



(11) RO 138521 A2

(51) Int.Cl.

B82Y 40/00 (2011.01),
C30B 23/00 (2006.01),
C01G 39/00 (2006.01),
C23C 16/00 (2006.01)

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00333**

(22) Data de depozit: **29/06/2023**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2024 BOPI nr. **12/2024**

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR.ATOMIȘTILOR NR.405 A, MĂGURELE,
IF, RO

(72) Inventatori:
• SAVA FLORINEL, STR.VASILE CÂRLOVA
NR.6, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• BURUIANĂ ANGEL THEODOR,
STR. CONSTANȚEI, NĂVODARI, CT, RO;
• MIHAI OANA CLAUDIA,
STR. ETERNITĂȚII, NR.4, CIOCHINA, IL,
RO;
• MATEI ELENA, STR.FIZICENIILOR NR.21,
BL.M 1, AP.1, MĂGURELE, IF, RO;
• TEDDY TITE, STR.ABATAJULUI,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• VELEA ALIN, STR. ȘOLDANULUI, NR.23,
BL.97, SC.2, AP.17, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU PENTRU PRODUCEREA DE MATERIALE CRISTALINE CVASI-BIDIMENSIONALE CU CHELTUIELI DE PROducțIE REDUSE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru producerea de materiale cristaline cvasi-bidimensionale, cu dimensiuni de ordinul zecilor de micrometri, necesare dispozitivelor nanoelectronice și optoelectronice de înaltă performanță, de generație următoare. Procedeul conform inventiei constă în sublimarea cu o rată adecvată, la o temperatură adecvată, a materiei prime care se află în interiorul unui microreactor, obținut prin stivuirea orizontală a două substraturi ale căror fețe se află în contact, sau difuzarea din exterior în interiorul micro-reactorului, urmată de condensarea vaporilor produsi pe un substrat de creștere, sub forma unor cristale cvasi-bidimensionale, această auto-organizare având loc deoarece cristalele obținute fac parte din clasa materialelor cristaline cu structură stratificată la nivelul atomic, analoage grafitului. Atmosfera inertă în care se realizează procedeul poate fi rarefiată sau poate fi presiunea atmosferică.

Revendicări: 3

Figuri: 9



Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozitîilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



BREVET DE INVENTIE

Titlu:

PROCEDEU PENTRU PRODUCEREA DE MATERIALE CRISTALINE CVASI-BIDIMENSIONALE CU CHELTUIELI DE PRODUCȚIE REDUSE

Autori: Florinel Sava, Angel Theodor Buruiana, Claudia Mihai, Elena Matei, Teddy Tite, Alin Velea

DESCREREA INVENTIEI

Prezenta inventie ofera un procedeu productiv, simplu si cu costuri de productie reduse, pentru producerea materialelor cristaline **cvasi-bidimensionale** (abreviat **cv-2D**) sub forma de placete cristaline cu dimensiuni de zeci de micrometri.

Cantitatea infimă de materie primă (pulberi micronice de materiale cristaline cu **structură stratificată la nivel atomic**) necesară și timpul scurt (până în 30 minute) necesar de a menține o temperatură înaltă (deci consum scăzut de energie electrică) fac să fie reduse costurile de producție.

Prin materiale cristaline cu **structura stratificată la nivel atomic** înțelegem cristalele analoage grafitului: o împachetare ordonată de **monostraturi cristaline identice, plan-paralele de atomi** între care există legături puternice, preponderent covalente. Între monostraturi există interacții slabe de tip van der Waals.

Monostratul cristalin reprezinta de fapt:

- un **cristal 2D** daca are grosimea unui atom, asa cum este in cazul grafitului [1], fiind numit grafena, si al nitrurii de bor hexagonale (h-BN) [2];

sau

- un **cristal cv-2D** daca este format de fapt din cel putin doua plane de atomi, asa cum este in cazul unor clase de materiale: monocalcogenuri de S si Se cu elemente din grupa IVA: Si, Ge sau Sn [3]; dicalcogenuri ale metalelor de tranzitie (TMD) [4]; tricalcogenuri: ZrS₃ si TiS₃ [5]; nitrura de carbon de tip grafit: g-C₃N₄ [6]; etc.

[1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D.E. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **2004**, 306, 666–669.

[2] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang, J. Wang, Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 11992–12022.

[3] A.S. Sarkar, E. Stratakis, Recent Advances in 2D Metal Monochalcogenides, *Adv. Sci.* **2020**, 7, 2001655.

[4] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O.V. Yazyev, A. Kis, 2D transition metal dichalcogenides, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2, 17033.

[5] J. Dai, M. Li, X.C. Zeng, Group IVB transition metal trichalcogenides: a new class of 2D layered materials beyond graphene, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2016**, 6, 211–222.

[6] A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, N.P. Shetti, K.R. Reddy, T.M. Aminabhavi, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)–based metal-free photocatalysts for water splitting: a review, *Carbon* **2019**, 149, 693–721.

In cadrul acestei inventii vom considera ca un cristal este cv-2D si daca acesta este format din pana la 5 monostraturi.



Dispozitivele nanoelectronice și optoelectronice de înaltă performanță din generația următoare se vor baza pe materiale semiconductoare cristaline cv-2D.

Prin urmare este nevoie de procedee rentabile de producere a acestor materiale (cu cristalinitate ridicată și performanță adecvata) pe suprafete mari.

Printre aceste metode, depunerea vaporilor (o abordare de la nivel atomic la cristal cv-2D) este cea mai promițătoare.

Recent [7], a apărut o abordare inteligentă de depunere a vaporilor, numită „depunerea vaporilor în spațiu restrâns” [8] (în engleză „space-confined vapor deposition”) care a fost folosită cu succes pentru producerea cristalelor 2D și cv-2D [8]: grafena, h-BN TMD [9-20], β - In_2S_3 [21].

- [7] Chen, S.; Ji, H.; Chou, H.; Li, Q.; Li, H.; Suk, J. W.; Piner, R.; Liao, L.; Cai, W.; Ruoff, R. S. Millimeter-Size Single-Crystal Graphene by Suppressing Evaporative Loss of Cu During Low Pressure Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2062–2065.
- [8] Zhou, S.; Gan, L.; Wang, D.; Li, H.; Zhai T. Space-confined vapor deposition synthesis of two dimensional materials. *Nano Res.* **2018**, *11*, 2909–2931.
- [9] O'Brien, M.; McEvoy, N.; Hallam, T.; Kim, H.-Y. Berner, N. C.; Hanlon, D.; Lee, K.; Coleman, J. N.; Duesberg, G. S. Transition Metal Dichalcogenide Growth via Close Proximity Precursor Supply. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 7374(1-7).
- [10] O'Brien, M.; McEvoy, N.; Hanlon, D.; Hallam, T.; Coleman, J. N.; Duesberg, G. S. Mapping of Low-Frequency Raman Modes in CVD-Grown Transition Metal Dichalcogenides: Layer Number, Stacking Orientation and Resonant Effects. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19476(1-11).
- [11] Suzuki, H.; Hashimoto, R.; Misawa, M.; Liu, Y.; Kishibuchi, M.; Ishimura, K.; Tsuruta, K.; Miyata, Y.; Hayashi Y. Surface diffusion-limited growth of large and high-quality monolayer transition metal dichalcogenides in confined space of microreactor. *ACS Nano* **2022**, *16*(7), 11360–11373.
- [12] Cong, C.; Shang, J.; Wu, X.; Cao, B; Peimyoo, N.; Qiu, C.; Sun, L.; Yu, T. Synthesis and Optical Properties of Large-Area Single-Crystalline 2D Semiconductor WS_2 Monolayer from Chemical Vapor Deposition. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*(2), 131–136.
- [13] Kang, K.; Godin, K.; Kim, Y. D.; Fu, S.; Cha, W.; Hone, J.; Yang, E.-H. Graphene-Assisted Antioxidation of Tungsten Disulfide Monolayers: Substrate and Electric-Field Effect. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603898(1-8).
- [14] Wang, X.; Kang, K.; Chen, S.; Du R.; Yang, E.-H. Location-specific growth and transfer of arrayed MoS_2 monolayers with controllable size. *2D Mater.* **2017**, *4*, 025093.
- [15] Fu, S.; Kang, K.; Shayan, K.; Yoshimura, A.; Dadras, S.; Wang, X.; Zhang, L.; Chen, S.; Liu, N.; Jindal, A.; Li, X.; Pasupathy, A. N.; Vamivakas, A. N.; Meunier, V.; Strauf, S.; Yang, E.-H. Enabling room temperature ferromagnetism in monolayer MoS_2 via in situ iron-doping. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2034(1-8).
- [16] Zhang, X.; Nan, H.; Xiao, S.; Wan, X.; Ni, Z.; Gu, X.; Ostrikov, K. Shape-Uniform, High-Quality Monolayered MoS_2 Crystals for Gate-Tunable Photoluminescence. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*(48), 42121–42130.
- [17] Mohapatra, P. K.; Deb, S.; Singh, B. P.; Vasa, P.; Dhar, S. Strictly monolayer large continuous MoS_2 films on diverse substrates and their luminescence properties. *Appl. Phys. Lett.* **2016** *108*, 042101(1-5).
- [18] Zhang, X.; Xiao, S.; Shi, L.; Nan, H.; Wan, X.; Gu, X.; Ni, Z.; Ostrikov K. (K.) Large-size $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ and $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$ ($x=0-0.5$) monolayers by confined-space chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *457*, 591–597.

- [19] Mahjouri-Samani, M.; Tian, M.; Wang, K.; Boulesbaa, A.; M. Rouleau, C.; Puretzky, A. A.; McGuire, M. A.; Srijanto, B. R.; Xiao, K. Eres, G. Duscher, G. Geohegan, D. B. Digital Transfer Growth of Patterned 2D Metal Chalcogenides by Confined Nanoparticle Evaporation. *ACS Nano* **2014**, 8(11), 11567–11575.
- [20] Kim, K. S.; Lee, D.; Chang, C. S.; Seo, S.; Hu, Y.; Cha, S.; Kim, H.; Shin, J.; Lee, J.-H.; Lee, S.; Kim, J. S.; Kim, K. H.; Suh, J. M.; Meng, Y.; Park, B-I.; Lee, J.-H.; Park, H.-S. Kum, H. S.; Jo, M.-H; Yeom, G. Y.; Cho, K.; Park, J.-H.; Bae, S.-H.; Kim J. Non-epitaxial single-crystal 2D material growth by geometric confinement. *Nature* **2023**, 614, 88–94.
- [21] Wenjuan Huang, Lin Gan, Haotian Yang, Nan Zhou, Renyan Wang, Wanhai Wu, Huiqiao Li, Ying Ma, Haibo Zeng, Tianyou Zhai, Controlled Synthesis of Ultrathin 2D β - In_2S_3 with Broadband Photoresponse by Chemical Vapor Deposition, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1702448.

Acest spațiu restrâns (numit microreactor) este obținut prin stivuirea orizontală a două substraturi, care au fețele in contact (FIG. 1). Unul dintre ele (**substratul sursă**, cel mai adesea cel de jos) conține **materialul sursă**, iar celălalt (**substratul de creștere**) este un substrat gol pe care se vor depune cristalele 2D sau cv-2D. Atunci când compoziția **materialului sursă** nu este identică cu cea a cristalelor cv-2D care sunt avute în vedere să fie produse, elementul lipsă (de exemplu calcogenul: S, Se sau Te) este adăugat fie în interiorul microreactorului, fie în exteriorul lui, urmând a pătrunde în interiorul microreactorului prin difuzie termică. Microreactorul este încălzit, într-o atmosferă inertă, în interiorul unui tub al unui cuptor tubular. Principalul avantaj al acestui nou procedeu este cantitatea foarte mică de materiale sursă necesară. În consecință, pe lângă avantajele economice, densitatea de nucleere redusă poate facilita formarea de cristale cv-2D mari, de înaltă calitate. Parametrii variabili ai acestui procedeu sunt metoda de însămânțare a substratului sursă și tipul materialului folosit pentru însămânțarea substratului sursă.

In continuare vom oferi un exemplu concret, neraportat în literatura de specialitate, nelimitativ, de producere prin prezenta inventie a unor placete cv-2D de MoS_2 (o dicalcogenură al metalului de tranzitie Mo). Un monostrat cristalin de MoS_2 este format din trei plane hexagonale de atomi de același tip, în secvență Plan(S)-Plan(Mo)-Plan(S) [4], între care există legături covalente S-Mo-S.

Formarea dispersiei coloidale de MoS_2 . 58 mg pulbere de MoS_2 de puritate 99.0%, cu dimensiunea particulelor de pulbere $< 2 \mu\text{m}$, împreună cu 14 mg de NaCl, se introduc în 16 ml de apă deionizată aflată într-un recipient de sticlă. Dupa ultrasonarea acestui amestec lichid timp de 40 de minute, suspensia neagra este lasata sa se sedimenteze timp de 24 de ore. Astfel particulele mari s-au sedimentat, iar lichidul de deasupra este acum o dispersie coloidală transparentă și clară de MoS_2 într-o soluție de NaCl. La suprafața lichidului plutește un strat ultrasubțire de particule nanometrice hidrofobe, de culoare gri. NaCl a fost necesar sa fie adăugat deoarece, în absența lui, rata de sublimare a MoS_2 este zero chiar și la temperatura de 1050 °C.

Formarea microreactorului. Cele două substraturi, două placete ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) de siliciu cu un strat de 300 nm SiO_2 la suprafața, au fost curățate cu acetonă, alcool izopropilic și apă deionizata. Folosind o pipetă gradată, două picături ($2 \times 0,2 \text{ ml}$) din dispersia coloidală limpede de MoS_2 în soluția salină au fost picurate pe substratul sursă. Această probă este plasată în vid pentru o evaporare mai rapidă a apei. După uscare, substratul de creștere este plasat peste substratul sursă (care conține pe suprafață lui particulele de MoS_2 și NaCl), pentru a crea un spațiu restrâns al unui microreactor.



30

Tratamentul termic. Sinteza cristalelor cv-2D de MoS₂ a fost realizată într-o instalație formată dintr-un cuptor tubular echipat cu un tub de cuarț și sistem de amestecare a gazelor. Microreactorul este introdus orizontal în centrul cuptorului, în tubul de cuarț cu capetele închise cu flanșe. După evacuarea oxigenului din tubul de cuarț prin 3 cicluri de vidare/purjare cu azot de puritate 5.0, tubul este evacuat din nou la presiunea de 1.3 Pa, care se menține până la îndepărarea probelor din instalatie. Cuptorul a fost încălzit până la 980 °C în 38 de minute, menținut la 980 °C timp de 30 de minute și apoi a fost răcît în mod natural la temperatura camerei, când probele sunt scoase pentru investigare.

Caracterizarea cristalelor cv-2D de MoS₂. Cristalele cv-2D de MoS₂, crescute prin **depunerea vaporilor în spațiu restrâns**, au forme diverse, inclusiv triunghiulare (FIG. 2), dimensiunile lor fiind cuprinse între 5 și 60 μm. Conform imaginilor AFM (FIG. 3), suprafața cristalelor cv-2D de MoS₂ este decorată abundant cu alte cristelete cv-2D de MoS₂ de formă neregulată, foarte mici (~0.9 μm) și subțiri. FIG. 4 arată că unele dintre acestea sunt monostraturi (grosimea unui monostrat este de ~ 0.8 nm [22]). Grosimea cristalelor cv-2D variază între 2 ÷ 5 monostraturi. În FIG. 4 grosimea cristalului cv-2D este ~ 2.65 nm (~ 3 monostraturi).

[22] P. Venkata Subbaiah, K. J. Saji, A. Tiwari, Atomically Thin MoS₂: A Versatile Nongraphene 2D Material, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(13), 2046-2069.

Există și cristale cv-2D cu margini ascuțite, de ex. imaginea SEM din FIG. 5, care demonstrează că nanofoile MoS₂ sunt cu siguranță cristaline. Atunci când cristalele cv-2D de MoS₂, care cresc deasupra cristalelor cv-2D de MoS₂ mult mai mari, sunt mai puțin abundente, de exemplu ca în FIG. 5, ele sunt mai regulate (triunghiuri echilaterale), de exemplu ca în FIG. 6.

Din spectrele EDX (Spectroscopie de radiații X cu dispersie de energie) s-a calculat că, în limitele erorilor experimentale, există o deficiență de sulf în compoziția cristalelor cv-2D, aspect care a fost observat și pentru cristalele cv-2D de MoS₂ preparate prin alte metode [23, 24]. Această deficiență poate fi corectată ulterior printr-un tratament termic într-o atmosferă bogată în sulf. De exemplu, cristalul cv-2D din FIG. 3 are compoziția medie MoS_{1.33}. De asemenea, în limitele erorilor experimentale, prezența Cl sau Na nu a fost detectată în compoziția cristalelor cv-2D de MoS₂.

[23] Trainer, D.J.; Nieminen, J.; Bobba, F.; Wang, B.; Xi, X.; Bansil, A.; Iavarone, M. Visualization of defect induced in-gap states in monolayer MoS₂. *npj 2D Mater. Appl.* **2022**, 6, 13.

[24] Hong, J.; Hu, Z.; Probert, M.; Li, K.; Lv, D.; Yang, X.; Gu, L.; Mao, N.; Feng, Q.; Xie, L.; Zhang, J.; Wu, D.; Zhang, Z.; Jin, C.; Ji, W.; Zhang, X.; Yuan, J.; Zhang, Z. Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6293.

Dovada că structura și compoziția acestor cristale cv-2D este ceea ce aveam ca obiectiv, și anume MoS₂ hexagonal, este oferită de spectroscopia micro-Raman. De exemplu, în FIG. 7 sunt prezentate spectrele micro-Raman, în intervalul [100, 530] cm⁻¹, excitate de linia de 632.8 nm pe diferite zone (FIG. 8, FIG. 9) de pe suprafața a 2 cristale cv-2D de MoS₂. Măsurările au fost efectuate în mediul ambiant, în geometrie de retro împrăștiere și fără monocromator. Se observă că există mai multe maxime Raman decât cele două moduri active Raman de ordinul întâi din centrul zonei Brillouin, E¹_{2g}(Γ) și A¹_g(Γ) (la 382 cm⁻¹, respectiv 407 cm⁻¹), specifice unui material masiv sau cristalelor cv-2D cu cel puțin 5 monostraturi de MoS₂ [25]. Cand cristalul cv-2D are sub 5 monostraturi, frecvența maximului A¹_g(Γ) este dependentă de grosime. Aceasta scade cu descreșterea numărului de monostraturi, în timp ce frecvența E¹_{2g}(Γ), care crește cu descreșterea numărului de monostraturi, este mai puțin afectată



[25]. Aceasta etalonare [25] ne permite să spunem că în medie cristalele cv-2D sunt formate din 2 pana la 4 monostraturi, zonele mai grose fiind punctuale.

Spectrul m-Raman este mult mai bogat în maxime datorită apariției proceselor Raman dublu rezonante (RDR). Procesele RDR se produc între radiația laser de excitație și banda interzisă a MoS₂ (prima rezonanță ce creează excitoni) și prin cuplarea puternică dintre stările excitonice cu modurile fononice (a doua rezonanță). Astfel împrăștierea Raman de ordin doi (sau chiar de ordin mai mare), precum și combinația sau diferența dintre fononi sunt foarte amplificate [26].

[25] Li, H.; Zhang, Q.; Yap, C. C. R.; Tay, B. K.; Edwin, T. H. T.; Olivier, A.; Baillargeat, D. From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 1385–1390

[26] Livneh, T.; Spanier, J. E., A comprehensive multiphonon spectral analysis in MoS₂, *2D Mater.* **2015**, 2, 035003(1-20).

FIG. 1 prezintă schematic vederea în secțiune longitudinală a tubului de cuarț în care se află microreactorul.

FIG. 2 este o fotografie optică cu cîteva exemple de cristale cv-2D de MoS₂ ce se formează prin depunerea vaporilor în spațiu restrâns. Scala neagră are 20 μm.

FIG. 3 este o fotografie de microscopie cu forțe atomice ce prezintă un detaliu al unui cristal cv-2D de MoS₂ ce se formează prin depunerea vaporilor în spațiu restrâns.

FIG. 4 este variația grosimii la marginea cristalului cv-2D de MoS₂ din FIG. 3 pe linia albastră.

FIG. 5 este o fotografie SEM a unui cristal cv-2D de MoS₂ pe suprafața căruia se află cristale cv-2D mult mai mici și mai subțiri.

FIG. 6 este o fotografie SEM a unor cristale cv-2D de MoS₂ pe suprafața unui cristal cv-2D mult mai mare și mai gros.

FIG. 7 prezintă spectrele m-Raman pentru unele microzone (a1, a2, a3, b) de pe două cristale cv-2D de MoS₂ prezentate în FIG. 8 și FIG. 9 în imagini optice. Spectrele sunt normate în raport cu maximul Raman al substratului de siliciu și sunt deplasate vertical pentru o vizibilitate mai bună.

FIG. 8 este fotografie optică a unui cristal cv-2D de MoS₂ pe care s-au marcat zonele a1, a2 și a3 investigate prin spectroscopie m-Raman, spectrele lor fiind prezentate în FIG. 7.

FIG. 9 este fotografie optică a unui cristal cv-2D de MoS₂ pe care s-a marcat zona b investigată prin spectroscopie m-Raman, spectrul său fiind prezentat în FIG. 7.



REVENDICĂRI

1. Procedeu pentru producerea materialelor cv-2D, **caracterizat prin acea că necesită parcurgerea următoarele etape:**
 - a) furnizarea **materialului sursă**, a cărui compoziție poate fi **identică** cu cea a cristalelor cv-2D ce urmează a fi produse, sau poate fi un **precursor** (de exemplu: sare metalică, oxid metalic, metal). În cazul folosirii unui **precursor**, furnizarea și a **materialului complementar** (de exemplu: un calcogen: sulf, seleniu sau telur; un compus organic cu calcogen) care prin reacție chimică cu **precursorul**, la temperatură înaltă, va forma compoziția avută ca obiectiv, sub forma unui cristal cv-2D.
 - b) însămânțarea **substratului sursă** cu o cantitate foarte mică din **materialul sursă**. Apoi, se aduc în contact față **substratului sursă** cu cea a **substratului de creștere** pentru a forma un **microreactor**. Cele două substraturi trebuie să fie plane, șlefuite la nivel de oglindă, stabile la temperaturile de lucru pentru a nu impurifica cristalele cv-2D (de exemplu siliciu, cuarț, safir). Exemple de însămânțare a **substratului sursă**:
 - fie prin picurare a dispersiei coloidale a **materialului sursă** (de exemplu două picături a cate 0.2 ml);
 - fie prin pulverizare catodică cu magnetron a țintei solide produsă din **materialul sursă**. Este astfel produs un strat ultra-subțire (de exemplu grosimea lui este sub 1 nm);
 - fie prin evaporare cu un fascicul de electroni a țintei solide (grosimea stratului depus astfel este sub 1 nm);
 - fie prin acoperire prin centrifugarea (engleză: spin coating) unei soluții sau gel produse din **materialul sursă**;
 - fie prin difuzie termică a vaporilor **materialului sursă** din exterior, în interiorul **microreactorului**. În această variantă, **materialul sursă** este plasat sub microreactor, la o distanță între 0 și 8 mm, iar cantitatea de **material sursă** este mult mai mare (de exemplu 10 mg).
- În cazul folosirii unui **precursor** ca **material sursă**, **materialul complementar** este adăugat fie pe **substratul sursă** (prin aceleași metode folosite pentru însămânțarea lui), fie în exteriorul lui (urmând a pătrunde în interiorul microreactorului prin difuzie termică). În acest din urmă caz cantitatea de **material complementar** este cu mult mai mare (de exemplu sute de miligrame).
- c) supunerea microreactorului la un tratament termic într-un cuptor cu atmosferă inertă (de exemplu argon, sau argon cu H₂, sau N₂) la presiune atmosferică, sau la presiuni scazute (de exemplu 0.2 Pa), la o temperatură adecvată, adică sub temperatura de topire a **materialului sursă** (de exemplu între 500 și 1000 °C) ce permite **sublimarea cu o rata mică** a **materialului sursă**. Timpul de tratament termic este corelat cu rata de sublimare a materialelor folosite (de exemplu poate fi între 2 și 40 minute). Dacă se utilizează varianta **precursor + material complementar** pe **substratul sursă**, și diferența dintre temperaturile de topire a celor două materiale este mai mare de 100 °C, atunci este necesar să fie deplasat cuptorul, astfel încât microreactorul să fie la marginea cuptorului. Când cuptorul a atins temperatura maximă, acesta este deplasat astfel încât microreactorul să se găsească în centrul cuptorului. În cazul variantei **precursor pe substratul sursă** (sau sub **microreactor**) + **material complementar** în afara **microreactorului**, atunci **materialul complementar**



va fi plasat într-o zonă a cuptorului care are o temperatură adecvată (de exemplu 300°C pentru sulf) pentru a îl aduce în stare lichidă, vaporii săi fiind transportați spre **microreactor** de un flux de gaz (de exemplu argon, sau de argon cu H₂, sau N₂), cu valori de până la 200 sccm, presiunea putând avea valori de la cele scazute (de exemplu 3 Pa) până la cea atmosferică.

- d) la final cuptorul este racit fie natural (prin oprirea alimentării cuptorului cu energie electrică), fie cu o viteză controlată.
- 2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că la materialul sursă se adaugă NaCl** într-o proporție adecvată (de exemplu o treime din masa **materialului sursă**). Aceasta variantă este utilă pentru a crește rata de sublimare/reactivitate a **materialului sursă** când acesta aparține clasei materialelor cristaline cu **structura stratificată la nivel atomic** care au temperaturi de topire foarte mari (de exemplu peste 1100 °C).
- 3. Procedeu conform oricareia dintre revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că la materialul sursă se adaugă o clorură MCl_x (x = 1, 2, 3, etc.)** într-o proporție adecvată pentru a produce cristale cv-2D dopate cu elementul M.



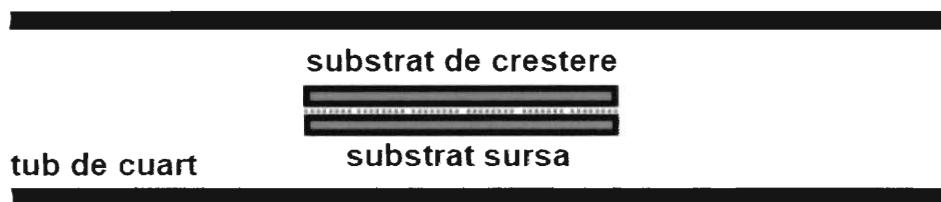
DESENE EXPLICATIVE

FIG. 1

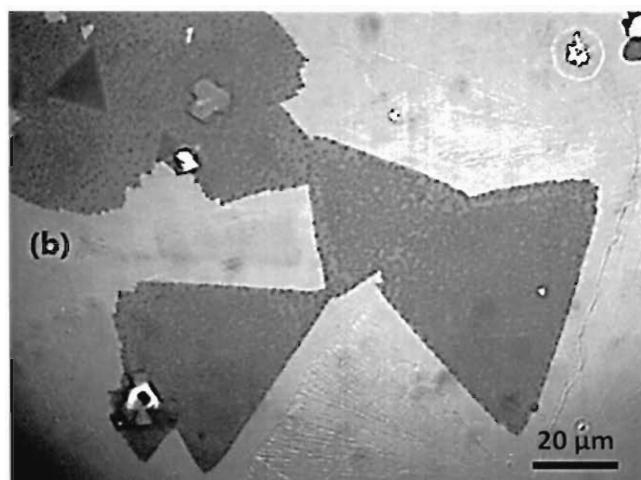


FIG. 2

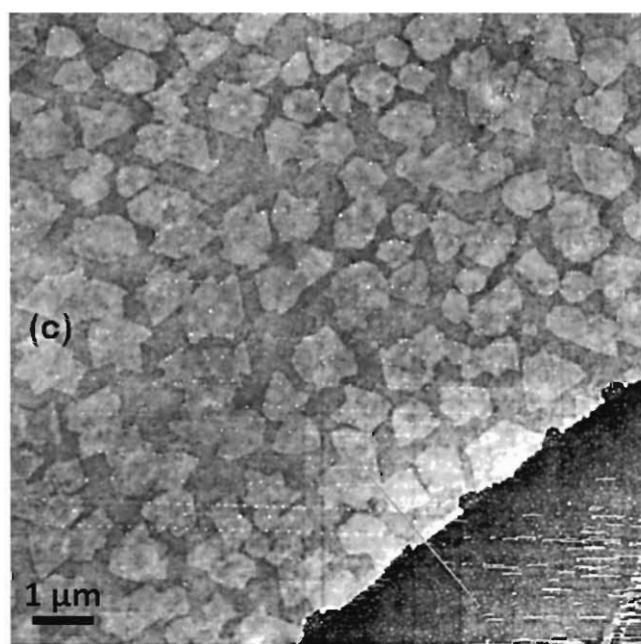


FIG. 3

25

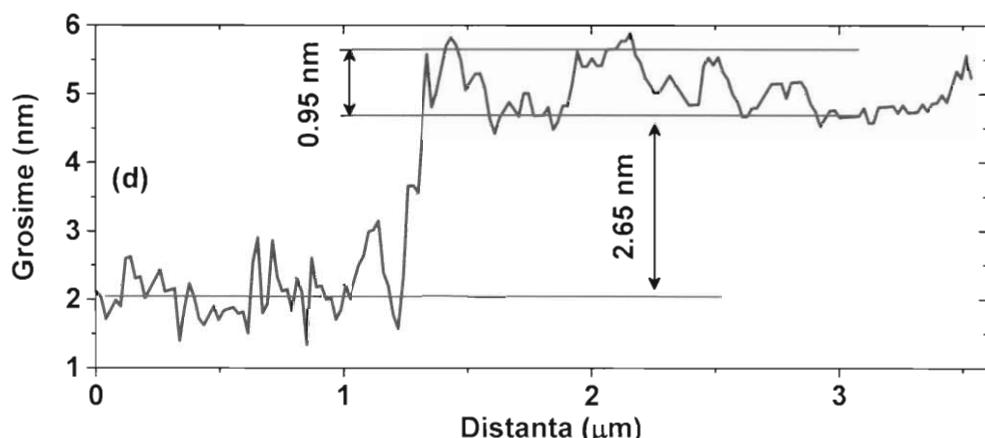


FIG. 4

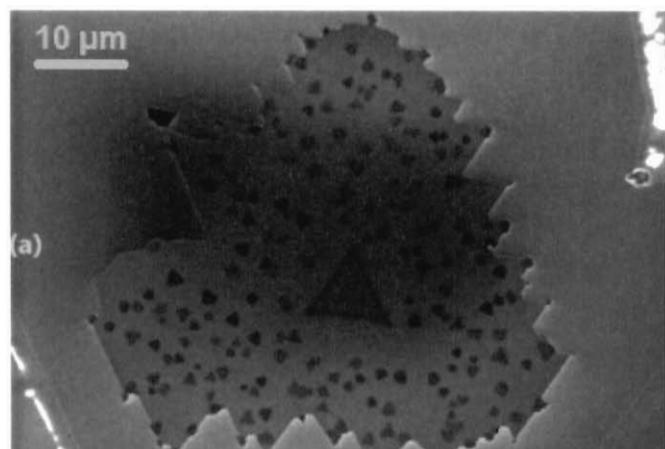


FIG. 5

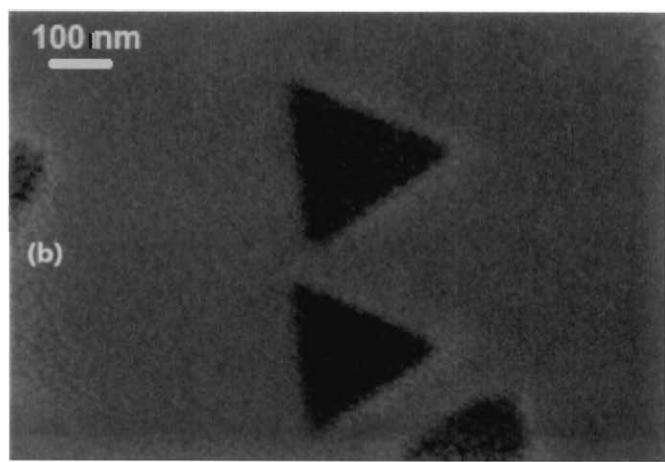


FIG. 6

ggz

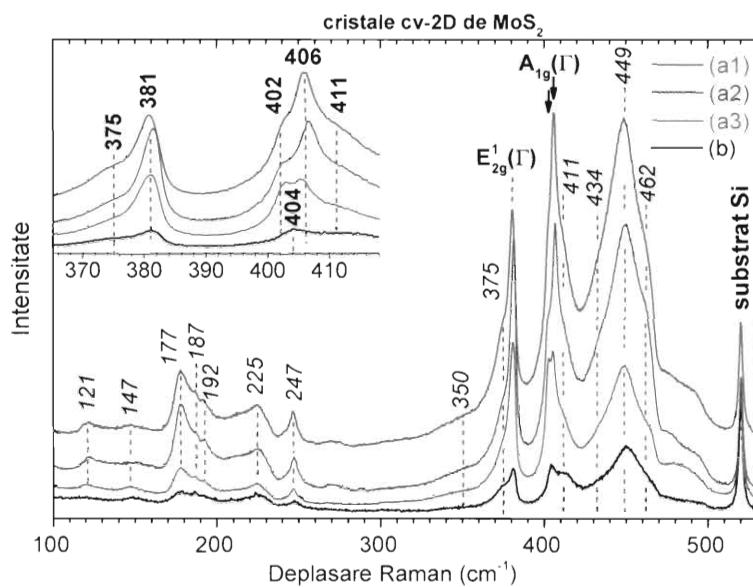


FIG. 7

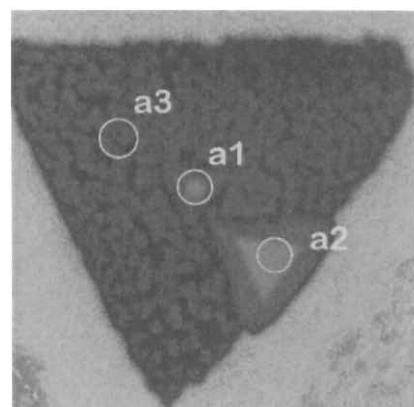


FIG. 8

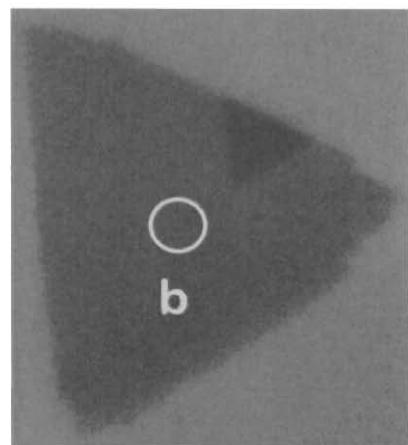


FIG. 9