizando el DESm polimerizado *in situ* sobre los sustratos de crecimiento, tal como se describe en la metodología de la sección anterior. En la Figura 28-a, con una magnificación de 2500X, se observan los cristales característicos de MoS₂. La micrografía revela una morfología triangular bien definida, que es una característica distintiva de estos cristales bidimensionales.

Para una evaluación más exhaustiva, la Figura 28-b muestra una imagen ampliada a un

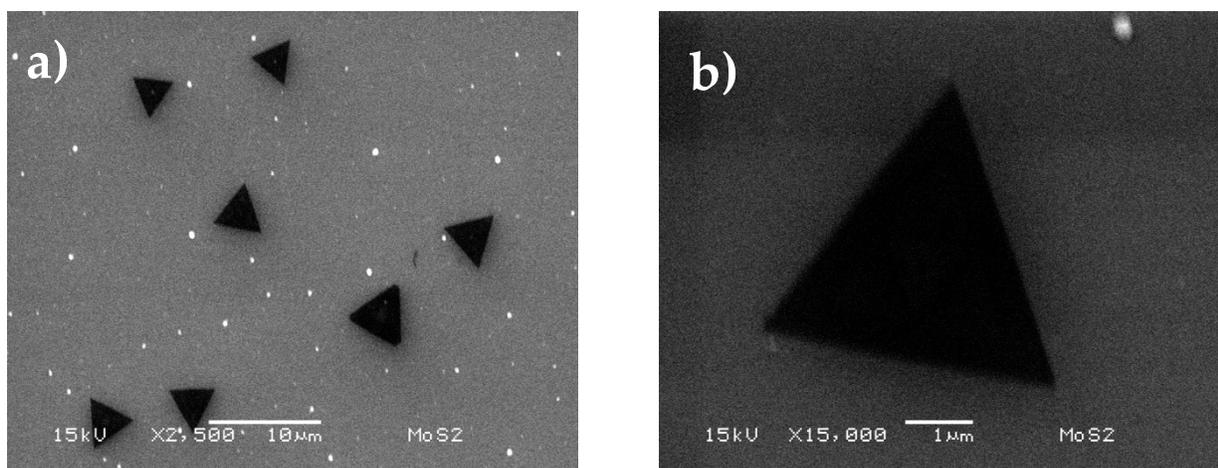


Figura 28. Micrografías SEM obtenidas de MoS₂ transferido A) 2,500X y B) 15,000X.

aumento de 15000X. En esta micrografía, se puede apreciar con gran detalle la estructura del material MoS₂. Los cristales se observan completamente intactos, sin evidencias visibles de daños, deformaciones o alteraciones en su estructura. La imagen también confirma la ausencia de restos de compuestos del eutectogel utilizado durante el proceso de transferencia, lo que indica que la metodología empleada no introdujo contaminantes ni afectó negativamente la calidad del material.

El análisis SEM proporciona evidencia visual sólida de que los cristales de MoS₂ han sido transferidos con éxito y sin comprometer su integridad estructural.

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La morfología, rugosidad y altura de los cristales transferidos fueron medidas con un microscopio de fuerza atómica (AFM) operando en el modo de contacto, esta técnica proporciona un análisis tridimensional preciso de la superficie de los cristales, permitiendo una evaluación exhaustiva de su topografía y características morfológicas a escala nanométrica. En la Figura 29 se presentan imágenes detalladas de los cristales de MoS₂ transferidos. Las imágenes de AFM revelan que los cristales de MoS₂ presentan alturas máximas de hasta 48 nm, lo que indica la presencia de múltiples capas en el material [59]. Además, es evidente que los cristales de MoS₂ conservan completamente intacta su morfología característica: los cristales no muestran fisuras, grietas ni ningún tipo de contaminante sobre los cristales o el sustrato.

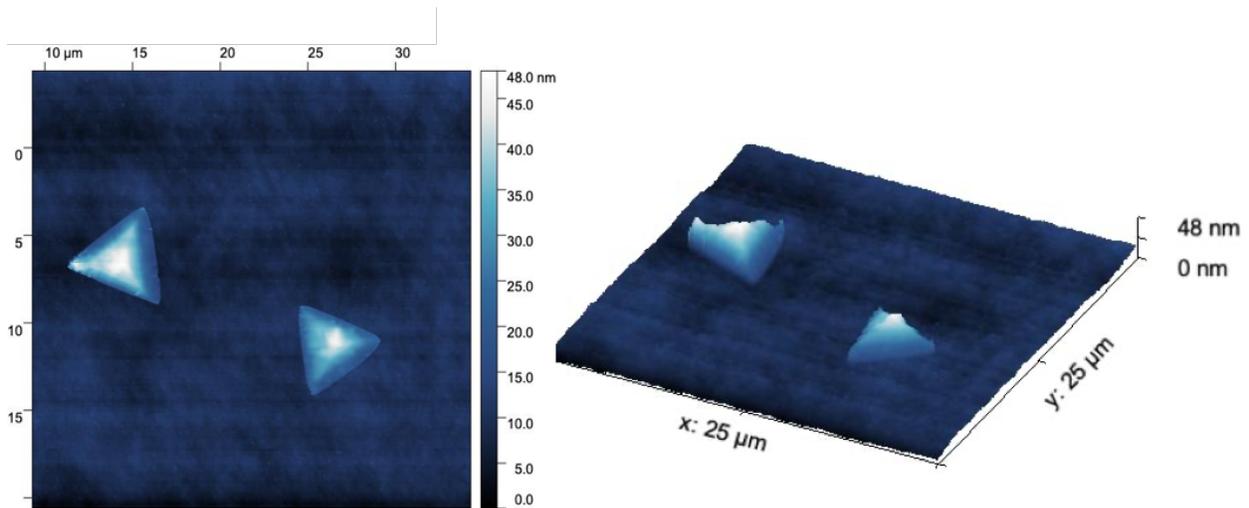


Figura 29. Imágenes obtenidas a través de AFM de MoS₂ transferido a SiO₂/Si.

Espectroscopia RAMAN

Para evaluar las propiedades ópticas de los cristales sintetizados mediante APCVD así como los cristales transferidos, se realizó espectroscopia Raman. Esta técnica es ampliamente utilizada para estudiar materiales bidimensionales como el MoS₂ debido a su capacidad para identificar modos vibracionales característicos y proporcionar información sobre la calidad y homogeneidad del material [60].

Antes de la transferencia, los cristales de MoS₂ muestran los modos característicos de vibración en su espectro Raman (Figura 30a). Los modos más prominentes observados son el modo E_{2g} (aproximadamente a 383 cm⁻¹) y el modo A_{1g} (alrededor de 408 cm⁻¹). El modo E_{2g} corresponde a una vibración en el plano en la cual los átomos de molibdeno y azufre se mueven en direcciones opuestas dentro del plano [61], mientras que el modo A_{1g} es una vibración fuera de plano donde los átomos de azufre se mueven en direcciones opuestas perpendicularmente al plano de la capa [62]. Además de estos modos primarios, se observan modos de segundo orden resultado del acoplamiento de varios fonones.

La diferencia en las posiciones de los picos principales es un indicador importante del número de capas presentes en la muestra. En el caso de los cristales multicapa, esta diferencia aumenta en comparación con los cristales de monocapa[63]. En nuestro caso ambos cristales muestran una diferencia de alrededor de 26 cm⁻¹, lo cual es un indicativo directo de la presencia de multicapas.

Los mapeos Raman realizados sobre los cristales de MoS₂ revelan que los modos vibracionales A_{1g} y E_{2g} muestran buena homogeneidad (Figura 30), lo cual es característico para cristales sintetizados mediante APCVD [64]. Por otra parte, los cristales transferidos muestran una distribución uniforme en la intensidad de sus picos en las regiones exteriores (Figura 31) del cristal. Este resultado indica que el proceso de transferencia mediante el eutectogel es efectivo para preservar la integridad estructural del MoS₂, al menos en las áreas periféricas del cristal.

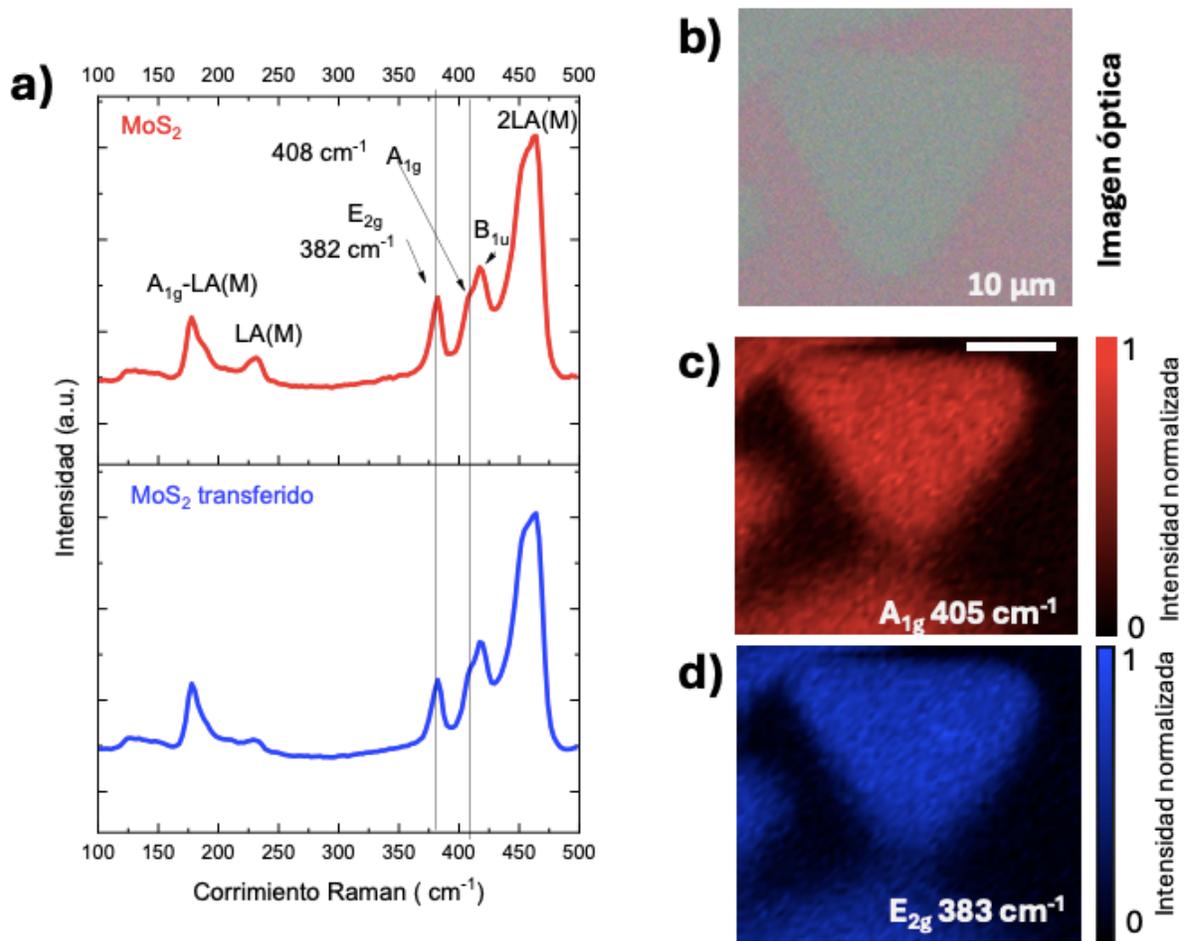


Figura 30. a) Espectros Raman superior (MoS_2 crecido mediante APCVD) e inferior (MoS_2 transferido a SiO_2/Si), b) Imagen óptica, c) y d) Mapeo de intensidades de las señales Raman de los cristales de MoS_2 transferidos.

La homogeneidad observada sugiere que el método minimiza la introducción de tensiones, defectos o fracturas durante la transferencia. Sin embargo, se observó una atenuación de la intensidad de los modos A_{1g} y E_{2g} en el centro (Figura 31 b-c). Esta variación en la intensidad puede estar relacionada con diferencias en el espesor del material en esta región. Dado que la intensidad de los picos Raman depende del número de capas de MoS_2 presentes, una disminución en la intensidad sugiere una disminución en el espesor o posibles irregularidades en el apilamiento de las capas. Este fenómeno podría estar influenciado por factores durante la transferencia, como la adhesión del cristal al eutectogel.

Para explorar más a fondo esta hipótesis, graficamos la relación de intensidades entre los picos A_{1g} y E_{2g} a través del cristal (Figura 31). Esta relación es útil porque permite “normalizar”; la intensidad de los picos, eliminando así las variaciones relacionadas con el espesor. Los resultados muestran una distribución mucho más uniforme en el centro del cristal. Finalmente, para comprobar las diferencias se obtuvieron los espectros de las zona central y exterior del cristal las cuales revelan que la diferencia entre los modos principales son 26 cm^{-1} y 28 cm^{-1} confirmando la diferencia de espesor.

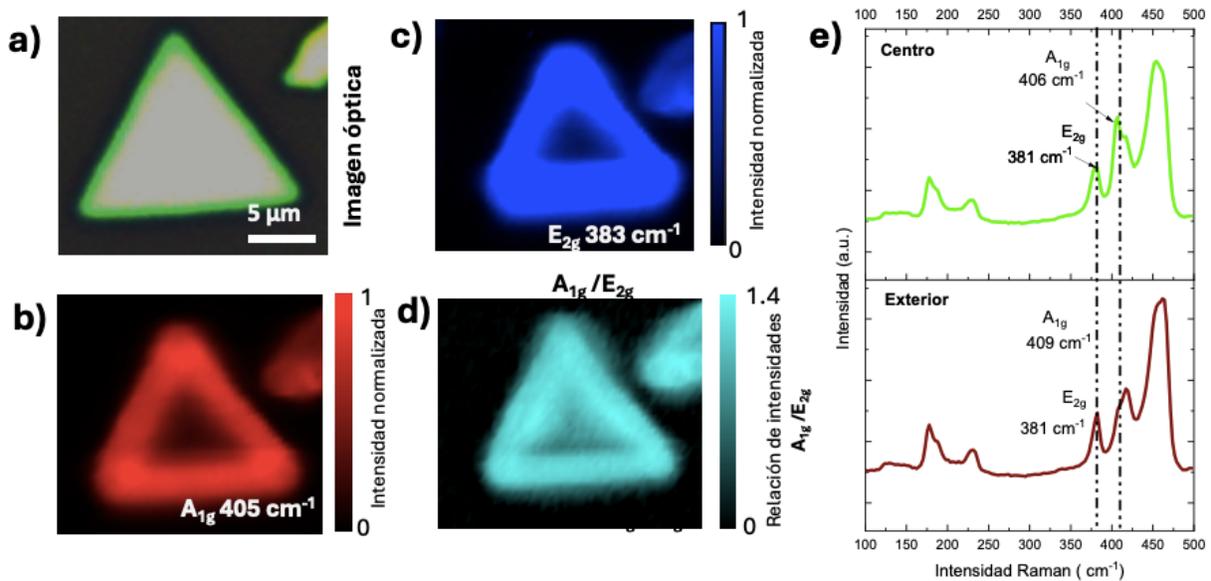


Figura 31. a), b), c) y d) Mapeo de intensidades de las señales Raman de los cristales de MoS_2 transferidos. e) Espectros Raman superior (centro del cristal) e inferior (exterior).

El análisis detallado mediante espectroscopia Raman complementa y confirma las observaciones realizadas con SEM y AFM, demostrando que la metodología empleada para la transferencia de los cristales de MoS_2 no solo preserva la integridad estructural del material, sino que también descarta la introducción de tensiones o defectos. Además, asegura la ausencia de residuos del eutectogel utilizado durante el proceso de transferencia. Esto es fundamental, dado que la uniformidad y la presencia de fases cristalinas en el material son esenciales para su aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

Conclusiones

En este trabajo, se formularon eutectogel a partir de un DESm basado en cloruro de colina (ChCl), compuestos de dos tipos de DES: uno capaz de polimerizar por radicales libres, formado por ácido metacrílico (MA), y otro, inerte en la polimerización, formado por etilenglicol (EG). El balance de propiedades mecánicas mediadas por una concentración baja de entrecruzante, con un módulo de elasticidad bajo (3kPa), con la polaridad del eutectogel formado por un poliácido metacrílico entrecruzado, un diol y una sal cuaternaria de amonio, proporcionaron un material suave capaz de transferir de manera eficiente cristales de MoS₂.

Utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), se identificaron las características estructurales de los componentes que conforman el DESm y las interacciones moleculares que ocurren durante la polimerización. Estas interacciones son cruciales para comprender la formación de la red polimérica y el éxito de la fotopolimerización *in situ* en la obtención del eutectogel. Los resultados muestran la presencia de enlaces característicos en las regiones espectrales clave, lo que confirma la integración adecuada de los monómeros y su polimerización efectiva en el eutectogel con una transmitancia alta (ca. 100%).

Las pruebas mecánicas muestran que el eutectogel presenta una rigidez relativamente baja en comparación con otros polímeros utilizados en la transferencia de materiales 2D, como el polimetilmetacrilato (PMMA). Sin embargo, las propiedades mecánicas particulares que presenta el eutectogel permiten que los materiales 2D se adhieran de manera transitoria durante el proceso de transferencia, lo que permite que el eutectogel se adapte al material durante el proceso de transferencia y se depositen en el sustrato destino.

El análisis realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) confirmaron que los cristales de MoS₂ transferidos mantienen su integridad estructural y calidad superficial. No se detectaron contaminantes ni daños en los cristales, lo que indica que el proceso de transferencia mediante el eutectogel no afecta negativamente la morfología o propiedades del material. Estas observaciones sugieren que el método utilizado no solo es eficaz, sino que también ofrece un control preciso sobre la manipulación de los cristales durante su transferencia.

La espectroscopia Raman confirmó la calidad y homogeneidad de los cristales en donde se identificaron sus modos vibracionales característicos (E_{2g} y A_{1g}). Los mapeos revelaron una buena homogeneidad en las regiones periféricas, lo que indica que el proceso de transferencia preservó la estructura del material.

Para concluir, la implementación del eutectogel, compuesto por ChCl, EG, MA y PETA, para la transferencia de materiales 2D (MoS₂), demostró ser un procedimiento eficaz y limpio, permitiendo la captura y liberación controlada de los cristales sin comprometer su calidad estructural. Estos hallazgos corroboran la capacidad del eutectogel para mantener la integridad de los materiales durante el proceso de transferencia, abriendo la posibilidad de implementar esta técnica en la manipulación de otros materiales de bidimensionales.

Perspectivas a futuro

El proceso desarrollado para la transferencia de cristales de MoS₂ utilizando un eutectogel basado en DESm marca un avance significativo en la transferencia limpia de materiales bidimensionales.

Con respecto a la transferencia de MoS₂ usando materiales poliméricos (PMMA o PDMSO) o hielo, el presente trabajo presenta las siguientes ventajas:

- No deja residuos de polímero u otros materiales involucrados en el proceso
- Preserva la integridad estructural y cristalina del MoS₂
- Proceso rápido, sencillo y amigable con el medio ambiente

Una de las ventajas de la química de los DES es su gran versatilidad en términos de composición. Por lo tanto, a futuro, se anticipa que la metodología desarrollada podría ser optimizada y adaptada para la transferencia de una variedad más amplia de materiales bidimensionales. La capacidad del eutectogel para actuar como una plataforma intermediaria flexible y con propiedades mecánicas sintonizables, sugiere que podría emplearse para transferir otros materiales con propiedades específicas requeridas en aplicaciones avanzadas, como dispositivos fotónicos, sensores flexibles y componentes para sistemas de almacenamiento de energía.

Además, esta técnica podría ser escalada y perfeccionada para su integración en procesos de fabricación a nivel industrial. Se espera que las investigaciones futuras exploren la adaptación del eutectogel para trabajar con diferentes tipos de sustratos y condiciones de transferencia, así como el desarrollo de diferentes DESm que puedan optimizar las propiedades mecánicas, de adhesión y transferencia. La combinación de este método con otras técnicas la transferencia de materiales bidimensionales podría conducir a nuevas innovaciones y aplicaciones.

Referencias

- [1] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nat Nanotechnol*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.193.
- [2] S. Joseph *et al.*, “A review of the synthesis, properties, and applications of 2D transition metal dichalcogenides and their heterostructures,” *Mater Chem Phys*, vol. 297, p. 127332, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127332>.
- [3] H. Zhang, M. Chhowalla, and Z. Liu, “2D nanomaterials: graphene and transition metal dichalcogenides,” *Chem Soc Rev*, vol. 47, no. 9, pp. 3015–3017, 2018, doi: 10.1039/C8CS90048E.
- [4] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, “Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications,” *Chem Rev*, vol. 114, no. 21, pp. 11060–11082, Nov. 2014, doi: 10.1021/cr300162p.
- [5] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, and M. C. Kroon, “Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 11, pp. 3074–3085, Mar. 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201207548>.
- [6] S. Wang *et al.*, “Self-Adhesive, Stretchable, Biocompatible, and Conductive Nonvolatile Eutectogels as Wearable Conformal Strain and Pressure Sensors and Biopotential Electrodes for Precise Health Monitoring,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 17, pp. 20735–20745, May 2021, doi: 10.1021/acscami.1c04671.
- [7] L. C. Tomé and D. Mecerreyes, “Emerging Ionic Soft Materials Based on Deep Eutectic Solvents,” *J Phys Chem B*, vol. 124, no. 39, pp. 8465–8478, Oct. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c04769.
- [8] K. Prasad, D. Mondal, M. Sharma, M. G. Freire, C. Mukesh, and J. Bhatt, “Stimuli responsive ion gels based on polysaccharides and other polymers prepared using ionic liquids and deep eutectic solvents,” *Carbohydr Polym*, vol. 180, pp. 328–336, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.020>.

- [9] Q. Lu, H. Li, and Z. Tan, "Zwitterionic Eutectogel-Based Wearable Strain Sensor with Superior Stretchability, Self-Healing, Self-Adhesion, and Wide Temperature Tolerance," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 15, no. 28, pp. 34055–34063, Jul. 2023, doi: 10.1021/acsami.3c05848.
- [10] J. Lan, B. Zhou, C. Yin, L. Weng, W. Ni, and L.-Y. Shi, "Zwitterionic dual-network strategy for highly stretchable and transparent ionic conductor," *Polymer (Guildf)*, vol. 231, p. 124111, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124111>.
- [11] J. Su, S. Li, Y. Chen, Y. Cui, and M. He, "3D Photoprintable Antistatic Materials with Polymerizable Deep Eutectic Solvents," *Ind Eng Chem Res*, vol. 60, no. 49, pp. 17797–17803, Dec. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c03317.
- [12] J. D. Mota-Morales, R. J. Sánchez-Leija, A. Carranza, J. A. Pojman, F. del Monte, and G. Luna-Bárcenas, "Free-radical polymerizations of and in deep eutectic solvents: Green synthesis of functional materials," *Prog Polym Sci*, vol. 78, pp. 139–153, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.09.005>.
- [13] K. Xue *et al.*, "Initiatorless Solar Photopolymerization of Versatile and Sustainable Eutectogels as Multi-Response and Self-Powered Sensors for Human–Computer Interface," *Adv Funct Mater*, vol. 33, no. 51, p. 2305879, Dec. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202305879>.
- [14] M. L. Picchio *et al.*, "Natural Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Phenolic Compounds as Efficient Bioadhesives and Corrosion Protectors," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 10, no. 25, pp. 8135–8142, Jun. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.2c01976.
- [15] G. Zhu *et al.*, "Self-Healing, Antibacterial, and 3D-Printable Polymerizable Deep Eutectic Solvents Derived from Tannic Acid," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 10, no. 24, pp. 7954–7964, Jun. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.2c01328.
- [16] Y. Liang *et al.*, "Low-Molecular-Weight Supramolecular-Polymer Double-Network Eutectogels for Self-Adhesive and Bidirectional Sensors," *Adv Funct Mater*, vol. 31, no. 45, p. 2104963, Nov. 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202104963>.

- [17] Z. Li, S. Zhang, Z. Jiang, D. Cai, C. Gu, and J. Tu, "Deep eutectic solvent-immobilized PVDF-HFP eutectogel as solid electrolyte for safe lithium metal battery," *Mater Chem Phys*, vol. 267, p. 124701, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124701>.
- [18] L. I. N. Tomé, V. Baião, W. da Silva, and C. M. A. Brett, "Deep eutectic solvents for the production and application of new materials," *Appl Mater Today*, vol. 10, pp. 30–50, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.005>.
- [19] M. Wang *et al.*, "Highly Stretchable, Transparent, and Conductive Wood Fabricated by in Situ Photopolymerization with Polymerizable Deep Eutectic Solvents," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 15, pp. 14313–14321, Apr. 2019, doi: [10.1021/acsami.9b00728](https://doi.org/10.1021/acsami.9b00728).
- [20] M. Wang, E. H. Yang, R. Vajtai, J. Kono, and P. M. Ajayan, "Effects of etchants in the transfer of chemical vapor deposited graphene," *J Appl Phys*, vol. 123, no. 19, p. 195103, May 2018, doi: [10.1063/1.5009253](https://doi.org/10.1063/1.5009253).
- [21] S. Yang *et al.*, "A Delamination Strategy for Thinly Layered Defect-Free High-Mobility Black Phosphorus Flakes," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 17, pp. 4677–4681, Apr. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201801265>.
- [22] L. Gao *et al.*, "Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum," *Nat Commun*, vol. 3, no. 1, p. 699, 2012, doi: [10.1038/ncomms1702](https://doi.org/10.1038/ncomms1702).
- [23] T. F. Schranghamer, M. Sharma, R. Singh, and S. Das, "Review and comparison of layer transfer methods for two-dimensional materials for emerging applications," *Chem Soc Rev*, vol. 50, no. 19, pp. 11032–11054, 2021, doi: [10.1039/D1CS00706H](https://doi.org/10.1039/D1CS00706H).
- [24] B. Hu *et al.*, "Narrow Directed Black Phosphorus Nanoribbons Produced by A Reformative Mechanical Exfoliation Approach," *Small*, vol. 19, no. 17, p. 2207538, Apr. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.202207538>.
- [25] Y. Song *et al.*, "Transfer-Enabled Fabrication of Graphene Wrinkle Arrays for Epitaxial Growth of AlN Films," *Advanced Materials*, vol. 34, no. 1, p. 2105851, Jan. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202105851>.

- [26] H. Liu *et al.*, “Controlled Adhesion of Ice—Toward Ultraclean 2D Materials,” *Advanced Materials*, vol. 35, no. 14, p. 2210503, Apr. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202210503>.
- [27] S. Carrasco-Saavedra, N. R. Tanguy, I. García-Nieto, R. Pimentel-Domínguez, M. J. Panzer, and J. D. Mota-Morales, “Transient Dual-Response Iontronic Strain Sensor Based on Gelatin and Cellulose Nanocrystals Eutectogel Nanocomposites,” *Adv Mater Interfaces*, vol. 11, no. 1, p. 2300536, Jan. 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/admi.202300536>.
- [28] J. D. Mota-Morales, M. C. Gutiérrez, I. C. Sanchez, G. Luna-Bárceñas, and F. del Monte, “Frontal polymerizations carried out in deep-eutectic mixtures providing both the monomers and the polymerization medium,” *Chemical Communications*, vol. 47, no. 18, pp. 5328–5330, 2011, doi: 10.1039/C1CC10391A.
- [29] M. Isik, F. Ruiperez, H. Sardon, A. Gonzalez, S. Zulfiqar, and D. Mecerreyes, “Innovative Poly(Ionic Liquid)s by the Polymerization of Deep Eutectic Monomers,” *Macromol Rapid Commun*, vol. 37, no. 14, pp. 1135–1142, Jul. 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/marc.201600026>.
- [30] S. Wierzbicki, K. Mielczarek, M. Topa-Skwarczyńska, K. Mokrzyński, J. Ortyl, and S. Bednarz, “Visible light-induced photopolymerization of Deep Eutectic Monomers, based on methacrylic acid and tetrabutylammonium salts with different anion structures,” *Eur Polym J*, vol. 161, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110836.
- [31] V. M. Arellano Arreola *et al.*, “Direct growth of monolayer 1T–2H MoS₂ heterostructures using KCl-assisted CVD process,” *2d Mater*, vol. 8, no. 2, p. 025033, 2021, doi: 10.1088/2053-1583/abe739.
- [32] V. M. Arellano Arreola *et al.*, “Direct growth of monolayer 1T–2H MoS₂ heterostructures using KCl-assisted CVD process,” *2d Mater*, vol. 8, no. 2, Apr. 2021, doi: 10.1088/2053-1583/abe739.
- [33] W. Sohn, K. C. Kwon, J. M. Suh, T. H. Lee, K. C. Roh, and H. W. Jang, “Microscopic evidence of strong interactions between chemical vapor deposited 2D MoS₂ film and SiO₂ growth template,” *Nano Conver*, vol. 8, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1186/s40580-021-00262-x.

- [34] N. Y. M. Isa *et al.*, "Physical, Structural, and Raman Spectroscopic Traits of Neodymium-Doped Lead Oxyfluoride Zinc Phosphate Glass," *J Phys Conf Ser*, vol. 1892, no. 1, p. 012027, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1892/1/012027.
- [35] S. Xuguang, "The investigation of chemical structure of coal macerals via transmitted-light FT-IR microspectroscopy," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 62, no. 1, pp. 557–564, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.01.020>.
- [36] B. Li *et al.*, "Preparation of PEG/P(U-AM-ChCl) composite hydrogels using ternary DES light polymerization and their properties," *RSC Adv*, vol. 14, no. 5, pp. 2993–2999, 2024, doi: 10.1039/D3RA08235K.
- [37] M. K. Rajput, M. Konwar, and D. Sarma, "Preparation of a novel environmentally friendly hydrophobic deep eutectic solvent ChCl-THY and its application in removal of hexavalent chromium from aqueous solution," *Water Environment Research*, vol. 93, no. 10, pp. 2250–2260, Oct. 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/wer.1597>.
- [38] C. Zhou, Q. Wang, and Q. Wu, "UV-initiated crosslinking of electrospun poly(ethylene oxide) nanofibers with pentaerythritol triacrylate: Effect of irradiation time and incorporated cellulose nanocrystals," *Carbohydr Polym*, vol. 87, no. 2, pp. 1779–1786, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.095>.
- [39] A. Mahmood, M. Ahmad, R. M. Sarfraz, and M. Usman Minhas, "Development of Acyclovir Loaded β -Cyclodextrin-g-Poly Methacrylic Acid Hydrogel Microparticles: An In Vitro Characterization," *Advances in Polymer Technology*, vol. 37, no. 3, pp. 697–705, Apr. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/adv.21711>.
- [40] N. Yadav and P. Venkatesu, "Current understanding and insights towards protein stabilization and activation in deep eutectic solvents as sustainable solvent media," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 24, no. 22, pp. 13474–13509, 2022, doi: 10.1039/D2CP00084A.
- [41] I. H. Sahputra, A. Alexiadis, and M. J. Adams, "Temperature and configurational effects on the Young's modulus of poly (methyl methacrylate): a molecular dynamics study comparing the DREIDING, AMBER and OPLS force fields," *Mol Simul*, vol. 44, no. 9, pp. 774–780, Jun. 2018, doi: 10.1080/08927022.2018.1450983.

- [42] C. Ishiyama and Y. Higo, "Effects of humidity on Young's modulus in poly(methyl methacrylate)," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 40, no. 5, pp. 460–465, Mar. 2002, doi: <https://doi.org/10.1002/polb.10107>.
- [43] D. Mukherji and C. F. Abrams, "Mechanical behavior of highly cross-linked polymer networks and its links to microscopic structure," *Phys Rev E*, vol. 79, no. 6, p. 61802, Jun. 2009, doi: [10.1103/PhysRevE.79.061802](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.061802).
- [44] L. Ren'ai *et al.*, "Green polymerizable deep eutectic solvent (PDES) type conductive paper for origami 3D circuits," *Chemical Communications*, vol. 54, no. 18, pp. 2304–2307, 2018, doi: [10.1039/C7CC09209A](https://doi.org/10.1039/C7CC09209A).
- [45] Y. Wang, J. Wang, Z. Ma, and L. Yan, "A Highly Conductive, Self-Recoverable, and Strong Eutectogel of a Deep Eutectic Solvent with Polymer Crystalline Domain Regulation," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 45, pp. 54409–54416, Nov. 2021, doi: [10.1021/acsami.1c17442](https://doi.org/10.1021/acsami.1c17442).
- [46] R. S. Givens and L. William. Kueper, "Photochemistry of phosphate esters," *Chem Rev*, vol. 93, no. 1, pp. 55–66, Jan. 1993, doi: [10.1021/cr00017a004](https://doi.org/10.1021/cr00017a004).
- [47] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids," *J Am Chem Soc*, vol. 126, no. 29, pp. 9142–9147, Jul. 2004, doi: [10.1021/ja048266j](https://doi.org/10.1021/ja048266j).
- [48] Y. Qin, L. Wang, C. Zhao, D. Chen, Y. Ma, and W. Yang, "Ammonium-Functionalized Hollow Polymer Particles As a pH-Responsive Adsorbent for Selective Removal of Acid Dye," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 26, pp. 16690–16698, Jul. 2016, doi: [10.1021/acsami.6b04199](https://doi.org/10.1021/acsami.6b04199).
- [49] N. Winter, J. Vielceli, and I. Benjamin, "Hydrogen-Bond Structure and Dynamics at the Interface between Water and Carboxylic Acid-Functionalized Self-Assembled Monolayers," *J Phys Chem B*, vol. 112, no. 2, pp. 227–231, Jan. 2008, doi: [10.1021/jp0734833](https://doi.org/10.1021/jp0734833).

- [50] S. Bednarz *et al.*, “Polymerization-crosslinking of renewable itaconic acid in water and in deep eutectic solvents,” *Eur Polym J*, vol. 95, pp. 241–254, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.020>.
- [51] J. R. Brusas and E. M. B. Dela Pena, “Hygroscopicity of 1:2 Choline Chloride:Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent: A Hindrance to its Electroplating Industry Adoption,” *J. Electrochem. Sci. Technol*, vol. 12, no. 4, pp. 387–397, Jun. 2021, doi: [10.33961/jecst.2020.01522](https://doi.org/10.33961/jecst.2020.01522).
- [52] N. Delgado-Mellado *et al.*, “Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis,” *J Mol Liq*, vol. 260, pp. 37–43, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.076>.
- [53] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, and J. Gong, “Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 11, pp. 4218–4244, 2012, doi: [10.1039/C2CS15359A](https://doi.org/10.1039/C2CS15359A).
- [54] M. B. Mellott, K. Searcy, and M. V Pishko, “Release of protein from highly cross-linked hydrogels of poly(ethylene glycol) diacrylate fabricated by UV polymerization,” *Biomaterials*, vol. 22, no. 9, pp. 929–941, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00258-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00258-1).
- [55] A. K. Higham, L. A. Garber, D. C. I. I. Latshaw, C. K. Hall, J. A. Pojman, and S. A. Khan, “Gelation and Cross-Linking in Multifunctional Thiol and Multifunctional Acrylate Systems Involving an in Situ Comonomer Catalyst,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 2, pp. 821–829, Jan. 2014, doi: [10.1021/ma402157f](https://doi.org/10.1021/ma402157f).
- [56] M. Doytcheva, D. Dotcheva, R. Stamenova, and C. Tsvetanov, “UV-Initiated Crosslinking of Poly(ethylene oxide) with Pentaerythritol Triacrylate in Solid State,” *Macromol Mater Eng*, vol. 286, no. 1, pp. 30–33, Jan. 2001, doi: [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20010101\)286:1<30::AID-MAME30>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20010101)286:1<30::AID-MAME30>3.0.CO;2-6).
- [57] S. Xie *et al.*, “A high-quality round-shaped monolayer MoS₂ domain and its transformation,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 1, pp. 219–225, 2016, doi: [10.1039/C5NR05701A](https://doi.org/10.1039/C5NR05701A).
- [58] L. Lei *et al.*, “A fantastic two-dimensional MoS₂ material based on the inert basal planes activation: Electronic structure, synthesis strategies, catalytic active sites, catalytic and

- electronics properties,” *Coord Chem Rev*, vol. 399, p. 213020, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213020>.
- [59] S. M. Shinde *et al.*, “Stacking-controllable interlayer coupling and symmetric configuration of multilayered MoS₂,” *NPG Asia Mater*, vol. 10, no. 2, pp. e468–e468, 2018, doi: [10.1038/am.2017.226](https://doi.org/10.1038/am.2017.226).
- [60] M. Paillet, R. Parret, J.-L. Sauvajol, and P. Colombari, “Graphene and related 2D materials: An overview of the Raman studies,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, no. 1, pp. 8–12, Jan. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.5295>.
- [61] H. Li *et al.*, “From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering,” *Adv Funct Mater*, vol. 22, no. 7, pp. 1385–1390, Apr. 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102111>.
- [62] R. Shahzad, T. Kim, and S.-W. Kang, “Effects of temperature and pressure on sulfurization of molybdenum nano-sheets for MoS₂ synthesis,” *Thin Solid Films*, vol. 641, pp. 79–86, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.041>.
- [63] B. A. M. Martínez, M. F. Salazar, M. G. S. Rao, A. de Luna Bugallo, and R. Ramirez-Bon, “Effect of Thickness and Thermal Treatment on the Electrical Performance of 2D MoS₂ Monolayer and Multilayer Field-Effect Transistors,” *J Electron Mater*, Jan. 2024, doi: [10.1007/s11664-023-10913-w](https://doi.org/10.1007/s11664-023-10913-w).
- [64] H. Kim, H. Ko, S. M. Kim, and H. Rho, “Polarization-dependent anisotropic Raman response of CVD-grown vertically stacked MoS₂ layers,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 51, no. 5, pp. 774–780, May 2020, doi: [10.1002/jrs.5850](https://doi.org/10.1002/jrs.5850).
- [65] A. Giri, G. Park, and U. Jeong, “Layer-Structured Anisotropic Metal Chalcogenides: Recent Advances in Synthesis, Modulation, and Applications,” *Chem Rev*, vol. 123, no. 7, pp. 3329–3442, Apr. 2023, doi: [10.1021/acs.chemrev.2c00455](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00455).
- [66] O. S. Hammond and A.-V. Mudring, “Ionic liquids and deep eutectics as a transformative platform for the synthesis of nanomaterials,” *Chemical Communications*, vol. 58, no. 24, pp. 3865–3892, 2022, doi: [10.1039/D1CC06543B](https://doi.org/10.1039/D1CC06543B).
- [67] P. V Pham *et al.*, “Transfer of 2D Films: From Imperfection to Perfection,” *ACS Nano*, vol. 18, no. 23, pp. 14841–14876, Jun. 2024, doi: [10.1021/acsnano.4c00590](https://doi.org/10.1021/acsnano.4c00590).

- [68] A. Jain *et al.*, “Minimizing residues and strain in 2D materials transferred from PDMS,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 26, p. 265203, 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aabd90.
- [69] M. L. Picchio, A. Dominguez-Alfaro, R. J. Minari, J. D. Mota-Morales, and D. Mecerreyes, “Dry ionic conductive elastomers based on polymeric deep eutectic solvents for bioelectronics,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 12, no. 30, pp. 11265–11284, 2024, doi: 10.1039/D4TC01732C.
- [70] A. Maurel *et al.*, “Toward High Resolution 3D Printing of Shape-Conformable Batteries via Vat Photopolymerization: Review and Perspective,” *IEEE Access*, vol. 9, pp. 140654–140666, 2021, doi: 10.1109/ACCESS.2021.3119533.