

PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELECTRÓNICAS DE MATERIALES BIDIMENSIONALES SEMICONDUCTORES SOMETIDOS A DEFORMACIÓN MECÁNICA



DAVID MAESO YELA

Imágenes de microscopía óptica de cristales de MoS₂, GaSe, InSe, franckeita y h-BN exfoliados durante la tesis junto a diferentes imágenes de experimentos realizados durante la tesis: ondulación de cristales bidimensionales, microscopio de fuerzas atómicas, transporte electrónico, láser del supercontinuo, fibra óptica dañada, estructura del InSe, heteroestructura para encapsular GaSe utilizando h-BN y nanoindentación de membranas suspendidas.

PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELECTRÓNICAS
DE MATERIALES BIDIMENSIONALES
SEMICONDUCTORES SOMETIDOS A
DEFORMACIÓN MECÁNICA

Memoria presentada por

DAVID MAESO YELA

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por la
Universidad Autónoma de Madrid



**FACULTAD DE
CIENCIAS**
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Dirigida por

PROF. GABINO RUBIO BOLLINGER

Departamento de Física de la Materia Condensada

Madrid, Febrero de 2020

*“Aprender de ayer, vivir para hoy,
esperanza para mañana. Lo importante
es no parar de cuestionarse”*

Albert Einstein

*“Learn from yesterday, live for today,
hope for tomorrow. The important
thing is not to stop questioning”*

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi director de tesis, el prof. Gabino Rubio, por la confianza depositada para la elaboración de esta tesis, la formación científica inculcada durante el desarrollo de esta tesis y por introducirme en el extraordinario mundo de los materiales bidimensionales de espesor atómico.

También agradezco al prof. Gabino Rubio y al prof. Nicolás Agraït la posibilidad de entrar en el grupo de Nanoelectrónica en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid a través de la beca FPI predoctoral.

Quiero agradecer al Dr. Andrés Castellanos, a la prof. Elsa Prada, al prof. Juan José Palacios, a la Dra. Sahar Pakdel y al Dr. Hernán Santos por su colaboración, esfuerzo y disposición.

Igualmente debo agradecer a todo el personal del Departamento de Física de la Materia Condensada, José María, Chema, Santiago, Luisa, Ángeles, Ana, Macarena que no han dudado en ayudarme cuando lo he necesitado.

A todos los compañeros de laboratorio que han hecho el día a día más llevadero, Alexandros, Jorge, Laura, Simon, Rubén, Juan. Gracias por estar ahí.

Gracias a mi compañera de vida Vanessa, mi apoyo incondicional, sin ti nunca podría haber llegado a ser la persona que soy. Gracias por ser parte fundamental de mi vida.

Gracias familia por haberme enseñado tantas cosas a lo largo de mi vida, en especial a mis padres, Susana y Alfonso, por estar dispuestos siempre a ayudarme, a darme todo cuanto tenéis, a apoyarme en todas mis decisiones, a enseñarme a valorar las oportunidades y, sobre todo, a no rendirme nunca.

ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras	vii
-------------------------	-----

Resumen	1
---------------	---

1 Implementación de técnicas experimentales: microscopio confocal limitado por difracción, transporte electrónico y nanoindentación

1.1 Introducción.....	6
1.2 Micro-reflectancia y micro-transmitancia de barrido	7
1.3 Microscopio micro-Raman y de micro-fotoluminiscencia confocal de barrido	13
1.4 Iluminación monocromática, continua y pulsada para el estudio de la fotocorriente y tiempo de respuesta en dispositivos optoelectrónicos.....	23
1.5 Medida de curvas características <i>I-Vs</i> a una frecuencia de muestreo de 2 MHz.....	26
1.6 Sistema de posicionamiento con nanoindentación para el estudio de la modulación del <i>bandgap</i> en membranas suspendidas sometidas a deformación mecánica.....	28
1.7 Conclusiones	29

2 Índice de refracción de la franckeita

2.1 Introducción.....	32
2.2 Fabricación de cristales de franckeita.....	33
2.3 Ajuste del contraste óptico a un modelo basado en las leyes de Fresnel.....	35
2.4 Método de la matriz de transferencia	38
2.5 Identificación óptica de cristales de franckeita a partir de su color aparente	40
2.6 Índice de refracción de la franckeita	44
2.7 Conclusiones	47

3 Fotodispositivos verticales de MoS₂ rápidos y cuánticamente eficientes

3.1	Introducción.....	50
3.2	Fabricación de dispositivos verticales por litografía de máscara y transferencia determinista.....	51
3.3	Micro-Raman, micro-fotoluminiscencia y topografía de dispositivos verticales de MoS ₂	53
3.4	Sistema experimental para la medida de curvas características <i>I-V</i> de los dispositivos verticales.....	55
3.5	Modelo de las curvas <i>I-V</i> de los dispositivos metal-semiconductor-metal...	58
3.6	Fotocorriente bajo iluminación pulsada en dispositivos verticales	62
3.7	Tiempo de respuesta en dispositivos verticales.....	70
3.8	Conclusiones	75

4 Fuerte modulación del *bandgap* del GaSe sometido a deformación mecánica

4.1	Introducción.....	78
4.2	Materiales de espesor atómico de la familia de los monocalcogenuros de metales del grupo III.....	79
4.3	Sistema experimental de micro-transmitancia.....	79
4.4	Deformación mecánica local de cristales bidimensionales de espesor atómico	81
4.5	Determinación del espesor de cristales ondulados combinando microscopía de micro-transmitancia y de fuerzas atómicas.....	85
4.6	Estimación de la deformación máxima en cristales ondulados	88
4.7	Estudio de la modulación del borde de absorción	89
4.8	Estudio de la modulación mediante la iso-absorción	90
4.9	Comparación de la micro-transmitancia con la micro-fotoluminiscencia en GaSe 2D	92
4.10	Comparación con cálculos teóricos realizados con DFT del <i>bandgap</i> de GaSe en función de la deformación.....	94
4.11	Conclusiones	98

5 Modulación dinámica del *bandgap* en membranas suspendidas de InSe mediante deformación mecánica

5.1 Introducción.....	102
5.2 Estructura del InSe 2D	103
5.3 Fabricación de membranas suspendidas.....	105
5.4 Sistema experimental para el estudio de espectroscopía de micro-fotoluminiscencia en función de la deformación local.....	107
5.5 Nanoindentación de membranas suspendidas con una punta de AFM.....	109
5.6 Fotoluminiscencia en sustratos de Si ₃ N ₄ con agujeros	110
5.7 Fotoluminiscencia en membranas suspendidas de InSe	111
5.8 Estudio de la pretensión en membranas suspendidas de InSe mediante microscopía de micro-fotoluminiscencia	112
5.9 Estudio de la pretensión en membranas suspendidas que cubren parcialmente los agujeros del sustrato	115
5.10 Estudio de la deformación de las membranas suspendidas mediante nanoindentación y micro-fotoluminiscencia	117
5.11 Conclusiones	121

6 Candidatos a emisores de fotón único en GaSe, inducidos por deformación mecánica

6.1 Introducción.....	124
6.2 Candidatos a emisores de fotón único en h-BN	124
6.3 Candidatos de emisores de fotón único en GaSe.....	128
6.4 Conclusiones	131

Conclusiones	131
---------------------------	-----

Apéndices

A Transferencia determinista	135
B Afilamiento de puntas de Pt	141

Lista de publicaciones	143
-------------------------------------	-----

Referencias	144
--------------------------	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

1 Implementación de técnicas experimentales: microscopio confocal limitado por difracción, transporte electrónico y nanoindentación

- Figura 1.1** Diagrama del camino óptico para el dispositivo experimental desarrollado para medidas de micro-reflectancia. La iluminación tipo..... 8
- Figura 1.2** Diagrama del camino óptico del sistema experimental implementado para realizar espectroscopía de micro-transmitancia. La iluminación tipo 11
- Figura 1.3** Micro-transmitancia y micro-reflectancia en InSe 2D. (a) Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de un cristal de InSe transferido 12
- Figura 1.4** Esquema básico de un microscopio confocal. Nótese que las proyecciones de la fuente puntual y del pinhole, correspondientes al plano..... 14
- Figura 1.5** Fotografía del dispositivo experimental desarrollado para la modificación de un microscopio óptico en un microscopio confocal Raman 19
- Figura 1.6** Fotografía del dispositivo experimental desarrollado para acoplar el haz láser a una fibra, tanto monomodo como multimodo. Esta fibra puede 22
- Figura 1.7** (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal de MoS₂ transferido sobre un sustrato semi-transparente de Au y sobre el cual se ha depositado 26

2 Índice de refracción de la frankeita

- Figura 2.1** Estructura cristalina de la frankeita formada por el apilamiento de capas alternadas, tipo SnS₂ y PbS. Imagen adaptada de [1]. 32
- Figura 2.2** Determinación del espesor de la capa de SiO₂ a través del análisis del espectro de reflectancia. (a) Imagen de micrografía óptica de dos sustratos.... 34
- Figura 2.3** Esquema de la estructura de los distintos medios ópticos para el ajuste del contraste óptico. 35
- Figura 2.4** Índice de refracción, parte real (línea sólida) y parte imaginaria (círculos), en la región del espectro del visible para el silicio (verde), el 36
- Figura 2.5** Esquema de los caminos ópticos reflejados y transmitidos en las diferentes interfases de una estructura multicapa formada por aire, material 37
- Figura 2.6** (a) Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de cristales de frankeita sobre un sustrato PDMS. (b) Imagen de microscopía óptica..... 41

Figura 2.7 (a) Transmitancia en función del espesor obtenida a partir de las imágenes de microscopía óptica en modo transmisión de cristales de.....	42
Figura 2.8 Espectros de contraste óptico adquiridos para cristales de franckeita transferidos sobre un sustrato de (a) 90 y (b) 290 nm de SiO ₂ /Si con.....	42
Figura 2.9 Contraste óptico en función del espesor para cristales de franckeita sobre un sustrato de 90 nm de SiO ₂ /Si para las longitudes de onda	43
Figura 2.10 Mapas de color del error entre el contraste óptico medido y el modelo de Fresnel en función de la parte real e imaginaria del índice.....	44
Figura 2.11 (a) Índice de refracción, parte real (azul) como compleja (roja), de la franckeita, determinada a partir del ajuste del contraste óptico en.....	45
Figura 2.12 (a) Contraste óptico calculado para una monocapa de franckeita en función de la longitud de onda de iluminación y del espesor de SiO ₂	46

3 Fotodispositivos verticales de MoS₂ rápidos y cuánticamente eficientes

Figura 3.1 Proceso de fabricación de los dispositivos verticales basados en cristales de MoS ₂ . Primero se deposita 24 nm de Au sobre un sustrato de	51
Figura 3.2 Fabricación de dispositivos verticales. (a) Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de un cristal bidimensional de MoS ₂ sobre	52
Figura 3.3 (a) Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación de los fotodispositivos. (b) Espectros Raman de MoS ₂ sobre 24 nm de Au en.....	54
Figura 3.4 (a) Imagen de microscopía óptica de los dispositivos verticales basados en MoS ₂ . (b) Línea topográfica de AFM a lo largo de la línea.....	54
Figura 3.5 Esquema del dispositivo experimental utilizado para medir curvas <i>I</i> - <i>V</i> s. Un voltaje es aplicado con una punta de Pt afilada por métodos	55
Figura 3.6 Fotografía del montaje experimental. (1) Objetivo del microscopio óptico. (2) Porta muestras. (3) Porta puntas. (4) Nanoposicionador vertical	56
Figura 3.7 (a) Imagen de microscopía óptica de 3 portaobjetos de vidrio, uno sin depositar Au, otro depositando 24 nm de Au y otro depositando 40 nm	57
Figura 3.8 Esquema del diagrama de bandas formado en los dispositivos verticales basados en MoS ₂ cuando el voltaje aplicado es nulo y no	58
Figura 3.9 Curva <i>I</i> - <i>V</i> medida en un dispositivo vertical de MoS ₂ en condiciones de no iluminación (círculos azules) y el correspondiente ajuste a un sistema....	59
Figura 3.10 Esquema del circuito metal-semiconductor-metal donde la configuración se modela como dos diodos Schottky back-to-back, uno en	60
Figura 3.11 Curvas características <i>I</i> - <i>V</i> según el modelo termiónico del dispositivo. (a) Curvas <i>I</i> - <i>V</i> para distintos valores de la corriente de	61
Figura 3.12 Esquema del diagrama de bandas de la estructura Au-MoS ₂ -Au de los dispositivos verticales cuando se aplica un voltaje y se ilumina	62
Figura 3.13 (a) Serie de pulsos de fotocorriente (negro) en dispositivos verticales de MoS ₂ y perfil relacionado con los pulsos ópticos del láser	63
Figura 3.14 Curvas características <i>I</i> - <i>V</i> de un dispositivo vertical de MoS ₂ de 20 nm de espesor, en condiciones de no iluminación (negro) y bajo una	64

Figura 3.15 Curvas <i>I-V</i> de un dispositivo vertical en el cual el semiconductor tiene un espesor 30 nm de MoS ₂ . Al iluminar el dispositivo con una	65
Figura 3.16 Fotocorriente máxima vs. voltaje aplicado en los dispositivos verticales con un cristal semiconductor de 20 nm de espesor, para	66
Figura 3.17 Potencia media medida en la muestra con un medidor de potencia equipado con un fotodiodo calibrado. La máxima potencia media óptica	67
Figura 3.18 Espectros de (a) responsividad media \mathfrak{R} y (b) EQE para diferentes voltajes aplicados en los dispositivos verticales de MoS ₂ alcanzando un	68
Figura 3.19 Espectros de (a) responsividad media y (b) eficiencia cuántica externa en función de la energía de iluminación para distintos dispositivos.....	69
Figura 3.20 Representación logarítmica de la fotocorriente y la responsividad en función de la densidad de potencia de iluminación utilizando un LED con	70
Figura 3.21 Respuesta de la fotocorriente en función de la frecuencia de modulación de la iluminación. La frecuencia de corte cuando la señal ha.....	71
Figura 3.22 Respuesta de la fotocorriente en función de la frecuencia de modulación de la iluminación en distintos dispositivos verticales. Las	72
Figura 3.23 Responsividad en función del tiempo de respuesta de las características de los dispositivos de MoS ₂ reportados en la literatura junto	75

4 Gran modulación del *bandgap* del GaSe mediante deformación mecánica

Figura 4.1 Esquema del dispositivo experimental para las medidas de micro-transmitancia en cristales bidimensionales.....	80
Figura 4.2 Proceso de fabricación de cristales 2D ondulados. (a) Primero se estira el sello viscoelástico de PDMS. (b) Cuando el sello está estirado,	82
Figura 4.3 Perfil lateral del cristal de GaSe ondulado y el sello viscoelástico resultante del proceso de fabricación donde se especifican los parámetros	83
Figura 4.4 Imagen de topografía de AFM de un cristal de GaSe ondulado. Las ondulaciones tienen una amplitud pico a pico de 200 nm y un periodo de	84
Figura 4.5 (a) Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de un cristal de GaSe sobre un sustrato PDMS, donde la región de menor espesor es.....	86
Figura 4.6 (a) Imagen de AFM de un cristal del GaSe sobre un sustrato de SiO ₂ /Si, el correspondiente de la Figura 4.5(b). Parte inferior: perfil	87
Figura 4.7 Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de cristales de GaSe de (a) 7 capas y (b) 19 capas sobre sustratos de PDMS en donde.	88
Figura 4.8 Espectro de absorción óptico a diferentes crestas (líneas rojas sólidas) y valles (líneas azules sólidas) de las ondulaciones del cristal	90
Figura 4.9 (a) Mapa de iso-absorción de alta resolución de dos ondulaciones del cristal de GaSe de la Figura 4.7(a) para un coeficiente de absorción el.....	91
Figura 4.10 Perfil de iso-absorción a $\alpha_0=2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ de la energía del borde de absorción a lo largo de 10 ondulaciones. El periodo del perfil es	92
Figura 4.11 (a) Espectro micro-Raman de GaSe bulk exfoliado sobre un sustrato de 290 nm de SiO ₂ sobre Si. (b) Espectros de micro-fotoluminiscencia.....	93

Figura 4.12 (a) Vista superior (inclinada) de GaSe monocapa con los átomos de Ga (morado) y Se (amarillo). (b) Vista lateral de ϵ -GaSe con apilamiento.	95
Figura 4.13 Estructura de bandas para un cristal de GaSe de siete capas para diferentes deformaciones en la dirección <i>armchair</i> . Los paneles	96
Figura 4.14 Análisis teórico del <i>bandgap</i> a partir de los cálculos DFT. (a) Energía del <i>bandgap</i> calculada para ϵ -GaSe en función del número.....	97

5 Modulación dinámica del *bandgap* en membranas suspendidas de InSe mediante deformación mecánica

Figura 5.1 Esquema del dispositivo experimental para la modulación del <i>bandgap</i> de membranas de InSe suspendidas sobre un sustrato de.....	103
Figura 5.2 Esquema de la estructura cristalina de γ -InSe. (a) Vista superior de la monocapa de InSe donde los átomos de indio se representan por.....	104
Figura 5.3 (a) Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación de cristales de InSe sobre un sustrato PDMS. Los diferentes colores se	106
Figura 5.4 Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación de un cristal de InSe de 10 y 30 nm de espesor (naranja) sobre un sustrato de 200 nm.	107
Figura 5.5 (a) Fotografía del montaje experimental para la nanoindentación de membranas suspendidas de cristales bidimensionales y estudio de	108
Figura 5.6 Curvas de fuerza en función de la deformación. La curva azul representa la indentación en una membrana de 100 nm de espesor	109
Figura 5.7 (a) Espectro de fotoluminiscencia del sustrato Si_3N_4 (rojo) y del agujero (verde). Se puede identificar un pico centrado en 1.75 eV.....	111
Figura 5.8 Espectro normalizado de micro-fotoluminiscencia en membranas suspendidas de InSe sin deformar de espesor (a) 10 nm, (b) 30 nm	112
Figura 5.9 Mapas de micro-fotoluminiscencia de la energía del pico de InSe en membranas suspendidas sin deformar de espesor (a) 100 nm, (b) 30 nm	113
Figura 5.10 Mapas de la energía de fotoluminiscencia de membranas suspendidas de InSe de espesor (a-b) 100 nm, (c-f) 30 nm y (g-j) 10 nm.....	114
Figura 5.11 Pretensión en membranas suspendidas de InSe. (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal de 20 nm de espesor (naranja) sobre.....	116
Figura 5.12 Mapas de la energía de fotoluminiscencia de membranas deformadas de InSe de espesor (a) 100 nm, (b) 30 nm y (c) 10 nm.....	117
Figura 5.13 Distribución radial de la deformación producida por la punta de nanoindentación en el centro de la membrana suspendida de InSe de espesor ...	118
Figura 5.14 Deformación en función del desplazamiento del nanoposicionador vertical en el centro de las membranas de espesor 100 nm (cuadrados	119
Figura 5.15 Espectros de fotoluminiscencia de membranas suspendidas de InSe de espesor (a) 100 nm, (b) 30 nm y (c) 10 nm en función de la.....	120
Figura 5.16 Ciclos de nanoindentaciones para membranas suspendidas de InSe de espesor (a) 100 nm, (b) 30 nm y (c) 10 nm. De 100 nanoindentaciones	121

6 Candidatos a emisores de fotón único en materiales bidimensionales inducidos por deformación mecánica

- Figura 6.1** Espectros Raman y de micro-fotoluminiscencia para un candidato SPE en h-BN. Nótese que los picos Raman de 520 cm^{-1} y 950 cm^{-1} del Si 125
- Figura 6.2** Búsqueda de candidatos a SPEs en cristales de h-BN. (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal 2D de h-BN de mayor espesor que el 126
- Figura 6.3** Búsqueda de candidatos a SPE en h-BN. (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal 2D de h-BN sobre 290 nm de SiO_2/Si . La región rodeada 126
- Figura 6.4** (a) Espectro Raman y de micro-fotoluminiscencia de un candidato a SPE en h-BN. (b) Curva de saturación para el candidato a SPE, 127
- Figura 6.5** Transferencia de cristales de GaSe sobre micro-esferas. (a-b) Imágenes de microscopía óptica de micro-esferas transferidas sobre 129
- Figura 6.6** Candidatos a SPEs en GaSe inducidos por deformación mecánica. (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal de GaSe transferido sobre un 130

RESUMEN

Desde la exfoliación del primer material bidimensional (2D)

utilizando la técnica del *Scotch tape* [3], multitud de laboratorios e investigadores han enfocado sus estudios no sólo en grafeno sino que también se han investigado otros materiales 2D semiconductores. De esta forma se abrió la posibilidad de estudiar las propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas de estos materiales 2D. Aunque podría parecer que el grafeno, por sus destacables propiedades (alta movilidad de electrones, alto módulo de Young y alta conductividad térmica, entre otras) es el material deseado por la industria para ciertas aplicaciones, su uso en la optoelectrónica se ha convertido en un gran desafío debido a su limitación por tener un *bandgap* nulo.

De esta forma se empezaron a explorar otros materiales 2D cuyos *bandgaps* se encontraban en la región del visible, entre 1-2 eV. Uno de los primeros materiales 2D semiconductor aislado fue el disulfuro de molibdeno (MoS_2) y se fabricó el transistor de efecto de campo basado en la monocapa de

MoS₂ [4]. A partir de este momento se empezó a estudiar la familia de materiales de los dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs *Transition Metal Dichalcogenides*) formada por, entre otros: MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂ o WSe₂. Adicionalmente se han estudiado tricalcogenuros como el TiS₃ y otros materiales como la franckeita, cilindrita o fosforeno. Más recientemente se están explorando los monocalcogenuros de metales del grupo III como GaSe, GaTe, InSe o InTe.

En esta tesis se han implementado sistemas experimentales para estudiar las propiedades ópticas y electrónicas de estos materiales 2D semiconductores sometidos a deformaciones mecánicas (**capítulo 1**). Se ha utilizado el puerto trinocular de un microscopio óptico para desarrollar las técnicas de micro-reflectancia y micro-transmitancia. Utilizando este sistema se ha implementado un microscopio confocal Raman y de micro-fotoluminiscencia de barrido, permitiendo registrar espectros con una resolución limitada por difracción. También se ha desarrollado un sistema para la medida de curvas características *I-Vs* a una frecuencia de muestreo de 2 MHz y un sistema de iluminación monocromática, tanto continua como pulsada, para el estudio de la fotocorriente en dispositivos optoelectrónicos y su tiempo de respuesta. Para el estudio del *bandgap* de forma dinámica en membranas suspendidas se ha diseñado un sistema de posicionamiento con nanoindentación.

Se han estudiado las propiedades optoelectrónicas de cinco materiales bidimensionales semiconductores: franckeita, MoS₂, GaSe, InSe y h-BN. A partir de medidas de micro-reflectancia se ha analizado el contraste óptico en cristales de franckeita y obtenido su índice de refracción (**capítulo 2**). Además, se han examinado los espesores óptimos de SiO₂ y Si₃N₄ sobre Si que aumentan el contraste óptico facilitando su identificación mediante microscopía óptica.

Se ha medido el transporte electrónico en dispositivos verticales formados por metal-semiconductor-metal de MoS₂ (**capítulo 3**). A partir de curvas características *I-Vs* se ha estudiado la fotocorriente en dispositivos verticales en los cuales los cristales son transferidos a un sustrato semi-transparente metálico de Au y el otro electrodo se deposita en forma de disco de Au por litografía de máscara. Estos dispositivos son rápidos y eficientes recolectores de carga fotogenerada al tener un canal semiconductor de longitud entre 10 y 30 nm obteniendo un tiempo de respuesta inferior a las decenas de nanosegundos.

Se ha medido el desplazamiento del borde de absorción óptico a través de medidas de micro-transmitancia en cristales de GaSe sometidos a deformación mecánica (**capítulo 4**). Aplicado una tensión de compresión se forman cristales

ondulados generando un patrón tipo sinusoidal. En estas ondulaciones existe una alta deformación mecánica local, de forma que, en las crestas, las deformaciones son de tipo estiramiento y en los valles, la deformación es de tipo compresión. Estas deformaciones producen una variación local del *bandgap* del semiconductor mayor a 1 eV, entre las zonas estiradas y comprimidas del cristal ondulado. Estas medidas son comparadas con cálculos DFT realizados por un grupo colaborador obteniéndose un buen acuerdo entre ambos.

Se ha diseñado una técnica para obtener membranas suspendidas sobre sustratos de Si_3N_4 de forma que ambos lados de la membrana son accesibles. Se puede someter al cristal a una deformación local por un lado mientras por el otro se puede realizar espectroscopía de micro-fotoluminiscencia sin que las medidas sean afectadas por el oscurecimiento del nanoindentador (**capítulo 5**). Se han transferido cristales de InSe sobre sustratos de 200 nm de Si_3N_4 que permiten estudiar de manera confocal tanto la excitación como la detección de micro-fotoluminiscencia con la nanoindentación utilizando una punta de AFM. Este diseño permite estudiar la pretensión y la distribución de la deformación producida en las membranas cuando son sometidas a una carga puntual con el nanoindentador. Las membranas son sometidas a repeticiones de más de 100 ciclos de carga preservando sus propiedades optoelectrónicas y mecánicas.

También se ha estudiado la presencia de candidatos a emisores de fotón único en cristales de h-BN y GaSe presentes tanto de forma nativa como inducida (**capítulo 6**). Para ello se han transferido cristales de GaSe sobre micro-esferas de poliestireno depositadas sobre sustratos de SiO_2/Si . De esta forma los cristales de GaSe resultan sometidos a altas deformaciones locales en las mediante medidas de micro-fotoluminiscencia se han identificado candidatos a emisores de fotón único.

1

Implementación de técnicas experimentales: microscopio confocal limitado por difracción, transporte electrónico y nanoindentación

*D*urante la tesis se han estudiado las propiedades ópticas y electrónicas de cristales bidimensionales semiconductores sometidos a deformación mecánica mediante la implementación de una serie de sistemas experimentales. Este capítulo detalla los distintos montajes experimentales que han permitido estudiar el índice de refracción de la franckeita en el capítulo 2, la fotorespuesta en dispositivos verticales de MoS₂ en el capítulo 3, la modificación de las propiedades optoelectrónicas mediante una gran deformación periódica de GaSe en el capítulo 4, la modulación del *bandgap* en membranas suspendidas de InSe mediante puntas de AFM en el capítulo 5 y la búsqueda de candidatos a emisores de fotón único en h-BN y GaSe en el capítulo 6.

1.1 Introducción

Mediante microscopía óptica se puede identificar de forma sencilla y no invasiva los cristales 2D fabricados. En un microscopio óptico convencional generalmente se puede iluminar de dos formas: transmisión y epi-iluminación. Cuando los cristales son exfoliados o transferidos a un sustrato transparente como el PDMS (poli-dimetil-siloxano), generalmente los cristales son identificados en modo transmisión. En cambio, cuando los cristales son transferidos a cristales opacos como los sustratos de 290 nm SiO_2/Si , los cristales se inspeccionan en modo epi- iluminación. El microscopio óptico utilizado tiene un puerto trinocular al cual se puede adaptar una cámara digital CMOS, marca IDS y modelo EO5012C, para poder inspeccionar la muestra y registrar imágenes de los cristales fabricados. Esta modificación del microscopio por el puerto trinocular puede completarse con el objetivo de implementar distintas técnicas experimentales.

El primer sistema implementado ha sido utilizado para realizar espectroscopía de micro-reflectancia y micro-transmitancia. A partir de las medidas de micro-reflectancia se puede calcular el contraste óptico y estudiar el índice de refracción de un material: capítulo 2, índice de refracción de la franckeita. Utilizando el sistema de micro-transmitancia se puede estudiar el coeficiente de absorción, el cual está relacionado con el coeficiente de extinción de un material o la parte compleja del índice de refracción: capítulo 4, gran modulación del *bandgap* del GaSe mediante deformación mecánica. Modificando el desarrollo experimental para el estudio de micro-transmitancia y micro-reflectancia se puede implementar un sistema de iluminación monocromática, tanto con fuentes de luz continuas como pulsadas con el objetivo de medir transporte electrónico en un fotodispositivo: capítulo 3, fotodispositivos verticales de MoS_2 rápidos y cuánticamente eficientes. Adicionalmente se ha desarrollado un microscopio micro-Raman y de micro-fotoluminiscencia para caracterizar los materiales exfoliados y estudiar las propiedades optoelectrónicas de cristales 2D semiconductores. Añadiendo un sistema de posicionamiento con nanoindentación se puede estudiar el comportamiento dinámico de una membrana suspendida al aplicarle una fuerza con una punta de AFM: capítulo 5, modulación dinámica del *bandgap* en membranas suspendidas de InSe mediante deformación mecánica. El sistema experimental de microscopía de fotoluminiscencia permite estudiar cristales bidimensionales como posibles candidatos a emisores de fotones únicos, capítulo 6.

1.2 Micro-reflectancia y micro-transmitancia de barrido

Técnicas de espectroscopía óptica como la reflectancia diferencial y la transmitancia son herramientas muy útiles para la caracterización de cristales 2D de espesor atómico. Utilizando un microscopio óptico se ha desarrollado un sistema de espectroscopía de reflectancia y transmitancia para el estudio de cristales 2D en la región visible y del infrarrojo cercano.

El dispositivo experimental desarrollado consiste en la modificación del puerto trinocular de un microscopio óptico de la marca Nikon y modelo Eclipse LV100. El haz de luz del puerto trinocular se divide para poder inspeccionar la muestra con una cámara digital CMOS y poder realizar tanto medidas de micro-reflectancia como de micro-transmitancia. Para ello se ha acoplado a la salida trinocular del microscopio un divisor de haz. Entre los divisores de haz podemos encontrar los de placa y cubo. Los divisores de haz tipo placa pueden producir artefactos debido a las interferencias de Fresnel por las múltiples reflexiones de la luz entre las superficies frontal y posterior. En medidas de micro-reflectancia y micro-transmitancia al utilizar una rendija o *pinhole* para medir el espectro, este inconveniente no es relevante, aunque es conveniente utilizar un divisor de haz tipo cubo. Además, para que el dispositivo experimental sea compatible con otros sistemas experimentales como el de espectroscopia Raman y de fotoluminiscencia, en los cuales, si pueden influir las interferencias, se ha elegido incorporar un divisor de haz tipo cubo. Este divisor de haz divide en dos el haz del trinocular del microscopio, el 90 % del haz es reflejado y el 10 % es transmitido (Thorlabs, BS028).

En el camino del haz que transmite el 10 % de la intensidad se coloca una cámara digital en el plano imagen del microscopio, la cual nos permite inspeccionar y registrar imágenes de los cristales 2D fabricados. En el haz que el divisor refleja un 90 % de la intensidad se coloca una fibra óptica para recolectar la mayor cantidad de luz posible en el plano imagen correspondiente del microscopio óptico. Esta fibra óptica multimodo, marca Thorlabs y modelo M68L01, tiene un núcleo de diámetro 25 μm , una apertura numérica 0.1 y transmite el 99 % de la intensidad de la luz introducida en ella en la región del espectro visible e infrarrojo cercano y actúa como rendija o apertura (*pinhole*). La proyección de un área proporcional al diámetro de su núcleo del plano focal del microscopio será transmitida a través de esta fibra a un espectrómetro. Para poder desplazar el *pinhole* por el plano focal del microscopio, donde se encuentra la muestra, la fibra es acoplada a un posicionador micrométrico XYZ con un

recorrido de 2 mm en horizontal y 18 mm en vertical, también de Thorlabs y modelos LM1XY/M y SM1NR05. Esto permite, con un objetivo de magnificación 50X, desplazar el *pinhole* en la muestra por un área cuadrada de 40 μm de lado.

Para estudiar los espectros tanto de micro-reflectancia como de micro-transmitancia, el otro extremo de la fibra óptica es acoplado a un espectrómetro

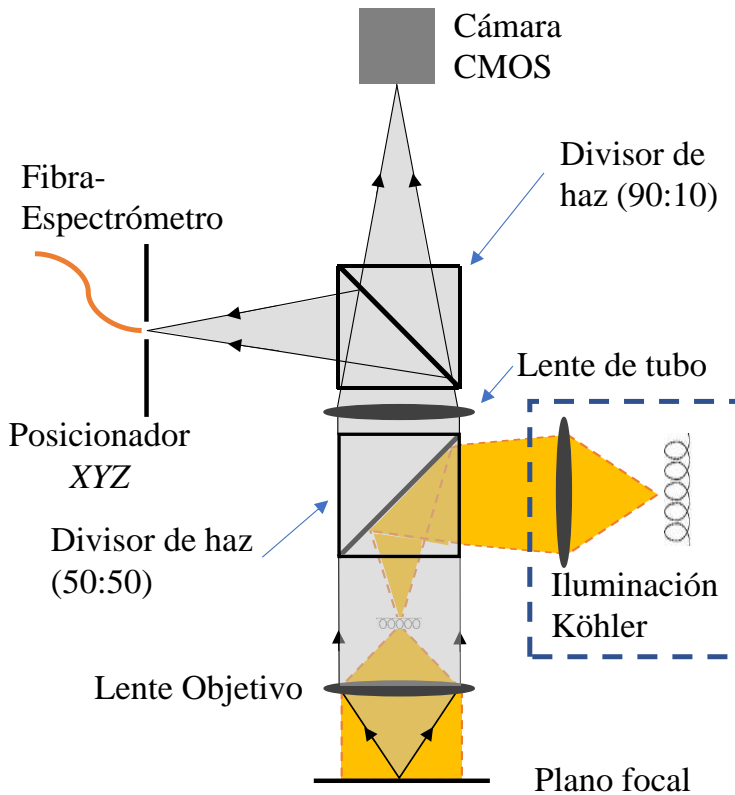


Figura 1.1 Diagrama del camino óptico para el dispositivo experimental desarrollado para medidas de micro-reflectancia. La iluminación tipo Köhler genera una iluminación uniforme en el plano focal del microscopio por encima del plano focal utilizando el objetivo del microscopio. El haz del puerto trinocular del microscopio óptico es dividido con un divisor tipo cubo reflejando el 90 % y transmitiendo el 10 %. La fibra óptica se coloca en el plano imagen correspondiente del haz reflejado por el divisor para recolectar la mayor luz posible mientras que en el haz transmitido se coloca una cámara digital CMOS para inspeccionar la muestra.

CCD compacto, marca Thorlabs y modelo CCS175. Este espectrómetro es de tipo Czerny-Turner, tiene una rendija de $20 \mu\text{m} \times 2 \text{mm}$ y la red de difracción instalada tiene 830 l/mm con una longitud de onda *blaze* de 800 nm, longitud de onda a la cual es más eficiente la red. Tiene incorporado un detector CCD lineal de 3648 pixeles con un tamaño de pixel $8 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ lo que permite que el rango espectral del detector CCD sea de 500 nm, desde 500 hasta 1000 nm con una resolución espectral de 0.6 nm para una longitud de onda de 633 nm. Se ha desarrollado un programa para configurar el espectrómetro de forma sencilla. Este programa nos permite fijar el tiempo de exposición, registrar espectros, realizar un primer análisis y guardar varios espectros en un fichero para su posterior análisis.

La iluminación del microscopio óptico es tipo Köhler, la cual genera una iluminación homogénea en la muestra sin proyectar una fuente no uniforme como el filamento de una bombilla halógena. La iluminación Köhler se fundamenta en la proyección de la fuente de iluminación a una distancia igual a la distancia focal de la lente objetivo del microscopio. Las bombillas halógenas generalmente están optimizadas para iluminar en la región visible. Para ello los filamentos son acompañados de un espejo que maximiza la emisión de luz hacia el plano focal del microscopio en la región del visible. Dado que queremos estudiar cristales semiconductores tanto en la región del espectro del visible como del infrarrojo cercano, se ha sustituido la bombilla halógena del microscopio por una bombilla halógena con un espejo con una capa reflectora de aluminio para optimizar la emisión IR, marca Thorlabs y modelos OSL2 y OSL2BIR.

La magnificación del objetivo del microscopio y el diámetro del núcleo de la fibra nos permitirá ajustar el diámetro del *pinhole*. Utilizando una fibra de diámetro de $50 \mu\text{m}$ y un objetivo con una magnificación de 50X, el diámetro del *pinhole* será de $1 \mu\text{m}$. La resolución lateral depende de la apertura numérica del objetivo del microscopio y de la longitud de onda de iluminación de la forma:

$$\Delta x = \frac{0.61 \lambda}{\text{NA}}, \quad (1.1)$$

siendo λ la longitud de onda de iluminación y NA la apertura numérica del objetivo. Utilizando un objetivo de 50X con una apertura numérica de 0.45 y una longitud de onda de iluminación de 500 nm se obtiene una resolución lateral 677 nm, valor inferior al tamaño del *pinhole*. Esta resolución podría mejorarse si se

aumenta la apertura numérica, pero a su vez esto se desvía de una incidencia normal.

Para estudiar la micro-reflectancia se ha implementado un sistema de posicionamiento que nos permita desplazar la muestra en el plano focal del microscopio. Para ello se ha desarrollado un programa que nos permite desplazar la muestra a lo largo de una línea, así como por una región cuadrada, pudiendo configurar el tamaño de la región y el paso entre las posiciones. Mediante el apilamiento de dos nanoposicionadores, uno encima de otro girado 90° , con una repetibilidad de 50 nm de la marca Attocube y modelo ECSx3030, se ha implementado el sistema de posicionamiento. El programa del sistema de posicionamiento se puede sincronizar como otros programas desarrollados, como por ejemplo el del espectrómetro compacto. De esta forma podemos registrar espectros de una región cuadrada para estudiar la micro-reflectancia y realizar un análisis del cristal 2D.

La configuración del microscopio óptico varía ligeramente cuando se quiere estudiar la micro-transmitancia de los cristales 2D. Ahora se estudia la luz transmitida por los cristales siendo igualmente la iluminación tipo Köhler. En medidas de micro-transmitancia el divisor de haz 50:50 del microscopio es retirado del camino del haz. El haz de luz proveniente de la bombilla halógena optimizada en la región del IR proporciona una iluminación homogénea de forma similar. Antes de incidir la luz homogénea en el plano focal un condensador permite regular la apertura numérica. El resto del desarrollo experimental es el mismo que en las medidas de micro-reflectancia: un divisor de haz cuya relación reflexión-transmisión es 90:10, una cámara digital CMOS para inspeccionar la muestra, una fibra óptica que actúa de *pinhole* y un espectrómetro para medir la luz transmitida por la fibra.

En la Figura 1.3 se muestra un estudio completo de un cristal 2D. Utilizando los sistemas experimentales desarrollados se ha estudiado la micro-transmitancia y micro-reflectancia de InSe. Primero se ha realizado la exfoliación micromecánica del cristal a partir de material en volumen o *bulk*, el cual ha sido adquirido en HQ Graphene. Para la exfoliación se utiliza la técnica del *Scotch tape* en la cual el material es separado por dos cintas adhesivas, una por la parte superior y otra por la parte inferior. Como la fuerza entre las capas atómicas de los cristales es débil tipo van der Waals, eventualmente se consigue disminuir el espesor del material hasta las 10 o 30 capas. Finalmente se exfolian cristales de InSe de varios espesores sobre un sustrato transparente viscoelástico de polidimetilsiloxano (PDMS). Este sustrato de PDMS tiene la ventaja que no tiene

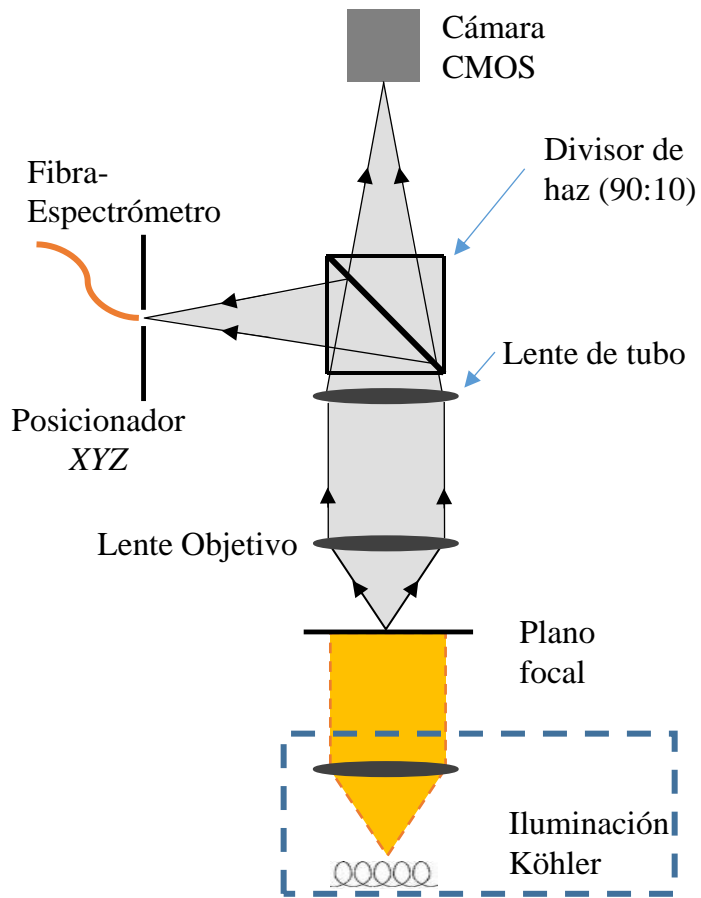


Figura 1.2 Diagrama del camino óptico del sistema experimental implementado para realizar espectroscopía de micro-transmitancia. La iluminación tipo Köhler genera una iluminación uniforme en el plano focal del microscopio por debajo del plano focal. El haz del puerto trinocular del microscopio óptico es dividido con un divisor tipo cubo reflejando el 90 % y transmitiendo el 10 %. Una cámara digital CMOS se ha colocado en el plano imagen del haz transmitido por el divisor para inspeccionar la muestra mientras que en el plano imagen del haz reflejado se acopla una fibra para que actúe de *pinhole*.

adhesivo y así se pueden obtener cristales sin residuos de la cinta adhesiva. En la Figura 1.3 (a) se observa una imagen de microscopía óptica en modo transmisión en la cual se distingue un cristal de InSe en el centro con distintos espesores sobre un sustrato PDMS transparente. En modo transmisión, el color aparente del cristal se puede relacionar con su espesor. Cuando el espesor del cristal es muy pequeño, aproximadamente 10 capas, los cristales son casi transparentes mientras que

cuando el espesor aumenta presentan un color más oscuro y cuando el espesor mayor que 100 capas se consideran *bulk*, presentan un color negro. Midiendo los espectros en el sustrato T_0 y en distintas regiones del cristal T , se calcula la micro-

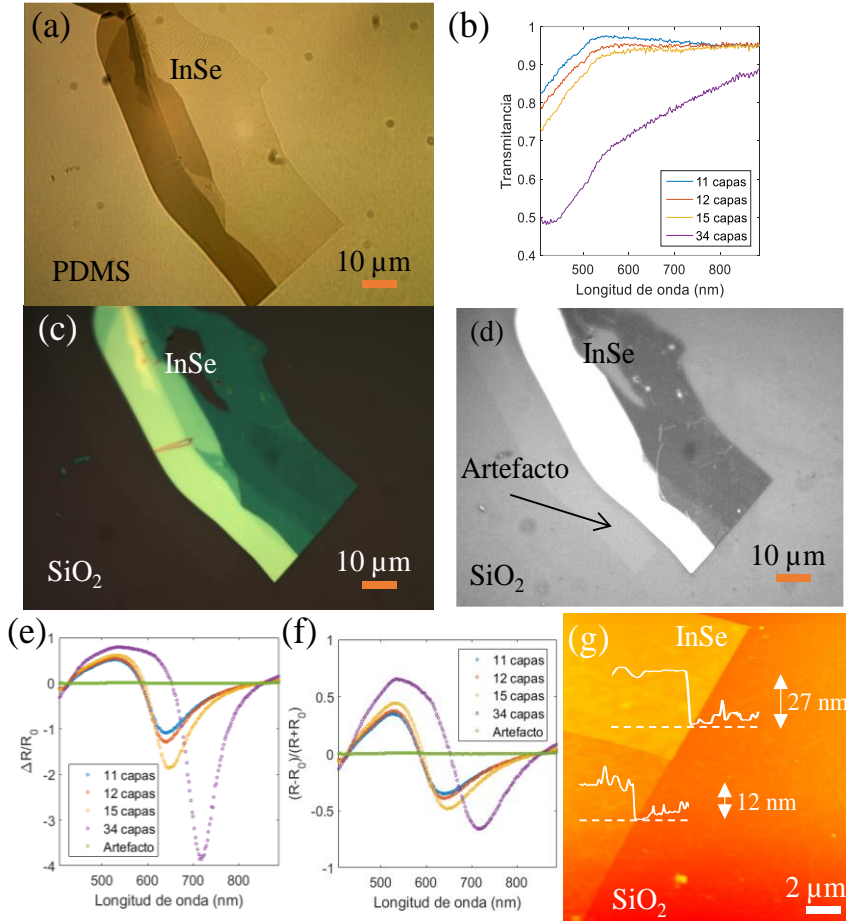


Figura 1.3 Micro-transmitancia y micro-reflectancia en InSe 2D. (a) Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de un cristal de InSe transferido sobre un sustrato de PDMS. (b) Espectros de micro-transmitancia de las distintas regiones del cristal. (c) Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación del mismo cristal de (a) transferido a un sustrato de 290 nm de SiO₂/Si. (d) Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación del cristal de (c) pero realzando el contraste del canal azul de la cámara CMOS. Nótese el artefacto producido por la interferencia de las múltiples reflexiones del divisor de haz tipo placa. Espectros de (e) micro-reflectancia diferencial y (f) contraste óptico para distintas regiones del cristal de (c). (g) Imagen de microscopía de fuerzas atómicas de una región de 15 y 32 capas (12 y 27 nm). Se representan las líneas de topografía en los insertos.

transmitancia T/T_0 para distintos espesores, Figura 1.3 (b). Nótese como el InSe al ser un semiconductor de *bandgap* cercano a 1000 nm (1.24 eV), a una longitud de onda de 800 nm es casi transparente y para 400 nm transmite entre el 50-80 %, dependiendo del espesor. Una vez terminado el estudio de la micro-transmitancia, el cristal es transferido a un sustrato de 290 nm de SiO₂ sobre Si, Figura 1.3 (c), utilizando una técnica determinista seca [5; 6]. Debido a la interferencia según las leyes de Fresnel entre las distintas capas del sistema Aire-InSe-SiO₂-Si, los cristales de distinto espesor presentan un color aparente distinto. Las regiones de los cristales verdes oscuras se relacionan con cristales finos, cristales de espesor menor que 15 capas. Los cristales que presentan un color verde claro tienen aproximadamente 30 capas mientras que los cristales que presentan un color amarillo tienen más de 40 capas. De forma similar a las medidas de micro-transmitancia, se realizan medidas de micro-reflectancia iluminando la muestra utilizando el divisor de haz del microscopio 50:50. A partir de los espectros en el sustrato R_0 y los espectros en distintas regiones del cristal R se obtienen las figuras de reflectancia diferencial $(R - R_0)/R$, Figura 1.3 (e), o contraste óptico $C = (R - R_0)/(R + R_0)$, Figura 1.3 (f). Nótese que la micro-reflectancia diferencial al igual que el contraste tiene un pico de amplitud máxima cuya longitud de onda se desplaza a longitudes de onda mayores con el espesor lo cual tiene relación con el color que presenta el cristal en la imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación (aproximadamente la longitud de onda del verde es 520 nm y del amarillo es 570 nm). Para finalizar el estudio se mide el espesor de los cristales mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM), Figura 1.3 (g).

1.3 Microscopio micro-Raman y de micro-fotoluminiscencia confocal de barrido

En la microscopía confocal, una fuente de luz puntual es enfocada mediante una lente o un objetivo en la muestra. El área de la imagen se enfoca utilizando la misma lente o una segunda lente en una apertura o *pinhole* donde se sitúa un detector. Únicamente los rayos que proceden del plano focal podrán pasar a través del *pinhole* y alcanzar el detector. Por lo tanto, si se sitúa una muestra en el plano focal, este dispositivo permite realizar imágenes de la muestra y, además, como únicamente llega al detector luz del plano focal, el contraste aumenta.

El tamaño del *pinhole* permite definir la resolución lateral y escogiendo el diámetro apropiado se puede desarrollar un microscopio confocal limitado por

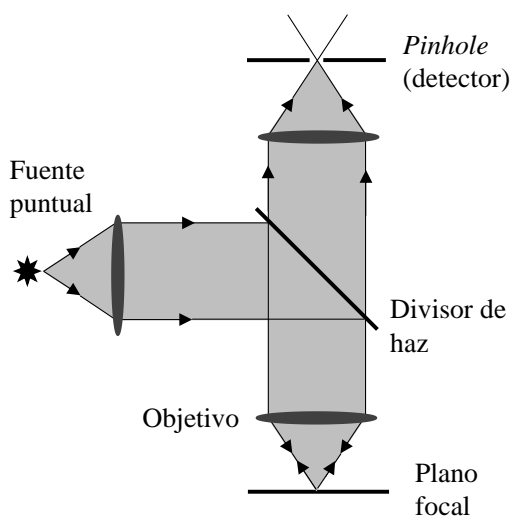


Figura 1.4 Esquema básico de un microscopio confocal. Nótese que las proyecciones de la fuente puntual y del pinhole, correspondientes al plano imagen del microscopio óptico, están enfocadas en el plano focal del microscopio donde se sitúa la muestra a caracterizar.

difracción. En la técnica de espectroscopía Raman típicamente son necesarios un millón de fotones de excitación para producir un fotón Raman. El proceso es el siguiente: se ilumina un material con un haz de luz monocromático y la interacción de los fotones puede ser elástica (dispersión Rayleigh muy intensa que no proporciona información ya que los fotones emitidos son de la misma frecuencia) y dispersión inelástica Raman Anti-Stokes (cuya frecuencia es mayor que la de los fotones incidentes) y dispersión Raman Stokes de menor frecuencia. La espectroscopia micro-Raman se desarrolla combinando la espectroscopia Raman con la microscopía óptica. De esta forma el microscopio se utiliza para enfocar la luz de excitación en un área circular de diámetro 1-2 μm para obtener un espectro Raman de un área microscópica. Adicionalmente al utilizar el objetivo de un microscopio óptico en vez de una lente, la eficiencia de colección de la señal Raman aumenta debido a la gran apertura numérica NA (seno de la mitad del ángulo de aceptación de la lente u objetivo). Por otro lado, al enfocar la luz en un área muy concentrada existe la posibilidad de calentar la muestra a estudio y deteriorarla térmicamente con el intenso haz del láser. Mediante el acoplamiento de unos posicionadores controlados por un programa, esta técnica permite estudiar

distintos materiales mediante la elaboración de mapas de espectroscopía Raman con una resolución micrométrica.

Debido a que la señal Raman es muy débil siendo típicamente necesarios 10^6 fotones incidentes para generar un fotón Raman, cada parte del microscopio micro-Raman tiene que estar optimizada para que no se pierda sensibilidad. El primer aspecto a considerar es la longitud de onda del láser. Debido a que la intensidad Raman es proporcional a ν^4 [7], siendo ν la frecuencia de la radiación del láser de excitación, los láseres de longitud de onda 400 nm permitirán generar una señal Raman 16 veces más intensa que un láser de excitación de 800 nm. Además, la resolución lateral depende de la longitud de onda según la ecuación (1.1), por lo que cuanto menor sea la longitud de onda de excitación, mejor será la resolución lateral. En cambio, cuanto mayor sea la apertura numérica de un objetivo, mejor resolución. Por lo tanto, se necesita un balance entre la longitud de onda y la apertura numérica debido a que los objetivos para longitudes de onda en la región del UV están limitados por su pequeña apertura numérica a pesar de ser muy eficientes para la señal Raman. Adicionalmente existe el inconveniente de que para longitudes de onda pequeñas se puede provocar el calentamiento y daño de la muestra. Entre sus características fundamentales un láser para microscopia Raman debe tener forma de haz gaussiano (para poder enfocarlo a un área limitada por difracción), estar polarizado linealmente (para estudiar las propiedades de los materiales en función de la polarización), tener una línea menor a 1 cm^{-1} (para evitar el ensanchamiento de las líneas Raman) y ser estable en frecuencia e intensidad.

Se ha implementado un láser verde de 532 nm de onda continua de 200 mW de la marca Spectra-Physics y modelo Excelsior One 532. Es un láser DPSS (*Diode-pumped solid-state*) con un ancho de línea espectral menor a 0.01 pm que tiene acoplado una fibra óptica. Como el láser una vez se estabiliza, emite luz verde a su máxima potencia se ha implementado un sistema experimental para disponer de otra fibra óptica con la potencia óptica deseada. Para ello se utiliza un colimador con un acoplador para la fibra del láser (Thorlabs, PAF-X-15-A), que consiste en una lente de distancia focal 15.4 mm con un acoplador de fibra que permite posicionar la fibra en las tres direcciones del espacio XYZ con el objetivo de colimar el haz del láser. Una vez que el haz del láser está colimado, se puede implementar un obturador o *shutter* para el cual se ha desarrollado un programa que permite encender y apagar la fuente de excitación. El haz colimado se vuelve a enfocar en otra fibra utilizando una lente de distancia focal 15.29 mm (Thorlabs, A260TM-A) posicionando esta fibra a la distancia focal de la lente. Al utilizar

distancias focales parecidas se puede tener en esta segunda fibra toda la potencia del láser, pero si se quiere reducir, utilizando unos tornillos micrométricos XYZ (Thorlabs, MBT616D/M), se puede desplazar la fibra óptica reduciendo la potencia óptica en la misma.

Para recolectar la mayor cantidad de señal Raman y tener la mayor resolución lateral posible, el objetivo del microscopio requiere la mayor apertura numérica posible. Hay que tener en cuenta que generalmente la transmisión de los objetivos es del 80-90 % a 500 nm mientras que solo el 40 % o menos a 900 nm. Esto es debido a que las capas antireflectantes del objetivo reflejan muy poco en el visible pero considerablemente en el IR. Nuestro microscopio óptico tiene un revolver con cinco objetivos: uno de 5 aumentos, dos de 20 aumentos y dos de 50 aumentos. El objetivo con mayor apertura numérica es el objetivo CFI60 LU Plan EPI ELWDBD con un aumento 50X, apertura numérica 0.80 y 1 mm de distancia de trabajo y éste es el que utilizaremos para la espectroscopía Raman.

Para un microscopio Raman efectivo, el diámetro del *pinhole* debe ser elegido apropiadamente. Para una iluminación de 532 nm y un objetivo de 50X y 0.8 NA, la resolución lateral según la ecuación (1.1) es 0.4 μm por lo que el disco de Airy limitado por difracción será de 20 μm en el plano focal imagen del microscopio. Utilizando una fibra con un núcleo de 25 μm de diámetro en el plano imagen del microscopio se tendrá una gran eficiencia de colección. La *étendue* es una constante de todo sistema óptico y se define como el producto de la magnificación por la apertura numérica. Expresado de otra forma se puede definir como el diámetro del objeto por la apertura numérica es constante en un sistema óptico:

$$\phi_0 NA_0 = \text{cte} = \phi_1 NA_1, \quad (1.2)$$

siendo ϕ_i los diámetros de los objetos del sistema óptico y NA_i las aperturas numéricas correspondientes. Esto se puede reexpresar en el caso de un microscopio óptico, de forma que, la apertura numérica en el plano imagen NA_i vendrá dada por:

$$NA_i = NA_f/M, \quad (1.3)$$

siendo NA_f la apertura numérica del plano focal y M la magnificación. En nuestro sistema, siendo $NA_f = 0.8$ y $M = 50$, la apertura numérica del plano imagen es 0.016, mientras que en un espectrómetro viene dado por las ecuaciones siguientes:

$$f/\# = \frac{1}{2 \text{ NA}}, \quad f/\# = \frac{f}{D}, \quad (1.4)$$

siendo $f/\#$ el número f definido como el cociente entre la distancia focal f y el diámetro de la pupila de entrada D . En nuestro sistema el espectrómetro tiene una distancia focal de 193 mm con $f/3.6$ (Andor Shamrock 193) y por lo tanto la apertura numérica es aproximadamente 0.14. Utilizando una fibra multimodo de 25 μm como *pinhole* con una apertura numérica parecida a la del espectrómetro de 0.1 NA (Thorlabs, M68L01), se logra un mejor acople entre el microscopio óptico y el espectrómetro.

El espectrómetro, tipo Czerny-Turner, dispersa la señal en el detector CCD desviando cada longitud de onda un cierto ángulo. El número de líneas por mm (l/mm) de la red de difracción determina las características de la dispersión. Un número alto de líneas por mm resulta en una alta dispersión y resolución, pero distribuye la señal en más píxeles del detector CCD. Dado que generalmente las líneas Raman tienen una anchura a media altura (*FWHM*) de 2-3 cm^{-1} , un espectrómetro con una resolución de 1 cm^{-1} tiene una red de difracción apropiada. La resolución de un espectrómetro viene dada por:

$$\delta\lambda = \frac{RF \Delta\lambda W_s}{n W_p}, \quad (1.5)$$

siendo RF el factor resolución, $\Delta\lambda$ el rango espectral del espectrómetro, W_s la anchura de la rendija, n el número de píxeles y W_p la anchura de los píxeles del detector CCD. Se ha implementado un detector de 2000 píxeles con una anchura de pixel de 15 μm de la marca Andor y modelo iDus 416. Cuando la anchura de la rendija es aproximadamente el doble que la anchura del pixel, entonces el factor de resolución es $RF = 2.5$. Para una red de difracción de 300 l/mm se tiene un rango espectral en el espectrómetro de $\Delta\lambda = 481 \text{ nm}$ por lo que su resolución espectral es 1 nm. El desplazamiento Raman se calcula como:

$$\delta\lambda(\text{cm}^{-1}) = 10^7 \left(\frac{1}{\lambda_0(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda_1(\text{nm})} \right), \quad (1.6)$$

siendo λ_0 es la longitud de onda de excitación y λ_1 es la longitud de onda de la señal Raman. En este caso la resolución espectral para la red de difracción de 300 l/mm es $\approx 35 \text{ cm}^{-1}$. Para mejorar la resolución espectral en el desplazamiento Raman es necesario sustituir la red de difracción por una con 2400 l/mm. En este

caso la luz es más dispersada por la red y el rango espectral se reduce a 34 nm obteniendo una resolución espectral de 0.071 nm o 2.5 cm^{-1} . El ángulo *blaze* de la red determina la longitud de onda para la cual la red es más eficiente. Para un láser verde de 532 nm la longitud de onda *blaze* adecuada es la de 500 nm. Por ello, se ha implementado al espectrómetro una red de difracción de 1800 l/mm con longitud de onda *blaze* de 500 nm de la marca Newport y modelo 33010FL01-290R, proporcionando una resolución espectral de 4.5 cm^{-1} con un rango espectral de 2089 cm^{-1} , de esa forma se tiene un compromiso entre señal, dispersión, eficiencia, resolución y rango espectral.

Para implementar el microscopio micro-Raman se ha modificado el puerto trinocular del microscopio óptico como hemos visto en la sección anterior 1.2. Se han acoplado dos divisores de haz tipo cubo de forma que se puede inspeccionar la muestra con una cámara digital CMOS y enfocar el área de excitación y de colección Raman en la misma. A pesar de que típicamente se utilizan espejos dicróicos en los microscopios Raman en los que se refleja un 95 % de la longitud de onda del láser y se transmite un 98 % del desplazamiento Raman a $\approx 100\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$ de la excitación, como nuestro microscopio óptico modificado se utiliza para medidas de reflectancia y transmitancia se ha decidido implementar dos divisores de haz tipo cubo. Estos divisores reflejan el 90 % y transmiten el 10 % (Thorlabs, BS028) y son acoplados a una caja de 30 mm (Thorlabs, CCM1-4ER/M) que permite el acoplamiento con otras cajas de forma que se pueden apilar otros divisores de haz o acoplar tubos con lentes, filtros o fibras ópticas. Este primer divisor se coloca en la columna del microscopio de tal manera que el 90 % de la señal Raman es reflejada por el primer divisor y en el plano focal imagen correspondiente de este haz se coloca una fibra multimodo cuyo núcleo es de $25 \mu\text{m}$. Para que esta fibra esté confocal con la muestra y el área de excitación en el plano focal del microscopio, es adaptada a un posicionador micrométrico XYZ (Thorlabs, LM1XY/M y SM1NR05). Esta fibra está conectada al espectrómetro antes descrito y como hemos mencionado antes, al ser típicamente la señal Raman muy débil y la Rayleigh muy intensa, hay que filtrar el haz filtro paso alto (Semrock, LP03-532RE-25), el cual tiene una transición de únicamente 90 cm^{-1} . El 10 % de la señal es transmitida a otro divisor de haz de iguales características. En este segundo divisor están acoplados tanto la cámara digital CMOS en el camino que refleja el 90 % como la fibra de excitación. Cuando la muestra se ilumina con luz blanca, se puede inspeccionar con la cámara digital CMOS y dada esta disposición de divisores, el 9 % de la señal llega a la cámara, pero es suficiente para su inspección. De la señal de excitación, el 1 % de

la señal se transmite debido a la disposición de los divisores de haz. Esto se corresponde con una potencia máxima de 2 mW antes de entrar en la columna del microscopio. Esta potencia es elevada para estudiar algunos materiales bidimensionales debido al posible calentamiento y daño de los mismos. Por

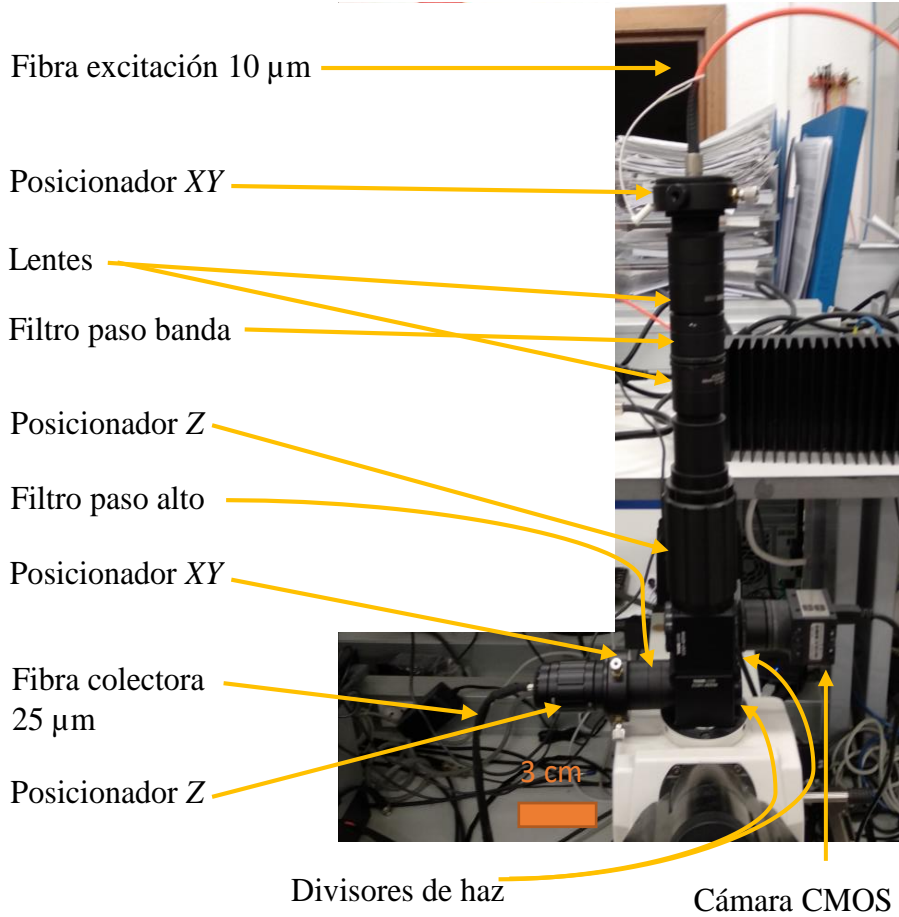


Figura 1.5 Fotografía del dispositivo experimental desarrollado para la modificación de un microscopio óptico en un microscopio confocal Raman. El final de la fibra óptica de excitación de 10 μm y apertura numérica 0.1 es proyectado en el plano imagen del microscopio óptico de forma que el diámetro de excitación es el doble y la apertura numérica la mitad y excita una región circular de diámetro menor que 0.5 μm en el plano focal del microscopio y debido a la disposición de los divisores se puede iluminar con 2 mW de potencia óptica. La cámara digital CMOS nos permite inspeccionar la muestra a estudiar y la fibra colectora de señal de 25 μm recoge la señal Raman de una región circular de 0.5 μm de diámetro permitiendo realizar el análisis con un espectrómetro con un detector CCD.

ejemplo, en MoS₂ no es aconsejable iluminar una región circular de 1 μm de diámetro con una potencia mayor a 3 mW y en los monocalcogenuros típicamente hay que disminuir la potencia óptica a los 50-100 μW. Al colocar la fibra óptica de excitación cuyo núcleo tiene un diámetro 10 μm en el plano focal imagen del haz correspondiente, se puede calcular el diámetro del haz colimado en la columna del microscopio como:

$$D = \frac{4\lambda f}{\pi\phi}, \quad (1.7)$$

siendo D el diámetro del haz colimado, $\lambda = 532$ nm la longitud de onda de excitación, $f = 200$ mm la distancia focal de la lente de tubo del microscopio y $\phi = 10$ μm el diámetro del área que emite la luz de excitación. Se obtiene un diámetro del haz colimado de 13.5 mm. Por otro lado, la pupila de entrada del objetivo del microscopio se expresa como:

$$PE = 2fNA, \quad (1.8)$$

siendo PE es la pupila de entrada, f la distancia focal y NA su apertura numérica. En nuestro sistema para el objetivo de 50X con 0.8 NA y 4 mm de distancia focal, la pupila de entrada es de 6.4 mm. Al ser la pupila de entrada del objetivo la mitad que la del haz colimado se debe disminuir la apertura numérica, para disminuir el diámetro del haz colimado y conseguir que el diámetro del haz colimado coincida con la pupila de entrada del objetivo. Para disminuir la apertura numérica se ha implementado un pequeño sistema óptico con dos lentes convergentes. En vez de colocar la fibra de excitación en el plano focal imagen, se va a proyectar el final de la fibra utilizando este sistema óptico. Este sistema óptico está compuesto por dos lentes, en el cual la distancia focal de la primera lente es la mitad que la focal de la segunda, Thorlabs modelos AC254-050-A-ML y AC254-050-A-ML. A partir de la ecuación 1.7 en la cual $f/\phi = \text{cte}$, se concluye que este sistema proyecta el núcleo de la fibra con un diámetro de excitación el doble que el diámetro de la fibra. Por la conservación de la *étendue*, ecuación (1.2), al ser doble el diámetro de excitación la apertura numérica se reduce a la mitad. Además, entre ambas lentes, al estar el haz está colimado, se ha acoplado un filtro paso banda para filtrar posibles trazas de otra longitud de onda, marca Thorlabs y modelo FL532-10.

La espectroscopía de micro-fotoluminiscencia es de gran utilidad para caracterizar semiconductores. El proceso de la fotoluminiscencia se basa en la

absorción de luz por un semiconductor. Esta luz incidente, de energía mayor que el *bandgap* del semiconductor, genera pares electrón-hueco, excitando ópticamente el semiconductor. Cuando los electrones de la banda de conducción y los huecos banda de valencia se recombinan, generalmente en un semiconductor directo mediante transiciones banda a banda, la energía del fotón emitido corresponde con la energía del *bandgap* directo del semiconductor, salvo por correcciones de los excitones.

Unas ligeras modificaciones en el sistema experimental implementado para realizar micro-Raman permiten estudiar la micro-fotoluminiscencia de materiales 2D semiconductores. Como fuente de excitación de los materiales semiconductores, se ha utilizado un láser de onda continua de color verde cuya longitud de onda es de 532 nm. Debido a que queremos estudiar cristales semiconductores con un *bandgap* entre 1-2 eV, se ha implementado en el sistema un láser cuyos fotones tienen una energía de 2.33 eV. En espectroscopía Raman era necesario que el láser tuviera una línea de emisión estrecha, menor a 0.01 pm para que la resolución espectral no se viera comprometida y tener una resolución final de 2-3 cm^{-1} . En el caso de la espectroscopía de fotoluminiscencia no se tiene esta necesidad y es posible utilizar un láser de onda continua con 1 nm de línea de emisión. Para implementar el láser en el microscopio confocal se ha realizado un pequeño sistema para poder “encender” y “apagar” el láser utilizando un *shutter* y así estudiar la micro-fotoluminiscencia. El haz del láser es emitido por el espacio libre con cierta divergencia, por lo que se ha acoplado un lente convergente de forma que se enfoca a una cierta distancia de la misma. Mediante un adaptador FC o SMA (Thorlabs, SM1FC o SM1SMA) se puede acoplar una fibra óptica. Entre la lente y la fibra se ha interpuesto el *shutter*. La fibra puede posicionarse mediante tornillos micrométricos de alta precisión, Thorlabs modelo MBT616D/M, de forma que se puede ajustar la potencia a la salida de la fibra óptica.

La otra modificación realizada con respecto al microscopio Raman ha sido dentro del espectrómetro. Si anteriormente se buscaba resolución espectral aumentando la dispersión con una red de difracción de gran número de líneas, en la espectroscopía de fotoluminiscencia se requiere poca dispersión y gran rango espectral. Con una red de difracción de 300 l/mm y *blaze* de 500 nm (Thorlabs, GR50-0305), acoplada al mismo espectrómetro y utilizando la misma CCD, para una longitud de onda central de 800 nm, se tiene un rango espectral de 473 nm, cubriendo las longitudes de desde 564 nm hasta una longitud de onda de 1036 nm. Estas longitudes de onda se corresponden con un rango espectral de 1 eV,

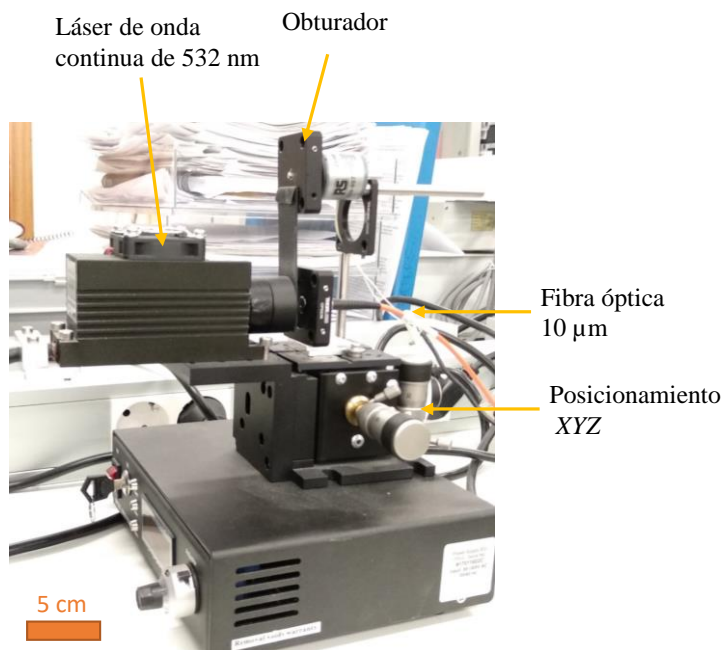


Figura 1.6 Fotografía del dispositivo experimental desarrollado para acoplar el haz láser a una fibra, tanto monomodo como multimodo. Esta fibra puede ser acoplada posteriormente a un microscopio modificado para la caracterización de cristales bidimensionales mediante espectroscopía de fotoluminiscencia.

cubriendo desde 1.2 a 2.2 eV, región en la cual tienen su *bandgap* la mayoría de los cristales bidimensionales estudiados.

En ambas configuraciones, micro-Raman y micro-fotoluminiscencia, es interesante caracterizar los cristales en una región de las muestras fabricadas. Por ello se ha utilizado el mismo sistema de posicionamiento descrito en la sección anterior. Los programas desarrollados para desplazar la muestra, registrar espectros de espectroscopía micro-Raman y de micro-fotoluminiscencia y para controlar el *shutter* nos permiten realizar estudios de cristales realizando líneas o barridos en tiempos cortos, menos de 5 minutos.

1.4 Iluminación monocromática, continua y pulsada para el estudio de la fotocorriente y tiempo de respuesta en dispositivos optoelectrónicos

Se ha implementado un sistema experimental para estudiar las propiedades optoelectrónicas de un cristal semiconductor dependiendo de la energía de iluminación. El objetivo es poder iluminar de forma monocromática una región localizada en el plano focal del microscopio óptico en donde se ha situado un dispositivo optoelectrónico como un fotodetector. De las técnicas experimentales desarrolladas anteriormente, secciones 1.2 y 1.3, la fibra óptica que utilizábamos como *pinhole* para medir un espectro de la muestra puede utilizarse para iluminar una región circular en el plano focal del microscopio.

Para tener una fuente de luz sintonizable en longitud de onda, se ha utilizado un monocromador, marca Optics Focus y modelo 7ISW303. Este monocromador tiene una configuración Czerny-Turner, que consiste en dos rendijas (entrada y salida), dos espejos (colimador y enfocador) y una red de difracción. Generalmente la luz es enfocada en la rendija de entrada de forma que la intensidad a la entrada del monocromador es la máxima posible. Aquí es conveniente que la apertura numérica de la luz enfocada coincida con la apertura numérica del monocromador. Para ello se utiliza la definición del número $f/\#$ que relaciona la apertura numérica con la distancia focal del monocromador y el tamaño del espejo colimador, según las ecuaciones (1.4). En nuestro sistema la apertura numérica del monocromador es $NA=0.1$ dada que su distancia focal es $f = 300$ mm y el número $f/\# = 4.8$. Por ello es conveniente que el haz de luz que se enfoque en la rendija de entrada del monocromador tenga esa apertura numérica. Para poder utilizar fuentes de iluminación compatibles con el resto de nuestros sistemas desarrollados, se ha sustituido la rendija por un adaptador de fibra óptica (Thorlabs, SM1FC) junto con un posicionador micrométrico XY de alta precisión (Thorlabs, CXY1). La rendija de entrada está a la distancia focal del espejo colimador del monocromador de forma que éste colima el haz de la rendija de entrada. Este haz colimado se dirige a la red de difracción que separa la luz de diferentes longitudes de onda en distintos ángulos de difracción (asociados con un orden de difracción diferente: $m = 0,1,2 \dots$). La red de difracción se caracteriza por el número de líneas por milímetro (dispersión) y la longitud de onda a la cual es más eficiente (*blaze*). Nuestro sistema dispone de tres redes: dos redes de 300 l/mm con *blaze* de 500 nm (para la región del espectro visible) y 1250 nm (para la región del infrarrojo cercano) y otra de 1200 l/mm y 500 nm (más dispersión en el visible). La luz dispersada es después enfocada por un segundo espejo

(enfocador) en el plano imagen espectral donde está la rendija de salida. Dependiendo de la configuración del monocromador, la distancia focal f en mm, el número de líneas por milímetro a , se puede aproximar la dispersión en nm/mm en la rendija de salida como, para el primer orden de difracción:

$$\frac{\delta\lambda}{\delta L} (\text{nm/mm}) = 10^6 \frac{1}{f a}. \quad (1.9)$$

Para las redes de 300 l/mm la dispersión es de 11.1 nm/mm mientras que para la red de difracción de 1200 l/mm es 4 veces menor. Por lo tanto, el ancho de banda a la salida del monocromador dependerá de la rendija de salida. Aquí se ha acoplado un posicionador micrométrico (Thorlabs, SM1NR05) con un adaptador de fibra óptica tipo SMA (Thorlabs, SM05SMA) para que la fibra actúe de rendija de salida del monocromador y poder acoplarla a nuestro sistema experimental.

El diámetro del núcleo de la fibra acoplada dependerá del ancho de banda del experimento. Hay que considerar la magnificación del objetivo del microscopio y que la apertura numérica de la fibra coincida con la del monocromador. Por ejemplo, si se quiere iluminar una región circular de 10 μm de diámetro con un objetivo de microscopio de 20X, la fibra apropiada a acoplar en la rendija de salida del monocromador será de 200 μm (Thorlabs, M92L01). Pero al ser la apertura numérica de esta fibra 0.22, no coincide con la del monocromador 0.1. Por otro lado, como la apertura numérica del plano focal imagen del microscopio óptico depende de la apertura del objetivo $NA_f = 0.45$ y de la magnificación del objetivo 20X, según la ecuación (1.3) es $NA_i \approx 0.02$, valor un orden de magnitud inferior que la de la fibra. Debido a que ambas aperturas son mucho menores que la de la fibra tenemos que utilizar otra fibra de menor apertura numérica. Para ello se utiliza la conservación de la *étendue* utilizando un sistema óptico con dos lentes, una de mayor distancia focal que la otra, descrito en la sección anterior (1.3). Así, utilizando una fibra óptica con un núcleo de diámetro de 100 μm y apertura numérica 0.1 (Thorlabs, M96L01), la proyección sobre el plano imagen usando el sistema óptico tendrá un diámetro de 200 μm y una apertura numérica de 0.05, valor compatible con la apertura numérica de tanto el monocromador como del plano imagen del microscopio óptico. Utilizando una fibra óptica cuyo núcleo tiene un diámetro de 100 μm y siendo la dispersión en la rendija de salida del monocromador 11.1 nm/mm se tiene un ancho de banda de 1 nm a la salida del monocromador.

La rendija de entrada al monocromador ha sido ideada para el acoplamiento de una fibra de forma que distintas fuentes de luz pueden ser utilizadas. Se han realizado experimentos acoplando una bombilla halógena optimizada para proporcionar intensidad de luz en la región del espectro visible e infrarrojo cercano, marca Thorlabs y modelos OSL2 y OSL2BIR. Esta fuente de iluminación tiene un conjunto de 6718 fibras (*fiber bundle*) con un núcleo de diámetro 50 μm y apertura numérica 0.57. Se ha implementado un acoplador de forma que se introduce la luz del *bundle* en una fibra óptica de cuyo extremo se acopla a la rendija de entrada del monocromador. Esta luz es emitida de forma continua y por lo tanto no puede ser utilizada si se desea modular para estudiar el tiempo de respuesta de un material semiconductor. Además, la potencia óptica del haz de luz, una vez filtrado por el monocromador, es del orden de nW, valor que no puede ser aumentado a no ser que se utilice otra fuente de iluminación. Fuentes de luz como LEDs si son modulables con potencias ópticas de 1 W, pero al emitir en todas direcciones, la potencia que se puede introducir en la fibra es del orden de magnitud de la bombilla halógena. En cambio, fuentes de luz como láseres pueden ser modulables y tienen potencias ópticas óptimas para realizar experimentos como fotoluminiscencia o Raman. Estos láseres suelen emitir en un solo color, lo que corresponde a una única longitud de onda. Láseres con longitud de onda sintonizable existen en el mercado, pero no existe un láser que cumpla nuestras necesidades: que sea rápidamente sintonizable, que podamos elegir la longitud de onda de excitación y modificar el ancho de banda a la salida.

Para ello se ha incorporado al sistema un láser del supercontinuo. Un láser del supercontinuo convierte un haz con un ancho de banda espectral muy pequeño en un haz con un ancho de banda espectral muy grande. Esto se consigue mediante el envío de pulsos de corta duración, fs-ns, a través de un medio óptico no lineal. Para ello se utilizan fibras de cristal fotónicas que son las responsables del espectro final que tendrá la iluminación del láser del supercontinuo. A nuestro sistema se le ha acoplado un láser del supercontinuo, marca NKT Photonics y modelo SuperK compact, con un rango espectral desde 450 nm hasta 2.4 μm , y una potencia total óptica de 110 mW, correspondiendo 20 mW a la región del visible. Los pulsos tienen una duración menor a 2 ns, una tasa de repetición máxima de 23 kHz y un conector FC/APC para acoplarlo a la rendija de entrada del monocromador. De esta forma el haz de luz pulsado puede filtrarse con el monocromador, teniendo un ancho de banda a la salida de 1 nm con una fibra óptica de 100 μm de diámetro e iluminar una región circular en el plano focal del microscopio de 10 μm utilizando un sistema óptico que reduce la apertura numérica a la mitad y aumenta al doble la proyección de la fibra. Utilizando este

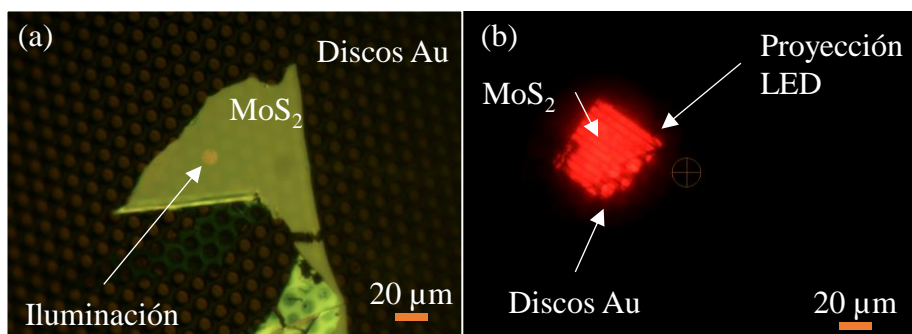


Figura 1.7 (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal de MoS₂ transferido sobre un sustrato semi-transparente de Au sobre el cual se han depositado discos de Au para la fabricación de dispositivos verticales. Se puede apreciar en el centro de la imagen la proyección del final de la fibra óptica en el plano focal del microscopio óptico en el cual se posiciona la muestra a iluminar con luz roja de 640 nm para el estudio de la fotocorriente utilizando un láser del supercontinuo filtrado con un monocromador. (b) Imagen de microscopía óptica de otro cristal de MoS₂ donde se ha estudiado su fotocorriente. Se puede apreciar la proyección del LED cuadrado de longitud de onda 640 nm sobre parte de los discos depositados sobre el sustrato y sobre el cristal de MoS₂.

sistema se sintoniza la longitud de onda de iluminación y se han realizado experimentos para estudiar las propiedades optoelectrónicas de materiales semiconductores.

1.5 Medida de curvas características I - V s a una frecuencia de muestreo de 2 MHz

Actualmente las propiedades de los materiales bidimensionales son intensamente estudiadas para su posible implementación en la industria. Entre ellas, nosotros estudiamos sus propiedades ópticas y electrónicas. Si ya hemos desarrollado técnicas para su caracterización óptica, es necesario estudiar el transporte electrónico también. Para ello se ha implementado en el sistema experimental una tarjeta de adquisición que nos permite medir curvas corriente-voltaje (I - V). Para implementar una tarjeta de adquisición, marca National Instruments y modelo PCIe-7852R, se acopla la tarjeta PCI Express a un PC. Mediante un cable multifunción (National Instruments, SHC68-68-EPM) se acopla a un bloque de conexiones (National Instruments, SCB-68). A este bloque se conectan cables coaxiales que permiten la aplicación y lectura de un voltaje. Dado que se quiere estudiar el transporte electrónico y la tarjeta de adquisición únicamente puede medir voltajes, es necesario incorporar un amplificador de

transimpedancia (FEMTO, DHPCA-100) para simultáneamente amplificar y convertir la corriente de las curvas I - V s en voltaje. Esto permite la adquisición de curvas I - V s con una velocidad de muestreo de 750 kHz y una resolución de 16 bits en el rango ± 10 V (0.3 mV). Operando con el amplificador a una ganancia 10^4 V/A se puede medir con un ancho de banda de 14 MHz y 25 ns de tiempo de respuesta. Con este sistema experimental se puede estudiar el transporte electrónico en dispositivos utilizando una iluminación continua, pero si se quiere estudiar el transporte electrónico con una fuente de luz pulsada o estudiar el tiempo de respuesta es necesario implementar una tarjeta de lectura que pueda sincronizarse y de mayor frecuencia de muestreo.

Para medir el transporte electrónico con una fuente de luz pulsada sintonizable en longitud de onda se ha implementado una tarjeta de adquisición (National Instruments, PCIe-6363) junto con un bloque de conexiones (National Instruments, BNC-2120). El láser puede sincronizarse con la tarjeta adquisición dado que cuando un pulso óptico es emitido también emite un pulso lógico. Así es posible estudiar el transporte electrónico en una muestra de forma síncrona con un láser pulsado sintonizable en longitud de onda.

Tanto una fuente de luz como una bombilla halógena o un láser del supercontinuo mediante su filtrado permiten estudiar la respuesta electrónica de un material en función de la energía de los fotones, pero tienen limitaciones para caracterizar el tiempo de respuesta al no poder modular su intensidad. Para ello se requiere una fuente modulable como un LED (*light-emitting diode*) y se ha implementado un LED rojo de una longitud de onda de 640 nm (Osram, Golden Dragon LH W5AM-1T3T-1). Estos LED pueden emitir hasta 1 W cuando circula 1 A por ellos. Esto se puede conseguir con un amplificador contrafásico o *push-pull* que consiste en dos transistores NPN y PNP de las mismas características de forma que se amplía la capacidad de entrega de corriente a la salida respecto a la entrada. Se ha implementado un *push-pull* antes de alimentar el LED de forma que pueda utilizarse todo su rendimiento. Para modular el LED y poder estudiar su comportamiento en función de dicha modulación, se ha utilizado un amplificador *lock-in* (Zurich Instruments, HF2LI) que permite la lectura de señales del mismo orden del ruido o incluso inferiores. Para poder filtrar el ruido necesita conocer que la señal es proporcional a una de referencia, que en nuestro caso es la modulación sinusoidal del LED. Utilizando este amplificador *lock-in* se puede conocer el ancho de banda de un dispositivo optoelectrónico y conocer su tiempo de respuesta.

1.6 Sistema de posicionamiento con nanoindentación para el estudio de la modulación del *bandgap* en membranas suspendidas sometidas a deformación mecánica

Una de las propiedades más fascinantes de la familia de los cristales bidimensionales es la resistencia que tienen a aguantar grandes deformaciones sin llegar a la rotura. El campo que estudia el comportamiento de las propiedades ópticas y electrónicas bajo deformaciones es la *straintrónica*. Controlando la aplicación de tensión y la deformación de materiales bidimensionales se puede entender su comportamiento para su posible implementación en la industria. Algunos de estos sistemas estudian las propiedades optoelectrónicas de un material aplicando una tensión y deformando su estructura de forma irreversible, pero también es útil estudiar cómo una deformación puede influir en la estructura electrónica de forma reversible para poder optimizar el dispositivo en función de las necesidades. Para poder estudiar estos materiales de forma dinámica, se necesita eliminar el sustrato mientras el cristal 2D está sujeto. Para ello se han fabricado membranas suspendidas en un sustrato con agujeros de diámetro entre 1-5 μm . Para poder aplicar una deformación local en estos cristales suspendidos se han utilizado puntas de AFM, pero el *cantilever* puede interponerse en el camino del haz del láser cuando se estudia la deformación mediante espectroscopia de fotoluminiscencia. Aquí hemos diseñado un sistema de posicionamiento de forma que es posible aplicar una deformación mecánica local por un lado de la membrana, mientras que el otro lado es accesible para su caracterización optoelectrónica. Dos nanoposicionadores lineales (Attocube, ANPx101) son apilados de forma que permiten el posicionamiento de las membranas 2D suspendidas en el plano focal del microscopio óptico. Un nanoposicionador vertical (Attocube, ANPx101) desplaza una punta de AFM, por debajo del plano focal del microscopio con el objetivo de aplicar una fuerza en las membranas suspendidas. Estos tres nanoposicionadores, son actuadores piezocerámicos con una resolución de posicionamiento fino nanométrico. Para desplazar los nanoposicionadores utilizamos una tarjeta de adquisición de datos (National Instruments, PCIe-7852R y SCB-68) junto con un amplificador de transimpedancia (RS amidata, TIP102 y TIP107) para poder entregar más corriente a los nanoposicionadores. Esto permite aplicar una deformación de forma reversible en un cristal bidimensional suspendido permitiendo su caracterización optoelectrónica por la parte superior. Mediante el apilamiento de dos nanoposicionadores (Attocube, ECSx3030) con resolución 1 nm y repetibilidad 50 nm, se puede estudiar las propiedades optoelectrónicas mediante

espectroscopía de fotoluminiscencia y Raman con los sistemas experimentales ya desarrollados, sección 1.3, registrando espectros y analizando los mapas de zonas extensas que corresponden a zonas sin aplicar deformación y zonas altamente deformadas.

1.7 Conclusiones

En este capítulo hemos detallado los sistemas experimentales que ha permitido alcanzar los objetivos de la tesis. Sistemas de micro-reflectancia, micro-transmitancia, iluminación monocromática continua y pulsada, transporte electrónico, microscopía Raman, microscopía de fotoluminiscencia y un sistema de nanoindentación han sido desarrollados durante la tesis con el objetivo de estudiar las propiedades optoelectrónicas de materiales bidimensionales semiconductores de espesor atómico cuando son sometidas a altas deformaciones locales. Adicionalmente, se han utilizado sistemas experimentales ya desarrollados del laboratorio como el sistema de transferencia determinista y el microscopio de fuerzas atómicas.

Índice de refracción de la franckeita

La franckeita es una estructura formada por el apilamiento alternado

de capas tipo sulfuro de estaño SnS_2 y tipo sulfuro de plomo PbS . Estas capas representan una heteroestructura van der Waals que ocurre de forma natural con un *bandgap* en el infrarrojo de aproximadamente 0.7 eV. Entre las interesantes propiedades de la franckeita, encontramos que es uno de los pocos materiales 2D semiconductores tipo-p como el fósforo negro y además es mucho más estable a la exposición ambiental [8; 9], haciendo de la franckeita un interesante material candidato para su implementación en la tecnología en los próximos años. Debido al reciente interés en la franckeita se ha estudiado su índice de refracción. Mediante la exfoliación micromecánica de franckeita de muchas capas o *bulk* se fabrican cristales de distintos espesores, los cuales son caracterizados a través de microscopía de micro-transmitancia, micro-reflectancia y de fuerzas atómicas. Se proporciona una guía para una rápida identificación de los cristales de franckeita sobre sustratos transparentes, como los sellos PDMS, y sobre sustratos de 90 y 290 nm de SiO_2/Si . Se ha calculado el índice de refracción de la franckeita y comprobado cómo el contraste óptico aumenta cuando se utilizan sustratos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$.

2.1 Introducción

La exfoliación micromecánica es una técnica eficiente para fabricar una gran variedad de materiales bidimensionales de alta calidad [10]. Este proceso de fabricación produce una distribución aleatoria de cristales de distintas dimensiones y espesores y por ello se necesitan métodos rápidos, reproducibles y no destructivos para realizar su identificación y determinar su espesor. Los métodos de identificación basados en la microscopía óptica han sido utilizados como una técnica útil para localizar cristales de espesor atómico fabricados mediante la exfoliación micromecánica [5; 11-22]. De hecho, cuando un nuevo material 2D es objeto de estudio, una de las primeras propiedades que se quiere conocer es la relación entre el espesor de los cristales y su contraste óptico, de forma que se tiene una guía calibrada para obtener el espesor según sus propiedades ópticas. Adicionalmente se puede estudiar sobre qué sustratos este contraste es óptimo para facilitar la identificación óptica.

La franckeita es uno de los últimos materiales laminados añadidos a la familia de los materiales bidimensionales y todavía se conoce poco sobre este material [9; 23-25]. Una de las características que ha despertado el interés de la comunidad científica en la franckeita es el hecho de ser uno de los miembros de la reducida familia de las heteroestructuras de van de Waals naturales, otro

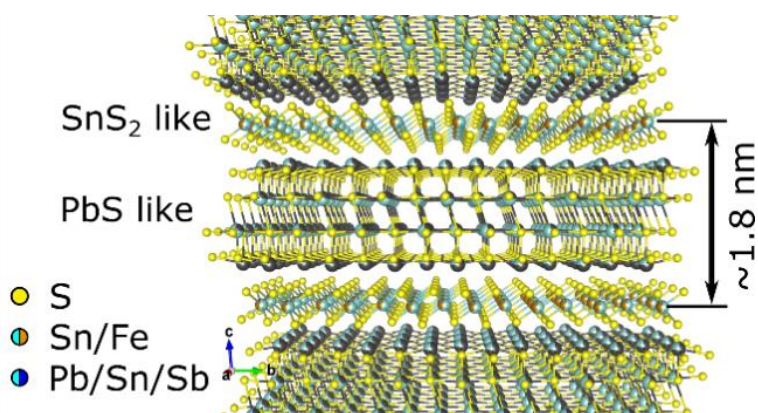


Figura 2.1 Estructura cristalina de la franckeita formada por el apilamiento de capas alternadas, tipo SnS_2 y PbS . Imagen adaptada de [1].

miembro de esta familia es la cilindrita [26]. Al contrario de la mayoría de las heteroestructuras estudiadas en la literatura, las cuales son formadas capa a capa, la franckeita en su forma natural presenta un apilamiento de capas tipo SnS_2 y PbS ensambladas alternativamente, superando los principales inconvenientes de las heteroestructuras sintéticas de van der Waals: la dificultad para alinear las redes cristalinas de los diferentes materiales con precisión atómica y la presencia de adsorbatos ambientales entre las capas. Recientemente se ha demostrado mediante la exfoliación micromecánica la posibilidad de aislar el material hasta 3-4 celdas unidad. Además se ha conseguido con éxito la fabricación de dispositivos de efecto campo, fotodetectores en el infrarrojo cercano y uniones PN [9]. También se ha aislado una monocapa de franckeita y fabricado dispositivos electroquímicos y dispositivos de efecto campo [23] y medido la fotorespuesta tanto en la región del visible como en el infrarrojo en dispositivos basados en franckeita [25]. Estos estudios muestran que los cristales de franckeita tienen un interesante y pequeño *bandgap*, por debajo de 0.7 eV, dopaje tipo p y son muy resistentes al ambiente. Estas características convierten a la franckeita en una excelente alternativa al fósforo negro, que tiende a degradarse rápidamente una vez expuesto al aire [27-30].

Aquí vamos a estudiar el contraste óptico de cristales de franckeita, exfoliados mecánicamente, en función del espesor. El objetivo de este estudio es obtener el índice de refracción de la franckeita como primer paso para la identificación de cristales y la determinación de su espesor a través de un análisis cuantitativo de su contraste óptico. El análisis del contraste óptico en función del espesor nos ha permitido obtener el índice de refracción de la franckeita en el rango visible y es un punto de inicio para futuros estudios centrados en las propiedades ópticas de los cristales bidimensionales de franckeita de espesor atómico.

2.2 Fabricación de cristales de franckeita

Los cristales de franckeita han sido fabricados por exfoliación micromecánica a partir de franckeita en volumen (mina de San José, Oruro, Bolivia). La franckeita ha sido previamente caracterizada por microscopía y espectroscopia de efecto túnel, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, fotoemisión de rayos X, espectroscopía de absorción en las regiones UV-visible-IR y espectroscopía Raman. Detalles sobre estas caracterizaciones pueden encontrarse en [9]. Los cristales son primero exfoliados utilizando un sello

de PDMS y después son transferidos a un sustrato de SiO_2/Si mediante una técnica de transferencia determinista [5; 6]. Se han utilizados dos espesores para el SiO_2 del sustrato, de 90 y 290 nm, para comprobar la relevancia que tiene en el proceso de identificación óptica. La elección de estos espesores viene dada porque son los valores más comunes en las obleas de silicio que se utilizan en los estudios de grafeno y materiales bidimensionales. Antes de realizar el estudio de las propiedades ópticas de los cristales de franckeita, se ha comprobado

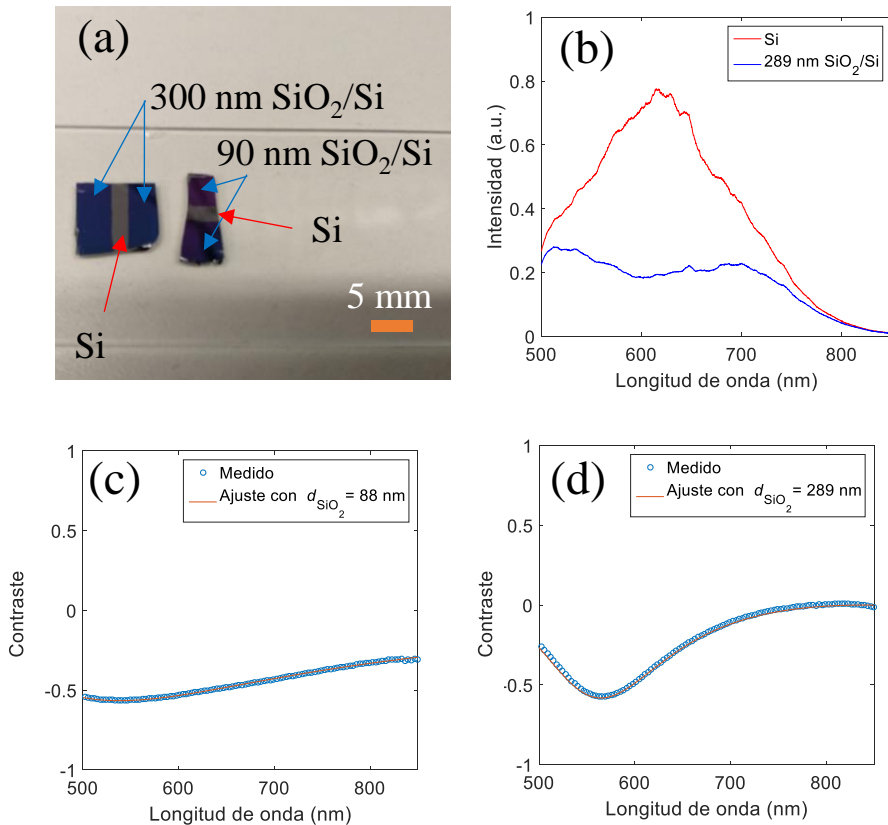


Figura 2.2 Determinación del espesor de la capa de SiO_2 a través del análisis del espectro de reflectancia. (a) Imagen de micrografía óptica de dos sustratos de SiO_2/Si en los que se ha eliminado la capa de SiO_2 en una región del sustrato mediante un ataque químico. (b) Espectros de reflectancia para el Si (rojo) y 290 nm de SiO_2/Si (azul). (c) Contraste óptico para el sustrato de 90 nm de SiO_2/Si y ajuste del contraste óptico para 88 nm. (d) Contraste óptico para el sustrato de 290 nm de SiO_2/Si y ajuste del contraste óptico para 289 nm.

experimentalmente el espesor de la capa de SiO₂. Se ha medido el contraste óptico que está definido como [11]:

$$C = \frac{I - I_0}{I + I_0}, \quad (2.1)$$

siendo I el espectro de reflectancia en la región del sustrato con SiO₂ y I_0 el espectro de reflectancia en el sustrato. La capa de SiO₂ ha sido eliminada utilizando un ataque químico con HF, como se observa en la Figura 2.2(a). En el centro de ambas obleas se aprecia el silicio de tonalidad plateada mientras que en las zonas en las cuales no se ha eliminado la capa de SiO₂, se aprecia una tonalidad más violeta. Midiendo los espectros de reflectancia en, Figura 2.2(b), se calcula el contraste óptico para ambos sustratos, Figura 2.2(c-d), junto con el ajuste correspondiente del contraste óptico para un espesor de 88 y 289 nm respectivamente. El ajuste del contraste óptico se realiza a un modelo basado en la ley de Fresnel en el cual se consideran las reflexiones y transmisiones del haz de luz en cada interfaz del sistema: Aire/SiO₂ y SiO₂/Si.

2.3 Ajuste del contraste óptico a un modelo basado en las leyes de Fresnel

El contraste óptico está definido por la ecuación (2.1), siendo I_0 el espectro de reflectancia en el sustrato, que generalmente se utiliza como sustrato 290 nm de

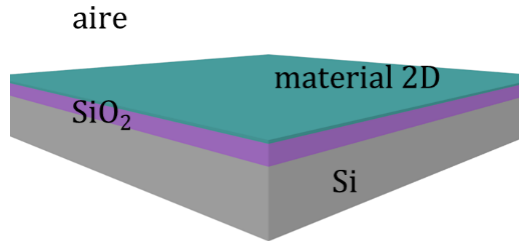


Figura 2.3 Esquema de la estructura de los distintos medios ópticos para el ajuste del contraste óptico.

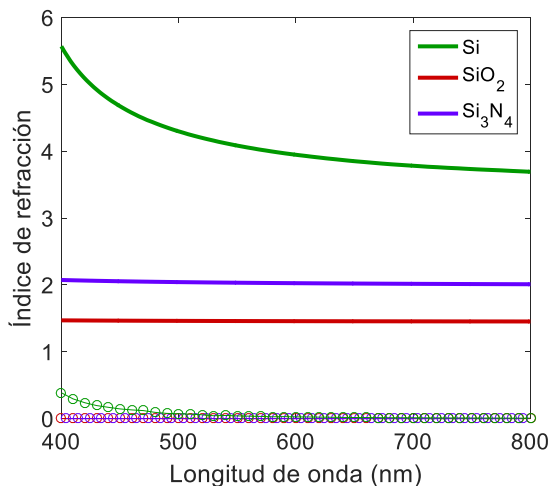


Figura 2.4 Índice de refracción, parte real (línea sólida) y parte imaginaria (círculos), en la región del espectro del visible para el silicio (verde), el dióxido de silicio (rojo) y el nitruro de silicio (morado).

SiO₂/Si. En cambio I es el espectro de reflectancia en la región del cristal bidimensional transferido al sustrato.

El contraste óptico se estudia ajustando las medidas experimentales a un modelo basado en las leyes de Fresnel. El sistema vendrá definido por el apilamiento de diferentes medios: aire, material 2D, SiO₂ y Si, ver Figura 2.3.

Primero vamos a estudiar el caso de referencia o del sustrato, en el cual no hay cristal 2D transferido. Para ello hay que considerar los siguientes medios: aire, SiO₂ y Si. El medio de silicio se modela como una capa semi-infinita cuyas propiedades ópticas vienen determinadas a partir de su índice de refracción complejo, $\tilde{n}_{\text{Si}}(\lambda)$, el cual depende de la longitud de onda [31]. En cambio, la capa de SiO₂ tiene un espesor d_{SiO_2} y un índice de refracción $n_{\text{SiO}_2}(\lambda)$ cuya parte imaginaria es nula [31]. Estos índices de refracción se pueden encontrar en [32; 33] y se han representado en la Figura 2.4 junto con el índice de refracción del nitruro de silicio, utilizado posteriormente para aumentar el contraste óptico.

La amplitud del haz de luz reflejado por el sustrato SiO₂/Si al que hemos denotado como I_0 , se puede obtener de la suma infinita de los caminos ópticos de la luz provenientes de las múltiples reflexiones y transmisiones en los medios aire-

SiO₂-Si, considerando el problema como 1D, ver Figura 2.5. Cada vez que el haz alcanza una interfase, se aplican las ecuaciones de Fresnel considerando tanto la parte real como la compleja del índice de refracción y la diferencia de fase entre los distintos haces de luz. Por ejemplo, la diferencia de fase entre los haces reflejados en la interfase aire-SiO₂ y aquellos transmitidos a través de aire-SiO₂, propagados a través del SiO₂, reflejados por la interfase SiO₂-Si, propagados de nuevo por el SiO₂ y transmitido finalmente por la interfase aire-SiO₂ es $2\phi_2$ siendo $\phi_2 = 2\pi n_{\text{SiO}_2} d_{\text{SiO}_2} / \lambda$, n_{SiO_2} el índice de refracción del SiO₂, d_{SiO_2} es el espesor del SiO₂ y λ la longitud de onda de iluminación, bajo condiciones de incidencia normal.

El contraste óptico entre un cristal bidimensional y el sustrato SiO₂/Si se calculará con las intensidades:

$$I_{\text{sustrato}} = I^* \left| \frac{r_{02} + r_{23} e^{-2i\phi_2}}{1 + r_{02} r_{23} e^{-2i\phi_2}} \right|^2, \tag{2.2}$$

$$\frac{I_{\text{mat 2D}}}{I^*} = \left| \frac{r_{01} e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_{12} e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_{23} e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_{01} r_{12} r_{23} e^{i(\phi_1 - \phi_2)}}{e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_{01} r_{12} e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_{01} r_{23} e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_{12} r_{23} e^{i(\phi_1 - \phi_2)}} \right|^2. \tag{2.3}$$

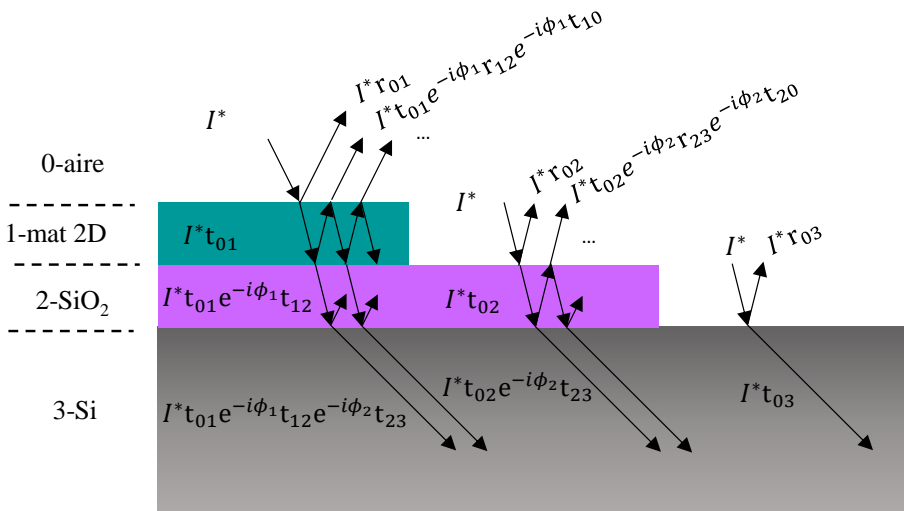


Figura 2.5 Esquema de los caminos ópticos reflejados y transmitidos en las diferentes interfases de una estructura multicapa formada por aire, material bidimensional, SiO₂ y Si.

Los coeficientes de reflexión vienen dados por:

$$r_{ij} = (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) / (\tilde{n}_i + \tilde{n}_j). \quad (2.4)$$

Siendo \tilde{n}_i el índice de refracción complejo del medio i . Las diferencias de fase de los haces correspondientes:

$$\phi_i = 2\pi n_i d_i / \lambda. \quad (2.5)$$

Para calcular el contraste óptico, aplicando la ecuación (2.1), entre el SiO₂ y el Si las intensidades correspondientes serían:

$$I_{Si} = I^* |r_{03}|^2, \quad (2.6)$$

$$I_{SiO_2/Si} = I^* \left| \frac{r_{02} + r_{23} e^{-2i\phi_2}}{1 + r_{02} r_{23} e^{-2i\phi_2}} \right|^2. \quad (2.7)$$

2.4 Método de la matriz de transferencia

El método de la matriz de transferencia es el formalismo más apropiado para analizar la propagación de luz en sistemas formados por multicapas de diferentes medios [34]. Para un sistema con N medios en donde el primero y el último son semi-infinitos (el medio 0 y el medio $N-1$) y por lo tanto existen N capas y $N-1$ interfases. En la capa m , la cual está situada entre la capa $m-1$ y la capa $m+1$, existe un haz incidente x_m y un reflejado y_m en la interfase entre las capas $m-1$ y m . De forma similar en la interfase entre el medio m y $m+1$ existe un haz incidente x_{m+1} y uno reflejado y_{m+1} . Entonces la relación entre los haces a ambos lados de la capa se puede expresar como:

$$\begin{pmatrix} x_m \\ y_m \end{pmatrix} = M_m \begin{pmatrix} x_{m+1} \\ y_{m+1} \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

donde la matriz M viene definida como:

$$M = \begin{pmatrix} e^{-i\phi_m} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_{m,m+1} \\ r_{m,m+1} & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{t_{m,m+1}}. \quad (2.9)$$

Considerando todas las capas del sistema:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{0,1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{0,1} \\ r_{0,1} & 1 \end{pmatrix} M_1 \cdot M_2 \cdot \dots \cdot M_m \cdot \dots \cdot M_{N-2} \begin{pmatrix} x_{N-1} \\ y_{N-1} \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Si la luz incide por el medio 0, el haz reflejado del medio $N - 1$ debe ser nulo. Además, se puede obtener: $x_1 = M_{11}x_{N-1}$ y $y_1 = M_{21}x_{N-1}$, siendo M_{ij} la matriz de elementos ij de la matriz de transferencia M que cumple la ecuación siguiente:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Por lo tanto, la matriz de transferencia se puede subdividir en matrices de *scattering* S_{ij} y matrices de propagación P_j , las cuales quedan definidas, respectivamente:

$$S_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix}, \quad t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j}, \quad r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j}, \quad (2.12)$$

$$P_j = \begin{bmatrix} e^{-i\phi_j} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_j} \end{bmatrix}, \quad \phi_j = 2\pi n_j d_j / \lambda. \quad (2.13)$$

Entonces la intensidad de la luz reflejada por la estructura multicapa se define como:

$$I = |r|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2. \quad (2.14)$$

Y, finalmente, la intensidad de la luz transmitida por el sistema será:

$$I = |t|^2 \frac{n_{N-1}}{n_0} = \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \frac{n_{N-1}}{n_0}. \quad (2.15)$$

La matriz de transferencia depende del sistema multicapa que se estudia. Para calcular el contraste entre el cristal bidimensional y el sustrato de SiO_2/Si las matrices de transferencia son:

$$M_{\text{mat 2D}} = S_{\text{aire-2D}}(n_{\text{aire}}, n_{2D}) P_{2D}(n_{2D}, d_{2D}, \lambda) S_{2D-\text{SiO}_2}(n_{2D}, n_{\text{SiO}_2}) \times P_{\text{SiO}_2}(n_{\text{SiO}_2}, d_{\text{SiO}_2}, \lambda) S_{\text{SiO}_2-\text{Si}}(n_{\text{SiO}_2}, n_{\text{Si}}), \quad (2.16)$$

$$M_{\text{sus}} = S_{\text{aire-SiO}_2}(n_{\text{aire}}, n_{\text{SiO}_2}) P_{\text{SiO}_2}(n_{\text{SiO}_2}, d_{\text{SiO}_2}, \lambda) S_{\text{SiO}_2-\text{Si}}(n_{\text{SiO}_2}, n_{\text{Si}}). \quad (2.17)$$

Conociendo el índice de refracción del aire, SiO₂ y Si, el espesor del SiO₂, el espesor del cristal bidimensional y la longitud de onda de iluminación, se puede calcular el contraste utilizando la ecuación (2.1) y ajustarlo a los datos experimentales de micro-reflectancia para obtener el índice de refracción del cristal bidimensional.

De forma similar, se puede calcular el espesor de SiO₂, si las matrices de transferencia son:

$$M_{\text{SiO}_2} = S_{\text{aire-SiO}_2}(n_{\text{aire}}, n_{\text{SiO}_2})P_{\text{SiO}_2}(n_{\text{SiO}_2}, d_{\text{SiO}_2}, \lambda)S_{\text{SiO}_2\text{-Si}}(n_{\text{SiO}_2}, n_{\text{Si}}), \quad (2.18)$$

$$M_{\text{sus}} = S_{\text{aire-Si}}(n_{\text{aire}}, n_{\text{Si}}). \quad (2.19)$$

Conocidos los índices de refracción del aire, SiO₂ y Si, a través de la medida del contraste óptico entre SiO₂ y Si se puede calcular el espesor d_{SiO_2} .

2.5 Identificación óptica de cristales de franckeita a partir de su color aparente

La Figura 2.6(a) muestra una imagen de microscopía óptica en modo transmisión de un cristal de franckeita exfoliado micro-mecánicamente sobre un sustrato PDMS. A continuación, es transferido de forma determinista a un sustrato de 290 nm de SiO₂ sobre Si, ver Figura 2.6(b). Para determinar el espesor de los cristales fabricados son caracterizados mediante un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) como se puede apreciar en la Figura 2.6(c). Se incluye una escala de colores debajo de las Figura 2.6(a-c) obtenido a partir del análisis de 10 imágenes de microscopía óptica en modo epi-iluminación cuando los cristales de franckeita son transferidos en sustratos de 290 nm de SiO₂/Si, en las regiones centrales de los cristales, que puede ser usado como una guía para estimar el espesor de los cristales. Las Figura 2.6(d-f) representan información similar a las Figura 2.6(a-c), pero los cristales son transferidos a un sustrato de 90 nm de SiO₂/Si. Adicionalmente se ha incluido debajo de las figuras una escala de colores para la identificación del espesor de los cristales de franckeita cuando son depositados sobre sustratos de 90 nm de SiO₂/Si.

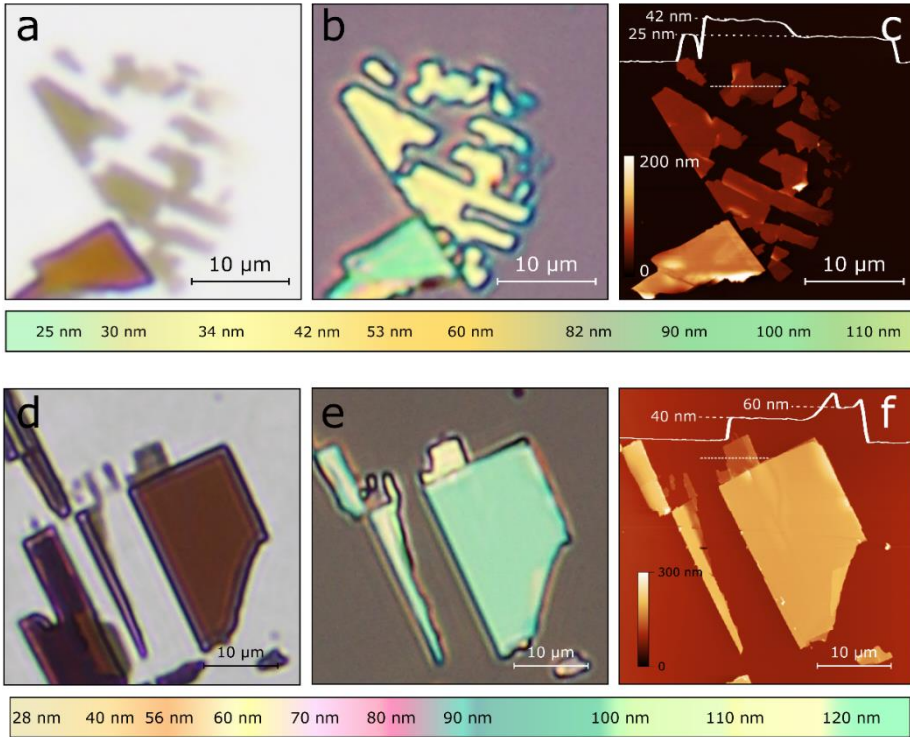


Figura 2.6 (a) Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de cristales de franckeita sobre un sustrato PDMS. (b) Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación del mismo cristal transferido a un sustrato de 290 nm de SiO₂/Si. (c) Imagen de AFM del mismo cristal para determinar su espesor. Debajo de (a)-(c) se representa una escala de colores para determinar el espesor de los cristales de franckeita en sustratos de 290 nm de SiO₂/Si a partir de su color aparente. (d-f) Imagen de microscopía óptica de transmisión de cristales de franckeita sobre PDMS, imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación del mismo cristal sobre un sustrato de 90 nm de SiO₂/Si e imagen de AFM para determinar el espesor. Debajo de (d-f) se representa una escala de colores para determinar el espesor de los cristales de franckeita en sustratos de 90 nm de SiO₂/Si. Imagen adaptada de [1].

Otro método para estimar el espesor de los cristales exfoliados es realizar un análisis cuantitativo a partir de las imágenes en modo transmisión cuando son exfoliados con el sustrato PDMS antes de la transferencia al sustrato de SiO₂/Si. A partir de la transmitancia extraída de los distintos canales RGB (canales rojo, azul y verde) de las imágenes digitales, se puede observar un decrecimiento monótono de la transmitancia en cada canal en función del espesor, Figura 2.7. Esta tendencia puede usarse de forma adicional para estimar el espesor de los cristales exfoliados antes de la transferencia.

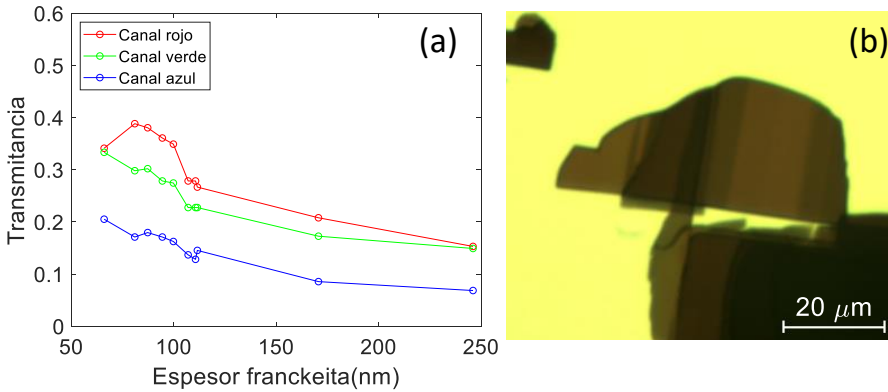


Figura 2.7 (a) Transmitancia en función del espesor obtenida a partir de las imágenes de microscopía óptica en modo transmisión de cristales de franckeita sobre sustratos PDMS antes de ser transferidos a sustratos SiO_2/Si .

Mediante espectroscopia de micro-reflectancia caracterizamos cuantitativamente el contraste óptico de los cristales de franckeita de distintos espesores transferidos sobre sustratos de SiO_2/Si [35; 36]. La muestra es iluminada con luz blanca en modo epi-iluminación utilizando la lámpara halógena de tungsteno del microscopio óptico. La luz reflejada de una región circular de 2 μm de diámetro es recogida y analizada con un espectrómetro acoplado al trinocular del microscopio a través de una fibra óptica. Midiendo la luz reflejada por el

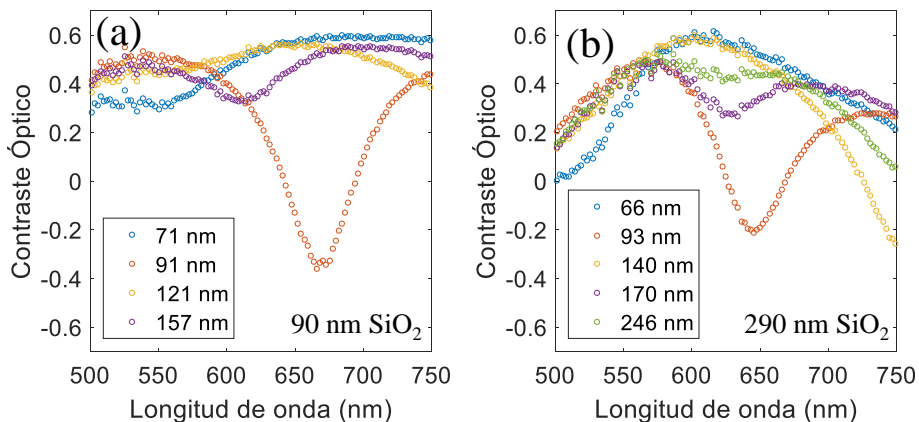


Figura 2.8 Espectros de contraste óptico adquiridos para cristales de franckeita transferidos sobre un sustrato de (a) 90 y (b) 290 nm de SiO_2/Si con diferentes espesores.

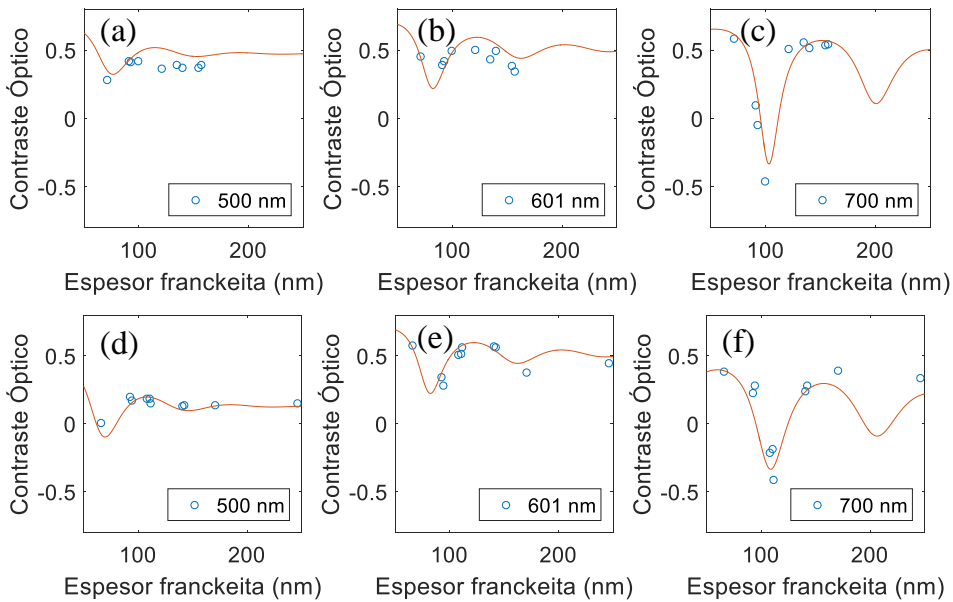


Figura 2.9 Contraste óptico en función del espesor para cristales de franckeita sobre un sustrato de 90 nm de SiO₂/Si para las longitudes de onda de iluminación de (a) 500, (b) 600 y (c) 700 nm. Los datos representados han sido extraídos de los espectros de contraste óptico de la Figura 2.8. Las líneas sólidas son los ajustes a un modelo basado en la ley de Fresnel usando el índice de refracción de la franckeita como parámetro del ajuste. Contraste óptico en función del espesor de la franckeita transferidos sobre un sustrato de 290 nm de SiO₂/Si para las longitudes de onda de iluminación (d) 500 nm, (e) 600 y (f) 700 nm junto sus respectivos ajustes al modelo de Fresnel para calcular el índice de refracción.

sustrato SiO₂/Si (I_0) y por los cristales de franckeita transferidos sobre el sustrato SiO₂/Si (I), se puede calcular el contraste. A partir de los espectros de contraste óptico de la Figura 2.8 se obtiene la dependencia del contraste óptico en función del espesor de los cristales para una longitud de onda de iluminación dada.

La Figura 2.9 muestra seis representaciones del contraste óptico en función del espesor de los cristales de franckeita transferidos a sustratos de 90 y 290 nm de SiO₂/Si para las longitudes de onda de iluminación de 500, 601 y 700 nm. Cada uno de estos espectros puede ser ajustado a un modelo basado en las leyes de Fresnel en el cual se consideran las reflexiones y transmisiones del haz de luz en cada interfase del sistema: aire/franckeita, franckeita/SiO₂ y SiO₂/Si, usando el índice de refracción de la franckeita como parámetro del ajuste para una longitud de onda de iluminación dada. Repitiendo este proceso para cada longitud

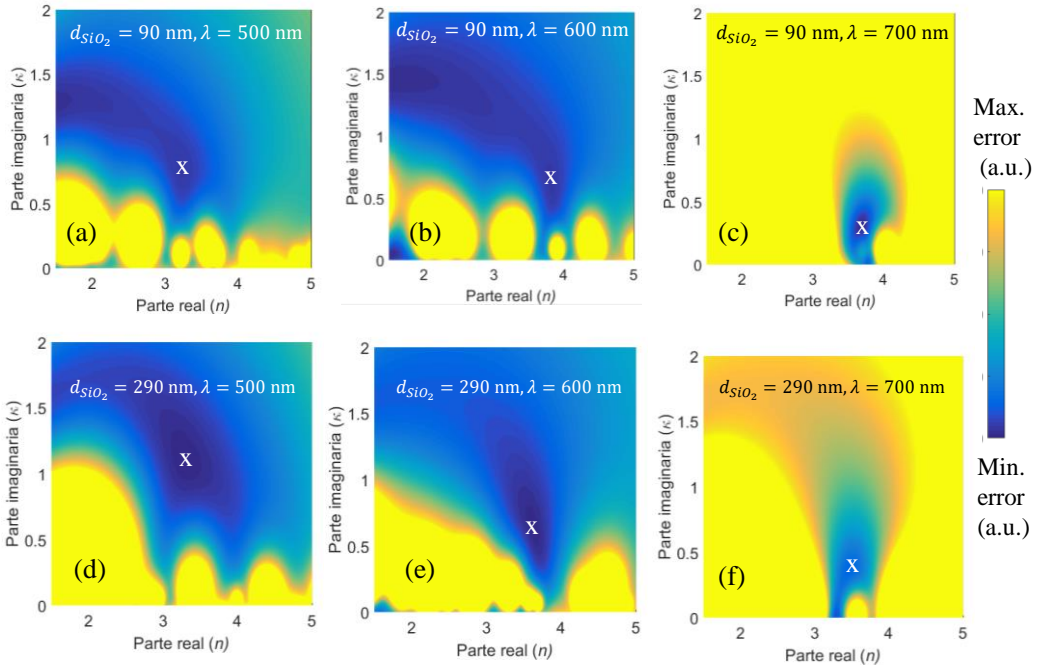


Figura 2.10 Mapas de color del error entre el contraste óptico medido y el modelo de Fresnel en función de la parte real e imaginaria del índice de refracción para cristales de franckeyta sobre 90 nm de SiO₂/Si para las longitudes de iluminación de (a) 500 nm, (b) 600 nm y (c) 700 nm. (d-f) Mapas de color del error igual que (a-c) pero para cristales de franckeyta sobre un sustrato de 290 nm de SiO₂/Si. El mínimo valor del error para obtener el índice de refracción de la franckeyta es marcado en las figuras con una cruz blanca.

de onda se determina el índice de refracción de los cristales bidimensionales de franckeyta sobre un rango amplio del espectro visible. Al realizar el ajuste de los datos experimentales al modelo de Fresnel se minimiza el error de forma que se obtiene el índice de refracción para el cual el ajuste es óptimo. La Figura 2.10 representa el error en función de la parte real e imaginaria del índice de refracción de la franckeyta.

2.6 Índice de refracción de la franckeyta

La Figura 2.11(a) muestra las componentes real e imaginaria del índice de refracción complejo de la franckeyta, n y κ . Se observa que la parte real del índice de refracción crece según aumenta la longitud de onda mientras que el

coeficiente de extinción disminuye. Sin embargo, la parte compleja del índice de refracción no se anula en el rango visible estudiado de acuerdo con el hecho de que la franckeita es un material semiconductor con un *bandgap* pequeño. Otros semiconductores bidimensionales como el MoS₂, presentan índices de refracción en los cuales la parte relacionada con el coeficiente de extinción se anula en la región del espectro visible. Además, los espectros del índice de refracción en función de la longitud de onda de los dicalcogenuros de metales de transición muestran unas características estrechamente relacionadas con los excitones, en los cuales las longitudes de onda de los picos del coeficiente de extinción se corresponden con las de los excitones [37; 38]. En el caso de la franckeita ambas partes del índice de refracción, en particular la parte compleja que representa el coeficiente de extinción, tienen un comportamiento decreciente monótono sin ningún pico que pueda ser atribuido a los procesos de generación de excitones en la región estudiada. Esto es un comportamiento esperado dado que el borde de la banda de absorción, aproximadamente se encuentra a una energía de 0.7 eV que

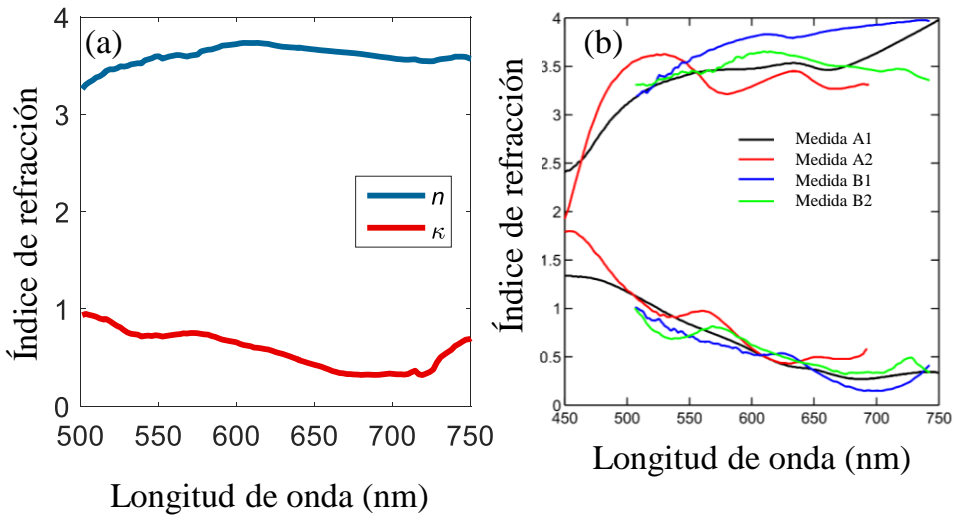


Figura 2.11 (a) Índice de refracción, parte real (azul) como compleja (roja), de la franckeita, determinada a partir del ajuste del contraste óptico en función del espesor a un modelo basado en la ley de Fresnel (línea sólida). (b) Índice de refracción calculado utilizando diferentes sustratos (90 y 290 nm SiO₂/Si) y en diferentes sistemas experimentales. Las medidas tipo A han sido adquiridas utilizando el dispositivo experimental del microscopio óptico Motiic mientras que las medidas tipo B han sido adquiridas en el sistema experimental del microscopio óptico Nikon. Imagen adaptada de [1].

corresponde con una longitud de onda de $1.7 \mu\text{m}$, lejos de la zona estudiada entre 500 y 750 nm. Estos resultados del índice de refracción de la franckeita han sido comparados con medidas similares con otro sistema experimental. Utilizando un microscopio Motic BA310 con un objetivo de 50X y apertura numérica 0.55, un espectrómetro Czerny-Turner, marca Thorlabs CCS200/M y utilizando una fibra óptica como *pinhole*, se han obtenido resultados similares, Figura 2.11(b).

El estudio del índice de refracción de la franckeita, según nuestro conocimiento no ha sido reportado en la literatura y por ello estos resultados son de gran importancia para el análisis de las propiedades ópticas de la franckeita. Por ejemplo, conociendo el índice de refracción de un material bidimensional como la franckeita se puede determinar el sustrato que optimiza su identificación óptica. Para ello se calcula el contraste óptico de la franckeita para un determinado espesor (por ejemplo, para 1.8 nm que se corresponde con el espesor de la celda unidad de la franckeita) en función de la longitud de onda de iluminación y el espesor del SiO_2 , ver Figura 2.12(a). En el caso de la monocapa de franckeita, el

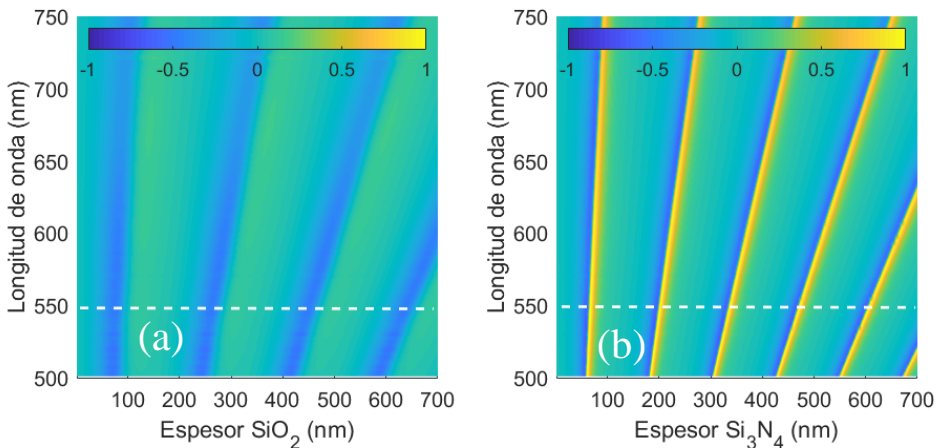


Figura 2.12 (a) Contraste óptico calculado para una monocapa de franckeita en función de la longitud de onda de iluminación y del espesor de SiO_2 para determinar la capa óptima para facilitar la identificación de los cristales bidimensionales de franckeita. Nótese que el contraste óptico varía desde -0.6 hasta 0.2 para la monocapa de franckeita a lo largo de la línea discontinua blanca a 550 nm. (b) Contraste óptico calculado para una monocapa de franckeita en función de la longitud de onda de iluminación y del espesor de Si_3N_4 para determinar la capa óptima para facilitar la identificación de los cristales bidimensionales de franckeita. Nótese que el contraste aumenta obteniéndose los espesores de la capa de nitruro de silicio óptimos en los cuales el contraste es ± 1 a lo largo de la línea discontinua blanca a una longitud de onda de 550 nm.

espesor del SiO_2 que optimiza el contraste óptico a la longitud de onda de 550 nm, a la cual el rendimiento del ojo es mejor [39], es 74, 262, 451 o 639 nm. En cambio, si en vez de sustratos de SiO_2/Si se utilizasen sustratos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, el contraste aumentaría desde el rango -0.6 a 0.2 hasta -1 a 1, Figura 2.12(a-b). Los espesores óptimos en el caso de los sustratos con una capa de nitruro del silicio son 67, 203, 338, 473 o 609 nm.

2.7 Conclusiones

En resumen, se ha realizado un estudio completo de la identificación óptica de la franckeita. Este estudio tiene como objetivo conocer el índice de refracción para facilitar la identificación de cristales bidimensionales en distintos sustratos y eventualmente la fabricación e implementación de optodispositivos basados en franckeita. Nuestros resultados permiten determinar el espesor de los cristales de franckeita mediante el análisis del contraste óptico. Un análisis más profundo del contraste óptico nos ha permitido determinar el índice de refracción de la franckeita en la región del espectro visible y determinar el espesor óptimo de la capa de SiO_2 para mejorar el contraste óptico de la monocapa de la franckeita. Además, se ha calculado el contraste óptico para el caso de la monocapa de franckeita sobre sustratos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. El contraste óptico aumenta casi un factor 2 para determinados espesores de la capa de nitruro de silicio. Este estudio del índice de refracción de la franckeita es el primer paso para el estudio de las propiedades ópticas de la franckeita y su aplicación a dispositivos optoelectrónicos.

3

Fotodispositivos verticales de MoS₂ rápidos y cuánticamente eficientes

El disulfuro de molibdeno es, junto al grafeno, uno de los materiales

bidimensionales más estudiado en la literatura. Debido a que, por confinamiento cuántico, cuando el espesor del MoS₂ es reducido a la monocapa su *bandgap* cambia de indirecto a directo, se ha estudiado intensamente la fotocorriente en MoS₂ utilizando dispositivos horizontales. El estudio de la fotocorriente en dispositivos verticales abre la posibilidad de fabricar un dispositivo en el cual la separación entre los electrodos se reduce al espesor del cristal, 10-20 nm, favoreciendo la recolección de carga fotogenerada. Además, al utilizar cristales de varias capas, la densidad óptica aumenta respecto a la monocapa.

La estructura de estos dispositivos es metal-semiconductor-metal. Se ha utilizado oro como metal, el cual es depositado por litografía de máscara y el cristal semiconductor es exfoliado micro-mecánicamente y transferido en

condiciones ambientales al metal [5; 6]. Los dispositivos son caracterizados mediante microscopía Raman, de fotoluminiscencia y de fuerzas atómicas. Para el estudio del transporte electrónico, tanto sin iluminar como cuando se ilumina con una fuente pulsada monocromática, se ha implementado el sistema experimental detallado en el capítulo 1. Un microscopio óptico es utilizado para enfocar la iluminación y los dispositivos son posicionados en el plano focal del mismo. Se ha estudiado la fotocorriente, la fotoresponsividad y la eficiencia cuántica externa en función de la longitud de onda de iluminación, cubriendo parte de la región del espectro del visible y del infrarrojo cercano desde 1.25 eV a 2.6 eV. Se ha obtenido una alta eficiencia cuántica externa del 30 % y mediante la modulación de una fuente continua se ha medido un ancho de banda para los dispositivos de 5.5 MHz que se corresponde con un tiempo de respuesta tan corto como 60 ns.

3.1 Introducción

Los materiales bidimensionales son una familia de materiales interesante debido a su intensa interacción entre luz y materia [40], gran proporción superficie/volumen, estructura plana de espesor atómico, transparencia y gran flexibilidad. Los dicalcogenuros de metales de transición son materiales 2D, donde las capas individuales se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals, mientras que los átomos en una misma capa están unidos por enlaces covalentes, con un *bandgap* en la parte visible del espectro lo que les convierte en interesantes candidatos para la próxima generación de fotodetectores [41-45]. La mayoría de las investigaciones de dispositivos optoelectrónicos de MoS₂ se han basado en el estudio de dispositivos horizontales basados en la monocapa de MoS₂ debido a que cuando el espesor del MoS₂ es reducido a la monocapa, su *bandgap* aumenta de valor y cambia de indirecto a directo por confinamiento cuántico [4; 46-48]. Estos dispositivos optoelectrónicos están limitados por un canal semiconductor relativamente largo y una limitada absorción de luz. Por otro lado, las heteroestructuras formadas mediante el apilamiento de cristales de MoS₂ de varias capas de espesor han sido estudiadas para la conversión de energía solar y su implementación en células solares consiguiendo altas eficiencias de conversión de potencia [49-51]. Diferentes configuraciones han sido estudiadas con el objetivo de aumentar el rendimiento de dispositivos optoelectrónicos basados en MoS₂ como el apilamiento de grafeno-MoS₂ [52], uniones metal-MoS₂ [53-55] y apilamiento de TMDCs tanto para cristales de espesor monocapa y varias capas

[56-59]. Además, los dispositivos optoelectrónicos horizontales de MoS₂ requieren un voltaje *gate* desde -70 a 40 V [42] y gran voltaje *drain-source* de hasta 8 V [42], para obtener una gran sensibilidad (mínima señal de entrada para producir una determinada señal de salida dada una relación señal/ruido) lo que provoca un gran consumo de potencia y una posible ruptura o mal funcionamiento del dispositivo optoelectrónico [60].

3.2 Fabricación de dispositivos verticales por litografía de máscara y transferencia determinista

Se han fabricado dispositivos verticales con cristales de MoS₂ de varias capas de espesor para aprovechar el aumento de densidad óptica en cristales de varias capas con respecto a la monocapa, la rápida recolección de la carga fotogenerada debido a su corto canal semiconductor al estar los electrodos

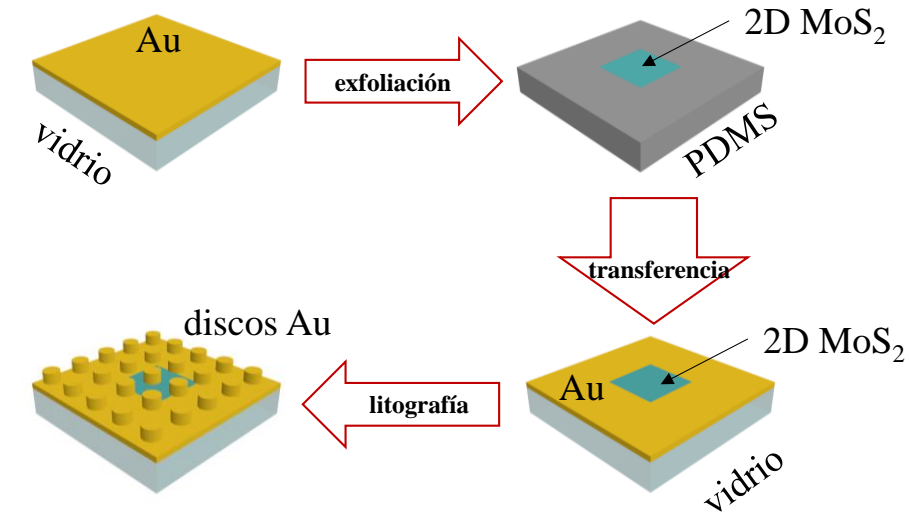


Figura 3.1 Proceso de fabricación de los dispositivos verticales basados en cristales de MoS₂. Primero se deposita 24 nm de Au sobre un sustrato de vidrio. A continuación, se exfolian los cristales de MoS₂ utilizando un sustrato de PDMS. Los cristales de MoS₂ se transfieren de forma determinista desde el sustrato PDMS al electrodo semitransparente metálico de oro. Finalmente se evaporan por litografía de máscara discos de oro sobre los cristales de MoS₂ de 8 μm de diámetro y 40 nm de espesor.

separados por decenas de nanómetros y además el cristal está totalmente encapsulado por los electrodos metálicos semitransparentes. El electrodo semitransparente de oro de 24 nm es fabricado por evaporación térmica sobre un

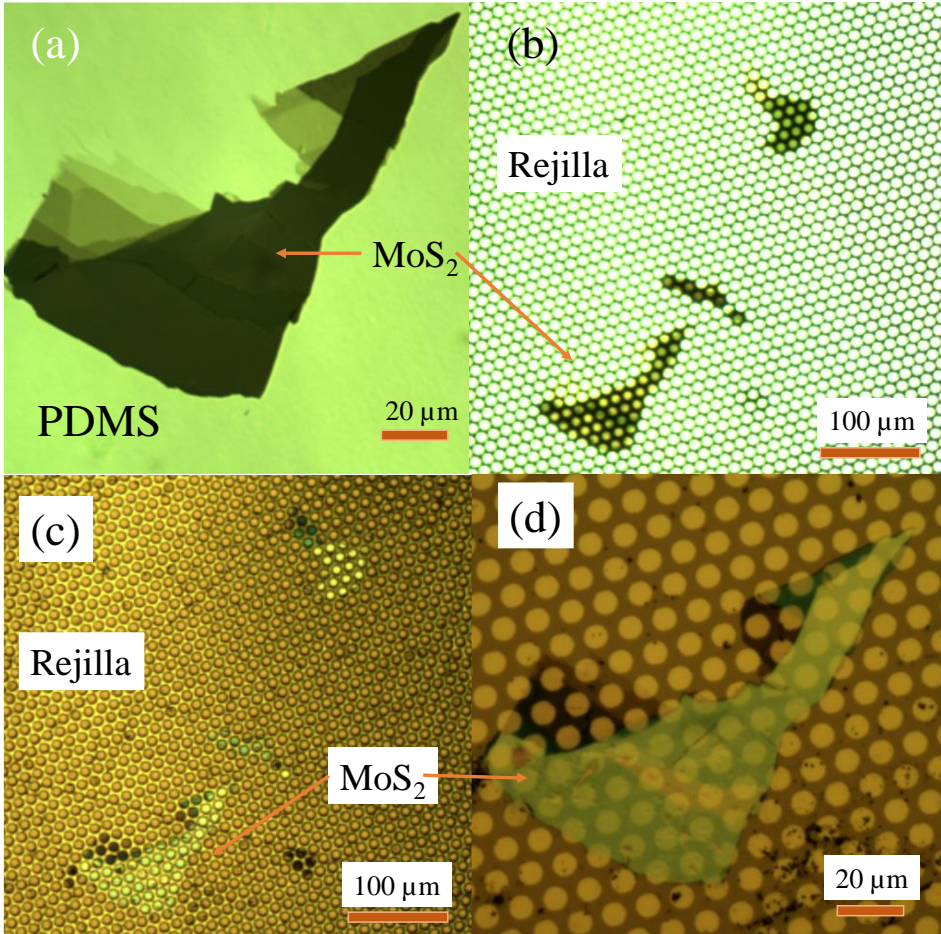


Figura 3.2 Fabricación de dispositivos verticales. (a) Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de un cristal bidimensional de MoS₂ sobre un sustrato transparente de PDMS. Las regiones más transparentes del cristal están asociadas a espesores menores (2 a 5 capas) mientras que las más oscuras a espesores mayores (30 capas). (b) Imagen de microscopía óptica en modo transmisión del mismo cristal de MoS₂ de (a) pero transferido a un sustrato metálico semitransparente con la rejilla antes de realizar la litografía. (c) Misma imagen de microscopía óptica que (b) pero en modo epi-iluminación. (d) Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación de los dispositivos verticales tras el proceso de fabricación. De color marrón se distingue el sustrato semitransparente de Au de 24 nm de espesor, mientras que los discos depositados se diferencian por tener un color amarillo intenso de diámetro 8 μm y 40 nm de espesor.

sustrato de vidrio a un ritmo de $1.5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Posteriormente se fabrican cristales de MoS_2 mediante la técnica de la exfoliación micromecánica utilizando el método del *Scotch tape* [3; 10] bajo condiciones ambientales. Primero se exfolia el MoS_2 en volumen (mina Molly Hill, Quebec, Qc, Canadá) con una cinta adhesiva (Nitto Denko, SPV224) y después se realiza la exfoliación final utilizando sellos viscoelásticos (Gel-Pak, WF-X4) de PDMS. Tras inspeccionar con el microscopio óptico los cristales de MoS_2 fabricados, se seleccionan los más interesantes según su espectro de absorción y se transfieren al sustrato metálico (24 nm de espesor de oro) mediante un método de transferencia determinista utilizando un micromanipulador XYZ [5; 6]. Esta técnica de transferencia nos permite depositar cristales exfoliados de MoS_2 utilizando distintos sellos PDMS en un mismo sustrato metálico con una precisión de $\sim 1 \text{ \mu m}$, por lo que únicamente se han transferido los cristales 2D a estudiar. En general, cuando se inspeccionan los cristales de MoS_2 en el microscopio óptico en modo transmisión, el color aparente se puede relacionar con su espesor. Cristales con una alta transmitancia tienen un espesor 1-5 nm y un color aparente marrón claro. En cambio, cuando el espesor del cristal supera los 30-40 nm los cristales tienen poca transmitancia y tienen un color aparente marrón oscuro. Una vez que se han transferido los cristales al sustrato metálico se depositan electrodos de oro circulares de diámetro 8 \mu m y espesor 40 nm sobre los cristales de MoS_2 . Estos electrodos se fabrican mediante litografía (*stencil lithography*) utilizando una rejilla (TED PELLA, G2000HAN) a la misma tasa de evaporación, $1.5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Este proceso de fabricación se resume en la Figura 3.1. El resultado del dispositivo vertical fabricado se puede ver en las imágenes de microscopía óptica de la Figura 3.2.

3.3 Micro-Raman, micro-fotoluminiscencia y topografía de dispositivos verticales de MoS_2

Se han caracterizado los dispositivos verticales mediante espectroscopia Raman y de fotoluminiscencia, ver Figura 3.3. Se observa los espectros Raman para distintos espesores, desde 20 a 30 nm, en la Figura 3.3(b). Se distinguen dos picos, el primero a 383 cm^{-1} que se corresponde con el modo de vibración E_{2g}^1 y el segundo a 408 cm^{-1} que se corresponde con el modo de vibración A_{1g} , valores que se corresponde con los previamente reportados en MoS_2 cuyo espesor es mayor a 10 capas [61]. La fotoluminiscencia en MoS_2 también es observable pero la intensidad del pico disminuye con el espesor del cristal [45]. Se identifica un

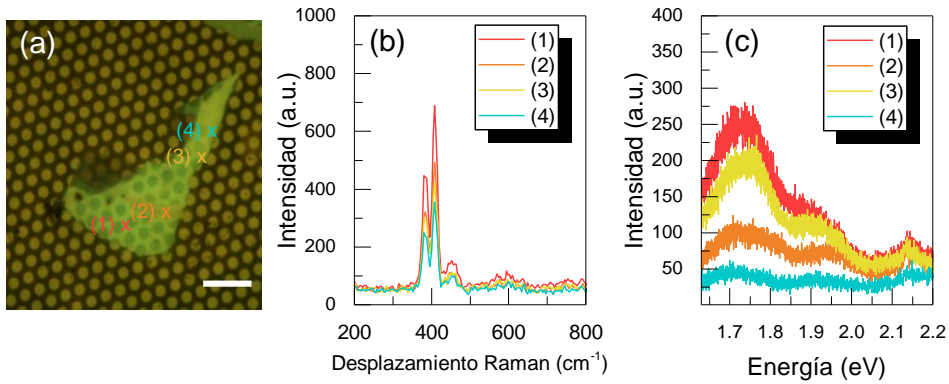


Figura 3.3 (a) Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación de los fotodispositivos. (b) Espectros Raman de MoS₂ sobre 24 nm de Au en las posiciones marcadas en (a). (c) Espectros de fotoluminiscencia de MoS₂ sobre 24 nm de Au en las posiciones marcadas en (a).

pico de luminiscencia a una energía de 1.7 eV, el cual está relacionada con el *bandgap* óptico del MoS₂. También se puede identificar otro pico de luminiscencia a una energía de 2.15 eV, pero está relacionado con el sustrato de 24 nm de Au. Adicionalmente a estas caracterizaciones, se miden los espesores de los cristales con un microscopio de fuerzas atómicas en modo contacto. En la Figura 3.4, se muestra una línea de topografía donde el espesor del cristal de MoS₂ es de 20 nm y el espesor de los electrodos con forma de disco es 40 nm.

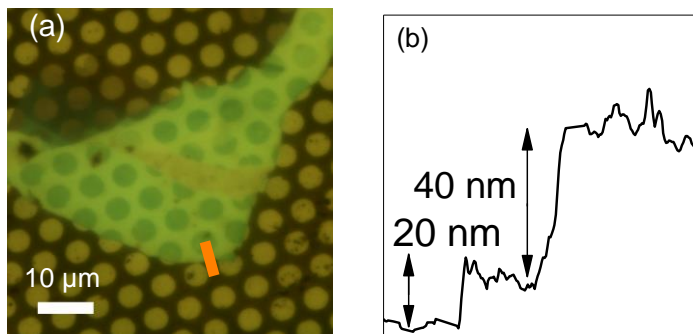


Figura 3.4 (a) Imagen de microscopía óptica de los dispositivos verticales basados en MoS₂. (b) Línea topográfica de AFM a lo largo de la línea continua naranja de (a). Se muestra que el cristal estudiado tiene 20 nm de espesor y los discos utilizados como electrodos de Au tienen 40 nm de espesor.

3.4 Sistema experimental para la medida de curvas características $I-V$ de los dispositivos verticales

Estudiamos el transporte electrónico en los dispositivos verticales fabricados mediante curvas características $I-V$. Un esquema del dispositivo experimental para la medida de la fotocorriente mediante las curvas $I-V$ se muestra en la Figura 3.5. Las curvas $I-V$ características han sido medidas bajo condiciones ambientales usando un amplificador de corriente de alta velocidad y bajo nivel de ruido con una ganancia de 10^5 V A^{-1} con una tarjeta de adquisición de datos a una frecuencia de muestreo de 2 MHz. Iluminamos los dispositivos enfocando el haz con el objetivo del microscopio óptico en una zona restringida a únicamente un solo electrodo circular. Nuestra fuente de iluminación es un láser blanco del supercontinuo filtrado con un monocromador de una sola red de difracción. De esta forma iluminamos los dispositivos verticales en el rango de longitudes de onda desde 480-1000 nm, que corresponden a una energía de iluminación desde 1.25 a 2.6 eV con un ancho de banda menor a 1 nm. La potencia óptica media ha sido medida donde se ilumina los dispositivos con un medidor de potencia equipada con un fotodiodo de silicio calibrado. La Figura 3.6 muestra una

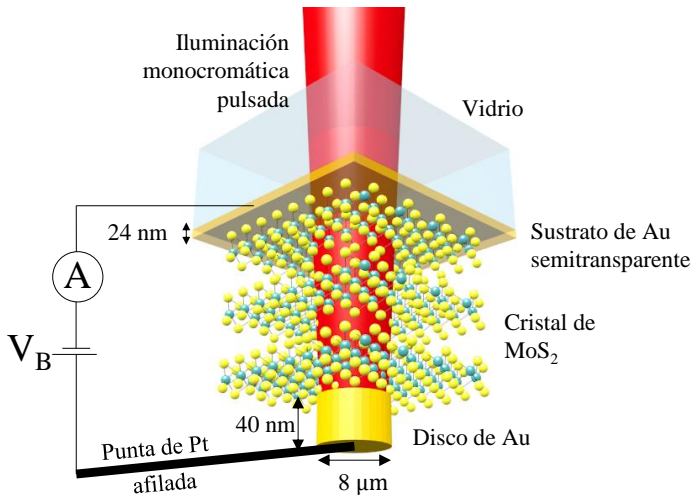


Figura 3.5 Esquema del dispositivo experimental utilizado para medir curvas $I-V$ s. Un voltaje es aplicado con una punta de Pt afilada por métodos electroquímicos que es posicionada con una precisión de 50 nm sobre un electrodo circular. Los fotodispositivos se iluminan con un láser pulsado, que es filtrado con un monocromador de una red de difracción. El haz monocromático es parcialmente transmitido a través del electrodo semitransparente de Au y genera cargas eléctricas excitadas en el semiconductor del dispositivo.

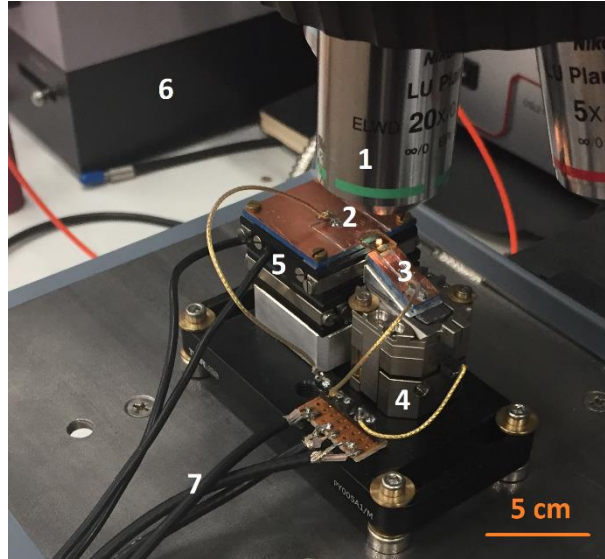


Figura 3.6 Fotografía del montaje experimental. (1) Objetivo del microscopio óptico. (2) Porta muestras. (3) Porta puntas. (4) Nanoposicionador vertical de la punta de Pt afilada. (5) Nanoposicionadores horizontales que permiten el movimiento de la muestra. (6) Monocromador que filtra el haz del láser del supercontinuo iluminando los dispositivos con luz monocromática pulsada. (7) Cables coaxiales para el movimiento del nanoposicionador vertical y medida de curvas características I - V .

fotografía del dispositivo experimental para estudiar transporte electrónico en los dispositivos verticales de MoS_2 .

Estudiamos dispositivos verticales fabricados con cristales de 20 nm debido a que su densidad óptica es mayor que en el caso de la monocapa de MoS_2 y la región de separación de carga efectiva se extiende a todo el volumen del semiconductor del dispositivo y no solo a una región como ocurre en los dispositivos horizontales. Como resultado se alcanza una eficiencia cuántica externa (EQE), que es el cociente entre el número de cargas fotogeneradas por el dispositivo y el número de fotones incidentes, del 30 %. Dado que la transmitancia del electrodo semitransparente es del 40-60 % en el rango visible, ver Figura 3.7, el valor alcanzado de EQE podría aumentarse utilizando un material más transparente como electrodo. En la tecnología de las células solares se suele utilizar como electrodo el óxido de indio y estaño (ITO) debido a que es un material transparente en la región del visible, flexible y conductor [62]. La configuración de los dispositivos verticales tiene como resultado una reducción de la longitud del canal semiconductor al estar los electrodos metálicos mucho más cerca, aproximadamente a 20 nm, y en cambio en los dispositivos

horizontales los electrodos están sustancialmente más lejos, desde 1 a 5 μm . Como consecuencia en los dispositivos verticales se consigue alcanzar un tiempo de respuesta óptico mucho menor, es decir, el tiempo que tarda el dispositivo en generar la carga tras haber recibido la luz. Los electrodos en dispositivos verticales actúan preservando el canal semiconductor del ambiente. Adicionalmente, como la transferencia de los cristales de MoS_2 se realiza en condiciones ambientales, se lleva a cabo un tratamiento térmico que consiste en la eliminación de adsorbatos de las interfases metal-semiconductor en vacío a 240°C durante 3 horas.

En un contacto metal-semiconductor, se forma una barrera Schottky en la interfase cuya altura de acuerdo con la regla Schottky-Mott [63; 64], viene dada por:

$$\phi_B = \phi_{\text{metal}} - \chi_{\text{semiconductor}}, \tag{3.1}$$

donde ϕ_B es la barrera Schottky formada por la unión metal-semiconductor, ϕ_{metal} es la función de trabajo del metal y $\chi_{\text{semiconductor}}$ es la afinidad electrónica del semiconductor. En nuestros dispositivos, considerando que $\phi_{\text{Au}} = 5.1\text{ eV}$ [65] y $\chi_{\text{MoS}_2} = 4.0\text{ eV}$ [66], la barrera Schottky formada es $\phi_{\text{Au-MoS}_2} = 1.1\text{ eV}$. La Figura 3.8 representa un diagrama de bandas de la estructura $\text{Au-MoS}_2\text{-Au}$ cuando no se polariza, $V_{\text{bias}} = 0$, ni se iluminan los dispositivos.

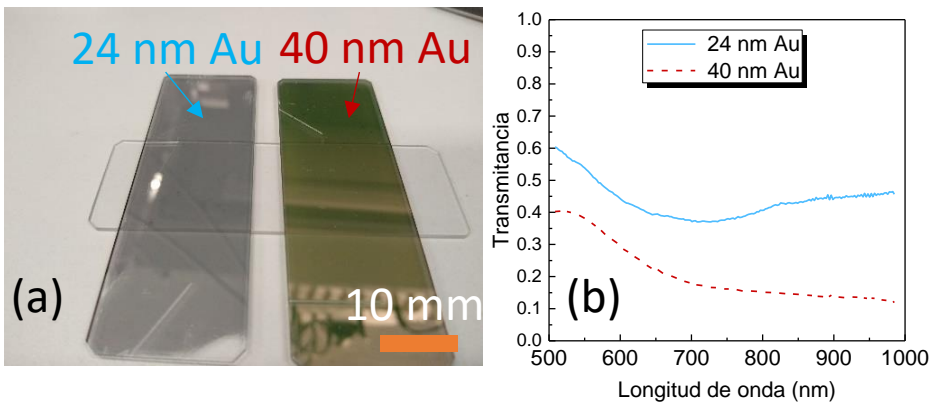


Figura 3.7 (a) Imagen de microscopía óptica de 3 portaobjetos de vidrio, uno sin depositar Au, otro depositando 24 nm de Au y otro depositando 40 nm de Au. Nótese como a mayor espesor de Au, menor transmisión y mayor reflexión de la luz se produce. (b) Espectros de transmitancia de las láminas de Au semitransparentes utilizadas como electrodos, el sustrato de 24 nm de espesor en azul sólido y los discos de 40 nm de espesor en rojo discontinuo.

3.5 Modelo de las curvas I - V de los dispositivos metal-semiconductor-metal

Primero estudiamos el transporte electrónico sin iluminar los dispositivos midiendo curvas I - V , las cuales siguen un comportamiento rectificante en vez de óhmico o lineal, ver Figura 3.9. Un dispositivo metal-semiconductor-metal puede ser modelado utilizando dos diodos metal-semiconductor conectados *back-to-back* en serie con una resistencia R [67; 68], como se puede observar en la Figura 3.10. Usando la teoría de emisión termiónica [69-72], un diodo Schottky está en polarización directa mientras que el otro está en inversa. Cuando un voltaje es aplicado V_{bias} , existe una caída de potencial en la interfase metal-semiconductor del primer diodo V_1 , en la resistencia V_R y en la interfase del segundo diodo V_2 por lo que:

$$V_{\text{bias}} = V_1 + V_R + V_2 . \quad (3.2)$$

La ecuación de la corriente I_i que fluye a través de los diodos Schottky se deriva de la siguiente forma, a partir de la ecuación de difusión [68]:

$$I_i = A_i A^* T^2 e^{-q\phi_{\text{SB}}/k_B T} [e^{qV_i/k_B T} - 1] . \quad (3.3)$$

Considerando que la altura de la barrera depende del voltaje aplicado, se pueden incluir los efectos de fuerza de carga como una barrera adicional, pudiéndose expresar como [63]:

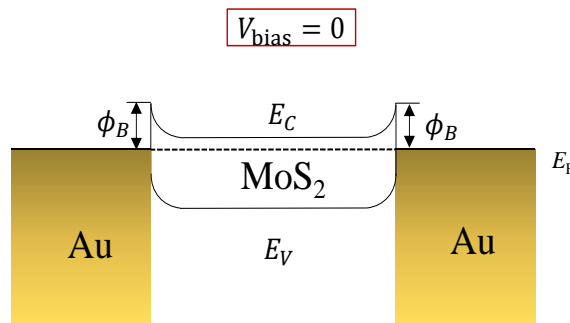


Figura 3.8 Esquema del diagrama de bandas formado en los dispositivos verticales basados en MoS₂ cuando el voltaje aplicado es nulo y no son iluminados.

$$\phi_{SB} = \phi_{SB,0} + \beta V, \quad (3.4)$$

y el factor de idealidad se puede expresar como:

$$\frac{1}{\eta} = 1 - \beta. \quad (3.5)$$

Entonces la corriente a través de los diodos se puede expresar [63]:

$$I_i = I_{0i} e^{qV_i/\eta_i k_B T} [1 - e^{-qV_i/k_B T}], \quad (3.6)$$

donde:

$$I_{0i} = A_i A^* T^2 e^{-q\phi_i/k_B T}, \quad (3.7)$$

siendo q la carga del electrón, η_i el factor de idealidad del diodo, k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, A_i es el área de contacto efectiva, ϕ_i es la barrera Schottky y A^* es la constante de Richardson definida como $A^* = 4\pi q m^* k_B^2 / h^3$, siendo h la constante de Planck y m^* la masa efectiva [73].

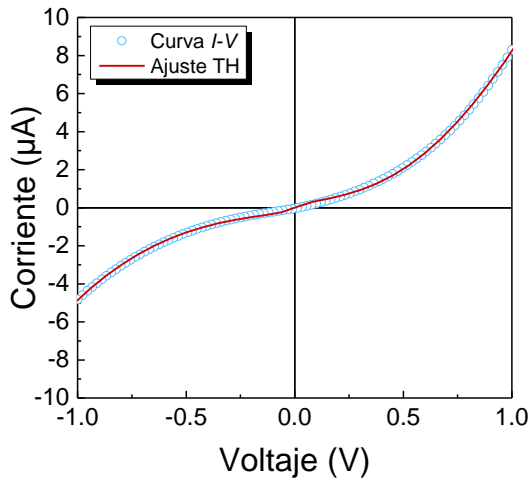


Figura 3.9 Curva I - V medida en un dispositivo vertical de MoS_2 en condiciones de no iluminación (círculos azules) y el correspondiente ajuste a un sistema de emisión termiónico (línea sólida roja). La curva I - V es de carácter rectificante y al existir gran concordancia entre ambas curvas se puede decir que el transporte electrónico en los dispositivos verticales de MoS_2 viene dado por un modelo de emisión termiónico.

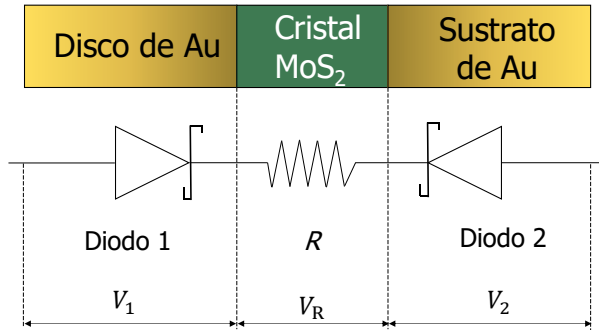


Figura 3.10 Esquema del circuito metal-semiconductor-metal donde la configuración se modela como dos diodos Schottky back-to-back, uno en directa y otra en inversa, en serie con una resistencia.

3

En este modelo los parámetros libres son las barreras Schottky ϕ_1 y ϕ_2 , la resistencia en serie R y los factores de idealidad η_1 y η_2 . Estos parámetros se obtienen a partir del ajuste de la curva experimental I - V al modelo termiónico, ver Figura 3.9. El sistema de ecuaciones no lineales:

$$\begin{cases} I_1 = I_R \\ I_R = \frac{V_R}{R} \\ I_1 = I_2 \end{cases}, \quad (3.8)$$

se resuelve de forma numérica considerando que la masa efectiva del MoS_2 es $m^* = 0.5 m_e$ [74], siendo m_e la masa del electrón, las áreas efectivas $A_1 = A_2 = 50 \mu\text{m}^2$ y la temperatura absoluta es $T = 300 \text{ K}$.

La Figura 3.11 muestra las curvas características I - V siguiendo el modelo termiónico descrito por las ecuaciones 3.8. Al aumentar el parámetro de idealidad, Figura 3.11(b), se puede observar como la corriente aumenta al dominar la corriente el término correspondiente al factor de idealidad de la ecuación (3.6), mientras que cuando el valor de idealidad es muy grande, este término tiende a la unidad y la corriente tenderá a un valor de saturación que se corresponde con la corriente I_0 . Aumentando la resistencia del circuito, Figura 3.11(c), se puede observar que el comportamiento del dispositivo cambia de rectificante a óhmico.

Del ajuste, Figura 3.9, se obtienen las barreras Schottky $\phi_1 = 0.44$ eV y $\phi_2 = 0.44$ eV, los factores de idealidad $\eta_1 = 1.07$ y $\eta = 1.12$ y la resistencia $R = 3.38 \times 10^4 \Omega$. Teniendo en cuenta la excelente compatibilidad entre las curvas experimentales y las del modelo de emisión termiónica y que los factores de idealidad obtenidos del ajuste son cercanos a 1, el transporte electrónico está explicado por la teoría de emisión termiónica. Las barreras Schottky obtenidas son iguales pero los factores de idealidad son levemente diferentes. Esta pequeña asimetría es debida a las interfases del dispositivo y es atribuida al proceso de fabricación. La transferencia determinista de los cristales de MoS₂ al electrodo semitransparente es realizada bajo condiciones ambientales mientras que los electrodos en forma de discos son depositados en una campana de alto vacío.

Los valores de las barreras Schottky obtenidas son ligeramente inferiores a las obtenidas por la regla de Schottky-Mott, parecidas a las encontradas en estudios previos sobre interfases metal-semiconductor, con valores desde 0.12 a 0.53 eV [75-77]. Esta reducción de barrera es atribuida a la fijación (*pinning*) del nivel de Fermi [75]. Estudios anteriores de dispositivos basados en cristales de varias capas de MoS₂ con electrodos metálicos han encontrados valores, desde 0.31 a 1.81 eV, para las barreras Schottky y los factores de idealidad [70; 71]. Observamos una pequeña reducción de la barrera dada por la regla de Schottky-Mott, desde 1.1 a 0.44 eV, la cual puede ser atribuida a la fijación del nivel de Fermi y también puede influir en los factores de idealidad encontrados en las interfases.

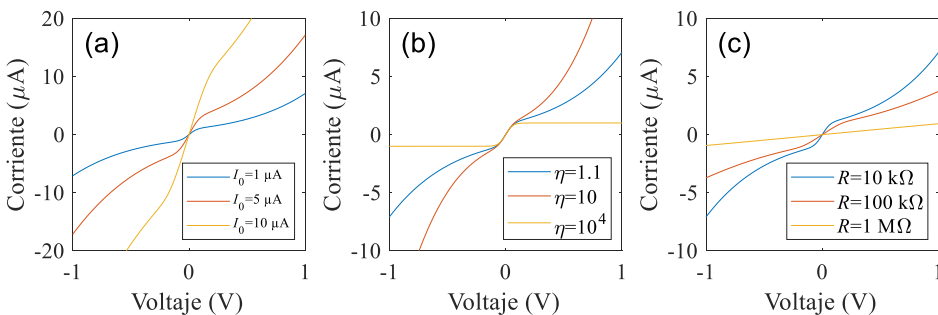


Figura 3.11 Curvas características I - V según el modelo termiónico del dispositivo. (a) Curvas I - V para distintos valores de la corriente de saturación I_0 . (b) Curvas I - V para distintos valores del factor de idealidad η . (c) Curvas I - V para distintos valores de la resistencia en serie de saturación I_0 .

3.6 Fotocorriente bajo iluminación pulsada en dispositivos verticales

Los dispositivos son iluminados utilizando una fuente láser de luz pulsada monocromática con una duración de pulso menor a 2 ns. Cuando los dispositivos son iluminados, circula una corriente producida por la fotogeneración de pares electrón-hueco, ver Figura 3.12. En las curvas I - V se pueden identificar pulsos de corriente correlacionados con los pulsos de iluminación. En la Figura 3.13 se muestra una serie de pulsos de fotocorriente que se corresponden con sus respectivos pulsos ópticos. El pico de la fotocorriente asociado a un pulso de luz tiene una anchura a media altura menor que $1 \mu\text{s}$ como se puede observar en la Figura 3.13(b). Debido a que los pulsos de luz tienen una duración menor a 2 ns y los pulsos de fotocorriente tienen una duración aproximada de $1 \mu\text{s}$, las medidas de la fotocorriente pueden estar limitadas por la velocidad de muestreo de la tarjeta de adquisición.

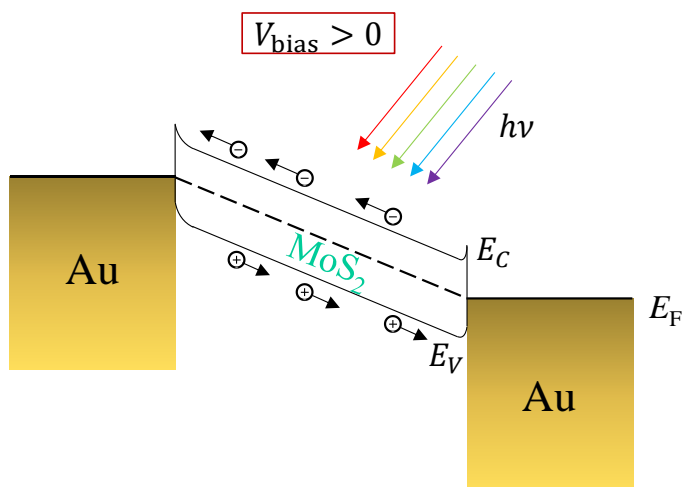


Figura 3.12 Esquema del diagrama de bandas de la estructura Au-MoS₂-Au de los dispositivos verticales cuando se aplica un voltaje y se ilumina monocromáticamente.

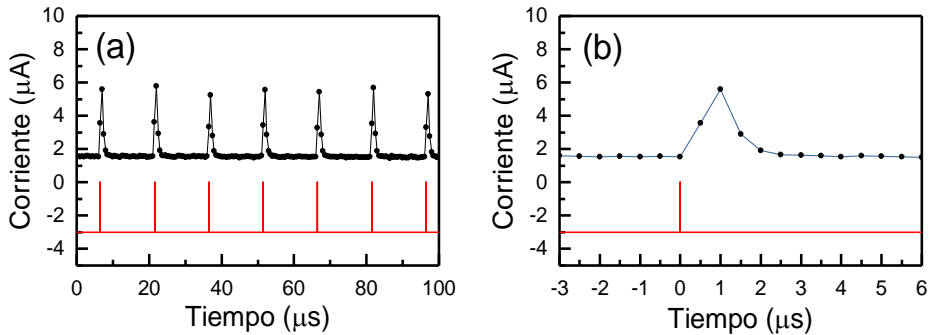


Figura 3.13 (a) Serie de pulsos de fotocorriente (negro) en dispositivos verticales de MoS₂ y perfil relacionado con los pulsos ópticos del láser filtrado (rojo). (b) Un pulso de fotocorriente cuya anchura a media altura es menor que 1 μs.

En la Figura 3.13 se puede apreciar como para un voltaje dado, cuando los dispositivos no son iluminados, la corriente que circula por el dispositivo es $I = I_{\text{dark}} = 2 \mu\text{A}$ mientras que cuando el pulso de luz ilumina el dispositivo existe un incremento de corriente debido a la fotogeneración de pares electrón-hueco, por lo que $I = I_{\text{dark}} + I_{\text{foto}} = 6 \mu\text{A}$ cuando la fotocorriente es máxima. Tomando este valor como la corriente cuando están iluminados los dispositivos verticales, se pueden comparar las curvas I - V cuando los dispositivos están en oscuridad y cuando son iluminados, para 600 nm o 2 eV, ver Figura 3.14. Se puede apreciar como cuando no se aplica al dispositivo ningún voltaje, $V_{\text{bias}} = 0$, y se ilumina existe una corriente que fluye a través de los dispositivos igual que ocurre en fotodiodos [78] y células solares [49]. Esto puede ser debido a que los electrones y huecos fotogenerados crean una diferencia de potencial en el dispositivo permitiendo el flujo de corriente y circula una fotocorriente a pesar de que el voltaje aplicado sobre el dispositivo es nulo. En el dispositivo vertical de MoS₂ representado en Figura 3.14 para $V_{\text{bias}} = 0$ tenemos una corriente $I = -2 \mu\text{A}$ y se necesita un voltaje de $V = 0.2 \text{ V}$ para que no fluya corriente por el dispositivo.

Para poder comparar el rendimiento de nuestros dispositivos con estudios previos de dispositivos basados en MoS₂ se calcula la fotocorriente media PC. Para ello se realiza la suma de la carga fotogenerada y se divide entre el tiempo entre los pulsos ópticos de la siguiente manera:

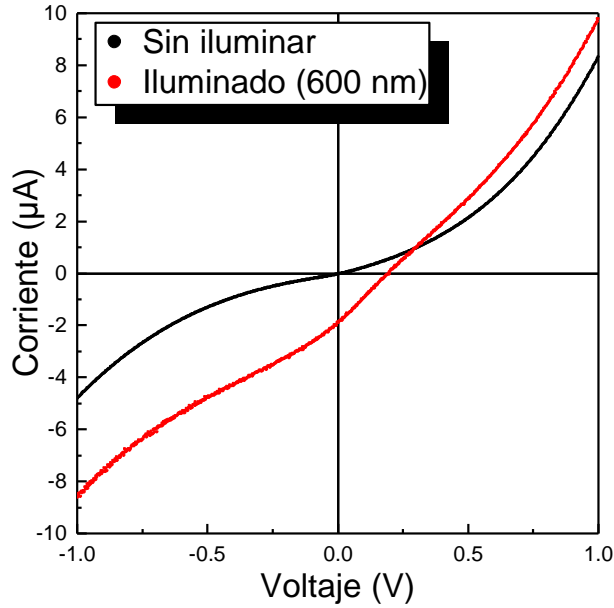


Figura 3.14 Curvas características I - V de un dispositivo vertical de MoS_2 de 20 nm de espesor, en condiciones de no iluminación (negro) y bajo una iluminación monocromática de 600 nm (rojo) que corresponde a una energía de los fotones de iluminación de 2 eV.

$$\text{PC} = \sum_i^N (I_i - I_{\text{dark}}) T_S / T_{\text{pulsos}}, \quad (3.9)$$

siendo I_i la corriente bajo iluminación, I_{dark} la corriente cuando el dispositivo no es iluminado, T_S el periodo de la adquisición de datos y T_{pulsos} es el tiempo entre pulsos. Tanto la corriente I_i como la corriente I_{dark} se obtienen de las curvas características I - V medidas. La frecuencia de la tarjeta de adquisición es de 2 MHz por lo que el periodo del muestreo es de $T_S = 0.5 \mu\text{s}$. El láser usado como fuente de iluminación tiene una tasa de repetición de 20 kHz por lo que el tiempo entre pulsos es $T_{\text{pulsos}} = 50 \mu\text{s}$. La fotocorriente máxima (Max PC) es el valor máximo de la fotocorriente para un voltaje dado y se representa en la Figura 3.16 para distintas energías de los fotones de excitación.

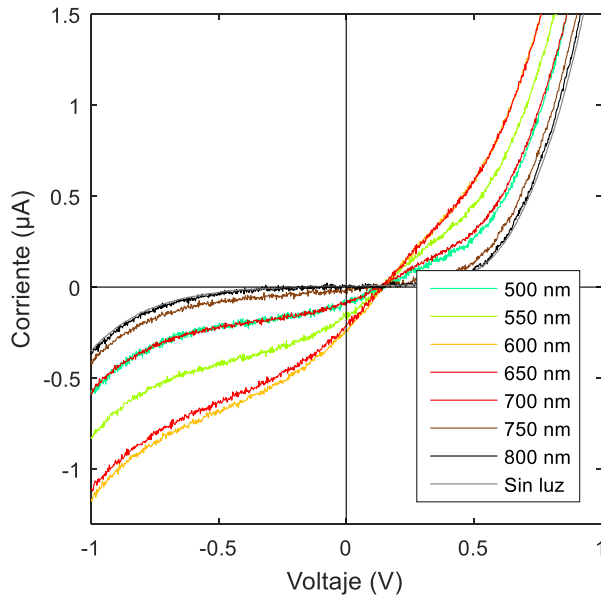


Figura 3.15 Curvas I - V de un dispositivo vertical en el cual el semiconductor tiene un espesor 30 nm de MoS₂. Al iluminar el dispositivo con una longitud de onda menor que la correspondiente a la de su *bandgap*, se produce un aumento de la corriente total a través del dispositivo vertical.

Cuando se realiza el estudio en un cristal de espesor mayor, Figura 3.15, el comportamiento de las curvas I - V sin iluminar es más óhmico, de forma que existe menor corriente fluyendo por el circuito. Cuando se ilumina con 800 nm o longitudes de onda menor, la energía de los fotones de iluminación es menor que la energía del *bandgap* y por lo tanto no existe una corriente adicional fluyendo por el dispositivo. Para energías de los fotones de iluminación entre 1.9 y 2.0 eV, que se corresponden con las longitudes de onda de 600 y 650 nm, la fotocorriente que circula por el dispositivo es máxima. Esta característica se observa en todos los dispositivos y tiene que ver con la potencia óptica de iluminación, que es máxima en este rango de longitudes de onda, Figura 3.17.

La fotocorriente depende del voltaje aplicado en el dispositivo y también de la energía de los fotones de iluminación. Según Goodman *et al.*, la fotocorriente en función del voltaje tiene cuatro regímenes: (1) cuando el voltaje es bajo, la fotocorriente es directamente proporcional $I \propto V$. (2) A voltajes mayores, la fotocorriente tiene una región de transición entre $I \propto V$ y $I \propto V^{1/2}$. (3) A altos voltajes, la fotocorriente tiene una dependencia raíz cuadrada, $I \propto V^{1/2}$. Y finalmente a muy altos voltajes, la fotocorriente se satura $I = \text{constante}$ [79].

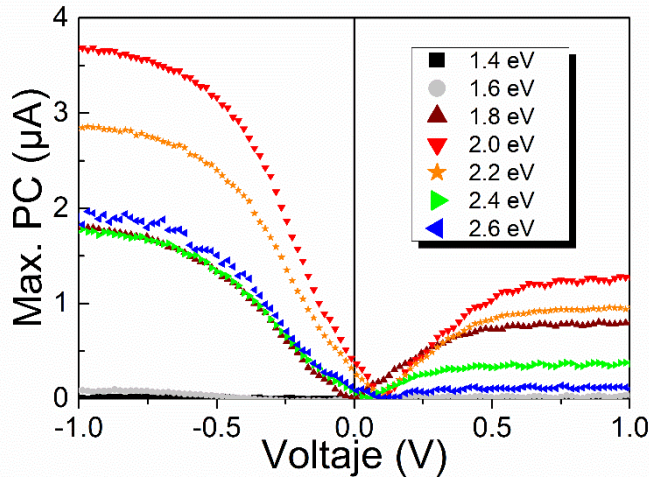


Figura 3.16 Fotocorriente máxima vs. voltaje aplicado en los dispositivos verticales con un cristal semiconductor de 20 nm de espesor, para diferentes energías de los fotones de iluminación en las que se observa aproximadamente una dependencia tipo raíz cuadrada.

Nuestros dispositivos tienen un comportamiento similar: aumenta la fotocorriente de forma análoga a una raíz alcanzando la saturación para un voltaje dado, Figura 3.16.

Se puede observar que no se produce fotocorriente cuando la energía de los fotones es menor a 1.8 eV, debido a que cuando los fotones tienen menor energía que el *bandgap* no son absorbidos por el MoS₂ y no crean pares electrón-hueco que contribuyan a la fotocorriente. Se puede identificar que existe un máximo de fotocorriente cuando la energía de los fotones es de 2 eV. La Figura 3.17 muestra la potencia media del haz incidente en los dispositivos. La variación de la potencia en función de la energía es una combinación de la potencia media de láser y de las características de la red de difracción del monocromador. Al estar dispersando con el monocromador la luz pulsada del láser del supercontinuo con una red de difracción de 300 líneas/mm con una longitud de onda *blaze* (en donde es mayor la eficiencia de la red) de 500 nm, que se corresponde con una energía de 2.48 eV, se obtiene un espectro de potencia media con un valor máxima de 1 µW a 2 eV (620 nm). La máxima fotocorriente coincide cuando la potencia de iluminación es máxima. Una vez que se conoce la potencia media incidente, se puede calcular la fotorespuesta \mathfrak{R} y la eficiencia cuántica externa media EQE en función de la longitud de onda de iluminación [80]. La fotorespuesta o

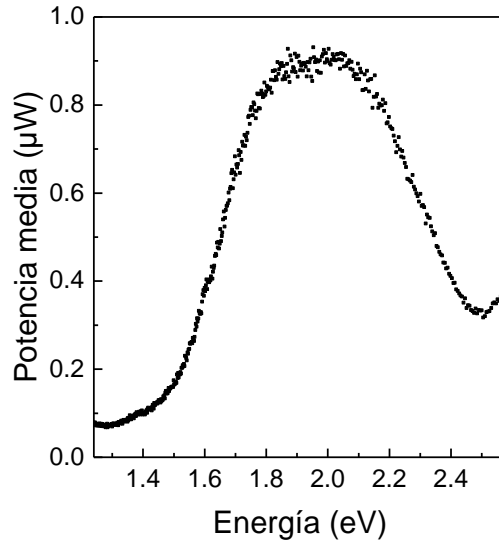


Figura 3.17 Potencia media medida en la muestra con un medidor de potencia equipado con un fotodiodo calibrado. La máxima potencia media óptica se alcanza en la región comprendida entre 1.8 y 2.1 eV, que se corresponde con las energías a las que la fotocorriente en los dispositivos es máxima, Figura 3.15 y Figura 3.16.

responsividad caracteriza la salida eléctrica en función de la entrada óptica y se define como:

$$\mathfrak{R} = PC \text{ media} / P_{\text{light}} \text{ media} , \quad (3.10)$$

siendo $PC \text{ media}$ la fotocorriente media antes calculada y $P_{\text{light}} \text{ media}$ es la potencia de la luz incidente sobre la muestra. La eficiencia EQE es el cociente entre el número de cargas de la fotocorriente y el número total de fotones incidentes y viene dada por:

$$EQE = n_e / n_{\text{photon}}^{\text{total}} = \mathfrak{R} h\nu / q , \quad (3.11)$$

siendo ν la frecuencia del fotón. Los espectros de responsividad media y EQE, Figura 3.18, tienen las mismas características: ambos tienen un valor bajo para energías menores a 1.7 eV y se pueden distinguir dos picos que están relacionados con los excitones A y B del MoS_2 , el excitón A se localiza a una energía de 1.85 eV y el excitón B a una energía de 2.05 eV. Estos espectros dependientes de la energía están relacionados con la absorción óptica en cristales de MoS_2 de varias capas, la cual es dominada por transiciones directas en el punto-K de la zona de

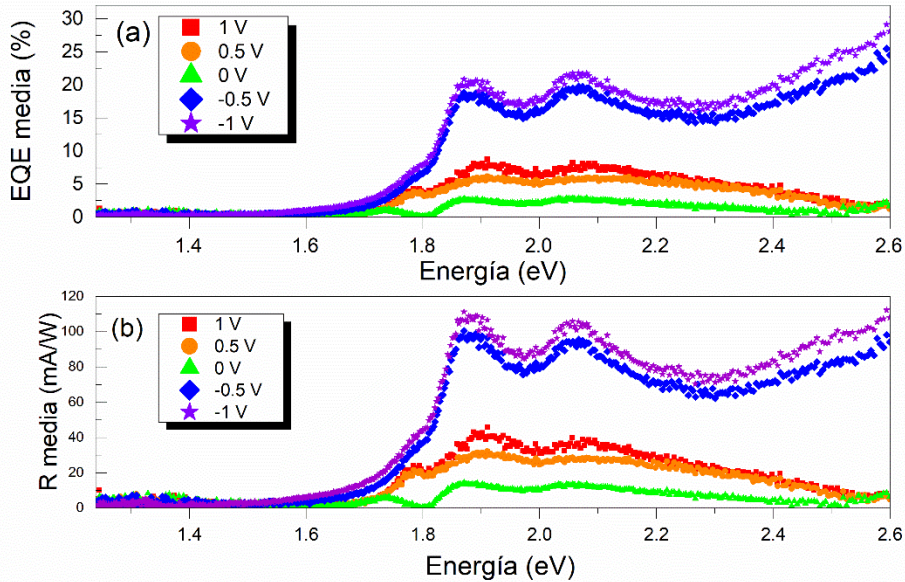


Figura 3.18 Espectros de (a) responsividad media \mathfrak{R} y (b) EQE para diferentes voltajes aplicados en los dispositivos verticales de MoS₂ alcanzando un valor de \mathfrak{R} de 110 mA W⁻¹ y un EQE del 30 %. Se pueden identificar dos picos dominantes asociados a los excitones A y B del MoS₂.

Brillouin (1.7 eV) en vez de transiciones relacionadas con el *bandgap* indirecto cerca del punto- Γ (1.2 eV) [43; 45]. Los valores máximos de \mathfrak{R} y EQE se localizan a energías mayores, en las proximidades del excitón C.

Tanto la responsividad media como la eficiencia cuántica externa alcanzan valores mayores cuando la polarización del dispositivo es -1 V. Esto ocurre también en otros dispositivos con distinto espesor del cristal semiconductor, Figura 3.19. Independientemente del espesor del cristal, se alcanzan responsividades de entre 50 y 100 mA W⁻¹ dependiendo de la energía de los fotones de iluminación, mostrando que estos dispositivos tienen un buen rendimiento. De forma similar, la eficiencia cuántica externa obtenida tiene valores comprendidos entre 5 y 25 %, pudiendo identificar los picos relacionados con los excitones A, B y C. A pesar de que los espectros dependen de la absorción óptica dominada por transiciones directas banda a banda, para determinados espesores se identifica un aumento considerable tanto de responsividad como de eficiencia cuántica externa cuando se ilumina con una energía de los fotones mayores de 1.6 eV y menor que 1.85 eV. Esto señala que, a pesar de ser menos eficientes, con una responsividad y EQE menor, ciertos dispositivos también

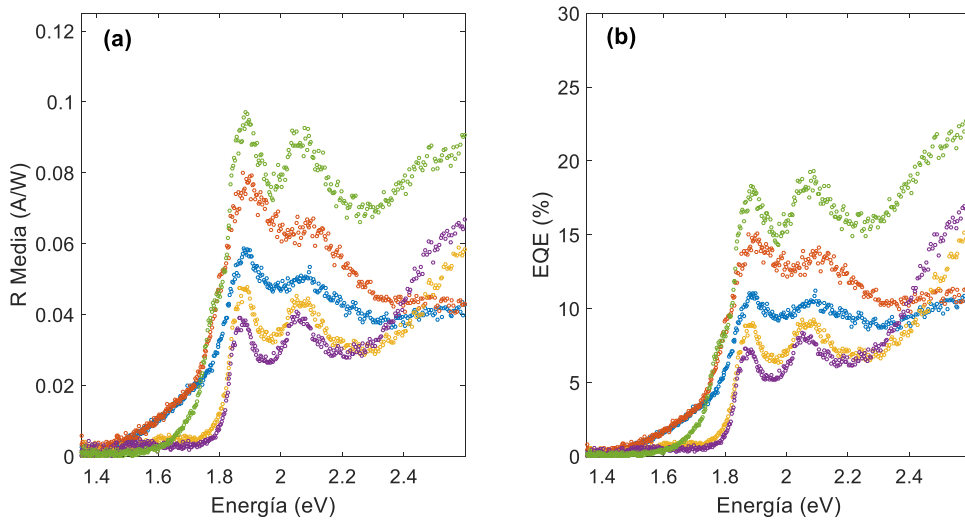


Figura 3.19 Espectros de (a) responsividad media y (b) eficiencia cuántica externa en función de la energía de iluminación para distintos dispositivos con una polarización $V = -1 V$. Nótese como la responsividad media está entre 50 y 100 mA W^{-1} y la eficiencia cuántica entre 5 y 25 %, dependiendo de la energía de iluminación de los fotones.

pueden ser utilizados en esta región cuando la energía de los fotones es mayor que la energía del *bandgap* indirecto.

Se ha estudiado la dependencia de la fotorespuesta con la potencia incidente en la muestra enfocando un diodo emisor de luz (LED) de una longitud de onda de 640 nm sobre los dispositivos verticales. La energía de los fotones es de 1.94 eV, la cual está cerca de un máximo de la fotorespuesta. La Figura 3.20 muestra una representación logarítmica de la fotocorriente y la responsividad en función de la densidad de la potencia. La relación entre la fotocorriente y la densidad de potencia óptica P sigue una ley exponencial de la forma $I_{\text{PC}} \propto P^\gamma$ [81], donde γ varía desde 0.5 a 1 dependiendo del mecanismo de recombinación de las cargas. Un valor $\gamma = 0.5$ implica una recombinación de cargas estadísticamente independientes y de cargas opuestas dando lugar a un incremento sublineal de la fotocorriente a altas intensidades [81]. Un ajuste lineal de la fotocorriente en la representación logarítmica tiene una pendiente de 0.51, indicando que ambas cargas fotogeneradas contribuyen al total de fotocorriente.

Si se realiza un análisis de la potencia óptica del láser, puede comprobarse como es parecida y compatible con los optodispositivos desarrollados en la actualidad. Si la potencia media óptica del láser es $1 \mu\text{W}$, Figura 3.17, y se ilumina

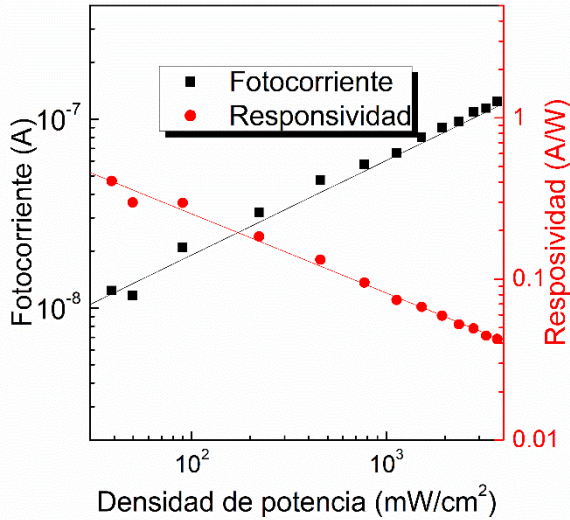


Figura 3.20 Representación logarítmica de la fotocorriente y la responsividad en función de la densidad de potencia de iluminación utilizando un LED con una energía de iluminación de 1.94 eV. La fotocorriente tiene una dependencia exponencial con la potencia óptica de la forma: $I_{foto} \propto P^\gamma$. Estos exponentes, $\gamma = 0.51$ para la fotocorriente y $\gamma = -0.49$ para la responsividad, son calculado a partir del ajuste de los datos y sugieren que ambos pares fotogenerados, electrones y huecos, contribuyen a la corriente total de fotocorriente.

una región circular de área $50 \mu\text{m}$, la densidad de potencia correspondiente es $2 \times 10^3 \text{ mW/cm}^2$. Esta densidad es compatible con la potencia óptica que proporciona el sol en la tecnología de las células solares. Si la potencia del sol es aproximadamente 1 kW en un área de 1 m^2 , su densidad de potencia será 100 mW/cm^2 , valor compatible con la densidad del láser y del LED utilizado en las medidas de fotocorriente.

3.7 Tiempo de respuesta en dispositivos verticales

En la caracterización del tiempo de respuesta de los dispositivos se ha utilizado como fuente de iluminación un LED de 640 nm o 1.98 eV ya que permite la modulación de la fuente de luz.

Esta fuente de luz tiene la ventaja de que puede utilizarse de forma continua para variar su potencia óptica, Figura 3.20, como de forma alterna hasta una frecuencia de MHz para poder estudiar el tiempo de respuesta en dispositivos optoelectrónicos, Figura 3.21.

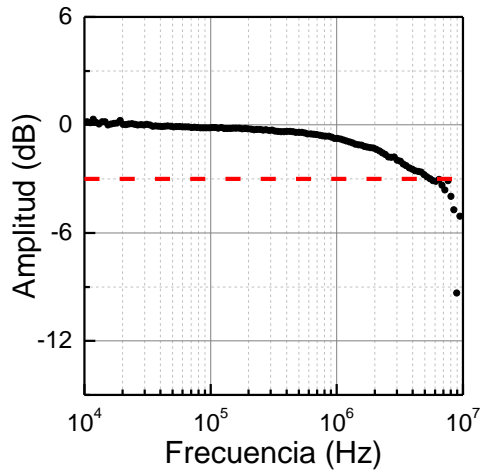


Figura 3.21 Respuesta de la fotocorriente en función de la frecuencia de modulación de la iluminación. La frecuencia de corte cuando la señal ha disminuido 3 dB es de 5.5 MHz que corresponde con un tiempo de respuesta ($t_r = 0.35/f_{corte}$) de ≈ 60 ns.

La fotocorriente generada en los dispositivos verticales ha sido medida con un amplificador *lock-in* y un amplificador de corriente de alta velocidad y nivel de ruido bajo con un ancho de banda de 14 MHz. La razón para utilizar un *lock-in* en vez de la tarjeta de adquisición de datos es porque el *lock-in* puede detectar una señal menor que el ruido si conoce la forma de la señal. El *lock-in* genera una onda sinusoidal que modula el LED y puede medir la señal a pesar de tener un valor inferior del ruido. De la medida de la fotocorriente en función de la frecuencia de modulación, Figura 3.21, podemos obtener la frecuencia de corte, cuando la señal de la modulación de la fotorespuesta baja 3 dB, obteniendo un valor $f_{corte} = 5.5$ MHz. Esta frecuencia de corte se puede relacionar con el tiempo de respuesta, debido a que el tiempo de respuesta es el tiempo que tarda el dispositivo en realizar la transición desde el 10 % de la señal hasta el 90 % de la misma. Suponiendo que nuestros dispositivos se comportan como un filtro paso bajo RC, entonces:

$$V = V_0(1 - e^{-t/RC}) \rightarrow t = RC \ln\left(\frac{1}{1 - \frac{V}{V_0}}\right). \quad (3.12)$$

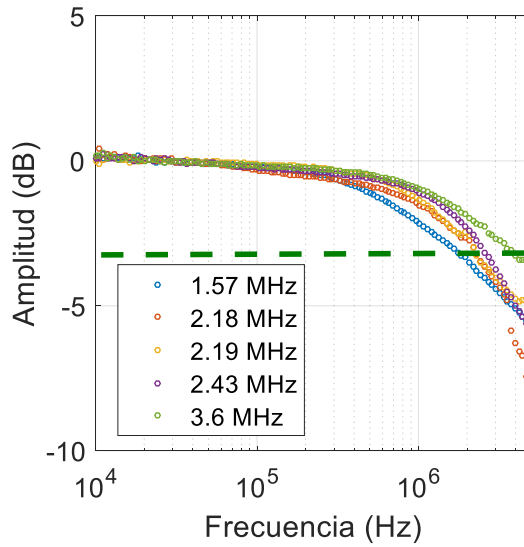


Figura 3.22 Respuesta de la fotocorriente en función de la frecuencia de modulación de la iluminación en distintos dispositivos verticales. Las frecuencias de corte están en la región de los MHz, variando entre 1 y 5 MHz. Esto se corresponde con un tiempo de respuesta entre 70 y 350 ns.

Entonces el tiempo de respuesta vendrá dado por el tiempo necesario para la transición entre el 10 % y el 90 % de la señal, donde $V_1 = 0.1 V_0$ y $V_2 = 0.9 V_0$:

$$t_r = t_2 - t_1 = RC \left[\ln \left(\frac{1}{1 - V_2/V_0} \right) - \ln \left(\frac{1}{1 - V_1/V_0} \right) \right] \approx 2.2 RC . \quad (3.13)$$

La frecuencia de corte, es el punto en el cual el filtro atenúa a la mitad la señal de la potencia sin filtrar y se expresa como:

$$\omega_c = \frac{1}{RC} \rightarrow f_c = \frac{1}{2\pi RC} . \quad (3.14)$$

A partir de las expresiones (3.13) y (3.14) se llega a:

$$t_r = \frac{0.35}{f_c} . \quad (3.15)$$

En nuestros dispositivos la frecuencia de corte se sitúa en el rango de los MHz, Figura 3.22. Dependiendo de los dispositivos, se han alcanzado frecuencias de corte variando desde 1 hasta 5.5 MHz. Estas frecuencias se corresponden con un tiempo de respuesta entre 60 y 350 ns. Este tiempo de respuesta alcanzado en los dispositivos es debido al pequeño canal semiconductor que favorece la rápida recolección de la mayoría de las cargas fotogeneradas. Este tiempo de respuesta es significativamente menor que los tiempos de respuesta reportados anteriormente en dispositivos verticales de MoS₂ de 7 μ s [78].

Estos detectores optoelectrónicos alcanzan una responsividad $\mathfrak{R} = 0.11$ A W⁻¹, una eficiencia cuántica externa EQE de hasta 30 %, un tiempo de respuesta de 60 ns y un ancho de banda de 5.5 MHz. En dispositivos horizontales de MoS₂ de varias capas [82-84] y monocapa [42] se han reportado altas responsividades de hasta 10⁵-10⁸ A W⁻¹ pero a costa de tener un tiempo de respuesta limitado, entre 10 ms y 10 s, debido al efecto *fotogating* [42; 85]. El efecto *fotogating* ocurre en determinados dispositivos optoelectrónicos donde los electrones/huecos quedan atrapados en estados localizados del semiconductor y actúan generando un *gate* o campo eléctrico produciendo una modulación efectiva de la resistencia del semiconductor [80]. Los dispositivos que son afectados por el *fotogating* son muy sensitivos pero muy lentos. Otros estudios basados en fotodetectores han reportado valores de responsividad comparables a los alcanzados por nuestros dispositivos verticales, desde 0.57 a 1 A W⁻¹, pero a expensas de tener un tiempo de respuesta de tres órdenes de magnitud mayor, con tiempos de respuesta desde 40 a 70 μ s [86; 87].

Para una mejor comprensión de la eficiencia y comportamiento de nuestros dispositivos verticales basados en MoS₂, vamos a detallar estudios anteriores de dispositivos verticales y horizontales de cristales de MoS₂ monocapa y varias capas ordenados por su tiempo de respuesta. La Tabla 3.1 resume las características más relevantes de los dispositivos reportados en la literatura basados en MoS₂, tanto de espesores monocapa como varias capas, verticales y horizontales. Para poder visualizar estos datos, se han resumido y añadido un punto de referencia, un fotodiodo comercial de silicio (Thorlabs, FDS02), en una gráfica que representa la responsividad en función del tiempo de respuesta, Figura 3.19. Nuestros detectores alcanzan una fotoresponsividad de 0.11 A W⁻¹, la cual es comparable con la tecnología del silicio y tiene un reducido tiempo de respuesta de 60 ns comparado con los dispositivos reportados. Este balance entre responsividad y tiempo de respuesta hace que nuestros fotodetectores sean fotodispositivos de alta eficiencia en el rango visible.

Tabla 3.1 Comparación de las características de los dispositivos de MoS₂ reportados en la literatura.

Config. dispositivo	Número capas	Tiempo respuesta (s)	\mathcal{R} (A/W)	V_{gate} (V)	Ref.
Vertical	Varias-capas	60×10^{-9}	0.11	0	Este trabajo
Horizontal	1L	2×10^{-6}	15	8	[88]
Vertical	Varias-capas	7×10^{-6}	10×10^{-3}	0	[78]
Horizontal	Varias-capas	30×10^{-6}	---	0	[89]
Horizontal	3L	40×10^{-6}	1.04	---	[87]
Horizontal	3L	70×10^{-6}	0.57	0	[86]
Horizontal	1L	10×10^{-3}	10	-40	[84]
Horizontal	1L	50×10^{-3}	7.5×10^{-3}	50	[46]
Horizontal	Varias-capas	50×10^{-3}	10^5	0	[83]
Horizontal	Varias-capas	1	0.11	-2	[90]
Horizontal	2L	2	10^3	100	[91]
Horizontal	1L	3	2200	41	[92]
Horizontal	1L	4	880	-70	[42]
Horizontal	1L	10	1.1×10^{-3}	0	[93]
Horizontal	1L	---	3.5	-40	[94]
Horizontal	Varias-capas	---	343	8	[82]

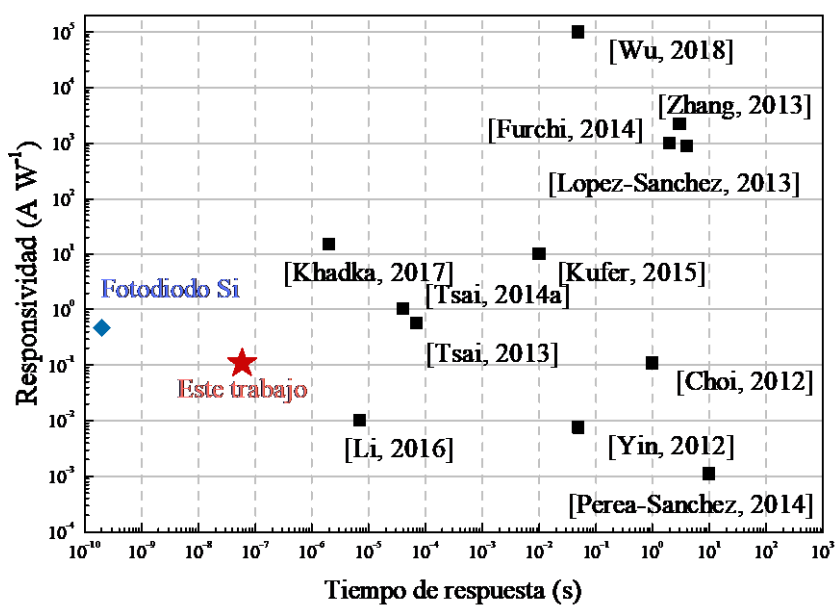


Figura 3.23 Responsividad en función del tiempo de respuesta de las características de los dispositivos de MoS₂ reportados en la literatura junto con un fotodiodo de referencia y los resultados obtenidos en nuestro estudio de dispositivos verticales de MoS₂.

3.8 Conclusiones

En resumen, se han fabricado fotodispositivos verticales Au-MoS₂-Au que son fotodetectores rápidos y altamente eficientes. Las interfases metal-semiconductor forman barreras Schottky y el transporte electrónico se explica con un modelo de emisión termiónica.

En estas estructuras verticales, se puede ajustar la longitud del canal semiconductor, seleccionando un espesor determinado del cristal bidimensional. Para aumentar la densidad óptica se utilizan cristales de espesor mayor a la monocapa de forma que toda la luz incidente en el material semiconductor es absorbida contribuyendo a la fotogeneración de portadores mientras los electrodos se mantienen a una distancia en el rango de los nanómetros para una eficiente recolección de la carga fotogenerada antes de una posible recombinación debido a la reducida longitud de su canal semiconductor. De esta forma, se encuentra un balance entre la longitud del canal semiconductor, la absorción de luz del mismo

y la distancia entre los electrodos. Estas ventajas hacen de estos fotodetectores, dispositivos con una fotorespuesta mucha más rápida que los dispositivos horizontales. Usando una fuente de iluminación pulsada monocromática se han medido los espectros de fotocorriente, responsividad y eficiencia cuántica externa dependiendo de la energía de los fotones de iluminación. Cuando la energía de iluminación es superior a 1.7 eV, nuestros dispositivos alcanzan una larga EQE de hasta 30 % con una responsividad de 0.11 A W^{-1} , un tiempo de respuesta de 60 ns y un ancho de banda de 5.5 MHz, por lo que los optodispositivos desarrollados son detectores rápidos y sensibles en el rango del espectro visible.

Este estudio abre la posibilidad de estudiar la fotocorriente en dispositivos verticales basados en materiales 2D semiconductores. La fabricación de dispositivos verticales de otros materiales de la misma familia de los dicalcogenuros o de otras familias como los monocalcogenuros pueden dar lugar a dispositivos de rápida recolección de portadores en la región del espectro visible e infrarrojo cercano para su implementación en la tecnología.

4

Fuerte modulación del *bandgap* del GaSe sometido a deformación mecánica

La variación del *bandgap* es estudiada en un cristal 2D

semiconductor de la familia de los monocalcogenuros sometiéndolo a deformación mecánica. En particular se ha estudiado el GaSe, material semiconductor cuyo coeficiente de variación del *bandgap* con la deformación uniaxial es mayor que en el caso de los dicalcogenuros de metales de transición. Este material, cuando el espesor es reducido por debajo de las decenas de los nanómetros, la estructura de bandas se modifica de la siguiente manera: su banda de valencia cambia su forma parabólica a tipo sombrero mexicano o caldera. Aquí el semiconductor cambia de directo a cuasi-directo y para estudiar sus propiedades ópticas, vamos a modular su *bandgap* mediante la aplicación de deformaciones tanto de estiramiento como de compresión y evaluar cómo se desplaza el borde de absorción.

4.1 Introducción

La deformación mecánica (*strain engineering*) [95-98] de materiales bidimensionales es una técnica prometedora y de largo recorrido. Esto es debido a la excepcional posibilidad de modular las propiedades elásticas de los cristales bidimensionales mediante deformaciones mecánicas. Es de especial interés cuando el número de capas es pequeño, ya que las propiedades mecánicas y electrónicas pueden variar por confinamiento cuántico. Las respuestas, tanto eléctricas como ópticas, bajo campos de deformaciones son actualmente intensamente estudiados tanto en grafeno como en dicalcogenuros de metales de transición o fosforeno [95; 97; 99-102]. Estos cristales bidimensionales pertenecen a la familia de los materiales laminados van der Waals, caracterizados por tener interacciones muy fuertes intracapa debidos a los enlaces covalentes entre los átomos mientras que las interacciones intercapa son relativamente débiles al ser tipo fuerza van der Waals. Estos materiales pueden ser aislados mediante la exfoliación micromecánica hasta quedar reducidos a tan solo una capa [103]. Estos cristales se comportan de forma muy diferente en su estado bidimensionales cuando son comparados con las propiedades mecánicas en su forma tridimensional: son altamente elásticos, flexibles y estirables, pudiendo alcanzar deformaciones hasta del 10-25 % [99-102]. Como consecuencia de estas propiedades tan excepcionales, se han realizado estudios de la modificación de la absorción y de la fotoluminiscencia de estos materiales para la implementación en aplicaciones en campos tecnológicos como sistemas fotovoltaicos [104-106], fotónica [107-109] y optoelectrónica 2D [110]. Además de estas excepcionales propiedades de los materiales bidimensionales, existe una gran dependencia de las mismas cuando el número de capas es reducido por debajo de 10 capas, introduciendo otro grado de libertad para el estudio de materiales en el campo de la nanoelectrónica.

Aplicando una deformación mecánica local, se han estudiado cristales de GaSe de 7 capas que corresponden con 6.3 nm de espesor. Para ello, se fabrican cristales ondulados alcanzándose deformaciones periódicas de hasta 5 %, con regiones con una alta deformación compresiva (-5 %) y otras regiones con una alta deformación por estiramiento (+5 %). Esta deformación producida se traduce en un desplazamiento del borde de absorción óptico de más de 1 eV entre las crestas y valles de la deformación periódica, la variación energética inducida por deformación local más grande reportada en la literatura, la cual es comparable con la variación energética del *bandgap* que puede ser obtenida en estructuras por confinamiento cuántico [117; 130-133]. Los resultados experimentales son

comparados con cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT *density functional theory*) para monocapas y multicapas (hasta 7 capas) sometidas a deformaciones de valores similares a los encontrados en los experimentos. Estos resultados obtenidos en los cálculos DFT están de acuerdo con los resultados experimentales en el rango en que el *bandgap* varía de forma lineal e isotrópicamente.

4.2 Materiales de espesor atómico de la familia de los monocalcogenuros de metales del grupo III

Una de las familias menos exploradas dentro del mundo de los cristales bidimensionales semiconductores es el formado por el grupo de los monocalcogenuros de metales de post-transición del grupo III dados por la fórmula MX siendo X=Ga, In y X=S, Se, Te [111]. Una monocapa de estos monocalcogenuros está formada por el apilamiento AA de capas con estructura arrugada hexagonal, cuyas subredes son formadas por los átomos M y X [111; 112]. Aquí vamos a estudiar 2D GaSe, un material semiconductor bidimensional perteneciente a los monocalcogenuros que en su forma tridimensional o *bulk* tiene un *bandgap* directo de 2.1 eV [113; 114], pero según el número de capas es reducido el *bandgap* cambia de directo a cuasi-directo aumentado su valor hasta 2.4 eV para la monocapa [115-117], y la banda de valencia cambia su forma parabólica a tipo sombrero mexicano invertido (*inverted Mexican hat*).

La deformación mecánica local es una herramienta muy interesante para estudiar la modificación del *bandgap* de materiales bidimensionales semiconductores. Diferentes técnicas han sido reportadas en la literatura: curvado de un sustrato con cristales de MoS₂ [118-120] y GaSe [121], estiramiento del sustrato con cristales de WS₂ [122] y WSe₂ [123], elongación electromecánica biaxial en cristales de MoS₂ [124], deformación periódica controlada por medio de ondulaciones en MoS₂ [95], ReSe₂ [125], TiS₃ [126] y GaSe [127] y expansión térmica del sustrato [128; 129].

4.3 Sistema experimental de micro-transmitancia

Las medidas experimentales del borde de absorción se han realizado mediante medidas de micro-transmitancia [130]. La Figura 4.1 representa un

esquema del dispositivo experimental utilizado para las medidas de micro-transmitancia. La muestra es iluminada utilizando una bombilla halógena blanca con una mejora en la región del IR cercano. Dos espejos parabólicos fuera de eje son utilizados para proyectar el final de la fibra de iluminación sobre el plano focal del microscopio óptico en la cual se sitúa la muestra. Se utilizan espejos cubiertos de plata debido a que la reflectancia en la región del espectro que vamos a estudiar los cristales, visible e IR-cercano, energías de los fotones de 1.24 a 2.48 eV, es mayor que los recubiertos de aluminio (mejor para UV) u oro (mejor para IR). Estos espejos parabólicos fuera del eje nos permiten iluminar una zona extensa circular de aproximadamente $100\text{-}200\ \mu\text{m}^2$ accediendo por el lateral del microscopio óptico, al estar limitados por el pie del mismo. La muestra se sitúa en el plano focal de un microscopio óptico y es actuada por dos posicionadores lineales de precisión nanométrica la cual nos permite realizar un barrido de una región de la muestra con una repetibilidad de 50 nm. La

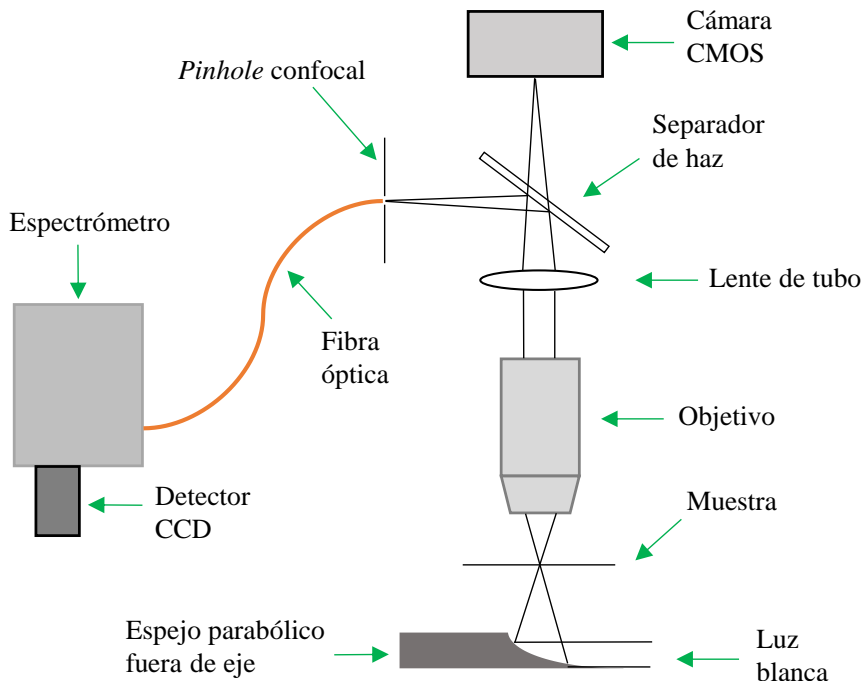


Figura 4.1 Esquema del dispositivo experimental para las medidas de micro-transmitancia en cristales bidimensionales.

resolución espacial del microscopio óptico está limitada por el límite de difracción de Abbe d_{\min} según [131]:

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2NA}, \quad (4.1)$$

siendo λ la longitud de onda de iluminación y NA la apertura numérica. Este resultado representa la mejor resolución que se puede conseguir con un microscopio óptico convencional. La luz transmitida a través de los cristales es recogida por el objetivo de un microscopio óptico cuya magnificación es de 50X y tiene una apertura numérica de 0.8 NA. En nuestro sistema con la apertura numérica del objetivo la resolución lateral es $d_{\min} = 300$ nm para una iluminación de $\lambda = 500$ nm. Un divisor de haz permite simultáneamente estudiar con espectroscopía de transmitancia e inspeccionar la muestra. El divisor transmite el 10 % del haz y en el plano focal imagen se coloca cámara digital CMOS para guardar imágenes de la muestra. Una fibra óptica con un núcleo de 25 μm que se corresponde con una región circular de 500 nm de diámetro en el plano focal del microscopio, es utilizada como apertura o *pinhole* en el plano imagen del 90 % del haz reflejado por el divisor. Esta fibra está acoplada a un espectrógrafo de Czerny-Turner de 193 mm de distancia focal de una red de difracción, 300 l/mm y longitud de onda *blaze* de 500 nm. El espectrógrafo está equipado con un detector CCD refrigerado a -60 °C con una resolución espectral de 1 nm.

4.4 Deformación mecánica local de cristales bidimensionales de espesor atómico

Los cristales bidimensionales de GaSe altamente deformados son fabricados a partir de la exfoliación micromecánica de GaSe 3D o *bulk* (HQ Graphene). La fabricación de las muestras requiere los siguientes pasos: primero se utiliza una cinta adhesiva (Nitto, SPV 224) para obtener cristales de GaSe de gran espesor a partir de GaSe en volumen. A continuación, se vuelve a exfoliar utilizando una cinta nueva. Los cristales en la cinta son observados usando un microscopio óptico y cuando son lo suficientemente finos, son transferidos a un sustrato viscoelástico de PDMS. El borde de absorción óptico de las muestras deformadas es medido a través de una técnica de barrido de micro-transmitancia [130]. Las amplitudes y periodos de las ondulaciones periódicas producidas son

medidas con un AFM. Estas ondulaciones son producidas siguiendo la técnica que detallamos a continuación: primero el sustrato elastómero es estirado y después se transfieren los cristales de GaSe. Una vez que el sustrato es relajado, las ondulaciones se forman en los cristales bidimensionales si la deformación excede un valor crítico. Este proceso, conocido como *buckling induced rippling* (formación de ondulaciones por pandeo) [132], genera una compresión uniaxial y ya ha sido empleado para el estudio de propiedades ópticas en otros materiales 2D semiconductores [95; 97; 121; 125; 127; 133; 134].

Esta compresión uniaxial produce un patrón periódico donde la deformación máxima de estiramiento se genera en las regiones de las crestas de las ondulaciones, $\epsilon > 0$, mientras que en los valles la deformación compresiva es

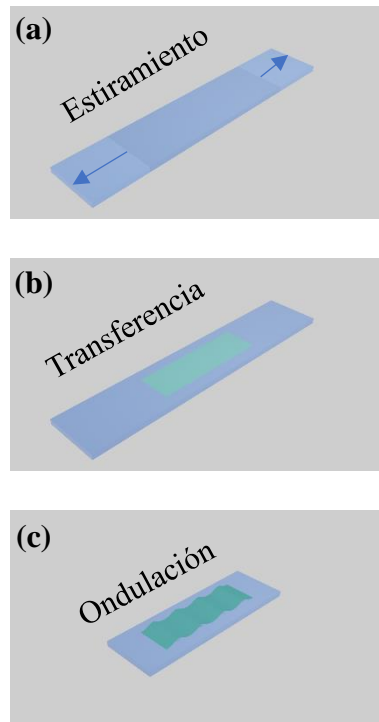


Figura 4.2 Proceso de fabricación de cristales 2D ondulados. (a) Primero se estira el sello viscoelástico de PDMS. (b) Cuando el sello está estirado, se transfieren cristales de GaSe realizando una última exfoliación micro-mecánica. (c) Cuando el sustrato se relaja, el sustrato aplica a los cristales transferidos una fuerza compresiva que produce la ondulación de los mismos creando patrones tipo sinusoidales con deformación compresiva y de estiramiento cuyo valor máximo depende de las propiedades mecánicas del sustrato, cristal y espesor de los cristales.

negativa. Este proceso entre ambos materiales, sustrato y cristal, depende fuertemente de la disparidad entre los módulos de Young y del espesor del cristal [132; 135]. El sustrato con el que fabricamos los cristales de GaSe altamente deformados tiene un módulo de Young sustancialmente menor que el módulo de Young del GaSe [136-140]. El patrón de las ondulaciones producidas suele generarse en la dirección de la tensión compresiva, pero en algunos casos debido a la orientación cristalina de los cristales de GaSe algunas ondulaciones son irregulares o no se llegan a producir. Únicamente después de la inspección con el microscopio óptico podemos seleccionar los cristales deformados a estudiar. La formación de las ondulaciones puede ser modelada como el balance de fuerzas entre el sustrato elástico blando y el cristal fino y duro [132; 135; 141; 142]:

$$\bar{E}_f I \frac{d^4 y}{dx^4} + F \frac{d^2 y}{dx^2} + ky = 0, \quad (4.2)$$

siendo \bar{E} es el módulo de Young en el plano (*plane-strain Young's modulus*) definido como $\bar{E} = \frac{E}{1-\nu^2}$, E es el módulo de Young, ν el coeficiente de Poisson, $I = wh^3/12$ es el momento de inercia, w y h es el ancho y el espesor del cristal, F es la fuerza aplicada y $k = \bar{E}_s w \pi / \lambda$ es el módulo de Winkler en un medio elástico semi-infinito [141]. Denotando el subíndice s para el sustrato y el subíndice f para el *film* o el cristal, entonces el periodo de las ondulaciones es:

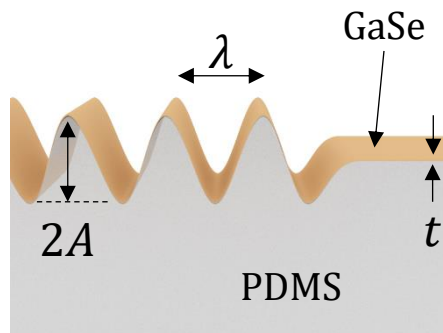


Figura 4.3 Perfil lateral del cristal de GaSe ondulado y el sello viscoelástico resultante del proceso de fabricación donde se especifican los parámetros amplitud A , periodo de ondulaciones λ y espesor del cristal t .

$$\lambda = 2\pi h \left(\frac{\bar{E}_f}{3\bar{E}_s} \right)^{1/3} . \quad (4.3)$$

Y la tensión crítica para la formación de las ondulaciones en el cristal viene dado por:

$$\sigma_c = \frac{F_c}{hw} = \left(\frac{9}{64} \bar{E}_f \bar{E}_s^2 \right)^{1/3} . \quad (4.4)$$

Entonces la deformación crítica es:

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma_c}{\bar{E}_f} = \frac{1}{4} \left(3 \frac{\bar{E}_s}{\bar{E}_f} \right)^{2/3} . \quad (4.5)$$

La amplitud de las ondulaciones se puede expresar como:

$$A = h \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} - 1} . \quad (4.6)$$

Y la estimación de la deformación en las ondulaciones entonces:

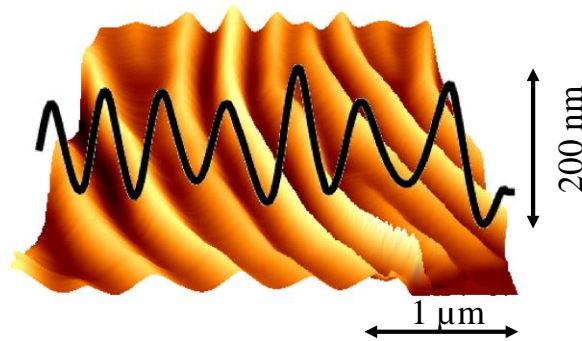


Figura 4.4 Imagen de topografía de AFM de un cristal de GaSe ondulado. Las ondulaciones tienen una amplitud pico a pico de 200 nm y un periodo de 500-700 nm.

$$\varepsilon = \varepsilon_c \left(1 + \frac{A^2}{h^2} \right) = \frac{1}{4} \left(3 \frac{\bar{E}_s}{\bar{E}_f} \right)^{\frac{2}{3}} \left(1 + \frac{A^2}{h^2} \right). \quad (4.7)$$

Mediante la inspección de la topografía utilizando un AFM en modo contacto de las ondulaciones podemos conocer la amplitud, ver Figura 4.4.

4.5 Determinación del espesor de cristales ondulados combinando microscopía de micro-transmitancia y de fuerzas atómicas

Para la determinación del espesor de los cristales ondulados, se mide la transmitancia en una región plana sin arrugar y se compara con la transmitancia en función del espesor de un estudio previamente realizado que detallamos a continuación. Para ello, medimos la micro-transmitancia que viene definida por:

$$T = I/I_0, \quad (4.8)$$

siendo el espectro en la muestra I y el espectro en el sustrato I_0 . Se ha realizado la medida de la transmitancia para tres longitudes de onda, 500, 650 y 800 nm, para diferentes espesores de GaSe entre 7 y 30 capas. La Figura 4.5(a) muestra una imagen de microscopía óptica en modo transmisión de un cristal de GaSe exfoliado micro-mecánicamente utilizando un sello viscoelástico PDMS, con espesores de entre 7 y 60 capas. Las regiones de GaSe con menor espesor tienen una transmitancia $T \approx 1$ y por lo tanto son más transparentes. Las regiones del cristal con espesor mayor son más oscuras y se relacionan con una transmitancia menor. Posteriormente se transfiere el cristal de GaSe utilizando una técnica determinista [6] a un sustrato de 290 nm de SiO₂ sobre Si. La Figura 4.5(b) es una imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación que muestra el mismo cristal de GaSe, pero sobre el sustrato de SiO₂/Si. Se puede observar que debido a la interferencia óptica entre Aire-GaSe-SiO₂-Si, los cristales de GaSe tienen un mayor contraste óptico, facilitando la identificación óptica de los mismos cuando su espesor es reducido.

Para conocer el espesor de los cristales y relacionarlos con su transmitancia, se ha realizado el estudio de la topografía utilizando un AFM, ver

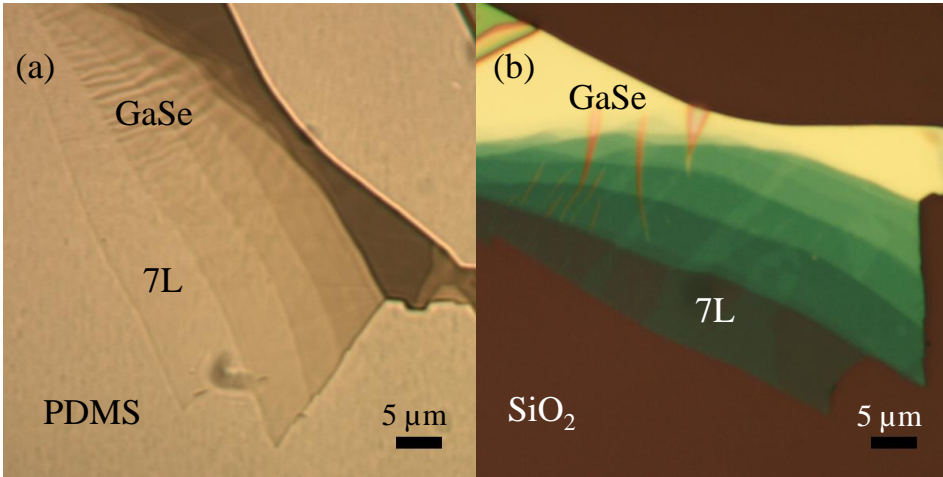


Figura 4.5 (a) Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de un cristal de GaSe sobre un sustrato PDMS, donde la región de menor espesor es casi transparente, $T \sim 0.97$. (b) Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación del mismo cristal de GaSe de (a) pero sobre un sustrato de 290 nm de SiO_2 sobre Si. Nótese que el contraste óptico cuando el cristal está sobre el sustrato de SiO_2/Si es aumentado por la interferencia óptica entre los caminos del apilamiento entre GaSe/ SiO_2/Si y el sustrato SiO_2/Si , pudiéndose distinguir las capas más finas del GaSe con mayor facilidad.

4

Figura 4.6(a). Combinando ambas medidas, se puede relacionar la transmisión de un cristal plano sin deformar con el número de capas. Comparando la transmisión a determinadas longitudes de onda en las regiones planas de los cristales ondulados, se consigue determinar su espesor, Figura 4.6(b). Se puede observar que, para los cristales más finos, cercanos a 7 capas, la transmitancia es cercana a 1.

Para simplificar la comparación de la transmitancia medida en las regiones sin deformar de los cristales ondulados, se han ajustado los datos experimentales en función del número de capas a un modelo basado en la ley de Fresnel. Para ello se utiliza el método de la matriz de transferencia (ver capítulo 2 para información más detallada sobre el método), en el cual la matriz de transferencia en el caso del sustrato viene dada por la matriz de *scattering* entre el PDMS y el aire, los cuales son considerados como medios semi-infinitos:

$$M_s = S_{\text{PDMS-Aire}} \cdot \quad (4.9)$$

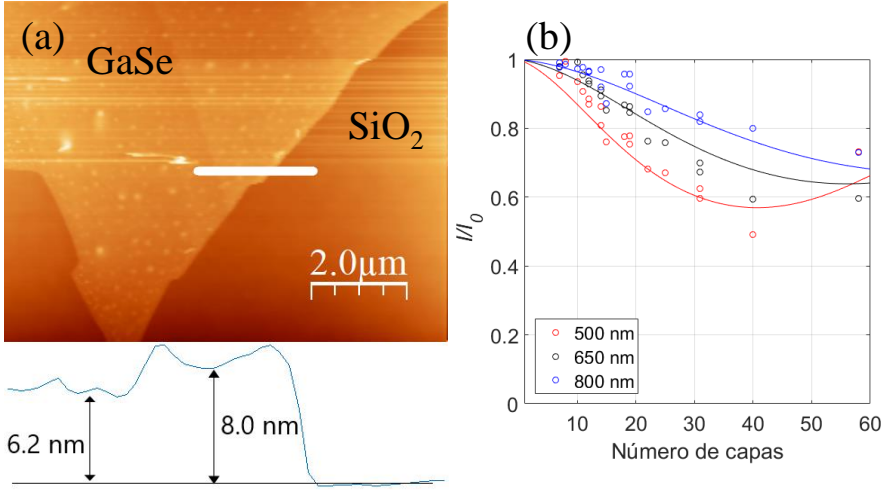


Figura 4.6 (a) Imagen de AFM de un cristal del GaSe sobre un sustrato de SiO₂/Si, el correspondiente de la Figura 4.5(b). Parte inferior: perfil de topografía adquirido a lo largo de la línea blanca sólida. (b) Transmitancia (I/I_0) en función del número de capas para tres longitudes de onda de iluminación, 500, 650 y 800 nm para cristales de GaSe de entre 7 y 60 capas. Los datos experimentales (círculos) son ajustados a un modelo basado en las ecuaciones de Fresnel (líneas sólidas) para obtener una sencilla y eficiente forma de obtener el espesor de los cristales de GaSe comparando la transmitancia de las regiones sin deformar de los cristales arrugados con este ajuste.

En cambio, en el GaSe la matriz de transferencia viene dada tanto por las matrices de *scattering* de PDMS como de GaSe y aire además de la matriz de propagación del GaSe:

$$M_{\text{GaSe}} = S_{\text{PDMS-GaSe}} P_{\text{GaSe}} S_{\text{GaSe-Aire}} \quad (4.10)$$

En este caso en ambas matrices de transferencia los medios inicial y final son el PDMS y el Aire, entonces la intensidad de la luz transmitida viene dada por:

$$t_s = \left| \frac{1}{M_s(1,1)} \right| \frac{n_{\text{Aire}}}{n_{\text{PDMS}}}, \quad t_{\text{GaSe}} = \left| \frac{1}{M_{\text{GaSe}}(1,1)} \right| \frac{n_{\text{Aire}}}{n_{\text{PDMS}}}, \quad (4.11)$$

siendo el índice de refracción del PDMS $n_{\text{PDMS}} = 1.41$ para el rango de longitud de ondas considerado. Utilizando el cociente entre t_{GaSe}/t_s , se realiza el ajuste de los datos experimentales representados en la Figura 4.6(b).

4.6 Estimación de la deformación máxima en cristales ondulados

Una vez determinado el espesor de cristal y la amplitud de las ondulaciones, considerando que el módulo de Young del PDMS es $E_s = 500$ kPa y su módulo de Poisson es $\nu_s = 0.5$ [136], el módulo de Young del GaSe es $E_f = 92.3$ GPa y su módulo de Poisson $\nu_f = 0.24$ [137], el espesor del GaSe $h = 6.3$ nm y la amplitud de las ondulaciones $A = 100$ nm, utilizando la ecuación (4.7) se obtiene una deformación máxima en las ondulaciones de $\varepsilon_{\max} = 5\%$. Este proceso de fabricación produce un cristal bidimensional totalmente sujeto por el sustrato, tanto en las crestas como en los valles del patrón periódico de las ondulaciones, proporcionando un entorno mecánicamente estable y uniforme.

Mediante la inspección de los cristales deformados utilizando el microscopio óptico y la comparación de las medidas de micro-transmitancia con el número de capas, buscamos cristales con regiones deformadas y sin deformar para realizar el estudio de sus propiedades ópticas en función de la deformación aplicada, Figura 4.7. En ambas figuras se pueden distinguir zonas del cristal planas en las cuales no se ha producido la deformación. Estas regiones son las utilizadas para determinar el espesor del cristal. Una vez conocido el espesor se estudia la micro-transmitancia en las ondulaciones. Se puede comprobar como el periodo es directamente proporcional al espesor como describe la ecuación (4.3) al comparar

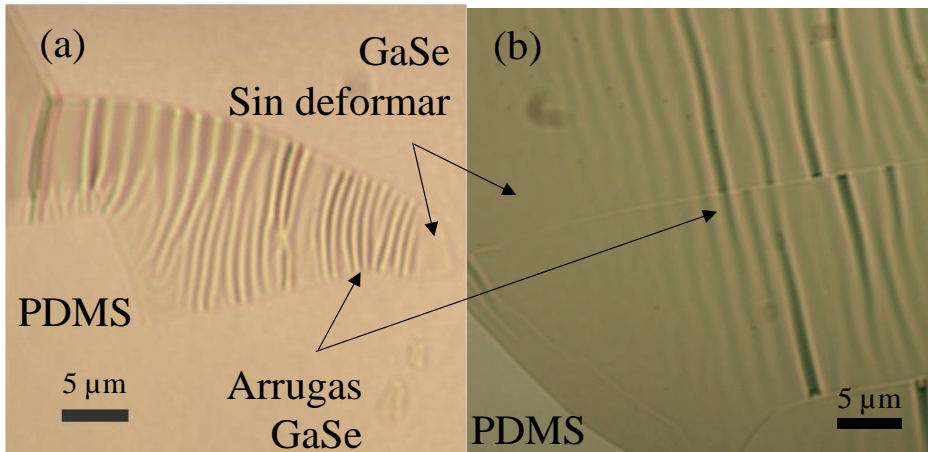


Figura 4.7 Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de cristales de GaSe de (a) 7 capas y (b) 19 capas sobre sustratos de PDMS en donde se pueden distinguir regiones planas sin deformar y regiones con ondulaciones.

las Figura 4.7(a-b). En efecto, esto justifica la elección de cristales de 7 capas: cristales de menor número de capas generarían ondulaciones de un periodo menor por debajo del límite de difracción óptico mientras que los cristales de espesores mayores no alcanzan valores de deformación máximos tan elevados, según la ecuación (4.7).

4.7 Estudio de la modulación del borde de absorción

Se realizan medidas del espectro de micro-transmitancia utilizando el sistema experimental antes descrito, limitado por difracción. Los espectros son utilizados para construir mapas cuya componente lateral está resuelta espacialmente. En un material semiconductor, el borde de absorción puede ser identificado por un incremento del coeficiente de absorción α por encima de una determinada energía de los fotones, debido a la excitación de portadores desde la banda de valencia a la de conducción. Para ello, calculamos el coeficiente de absorción a partir de la transmitancia óptica T y el espesor de cristal d siguiendo la ley de Lambert:

$$\alpha = \log(T) / d . \quad (4.12)$$

En el caso de cristales de varias capas de espesor de GaSe, la energía del borde de absorción se desplaza drásticamente en las crestas de las ondulaciones, en los valles y en las regiones planas, es decir, se desplaza según la deformación aplicada. En las crestas o cimas, la energía del borde de absorción se desplaza a energías menores debido a la disminución del *bandgap* cuando el GaSe está estirado. En cambio, la energía del borde de absorción se desplaza hacia energías mayores en las regiones de los valles en las cuales la deformación del GaSe es tipo compresiva, según se puede observar en Figura 4.8.

Para cuantificar el desplazamiento de la energía del borde de absorción en las crestas y valles, consideramos un ajuste lineal del borde de absorción en función de la energía y le asignamos la energía cuando el coeficiente de absorción es nulo $\alpha = 0$. En las crestas, el GaSe está estirado con deformación positiva $\varepsilon > 0$, la energía del borde de absorción cae a un valor de 1.5 eV mientras que en los valles la deformación es tipo compresiva $\varepsilon < 0$, la energía alcanza un valor de 2.7 eV, proporcionando una variación total del 1.2 eV. Hasta donde alcanza nuestro conocimiento, según lo reportado en la literatura, este es el mayor cambio

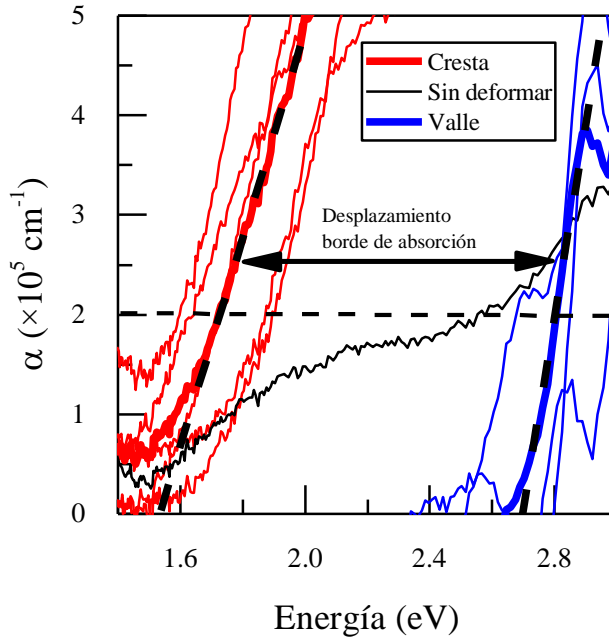


Figura 4.8 Espectro de absorción óptica a diferentes crestas (líneas rojas sólidas) y valles (líneas azules sólidas) de las ondulaciones del cristal de GaSe de la Figura 4.7(a) y en una región sin deformar (línea negra sólida). El desplazamiento de la energía del borde de absorción del valor medio entre las regiones en las crestas y los valles es de 1.2 eV.

inducido por deformación del *bandgap* de un material 2D semiconductor de la familia de los monocalcogenuros de metales de post-transición.

4.8 Estudio de la modulación mediante la iso-absorción

El desplazamiento de la energía del borde de absorción puede ser estudiado mediante la construcción de mapas y perfiles de iso-absorción, es decir, un mapa o perfil de la energía a la cual el coeficiente de absorción alcanza un determinado valor para un punto dado, ver Figura 4.9(a). Estos mapas de iso-absorción siguen el patrón periódico de las ondulaciones alternando deformaciones de estiramiento y compresión en las crestas y valles, respectivamente. La Figura 4.9(a) representa un mapa de iso-absorción de alta resolución de dos ondulaciones. Este mapa muestra la energía dado un determinado coeficiente de absorción es $\alpha_0 = 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Se ha representado

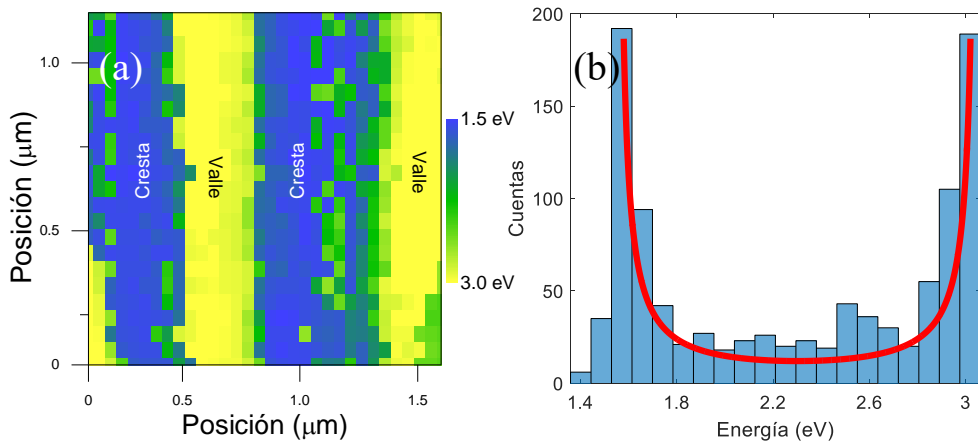


Figura 4.9 (a) Mapa de iso-absorción de alta resolución de dos ondulaciones del cristal de GaSe de la Figura 4.7(a) para un coeficiente de absorción $\alpha_0 = 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. La energía sigue un patrón periódico en la dirección en la que la deformación cambia su valor y en cambio se mantiene constante a lo largo de las crestas y valles donde la deformación no varía periódicamente. (b) Histograma de la energía de la iso-absorción del mapa de iso-absorción de (a). Se observa una distribución bimodal, la cual es de esperar para un perfil de deformación sinusoidal y una relación lineal entre la deformación y la variación del *bandgap*, en el cual el pico a una energía de 1.6 eV se corresponde con el borde de absorción en las regiones estiradas (crestas) y el pico a 3.0 eV con las regiones comprimidas (valles).

en la Figura 4.8 el valor del coeficiente de absorción α_0 (línea discontinua negra) para entender mejor el comportamiento de los mapas y perfiles de iso-absorción. Estas energías siguen un patrón periódico en la dirección que cambia el valor de la deformación y se mantiene constante a lo largo de las crestas y valles donde la deformación no varía. En la Figura 4.9(b) se representa un histograma de las energías del mapa de iso-absorción. La distribución de energía sigue una distribución bimodal ya que el perfil de deformación es sinusoidal y la relación de deformación en función de la variación del *bandgap* es lineal. La distribución de probabilidad es proporcional al valor absoluto de la inversa de la derivada, por lo que en este caso la distribución bimodal será proporcional a $\left| \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\max}}\right) \right|^{-1}$. Ignorando las divergencias se puede observar en la Figura 4.9(b) la distribución de la energía para una variación sinusoidal de la deformación. El primer pico a una energía de 1.6 eV se corresponde con el borde de absorción en las regiones estiradas (crestas) mientras que el segundo pico a 3.0 eV se corresponde con las regiones comprimidas (valles). Se puede observar una extraordinaria variación del borde de absorción de 1.4 eV en el histograma. En la Figura 4.10, se representa

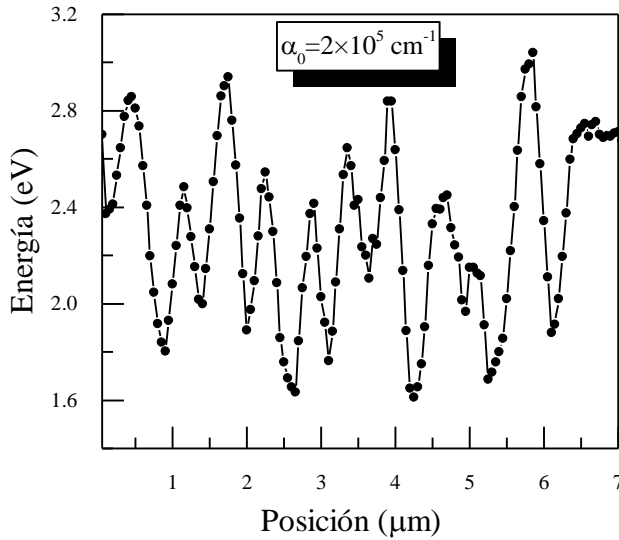


Figura 4.10 Perfil de iso-absorción a $\alpha_0 = 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ de la energía del borde de absorción a lo largo de 10 ondulaciones. El periodo del perfil es, como el de las ondulaciones, $\sim 500 - 700 \text{ nm}$. La energía del borde de absorción se desplaza a energías mayores en los valles donde la deformación es de tipo compresión mientras que se desplaza a energías menores en las crestas en las cuales la deformación es de tipo estiramiento, alcanzando una variación máxima de 1.2 eV.

un perfil de iso-absorción para $\alpha_0 = 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ a lo largo de 10 ondulaciones consecutivas. Existe una oscilación de la energía del borde de absorción correspondiente a la alternancia de los valles y crestas de las ondulaciones.

4.9 Comparación de la micro-transmitancia con la micro-fotoluminiscencia en GaSe 2D

Anteriores estudios de la micro-fotoluminiscencia en cristales de GaSe han demostrado la dificultad de los mismos debido a distintos factores: la intensidad cuando el número de capas se reduce se extingue siendo difícil de distinguir la señal del ruido, la oxidación e incluso el daño por calentamiento del láser [143-147]. Se han caracterizado cristales de pocas capas de GaSe sobre un sustrato de 290 nm de SiO_2/Si mediante espectroscopía micro-Raman utilizando un láser de onda continua de 532 nm (Spectra-Physics), un microscopio óptico confocal modificado limitado por difracción y un espectrómetro con un cámara

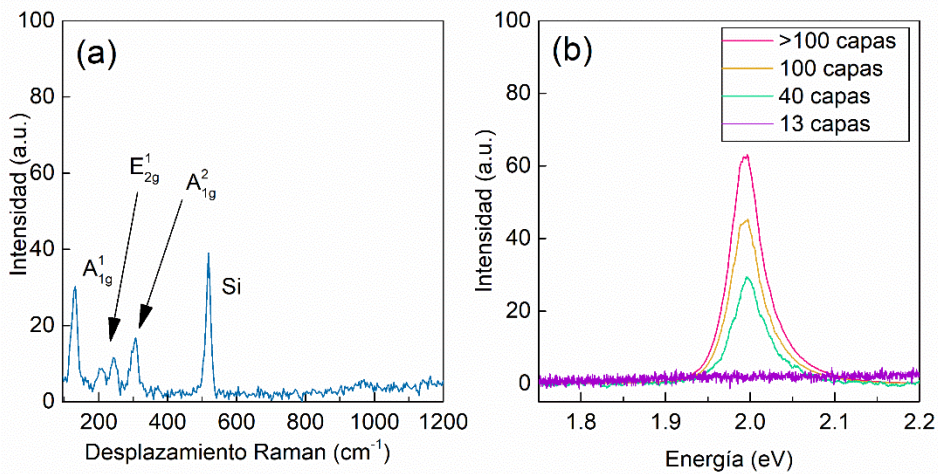


Figura 4.11 (a) Espectro micro-Raman de GaSe bulk exfoliado sobre un sustrato de 290 nm de SiO₂ sobre Si. (b) Espectros de micro-fotoluminiscencia de GaSe de distintos espesores, correspondientes al cristal de GaSe de Figura 4.5(b). Los picos de fotoluminiscencia están relacionados con el *bandgap* del GaSe, que para el GaSe bulk es de 2 eV y la intensidad de fotoluminiscencia disminuye con el número de capas.

CCD refrigerada (detalles en el capítulo 1). La potencia incidente en la muestra ha sido reducida a 100 μ W para evitar daños en los cristales de GaSe y el haz del láser de excitación ha sido enfocado en una región circular de diámetro 1 μ m. Se ha identificado el pico de silicio a 520 cm^{-1} y los picos de GaSe A_{1g}^1 , E_{2g}^1 y A_{1g}^2 a 130, 220 y 310 cm^{-1} , ver Figura 4.11(a) [144; 145; 148]. Utilizando espectroscopía de micro-fotoluminiscencia, en los cristales de muchas capas de espesor se puede distinguir un pico prominente en el espectro a una energía de 2.0 eV relacionado con las transiciones banda a banda del *bandgap* directo del GaSe, ver Figura 4.11(b). Cuando el espesor del cristal se reduce hasta las 13 capas el pico de fotoluminiscencia no puede ser distinguido del ruido. Alternativamente, la absorción óptica requiere una densidad de potencia de cuatro órdenes de magnitud menor. Esto permite que las medidas del borde de absorción utilizando intensidad de potencia baja sea el método más conveniente para determinar el *bandgap* óptico de los cristales de GaSe más finos.

4.10 Comparación con cálculos teóricos realizados con DFT del *bandgap* de GaSe en función de la deformación

Estas medidas son comparadas con cálculos realizados por DFT por Dra. Sahar Pakdel, Dr. Hernán Santos, prof. Juan José Palacios y prof. Elsa Prada. La estructura del GaSe es presentada en las Figura 4.12(a-b). Los cristales de varias capas generalmente se forman mediante el apilamiento no centrosimétrico AB, conocido como ϵ -GaSe. En las Figura 4.12(c-e) se muestra la estructura de bandas obtenidas por DFT para una monocapa, un cristal de siete capas y el caso *bulk* de GaSe. De acuerdo con estudios anteriores en la literatura [116; 140; 149], se ha encontrado que la monocapa de GaSe es un semiconductor de *bandgap* cuasi-directo con una energía de *bandgap* de $E_g = 2.73$ eV. El mínimo de la banda de conducción está localizado en el punto Γ mientras el máximo de la banda de valencia está ligeramente desplazado hacia el punto M, Figura 4.12(c). La dispersión de la banda de valencia cerca del punto Γ tiene forma de sombrero mexicano invertido, la cual se presenta en los tres materiales calcogenoides de galio [111; 112; 150]. Al aumentar el número de capas, el *bandgap* disminuye y la forma de la banda de sombrero mexicano se vuelve más plana, aunque todavía es visible para siete capas, Figura 4.12(d). La banda de valencia finalmente adquiere forma de parábola invertida alrededor del punto Γ para el cristal *bulk*, Figura 4.12(e), obteniéndose un *bandgap* de 1.95 eV, de acuerdo con varios experimentos que han reportado un valor de 2.0-2.1 eV [113; 114]. Además, la estructura de bandas tiene impacto en el coeficiente de absorción. La densidad de estados asociados a la banda de valencia es mucho mayor en el borde de la banda cuando se compara el caso de varias capas con el *bulk*. Esto es debido a la estructura de banda casi plana cuando el número de capas es aproximadamente 10 o menor [111]. Por ello se espera que el coeficiente de absorción sea mayor para los cristales estudiados en el experimento que para el caso del GaSe *bulk*, en el cual la banda de valencia presenta una curvatura estándar parabólica. El método experimental utilizado es adecuado para estudiar la modificación de la estructura de bandas en el cual la deformación modula la energía del *bandgap* verticalmente, correspondientes a transiciones ópticas.

Los autores han considerado primero el efecto de la deformación uniaxial de estiramiento y compresión en la dirección *armchair* en la monocapa. El efecto principal de la deformación de estiramiento es la disminución del *bandgap* mediante un desplazamiento hacia abajo del mínimo de la banda de conducción

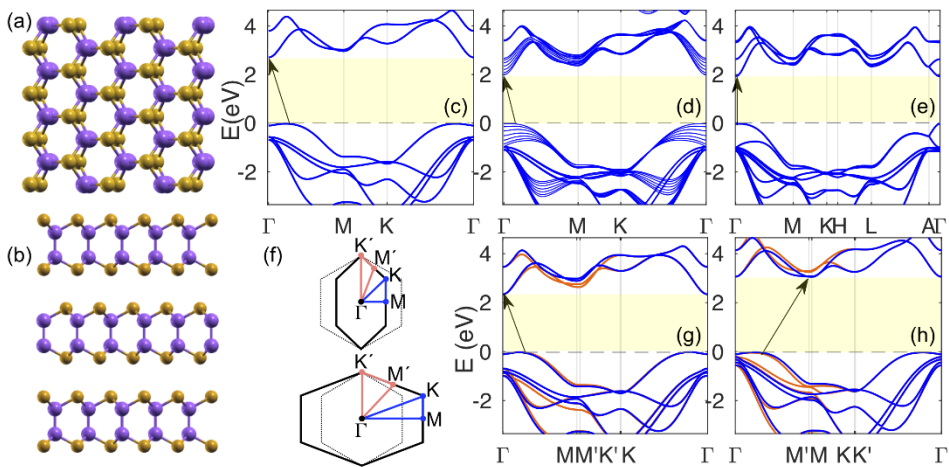


Figura 4.12 (a) Vista superior (inclinada) de GaSe monocapa con los átomos de Ga (morado) y Se (amarillo). (b) Vista lateral de ϵ -GaSe con apilamiento AB entre capas. Estructura de bandas, calculadas por DFT para GaSe (c) monocapa (d) siete capas y (e) *bulk*. (f) Esquema de la primera zona de Brillouin con deformación uniaxial de estiramiento (arriba) y de compresión (abajo) a lo largo de la dirección *armchair*. Se muestra también la primera zona de Brillouin como referencia. Estructura de bandas para la monocapa con deformación de estiramiento de 3 % (g) y de compresión -3 % (h) en la dirección *armchair*. Las flechas indican el *bandgap* en todos los casos. Imagen adaptada de [2].

hacia el punto Γ con respecto al punto M y la división de la parte más alta de la banda de valencia, Figura 4.12(g). Los cálculos revelan de forma anti-intuitiva de acuerdo con la teoría de elasticidad estándar, que la distancia vertical entre los átomos de Ga dentro de una misma celda aumenta con la deformación de estiramiento y reduciendo el *bandgap*, ocurriendo lo contrario cuando la deformación es de compresión. A pesar de que el cambio en la longitud de enlace entre los átomos de Ga es pequeño, hasta de un 2 %, el efecto es visible. Este comportamiento elástico inesperado de los átomos de Ga puede ser debido al carácter iónico del enlace Ga-Se. En la monocapa, con deformación de estiramiento, el espesor es reducido, se reduce la longitud del enlace Ga-Se y los enlaces se vuelven más iónicos, reduciendo la carga de los átomos de Ga, reduciendo el enlace entre los átomos de Ga y separándolos. En cambio, cuando el cristal es comprimido, la distancia Ga-Ga se reduce y el *bandgap* aumenta hasta un cierto de valor de deformación, a partir del cual el *bandgap* pasa de cuasi-directo a indirecto.

Debido a que el cristal de GaSe estudiado experimentalmente es de siete capas, los autores han calculado las bandas hasta el caso de siete capas, hasta

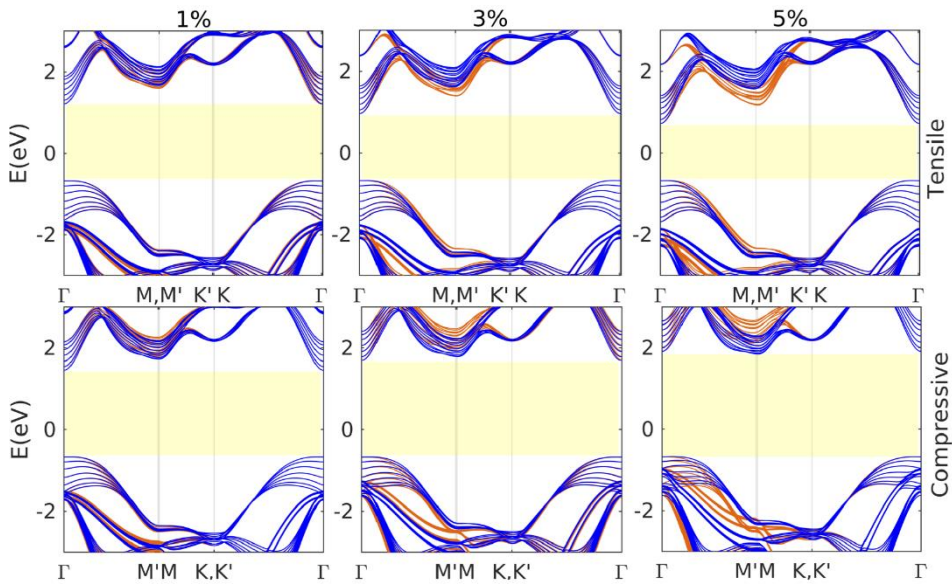


Figura 4.13 Estructura de bandas para un cristal de GaSe de siete capas para diferentes deformaciones en la dirección *armchair*. Los paneles superiores corresponden con una deformación de estiramiento de 1 %, 3 % y 5 % mientras que los paneles inferiores corresponden con deformaciones de compresión de -1 %, -3 % y -5 %. Imagen adaptada de [2].

alcanzar una deformación del 5 %, Figura 4.13, tanto para el caso de estiramiento como el de compresión en la dirección *armchair*; información sobre la estructura de bandas en la dirección *zigzag* puede encontrarse en [2]. La respuesta a las deformaciones en ambas direcciones es la misma, excepto para las deformaciones en las cuales existe una transición de *bandgap* cuasi-directo a indirecto. Esto ocurre para deformaciones de compresión de \sim -5 % para la dirección del cristal *armchair* y con deformaciones un poco menores en la dirección del cristal *zigzag*, como se puede observar en la Figura 4.14.

El análisis realizado por los autores del comportamiento del *bandgap* con la deformación y el número de capas se muestra en la Figura 4.14. Como puede observarse en la Figura 4.14(a) el *bandgap* disminuye con el número de capas, tanto en el caso sin deformar como en los casos de deformación por estiramiento como de compresión. En la Figura 4.14(b) se muestran las diferencias de energía del *bandgap* entre deformaciones de ± 5 % para para ambas direcciones del cristal en función del número de capas. Para el caso de siete capas, que coincide con el valor del cristal estudiado experimentalmente, Figura 4.14(b), se obtiene una variación $\Delta E_g \approx 1.0$ eV con la deformación en la dirección *zig-zag* y una

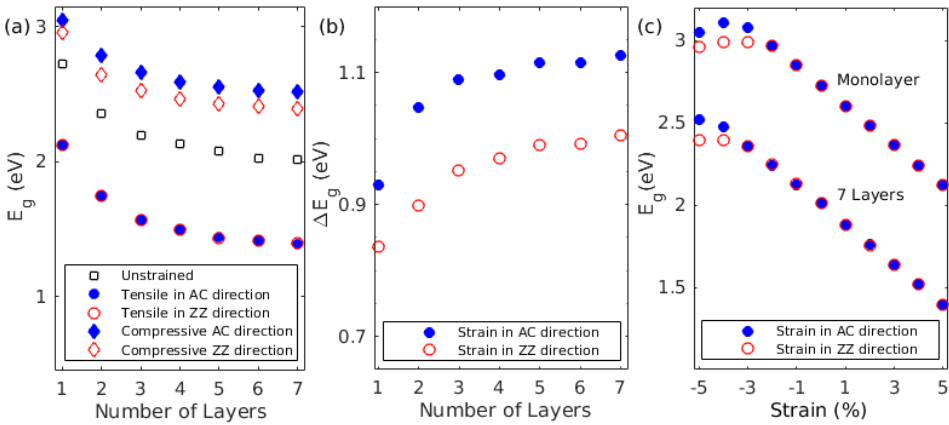


Figura 4.14 Análisis teórico del *bandgap* a partir de los cálculos DFT. (a) Energía del *bandgap* calculada para ϵ -GaSe en función del número de capas, para el caso sin deformar, para una deformación de estiramiento (+5 %) y de compresión (-5 %). La deformación uniaxial en la dirección *armchair* (*zigzag*) viene representada por los símbolos azules sólidos (rojo hueco), mientras el cristal sin deformar se representa en negro. (b) Diferencia de energía de *bandgap* calculada ΔE_g entre ± 5 % para ambas direcciones del cristal en función del número de capas. (c) Energía del *bandgap* calculada en función de la deformación para cristales de GaSe monocapa y siete capas. El comportamiento lineal de E_g con la deformación se pierde cuando se alcanza un -2 % en la monocapa y un -3 % en el cristal de siete capas, como efecto del cambio del *bandgap* cuasi-directo a indirecto. Imagen adaptada de [2].

variación de $\Delta E_g \approx 1.1$ con la deformación en la dirección *armchair*, valores compatibles con el valor experimental $\Delta E_g \approx 1.2$ eV. A pesar de existir una pequeña variación entre las distintas direcciones del cristal, ésta no es significativa cuando se compara con la variación total del *bandgap*, por lo que los valores teóricos y experimentales son compatibles. En la Figura 4.14(c) se observa el comportamiento del *bandgap* cuando se aplica una deformación, tanto para el caso de la monocapa como para el de siete capas. La energía del *bandgap* cambia linealmente con la deformación para casi todo el rango de deformación considerado. En este rango, el *bandgap* se mantiene cuasi-directo y su variación es isotrópica con la dirección de deformación. Sin embargo, este comportamiento lineal e isotrópico se pierde para deformaciones de compresión mayores a -2 % para la monocapa y -3 % para el caso de siete capas, ya que el *bandgap* cambia de cuasi-directo a indirecto. Las medidas de absorción reflejan la variación del *bandgap* con la deformación en la región lineal en las que el *bandgap* es cuasi-directo correspondiéndose con las transiciones ópticas mientras que en las pequeñas regiones en las que el *bandgap* es indirecto podría no reflejarse el

cambio del *bandgap* con la deformación. La variación teórica del *bandgap* alrededor del punto Γ considerando todo el rango de deformación desde +5 % hasta -5 % resulta en una variación isotrópica del *bandgap* más grande de $\Delta E_g \approx 1.2$ eV.

Los autores han ignorado en este análisis la posible presencia de excitones y la reducción del *bandgap* de absorción. Estas suposiciones están justificadas debido a que se ha demostrado en la literatura la ausencia de excitones para cristales menores a ocho capas, tanto de forma experimental como teórica [151]. Estos resultados teóricos muestran que la respuesta del GaSe de varias capas a la deformación es isotrópica en el régimen del *bandgap* cuasi-directo. Además, se ha encontrado que el coeficiente de variación del *bandgap* con la deformación es de 124 meV/% para el caso de siete capas y de 100 meV/% para la monocapa. Estos coeficientes hacen del GaSe uno de los mayores de la familia de semiconductores bidimensionales, mayor que los dicalcogenuros, fósforo negro e incluso mayor que en el InSe, una tabla comparativa puede encontrarse en [152]. Otros estudios de la deformación en cristales de GaSe *bulk* han reportado coeficientes similares [121], pero sin lograr alcanzar deformaciones tan elevadas obteniendo desplazamientos del borde de absorción significativamente menores.

4.11 Conclusiones

En conclusión, se ha conseguido una fuerte modulación del *bandgap* mediante la deformación en GaSe de varias capas. Se han obtenido perfiles periódicos de deformación de estiramiento y compresión de hasta 5 % mediante la ondulación de cristales de GaSe. Las medidas de micro-transmitancia limitadas por difracción del borde de absorción muestran un desplazamiento a mayores energías para deformaciones de compresión y a menores energías para deformaciones de estiramiento. Los cálculos de DFT realizados por un grupo colaborador muestran que las variaciones del *bandgap* son debidas a la tensión en el plano. En el rango de deformaciones de estiramiento de 5 % a compresión de -3 % en el que la respuesta electrónica es isotrópica, el coeficiente de la variación lineal del *bandgap* con la deformación es de 124 meV/% para un cristal de GaSe de siete capas de espesor, valor compatible con los resultados experimentales. La alta deformación alcanzada en los cristales da lugar a una variación de 1.2 eV desde la máxima deformación de estiramiento a la máxima deformación por compresión, la cual es, según nuestros conocimientos, la mayor variación de

energía de *bandgap* en materiales semiconductores bidimensionales de la familia de los monocalcogenuros.

El gran desplazamiento mostrado abre la posibilidad de estudiar esta familia de cristales 2D aprovechando su gran coeficiente de variación del *bandgap* con la deformación. Otro material con grandes perspectivas es el InSe, también de la familia de los monocalcogenuros, pero con un *bandgap* en el infrarrojo cercano de 1.25 eV y con un coeficiente de variación del *bandgap* con la deformación mecánica parecido al del GaSe.

5

Modulación dinámica del *bandgap* en membranas suspendidas de InSe mediante deformación mecánica

La modulación del *bandgap* en los cristales 2D monocalcogenuros es

estudiada en la actualidad debido a su gran coeficiente de variación del *bandgap* con la deformación. Para ello, se ha estudiado un cristal semiconductor de la familia de los monocalcogenuros, InSe. Si en el capítulo anterior nos centrábamos en la deformación estática del GaSe, aquí se ha estudiado la modulación del *bandgap* en cristales de InSe suspendidos sometidos a una deformación mecánica local utilizando una punta de AFM. Mediante el diseño de una técnica de membranas suspendidas sobre sustratos de Si₃N₄ de forma que ambos lados de las membranas son accesibles, es posible someter al cristal a una deformación local y estudiar espectroscopía de micro-fotoluminiscencia simultáneamente, sin producir oscurecimiento con el nanoindentador. Se han transferido cristales de

InSe sobre sustratos de 200 nm de Si_3N_4 que permiten estudiar de manera confocal espectroscopía de micro-fotoluminiscencia mientras se realizan ciclos de nanoindentación mediante una punta de AFM. Este diseño permite estudiar la pretensión y la distribución de la deformación producida en las membranas cuando son sometidas a una fuerza en el centro de las mismas con el nanoindentador además de evaluar su comportamiento cuando son sometidas a repeticiones de más de 100 ciclos preservando sus propiedades optoelectrónicas y mecánicas.

5.1 Introducción

La modulación del *bandgap* de los materiales semiconductores es una interesante técnica para estudiar el comportamiento de materiales optoelectrónicos. Dos formas son normalmente utilizadas para estudiar tales comportamientos: confinamiento cuántico y deformación local. El confinamiento cuántico consiste en la variación de las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales bidimensionales cuando su espesor es reducido a unos pocos nanómetros. Estos cambios en las propiedades optoelectrónicas pueden dar lugar a un cambio en el tipo de semiconductor: en general el valor del *bandgap* del semiconductor aumenta cuando el espesor se reduce, pero adicionalmente en dicalcogenuros (TMDCs), cuando el espesor del cristal es reducido a la monocapa, el *bandgap* cambia de indirecto a directo [43; 59; 153] y en monocalcogenuros (PTMCs) cambia de directo a cuasi-directo [2; 154]. Estos materiales bidimensionales son un caso especialmente interesante debido a que pueden estirarse y comprimirse mediante la aplicación de grandes tensiones deformándose antes de la rotura. Diferentes técnicas han sido utilizadas para el estudio del *bandgap* en materiales semiconductores bidimensionales: estáticas y dinámicas. Dentro de las estáticas, el método más utilizado es la formación de ondulaciones mediante la aplicación de una fuerza axial en un sustrato cuyo módulo de Young es sustancialmente menor [2; 95; 97]. Entre las dinámicas destacan las técnicas siguientes: la aplicación de fuerzas de compresión o de estiramiento a un sustrato [118; 122], estiramiento piezoeléctrico de un sustrato mediante la aplicación de un campo eléctrico externo [124] y la expansión térmica de un sustrato [155]. A esta lista de técnicas dinámicas del estudio de las propiedades optoelectrónicas, se ha diseñado un sistema experimental que permite el estudio dinámico, reversible y repetible del *bandgap* de cristales

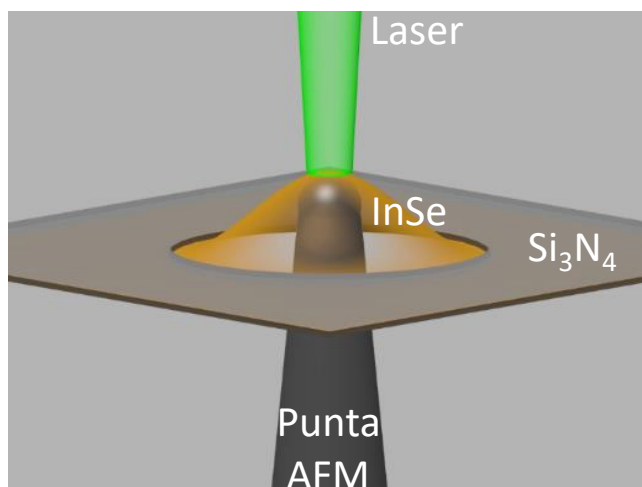


Figura 5.1 Esquema del dispositivo experimental para la modulación del *bandgap* de membranas de InSe suspendidas sobre un sustrato de 200 nm de Si₃N₄ y su estudio mediante espectroscopía de fotoluminiscencia. Mediante la aplicación de una fuerza con una punta de AFM se modifica el *bandgap* de la membrana de InSe y se estudia la distribución de la deformación a mediante fotoluminiscencia.

bidimensionales semiconductores mediante la nanoindentación de membranas suspendidas.

5.2 Estructura del InSe 2D

La nanoindentación de materiales bidimensionales ha sido frecuentemente utilizada para el estudio de propiedades de cristales de espesor atómico como el grafeno [99; 156], MoS₂ [101; 157], GaSe [158], InSe [159] y fósforo negro [160; 161] con el objetivo de determinar su módulo de Young y la máxima tensión aplicable. Estos estudios han demostrado que el grafeno es el material 2D más fuerte con un módulo de Young cercano a 1 TPa [99; 156], mientras que InSe, uno de los elementos de la familia de los monocalcogenuros de post-transición, es un material 2D más blando, con un módulo de Young en el plano dos órdenes de magnitud inferior, 23 GPa [162]. InSe es un material semiconductor bidimensional que está formado por elementos del grupo de

metales de post-transición IIIA (Ga, In) con los elementos del grupo VI (S, Se, Te) con la estructura Se-In-In-Se, ver Figura 5.2(a). La monocapa de InSe está formada por dos subredes con forma hexagonal formada por átomos de In y Se con un apilamiento tipo AA. La interacción de las capas es débil tipo van der Waals con una distancia intercapa de 0.8 nm [163]. A pesar de la existencia de varios apilamientos, el más común es aquél en el cual los átomos de indio de una capa están alineados con los átomos de selenio de la otra, γ -InSe, Figura 5.2(b) [164].

La estructura de bandas de InSe muestra que para su estado *bulk* es un semiconductor directo con un *bandgap* de 1.25 eV en la región del infrarrojo cercano, valor obtenido tanto en estudios mediante medidas experimentales [165; 166] como por cálculos teóricos de DFT [152; 167]. Cuando el espesor es reducido por debajo del orden de las decenas de nanómetros, la estructura de bandas cambia de *bandgap* directo a cuasi-directo, donde la banda de valencia cambia su forma parabólica a sombrero mexicano invertido cerca del punto Γ , como ocurre en los PTMCs [2; 154]. Este cambio en la estructura de bandas hace del InSe un semiconductor cuasi-directo dependiente del espesor, con un *bandgap* variando desde la región del infrarrojo cercano 1.3 eV para un espesor de 13 nm hasta el visible con un gap 2.9 eV para el caso límite de la monocapa [163; 165]. Estos estudios experimentales han sido complementados con estudios teóricos utilizando cálculos DFT [154; 168]. Estudios previos de InSe han estudiado sus

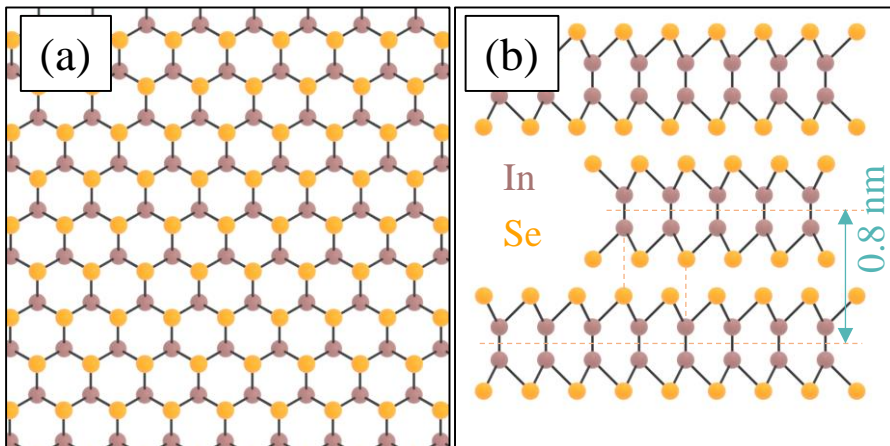


Figura 5.2 Esquema de la estructura cristalina de γ -InSe. (a) Vista superior de la monocapa de InSe donde los átomos de indio se representan por esferas moradas mientras que los átomos de selenio por esferas amarillas. (b) Vista lateral de InSe de tres capas con apilamiento AA de la subredes, apilamiento AB entre capas y distancia intercapa $d = 0.8$ nm.

propiedades ópticas [165; 169; 170] y su implementación en campos como la straintrónica y la optoelectrónica [152; 163; 166; 171; 172]. La variación de la deformación en membranas suspendidas ha sido estudiado previamente en monocapas de MoS₂ [118; 173-175] y grafeno de varias capas utilizando espectroscopía de fotoluminiscencia y Raman. Estos estudios se han realizado mediante la aplicación de diferencias de presión a ambos lados de las membranas lo cual hace el proceso lento o la aplicación de deformación mediante una punta de AFM tiene el inconveniente que puede llegar a oscurecer la muestra al interponerse en el camino de la excitación. Aquí se van a estudiar membranas suspendidas de InSe totalmente accesibles por ambos lados. De esta forma se puede aplicar una deformación a la membrana y realizar espectroscopía de fotoluminiscencia por el otro sin oscurecer con el *cantilever* ninguna región de la muestra, Figura 5.1.

5.3 Fabricación de membranas suspendidas

La fabricación de membranas de InSe se realiza mediante la transferencia de cristales exfoliados micro-mecánicamente y posteriormente transferidos a una rejilla de TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Se utilizan sellos viscoelásticos (Gel-Pak) de PDMS para exfoliar los cristales de InSe a partir de material *bulk* (HQ Graphene), Figura 5.3(a-b). Una vez identificados los cristales a estudiar, son transferidos mediante una técnica seca determinista [6], sobre una rejilla de TEM (TED PELLA; Holey Silicon Nitride Support Film). Esta rejilla está formada por un sustrato soporte de 3 mm de diámetro y 200 μm de espesor de silicio. Sobre esta oblea se crece 200 nm de Si₃N₄. Después por métodos de ataque químico en el silicio se crea una ventana cuadrada de 500 nm de lado. Sobre la lámina de Si₃N₄ se han realizado agujeros o nanoporos pasantes de distintos diámetros, desde 100 nm hasta 5 μm. Se han adquirido rejillas con agujeros de 5 μm de diámetro cuyo paso o distancia entre agujeros es 10 μm. La transferencia determinista permite la transferencia de los cristales exfoliados al sustrato de Si₃N₄ a pesar de la baja adherencia entre el cristal y el sustrato por los agujeros, Figura 5.3(c-d).

La imagen de microscopia óptica de Figura 5.4 muestra un cristal de dos espesores, 10 nm y 30 nm, sobre un sustrato de Si₃N₄. El espesor de los cristales es medido con un AFM en modo contacto, ver insertos de la Figura 5.4 adquiridos a lo largo de las líneas discontinuas blancas. La ventaja fundamental de utilizar

este sustrato $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ en vez de los sustratos convencionales de SiO_2/Si con agujeros es la fabricación de membranas suspendidas en donde se puede aplicar nanoindentación y estudiar fotoluminiscencia para cada uno de los lados.

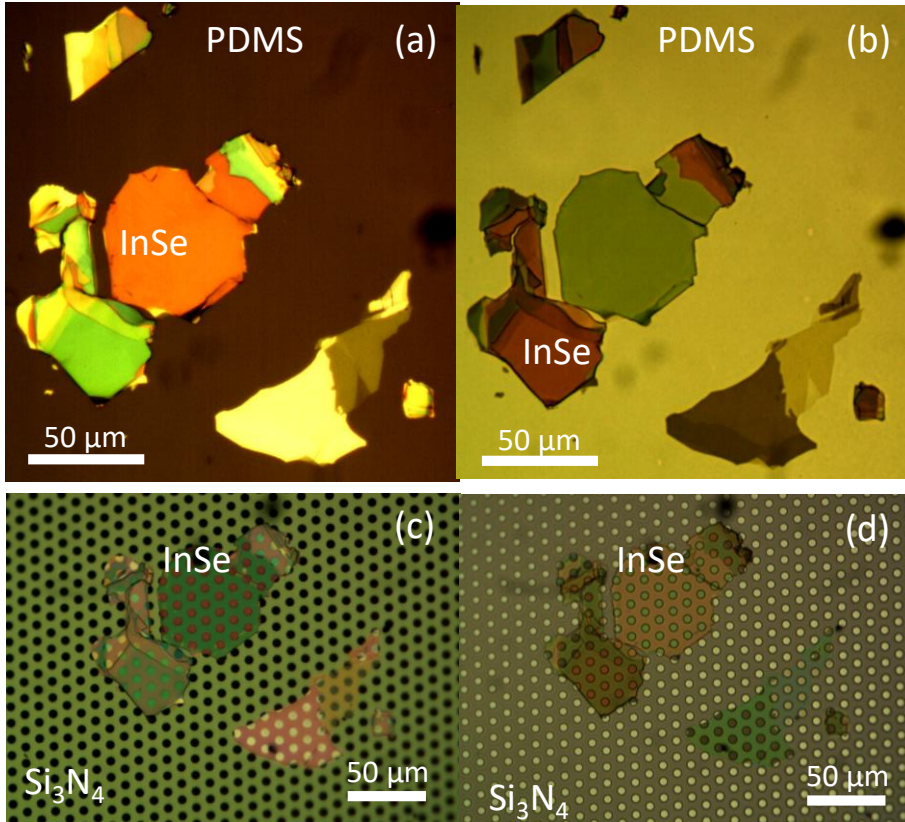


Figura 5.3 (a) Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación de cristales de InSe sobre un sustrato PDMS. Los diferentes colores se relacionan con distintos espesores de InSe debido a la interferencia óptica pudiéndose identificar los más finos por su tonalidad grisácea. (b) Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de los mismos cristales que en (a), donde los cristales de menor espesor son los de mayor transparencia. (c) Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación de los cristales de InSe de (a) transferido a la rejilla de TEM mediante una técnica de transferencia determinista. Nótese que si se compara con (a) ambas imágenes son en modo epi-iluminación y los espesores tienen distinto color debido al distinto índice de refracción del PDMS respecto al del Si_3N_4 según la interferencia dada por las leyes de Fresnel. (d) Imagen de microscopía óptica en modo transmisión de los mismos cristales de InSe de (a). Nótese que las zonas suspendidas tienen tonalidades parecidas al mismo cristal sobre PDMS de (b) pero sobre el sustrato cambia su tonalidad según la ley de Fresnel.

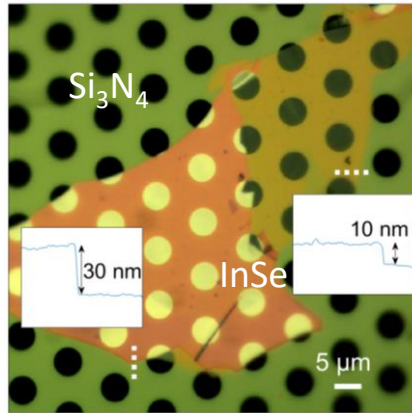


Figura 5.4 Imagen de microscopía óptica en modo epi-iluminación de un cristal de InSe de 10 y 30 nm de espesor (naranja) sobre un sustrato de 200 nm de Si₃N₄ (verde) con agujeros de 5 μm de diámetro y un paso de 10 μm.

5.4 Sistema experimental para el estudio de espectroscopía de micro-fotoluminiscencia en función de la deformación local

Esta configuración nos permite evitar que la punta pueda interponerse en el camino del láser de excitación. Dos nanoposicionadores lineales son utilizados para mover la muestra y un nanoposicionador vertical desplaza la punta, con resolución de posicionamiento fino subnanométrico. La punta, la cual está especialmente diseñada para experimentos de nanoindentación, está hecha de HDC/LHC (*high density-diamond like carbon*) y tiene forma esférica de radio 303 nm (Nanotools, NT_B300_v0010), medida en SEM (*scanning electron microscopy*). Para las medidas de espectroscopía de micro-fotoluminiscencia se ha utilizado un microscopio óptico confocal, un láser de onda continua verde de 532 nm y una cámara CCD refrigerada (detalles en el capítulo 1). El láser de excitación es enfocado en la muestra utilizando una fibra monomodo y un objetivo de 50X con una apertura numérica 0.80 NA, el cual está limitado por el límite de difracción de Abbe que, para una longitud de onda de 532 nm, será:

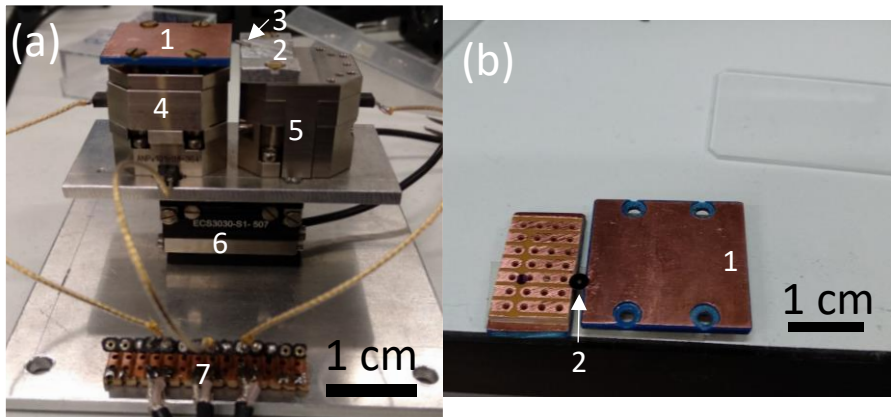


Figura 5.5 (a) Fotografía del montaje experimental para la nanoindentación de membranas suspendidas de cristales bidimensionales y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. (1) Portamuestras. (2) Portacantilevers. (3) Cantilever para la nanoindentación. (4) Dos nanoposicionadores lineales para desplazar la muestra. (5) Un nanoposicionador vertical para desplazar la punta de AFM. (6) Dos nanoposicionadores lineales de bucle cerrado para realizar los mapas de espectroscopía de fotoluminiscencia. (7) Conexiones coaxiales para el desplazamiento de los nanoposicionadores. (b) Fotografía del montaje experimental para la fijación de la muestra en el portamuestras. (1) Portamuestras. (2) Muestra.

$$d = \frac{\lambda}{2NA} = 330 \text{ nm} . \quad (5.1)$$

La potencia del láser es reducida a $50 \mu\text{W}$ para evitar el calentamiento de la muestra y evitar posibles daños como ya se ha reportado en la literatura [176]. Para medir la micro-fotoluminiscencia y barrer regiones de la muestra para la elaboración de mapas de fotoluminiscencia con el objetivo de estudiar la variación del *bandgap* en las membranas suspendidas, se utilizan dos nanoposicionadores lineales (Attocube, ECSx3030) de bucle cerrado (*encoder*). Estos nanoposicionadores tienen un *encoder* que permite saber en qué posición está la muestra y tienen una repetibilidad de 50 nm.

5.5 Nanoindentación de membranas suspendidas con una punta de AFM

La nanoindentación de las membranas, asumiendo un modelo mecánico simplificado continuo, la relación entre la fuerza aplicada por la punta F y la deformación δ producida es [177; 178]:

$$F = \left[\frac{4\pi E}{3(1-\nu^2)} \left(\frac{t^3}{R^2} \right) \right] \delta + \pi \sigma_0^{2D} \delta + \left(\frac{q^3 E t}{R^2} \right) \delta^3, \quad (5.2)$$

donde E es el módulo de Young, t es el espesor de la membrana, ν es el coeficiente de Poisson, R es el radio de la membrana, σ_0^{2D} es la pretensión de la membrana y $q = (1.05 - 0.15\nu - 0.16\nu^2)^{-1}$ es un parámetro adimensional. El primer término de la ecuación (5.2) corresponde al comportamiento mecánico de un disco (*plate*) con cierta rigidez a la flexión (*bending*). El segundo término corresponde al comportamiento mecánico de una membrana estirada cuyo origen

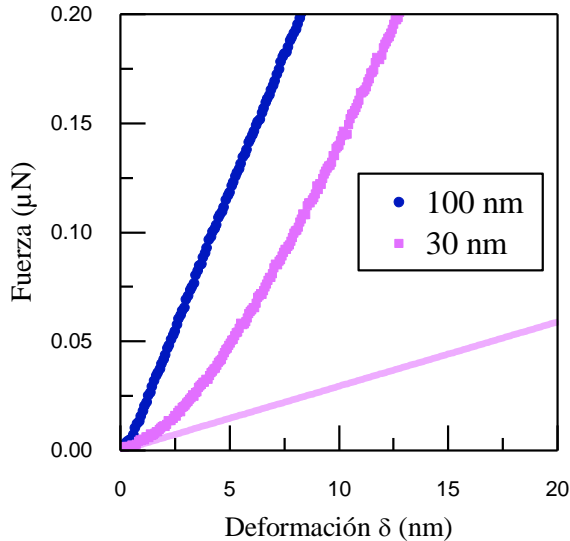


Figura 5.6 Curvas de fuerza en función de la deformación. La curva azul representa la indentación en una membrana de 100 nm de espesor, cuyo comportamiento es lineal debido a su gran espesor. La curva morada representa la indentación en una membrana de 30 nm, cuyo comportamiento cerca del origen es lineal representada por la recta rosa y para grandes indentaciones su comportamiento es cúbico.

podría deberse a la adhesión con el sustrato o por fuerzas introducidas en el proceso de fabricación. El tercer término describe el comportamiento cúbico de la membrana cuando está en la región de estiramiento (*stretching*) para grandes indentaciones [178]. Para el caso de los cristales de espesor 100 nm, la membrana se comporta como un disco, de forma lineal, debido a su gran espesor, mientras que para las membranas más finas se comporta de forma cúbica. En la Figura 5.6 se representan las indentaciones realizadas con la punta para estudiar el comportamiento al aplicar una fuerza en las membranas, de espesor 100 y 30 nm. Para el caso de membranas de espesor 100 nm, las nanoindentaciones tienen un comportamiento lineal y las membranas se comportan como discos. En cambio, para las nanoindentaciones en las membranas de 30 nm, cerca del origen cuando la fuerza es moderada se comportan linealmente, pero para deformaciones mayores a 10 nm su comportamiento es cúbico, ver Figura 5.6. Esto también es aplicable a membranas de espesor menor a 30 nm debido a que el término no lineal es el más dominante.

5.6 Fotoluminiscencia en sustratos de Si_3N_4 con agujeros

Mediante espectroscopía de fotoluminiscencia se ha estudiado las membranas suspendidas de InSe. Debido a que la energía de enlace del excitón medida en *bulk* InSe es relativamente pequeña, 65.5 meV [179], se puede relacionar el *bandgap* óptico medido por espectroscopía de fotoluminiscencia con el *bandgap* de InSe 2D. Al ser la energía del fotón emitido por un semiconductor directo [180]:

$$\hbar\omega = E_{\text{gap}} - E_{\text{ex}} \approx E_{\text{gap}}. \quad (5.3)$$

Primero se estudia la fotoluminiscencia del sustrato. El espectro de fotoluminiscencia del nitruro de silicio muestra un pico prominente cuya intensidad máxima está a una energía $E = 1.75$ eV. En cambio, en los agujeros donde no hay sustrato, no se observa fotoluminiscencia, ver Figura 5.7(a). Se han realizado mapas de luminiscencia para ver el fondo luminiscente de Si_3N_4 , ver Figura 5.7(b). Se observa como la fotoluminiscencia en el sustrato es uniforme y en las cercanías de 1.25 eV, donde está aproximadamente el pico de fotoluminiscencia del InSe, este fondo luminiscente es pequeño, por lo que este

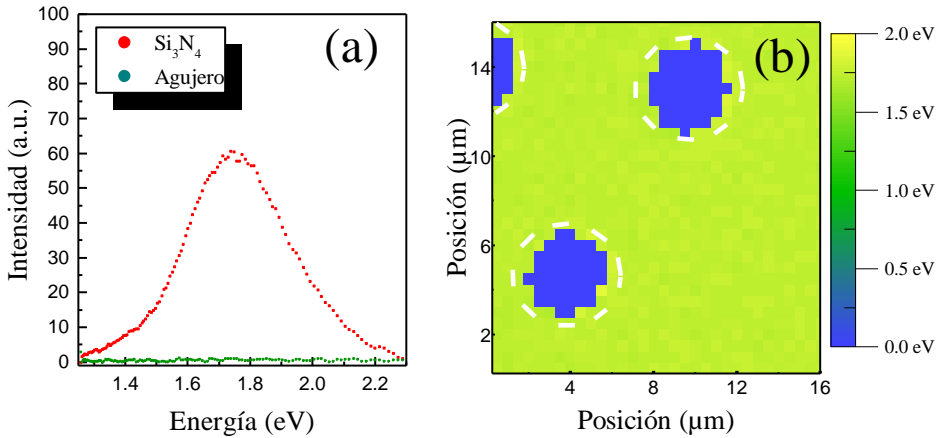


Figura 5.7 (a) Espectro de fotoluminiscencia del sustrato Si_3N_4 (rojo) y del agujero (verde). Se puede identificar un pico centrado en 1.75 eV en el sustrato y en cambio, no se observa fotoluminiscencia en el agujero. (b) Mapa de fotoluminiscencia del sustrato representándose la energía de la máxima intensidad del pico de fotoluminiscencia. Las líneas discontinuas blancas representan los bordes de los agujeros.

sustrato es el adecuado para nuestros experimentos de deformación de membranas suspendidas de InSe.

5.7 Fotoluminiscencia en membranas suspendidas de InSe

En las medidas de micro-fotoluminiscencia de distintos espesores de las membranas de InSe denotaremos su energía como E_i , siendo $i = 100, 30$ o 10 , dependiendo del espesor: 100, 30 o 10 nm. Para la membrana de 100 nm de espesor, la energía del pico de máxima intensidad es $E_{100} = 1.246$ eV, ver Figura 5.8. Esta medida es compatible con los valores reportados en la literatura de 1.25 eV del *bandgap* del InSe para cristales de espesor mayor a 15 nm [165]. Cuando el espesor de la membrana es 30 nm, se puede identificar una disminución de la intensidad de luminiscencia debido a la reducción de material luminiscente, como ya ha sido reportado en la literatura, pero la energía apenas varía, $E_{30} = 1.249$ eV. En las membranas de 10 nm se observan los efectos del confinamiento cuántico al desplazarse el pico de fotoluminiscencia hacia energías mayores, $E_{10} = 1.278$ eV, ver Figura 5.8(c). Si se aplica una fuerza con la punta, se induce una tensión estiramiento en la membrana produciendo una deformación y se observa como el pico de fotoluminiscencia se desplaza hacia energías menores, ver Figura 5.8. Este comportamiento junto con la disminución de intensidad de

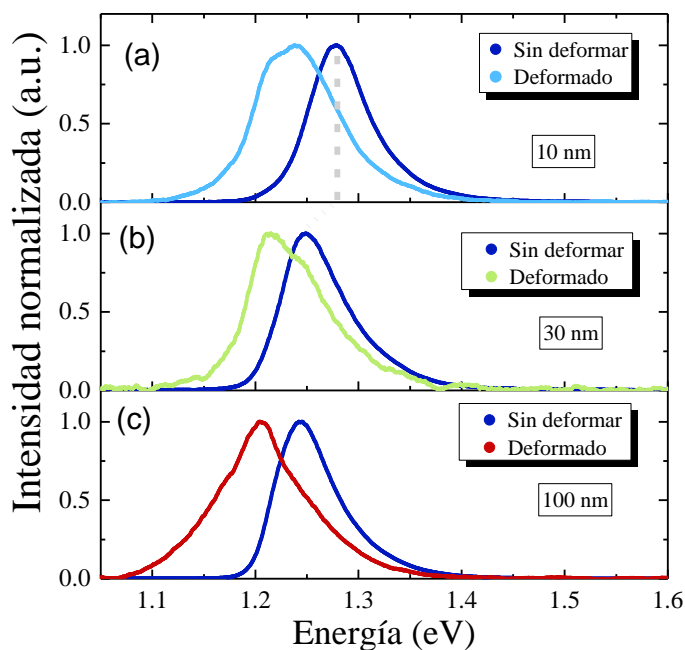


Figura 5.8 Espectro normalizado de micro-fotoluminiscencia en membranas suspendidas de InSe sin deformar de espesor (a) 10 nm, (b) 30 nm y (c) 100 nm representados en azul oscuro. Nótese que para la membrana de 10 nm de espesor la energía del *bandgap* se desplaza a energías mayores debido al confinamiento cuántico (línea gris discontinua). Espectros de fotoluminiscencia normalizados de las membranas de InSe, para cada espesor representadas en azul claro, verde y rojo, respectivamente.

fotoluminiscencia cuando se deforma el cristal coincide con estudios previos en deformaciones uniaxiales de cristales de InSe [152].

5.8 Estudio de la pretensión en membranas suspendidas de InSe mediante microscopía de micro-fotoluminiscencia

A continuación, vamos a estudiar la pretensión de las membranas de InSe utilizando espectroscopía de micro-fotoluminiscencia. Se realizan mapas de fotoluminiscencia de las membranas suspendidas de la Figura 5.4, y se representa en un mapa la energía del pico cuando la intensidad es máxima, Figura 5.9. Se pueden identificar regiones de tonalidad verdosa en los centros de los mapas, las cuales están relacionadas con las membranas suspendidas mientras que las

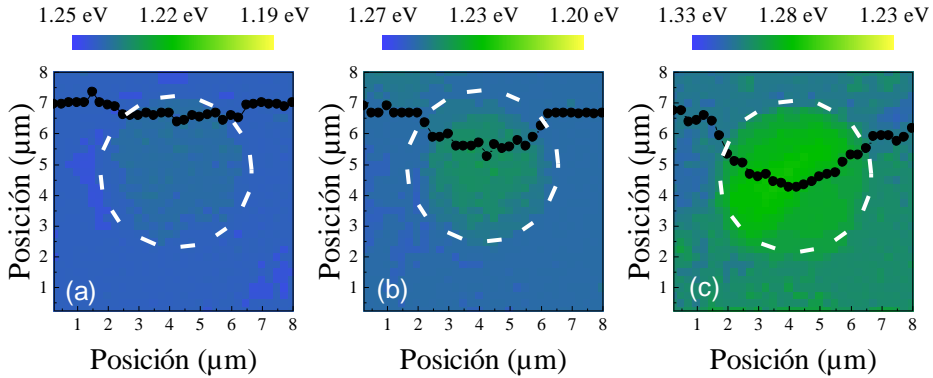


Figura 5.9 Mapas de micro-fotoluminiscencia de la energía del pico de InSe en membranas suspendidas sin deformar de espesor (a) 100 nm, (b) 30 nm y (c) 10 nm. Se representa un perfil trazado a través del centro de la membrana mediante círculos sólidos negros para visualizar la variación del *bandgap* ente la parte sujeta y suspendida. Nótese cómo la variación en las membranas de 10 nm de espesor es mucho mayor que en las membranas de 100 nm como consecuencia de la tensión radial en las membranas más finas. Las líneas discontinuas blancas representan los bordes de las membranas.

regiones azuladas están relacionadas con el cristal sujeto. Se puede encontrar una diferencia entre las regiones suspendidas (mayor energía) y las regiones sobre el sustrato de Si_3N_4 (menor energía) de $\Delta E_{100} = 4$ meV, $\Delta E_{100} = 9$ meV y $\Delta E_{100} = 29$ meV. Esta diferencia de energía depende del espesor debido a que, si la pretensión de las membranas es aproximadamente igual, cuanto menor espesor tenga, mayor deformación se producirá en la misma. Asumiendo un coeficiente biaxial de variación de *bandgap* con la deformación similar al uniaxial en InSe de 100 meV/% [152], un módulo de Young en el plano $E = 23$ GPa [162], un coeficiente de Poisson $\nu = 0.27$ [181] y una relación pretensión-deformación [182]:

$$\sigma_0^{2D} = \frac{Et}{1 - \nu} \varepsilon. \quad (5.4)$$

Se obtienen las pretensiones $\sigma_{100}^{2D} = 1.26$ N/m, $\sigma_{30}^{2D} = 0.85$ N/m y $\sigma_{10}^{2D} = 0.91$ N/m. Aquí se ha vuelto a utilizar la notación σ_i^{2D} , donde $i = 100, 30$ o 10 se corresponde con el espesor de la membrana estudiada. El valor a lo largo de la pretensión se calcula a partir de la deformación de la membrana, pero este valor

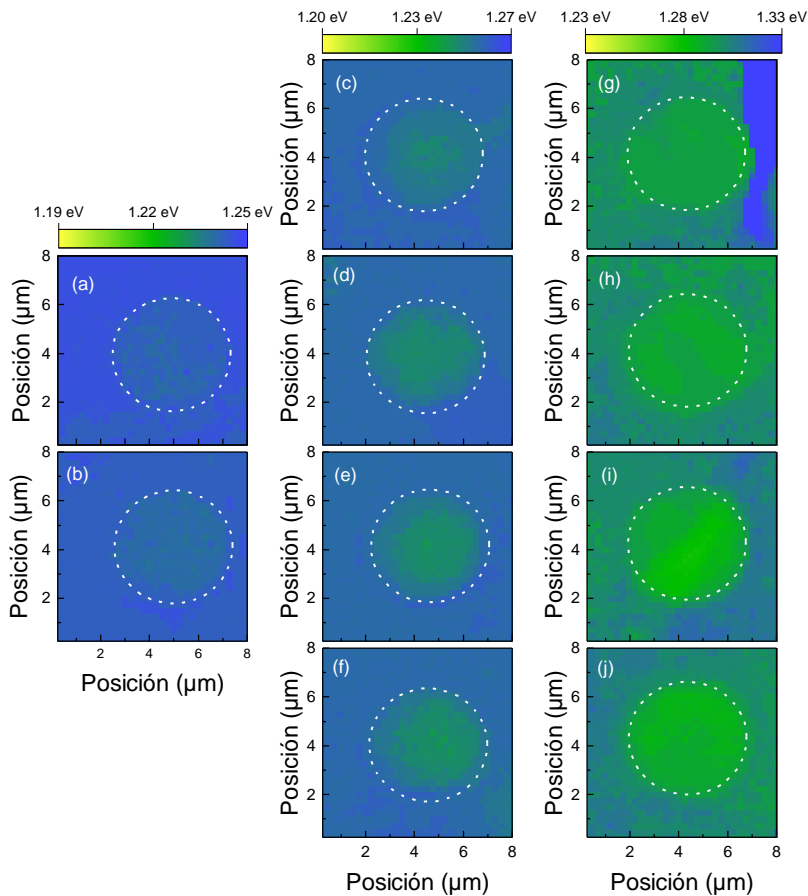


Figura 5.10 Mapas de la energía de fotoluminiscencia de membranas suspendidas de InSe de espesor (a-b) 100 nm, (c-f) 30 nm y (g-j) 10 nm. Las líneas discontinuas blancas representan los bordes de las membranas. Nótese como el comportamiento del *bandgap* en todas las membranas es similar; independientemente de su espesor, la región suspendida tiene un *bandgap* menor que la región sujeta como efecto de la pretensión, ≈ 1 N/m.

no es constante debido a que el origen de esta tensión puede deberse a fuerzas introducidas durante el proceso de fabricación o por la adhesión con el borde de los agujeros. Estos valores son del mismo orden de magnitud que los obtenidos en previos estudios de membranas en grafeno, MoS₂ e InSe, los cuales son próximos a 1 N/m [99; 157; 159]. Un perfil a lo largo del centro de las membranas de los mapas de las Figura 5.9(a-c) muestra la deformación debido a la pretensión para los distintos espesores de las membranas. Para el caso de la membrana de espesor 100 nm, el perfil desciende levemente en el centro de la membrana

mientras que cuando el espesor es reducido a 10 nm, el perfil cae en el centro de la membrana de forma más pronunciada. Esto es consecuencia de la tensión radial, que cuando el espesor de la membrana es menor, la deformación en la membrana es mayor.

La Figura 5.10 representa mapas de la energía de fotoluminiscencia para distintas membranas. El *bandgap* de la región asociada con la membrana suspendida tiene un valor menor cuando es comparado con el valor de la membrana sujeta por el sustrato, independientemente de su espesor. Esto es un efecto de la pretensión de las membranas cuyo valor es del mismo orden de magnitud en todas las membranas, 1 N/m. De esta forma las membranas de menor espesor tendrán una mayor deformación, como se observa en la Figura 5.10. En los mapas de micro-fotoluminiscencia se observa como para las membranas más finas, las regiones suspendidas tienen un color más verdoso que para las regiones suspendidas de membranas más gruesas, asociada a la mayor variación del *bandgap*.

5.9 Estudio de la pretensión en membranas suspendidas que cubren parcialmente los agujeros del sustrato

Se ha realizado un estudio adicional de la pretensión en las membranas suspendidas de InSe cuando los cristales cubren parcialmente los agujeros del sustrato. Cuando el cristal cubre totalmente el agujero la tensión radial es aplicada en el borde de la membrana suspendida en todas las direcciones radiales. Éste es el caso de la Figura 5.11(b), donde se encuentra una variación del *bandgap* entre la zona suspendida y sujeta de 20 meV. En cambio, cuando el cristal cubre parcialmente el agujero, la tensión en el borde de la membrana no cubre todas las direcciones radiales y la variación del *bandgap* es menor, obteniéndose una variación de 12 y 14 meV para las membranas cuyos mapas de fotoluminiscencia se representan en las Figura 5.11(c-d). Aplicando la ecuación (5.4) de la pretensión, el módulo de Young del InSe $E = 23$ GPa, el coeficiente de variación del *bandgap* del InSe con la deformación de 100 meV/%, el coeficiente de Poisson del InSe $\nu = 0.27$ y el espesor de la membrana de 20 nm, la pretensión en la membrana que cubre totalmente el agujero, que llamaremos σ_b^{2D} debido a que está representada en la Figura 5.11(b), $\sigma_b^{2D} = 1.2$ N/m y para las membranas que cubren parcialmente los agujeros, que llamaremos σ_c^{2D} y σ_d^{2D} por ser representadas sus mapas de micro-fotoluminiscencia en las Figura 5.11(c-d), $\sigma_c^{2D} = 0.75$ N/m

y $\sigma_d^{2D} = 0.88 \text{ N/m}$. Por lo tanto, se han obtenido pretensiones similares a las previamente reportadas en membranas suspendidas de aproximadamente 1 N/m [99; 157; 159] y comprobado que cuanto mayor sea la superficie cubierta por la membrana, mayor será el perímetro en contacto con el sustrato y mayor será la deformación producida en la membrana por la pretensión.

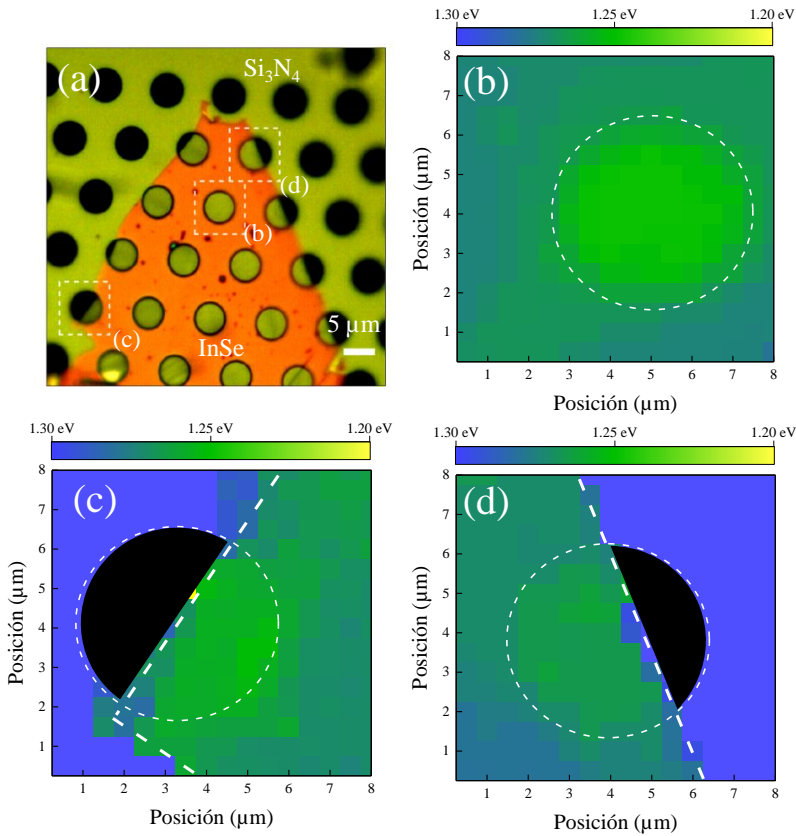


Figura 5.11 Pretensión en membranas suspendidas de InSe. (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal de 20 nm de espesor (naranja) sobre un sustrato de 200 nm de Si_3N_4 (amarillo). (b-d) Mapas de la energía de fotoluminiscencia de las regiones marcadas en (a). Las líneas discontinuas blancas representan los bordes de los agujeros del sustrato y los límites del cristal. Las regiones verdes se corresponden con las regiones del InSe mientras que las azules se corresponden con el sustrato. En aquellas regiones donde el cristal no cubre el agujero, la fotoluminiscencia se representa en negro.

5.10 Estudio de la deformación de las membranas suspendidas mediante nanoindentación y micro-fotoluminiscencia

Para estudiar la variación del *bandgap* con la deformación, se aplica una fuerza con una punta de AFM en el centro de las membranas, ver Figura 5.12. Se identifica una región verdosa en el centro de los mapas relacionado con el desplazamiento a menores energías del *bandgap* de las membranas deformadas. En el centro de la región deformada, que coincide con la posición donde la punta está aplicando fuerza, se ha identificado la máxima deformación de estiramiento producida. En este punto es donde se encuentra el mínimo valor del *bandgap* como reflejan los perfiles de la Figura 5.12. Entre la energía del *bandgap* de la membrana sujeta donde se asume que no está deformada y el valor de la membrana deformada, se obtienen unas variaciones de energía de 40, 43 y 76 meV, para las membranas de espesores 100, 30 y 10 nm. Aplicando un coeficiente de variación de *bandgap* con la deformación de 100 meV/%, las deformaciones máximas producidas en las membranas son 0.40 %, 0.43 % y 0.76 %, respectivamente. A pesar de que en materiales 2D se puede alcanzar un 5 % de deformación por técnicas de deformación local [2], con esta técnica se alcanza un 0.7 % como consecuencia de la distribución de la deformación en la membrana y tener un *pinhole* de micro-fotoluminiscencia tres veces mayor que el radio de la punta de nanoindentación. Los perfiles de línea a lo largo de las membranas deformadas

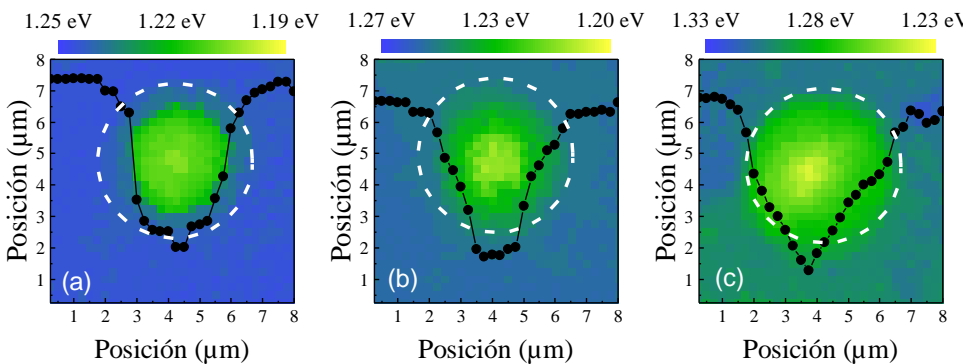


Figura 5.12 Mapas de la energía de fotoluminiscencia de membranas deformadas de InSe de espesor (a) 100 nm, (b) 30 nm y (c) 10 nm. Se representa un perfil trazado a través del centro de la membrana mediante círculos sólidos negros para visualizar la variación del *bandgap* entre la parte sujeta y suspendida deformada. Las membranas se corresponden con las estudiadas sin aplicar deformación en Figura 5.9. Nótese que la variación del *bandgap* para la membrana más gruesa 100 nm se produce en las proximidades de la punta (se comporta como disco) mientras que la variación en la membrana más fina de 10 nm se extiende a toda la membrana (se comporta como membrana).

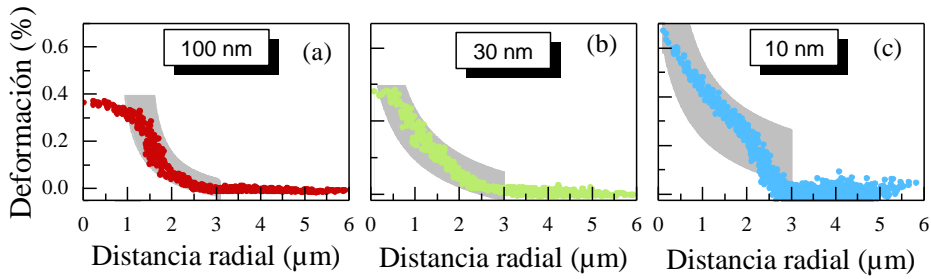


Figura 5.13 Distribución radial de la deformación producida por la punta de nanoindentación en el centro de la membrana suspendida de InSe de espesor (a) 100 nm, (b) 30 nm y (c) 10 nm. La región sombreada gris representa la incertidumbre del modelo analítico que describe la deformación radial cuando se aplica una carga puntual.

muestran un descenso del *bandgap* siendo máxima en el centro de la membrana. En el caso de InSe de espesor 100 nm en el cual las membranas se comportan como discos, las deformaciones seguirán el comportamiento lineal de la expresión (5.2) y no se encuentran variaciones en las inmediaciones del borde de la membrana. Por el contrario, la deformación en la membrana de 10 nm de espesor está dominada por el término cúbico y su deformación es elástica. Los valores mayores de deformación se encuentran en el centro de la membrana y asumiendo una distribución radial, se pueden construir perfiles de deformación en función de la coordenada radial. La distribución de la deformación disminuye desde el centro de la membrana hasta el borde de la misma, donde la deformación no puede ser distinguida del ruido, ver Figura 5.13. Si suponemos que la nanoindentación se realiza con una carga puntual en el centro de la membrana, podemos comparar nuestros datos experimentales con un modelo analítico basado en la solución de Schwerin, donde la deformación radial y tangencial se expresan respectivamente como [178; 183]:

$$\begin{cases} \varepsilon_r = \frac{3 - \nu}{4} \left(\frac{F^2}{3\pi^2 E t^2} \right)^{1/3} r^{-2/3} \\ \varepsilon_\theta = \frac{1 - 3\nu}{4} \left(\frac{F^2}{3\pi^2 E t^2} \right)^{1/3} r^{-2/3} \end{cases}, \quad (5.5)$$

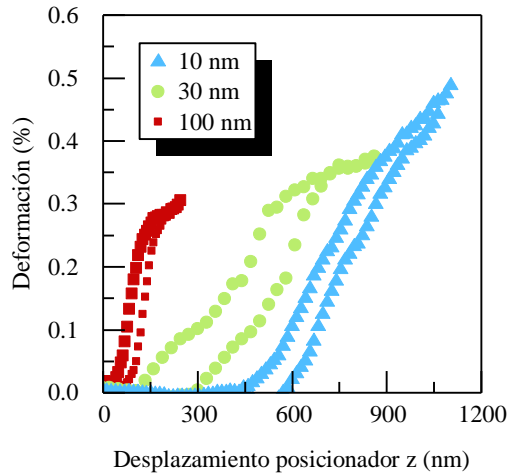


Figura 5.14 Deformación en función del desplazamiento del nanoposicionador vertical en el centro de la membranas de espesor 100 nm (cuadrados sólidos rojos), 30 nm (círculos sólidos verdes) y 10 nm (triángulos sólidos azules).

siendo F la fuerza puntual aplicada con la punta y r la posición radial. El cociente entre la deformación tangencial y la radial es $\varepsilon_{\theta}/\varepsilon_r = (1 - 3\nu)/(3 - \nu)$, el cual depende exclusivamente del coeficiente de Poisson. Tomando el valor $\nu_{\text{InSe}} = 0.27$, entonces el cociente $\varepsilon_{\theta}/\varepsilon_r \approx 0.07$. Considerando que la deformación tangencial es nula, las regiones sombreadas alrededor de los puntos experimentales en la Figura 5.13 representan la incertidumbre del modelo analítico de la deformación por una carga puntual. Se concluye que la distribución radial de la deformación es compatible con el modelo de una carga puntual y depende de la coordenada radial de la forma $\varepsilon_r(r) \propto r^{-2/3}$.

La nanoindentación de membranas de cristales bidimensionales es de carácter reversible, siempre y cuando no se haya aplicado una deformación que supere la crítica. Para estudiar esta reversibilidad se han realizado ciclos de nanoindentaciones en el centro de las membranas. De esta forma se puede modificar el *bandgap* de la membrana de forma dinámica, Figura 5.14. Para ello se registran espectros de fotoluminiscencia, se calcula la variación de energía del pico respecto cuando no se aplica fuerza y se calcula la deformación suponiendo que el coeficiente de variación de energía con la deformación es de 100 meV/%.

Para el caso de las membranas de 100 nm, en las que la relación de la fuerza con la deformación es lineal, el posicionador tiene que desplazarse 200 nm

hasta alcanzar la deformación máxima. En cambio, para membranas de espesor 10 nm donde la relación fuerza-deformación es cúbica, el posicionador tiene que desplazarse 400 nm para alcanzar la misma deformación debido a que la deformación es no lineal. La nanoindentación es reversible ya que la membrana vuelve a su estado inicial. La histéresis que tienen las curvas de la Figura 5.14 es asociada con el movimiento del nanoposicionador.

Los espectros de fotoluminiscencia tienen el mismo comportamiento independientemente del espesor de la membrana, Figura 5.15, cuando se estudia su dependencia con la deformación producida en las membranas suspendidas. Al aplicar una fuerza con la punta el pico de fotoluminiscencia se desplaza hacia energías menores y la intensidad de fotoluminiscencia disminuye. Una vez aplicada una fuerza a las membranas, el *bandgap* del InSe puede ser modificado dinámicamente: si se desplaza el nanoposicionador de forma que la fuerza aplicada es mayor, se produce una deformación de estiramiento mayor con una disminución del *bandgap* mientras que, si se desplaza en la dirección contraria, la fuerza aplicada disminuye y el *bandgap* aumenta.

Una serie de ciclos de nanoindentación demuestran el carácter reversible de las membranas conservando su integridad. Para ello se han realizado 100 ciclos de nanoindentaciones en distintas membranas. La Figura 5.16 representa para 3 espesores de membranas suspendidas, el primer y último ciclo de la serie de tests de nanoindentación. Ningún cambio apreciable se ha encontrado entre el primer y

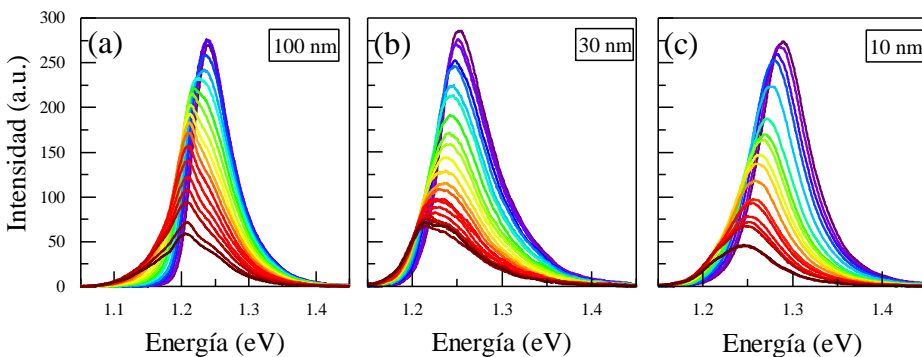


Figura 5.15 Espectros de fotoluminiscencia de membranas suspendidas de InSe de espesor (a) 100 nm, (b) 30 nm y (c) 10 nm en función de la deformación. Nótese que los espectros de fotoluminiscencia sin deformar la membrana (morado) se desplazan hacia energías menores y disminuye su intensidad de fotoluminiscencia hasta antes de la rotura de la membrana (rojo).

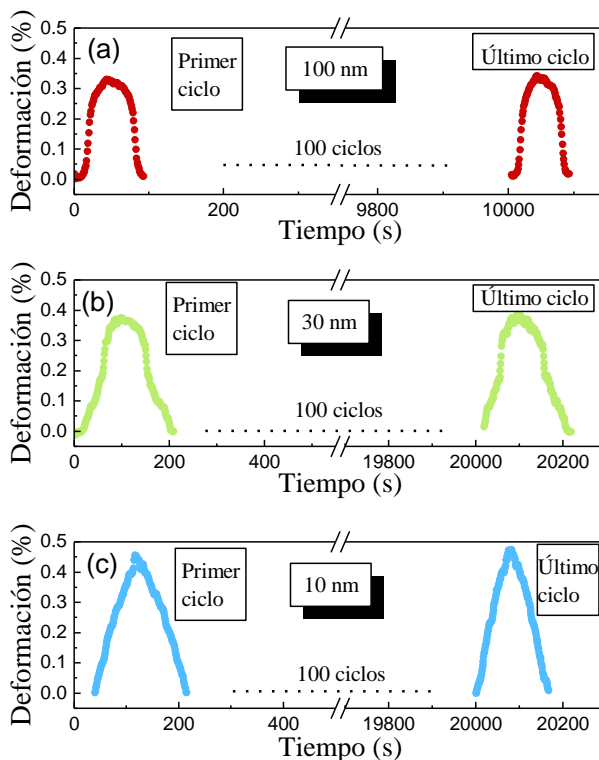


Figura 5.16 Ciclos de nanoindentaciones para membranas suspendidas de InSe de espesor (a) 100 nm, (b) 30 nm y (c) 10 nm. De 100 nanoindentaciones, se representan el primer ciclo y el último demostrando como las membranas son reversibles conservando su integridad y rendimiento.

el último ciclo a pesar de soportar grandes deformaciones, conservando las membranas suspendidas sus propiedades elásticas y mecánicas.

5.11 Conclusiones

En resumen, se ha estudiado la modulación del *bandgap* de un cristal bidimensional semiconductor suspendido, de la familia de los monocalcogenuros, sometido a una deformación mecánica local utilizando una carga puntual. Para ello se han fabricado membranas suspendidas circulares de 5 μm de diámetro de InSe sobre un sustrato de nitruro de silicio con agujeros pasantes. Primero caracterizamos por espectroscopía de micro-fotoluminiscencia las muestras de InSe de diferentes espesores. Se ha comprobado cómo cuando el espesor se reduce a 10 nm, el *bandgap* del semiconductor aumenta desde 1.25 eV hasta 1.28 eV por

confinamiento cuántico. Se ha realizado un estudio de la pretensión de las membranas utilizando la variación del *bandgap* obteniéndose un valor para las membranas de ≈ 1 N/m. El valor de la pretensión es compatible con resultados previamente reportados en membranas de cristales 2D. Se ha observado como el *bandgap* en las membranas suspendidas circulares disminuye al estar sometidas a una deformación de tipo estiramiento. La pretensión en las membranas es del mismo orden de magnitud, pero la variación del *bandgap* aumenta según el espesor de la membrana es reducida. Se ha estudiado de forma dinámica la variación del *bandgap* alcanzando valores de deformación máxima del 0.7 %, aplicando una fuerza con una punta de AFM en el centro de la membrana. La deformación en la membrana tiene una distribución radial, siendo máxima en el centro y disminuyendo hasta anularse en el borde de la membrana. Los datos experimentales han sido ajustados a un modelo que describe la deformación cuando la fuerza aplicada es puntual, en el cual la deformación depende de la posición radial r de la forma $r^{-2/3}$, obteniéndose un buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo. Mediante la repetición de ciclos de nanoindentaciones se prueba como la membrana suspendida tiene un carácter reversible, siempre y cuando la tensión aplicada no exceda el valor crítico de rotura, preservando sus propiedades ópticas y mecánicas tras más de 100 ciclos de nanoindentaciones.

6

Candidatos a emisores de fotón único en GaSe, inducidos por deformación mecánica

*L*os emisores de fotón único son estudiados intensamente en la

actualidad para su implementación en información cuántica. Desde los primeros resultados de los emisores de fotón único en defectos nativos de h-BN se han descubierto otros materiales 2D emisores como WSe₂, WS₂, MoSe₂ y GaSe. Es por ello crucial tener un sistema experimental que permita la rápida identificación de cristales 2D y su posterior exploración de candidatos a emisores de fotón único. Utilizando el sistema experimental desarrollado, mediante espectroscopía Raman y espectroscopía de micro-fotoluminiscencia, se han estudiado candidatos a emisores cuánticos. Se han analizado candidatos a emisores de fotón único a temperatura ambiente tanto en h-BN producidos por defectos nativos en el material como en GaSe inducidos mediante deformación mecánica. Estos cristales son sometidos a una deformación local mediante la transferencia de cristales sobre

micro-esferas de poliestireno depositadas en un sustrato de SiO₂/Si, generando un perfil de deformación mecánica en el cual se explora la generación de candidatos a SPEs.

6.1 Introducción

Muchas de las aplicaciones cuánticas requieren de un sistema que emita un único fotón por cada ciclo de excitación cuando es activado ópticamente o electrónicamente. En cristales laminados como los materiales 2D, estos sistemas generalmente se clasifican en dos tipos: puntos cuánticos QD (*quantum dots*) y los centros de color [184]. Los QD son originados a partir de un excitón ligado confinado por un campo de potencial creado por una deformación local y/o un defecto cristalográfico. Un QD suele ser excitado utilizando una fuente de excitación de mayor energía que genera un excitón el cual es atrapado en el QD. Generalmente los QDs son comunes en materiales semiconductores de *bandgap* menor a 2.5 eV como el caso de los TMDCs a temperaturas criogénicas. Los emisores llamados centros de color suele formarse por una impureza o un defecto puntual aislado en la red cristalina. Estos emisores han sido identificados en materiales de *bandgap* grande como el diamante y el SiC, pero recientemente también han sido identificados en un material 2D semiconductor de 6 eV de *bandgap*, el nitruro de boro hexagonal (h-BN) [184]. Estos centros de color tienen la ventaja sobre los QD de que no necesitan temperaturas criogénicas dado que son emisores a temperatura ambiente lo cual les hacen enormemente interesantes para la implementación en dispositivos comerciales.

6

6.2 Candidatos a emisores de fotón único en h-BN

Se ha explorado la emisión de fotones únicos, que llamaremos candidatos SPE *single photon emitter*, en cristales de h-BN. Estos emisores son ópticamente activos a temperatura ambiente, de forma que tienen un gran potencial para su implementación en aplicaciones de información cuántica. El h-BN es un cristal van der Waals con una estructura similar al grafeno cuyos enlaces en el plano son mucho más fuertes que los enlaces fuera del plano. El espectro Raman del h-BN tiene un pico a 1366 cm⁻¹ que depende ligeramente del espesor, desde 1365 cm⁻¹ para el caso de h-BN en volumen hasta 1367 cm⁻¹ para el caso de la monocapa. El *bandgap* del h-BN es de 6 eV, mucho mayor que la mayoría de materiales 2D semiconductores estudiados, por lo que podría esperarse que existan defectos ópticamente activos dentro del rango de su *bandgap* [184]. Para estudiar estos

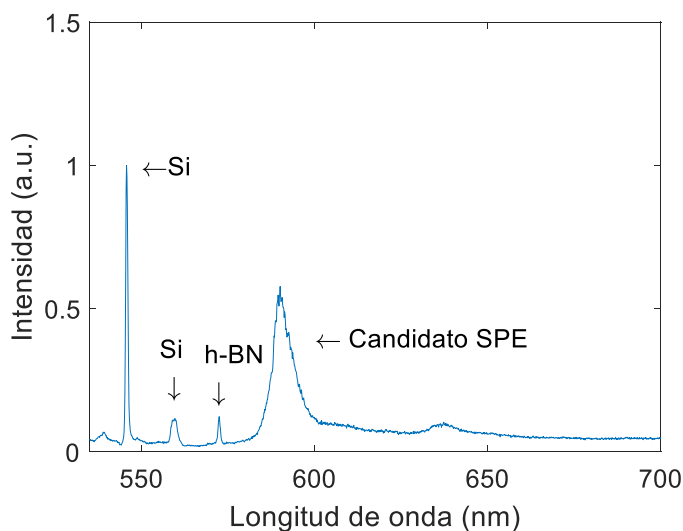


Figura 6.1 Espectros Raman y de micro-fotoluminiscencia para un candidato SPE en h-BN. Nótese que los picos Raman de 520 cm^{-1} y 950 cm^{-1} del Si y el pico de 1366 cm^{-1} del h-BN se corresponden con las longitudes de onda de 546, 560 y 573 nm. A una longitud de onda mayor 590 nm que se corresponde con 2.1 eV, se identifica un pico el cual es candidato a SPE asociado a un defecto del h-BN.

defectos, se ha utilizado una fuente de excitación láser de baja energía de longitud de onda de 532 nm que se corresponde con 2.33 eV. Se ha utilizado el sistema confocal de micro-fotoluminiscencia desarrollado (capítulo 1). El haz láser es enfocado en la muestra en una región circular de diámetro 500 nm y con una potencia óptica entre $100\text{-}300\text{ }\mu\text{W}$ para evitar dañar los cristales y los posibles candidatos a SPE. Se registran espectros con un tiempo de exposición de un segundo y mediante mapas de micro-fotoluminiscencia se han estudiado los posibles candidatos a SPEs. La Figura 6.1 muestra los espectros Raman y de fotoluminiscencia para un candidato a SPE. En los espectros se distingue los picos Raman del silicio a una longitud de onda de 546 y 560 nm que se corresponde con 520 y 950 cm^{-1} y el pico Raman del h-BN a 573 nm que se corresponde con 1366 cm^{-1} . A 590 nm o 2.1 eV se identifica un pico luminiscente, cuya intensidad es la mitad de la intensidad del pico del Si, asociado a un candidato a SPE. El espectro se corresponde con el previamente reportado a temperatura ambiente con una anchura a media altura de 10 nm a una energía de 2.1 eV [185].

La metodología para la búsqueda de candidatos nativos en h-BN se muestra en la Figura 6.2. Primero se exfolia micro-mecánicamente a partir de h-BN en volumen cristales de espesor atómico utilizando sellos viscoelásticos de

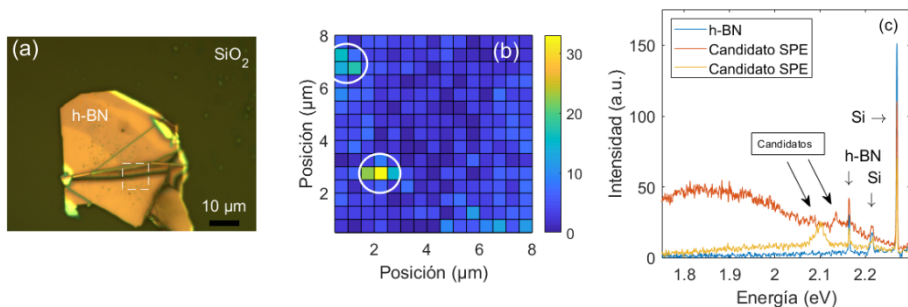


Figura 6.2 Búsqueda de candidatos a SPEs en cristales de h-BN. (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal 2D de h-BN de mayor espesor que el cristal de la Figura 6.1(a). La región rodeada por una línea blanca discontinua es la región medida utilizando espectroscopía de micro-fotoluminiscencia. (b) Mapa de fotoluminiscencia a una energía de 2.1 eV. Se observan dos regiones con una intensidad mayor que el resto del cristal que se asocian a posibles candidatos a SPEs. (c) Espectros de micro-fotoluminiscencia de los candidatos de (b).

PDMS. A continuación, se transfieren los cristales a un sustrato de 290 nm de SiO_2/Si , dado que en estos sustratos el contraste óptico aumenta respecto de los sustratos transparentes de PDMS facilitando su identificación óptica. Una vez que el h-BN es transferido sobre el sustrato SiO_2/Si , se realiza el estudio de su micro-fotoluminiscencia. La Figura 6.2(a) muestra un cristal de h-BN en el cual se han registrado espectros de micro-fotoluminiscencia para elaborar el mapa de la Figura 6.2(b) a una energía de 2.1 eV. De esta forma es fácil identificar los pixeles en los cuales la intensidad a una determinada energía es mayor y de forma cómoda

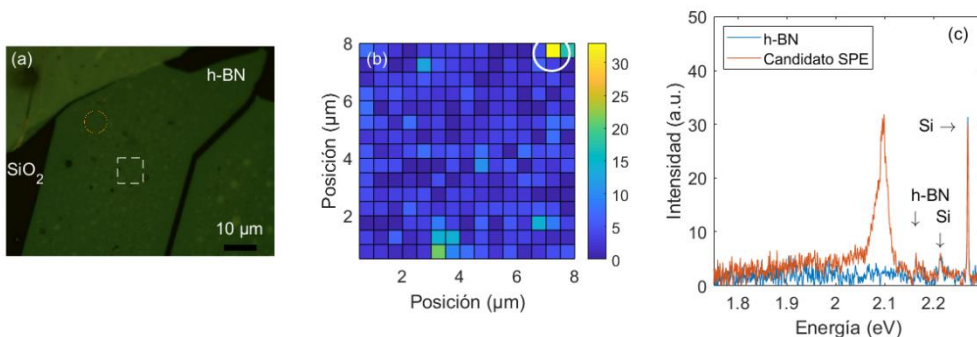


Figura 6.3 Búsqueda de candidatos a SPE en h-BN. (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal 2D de h-BN sobre 290 nm de SiO_2/Si . La región rodeada por una línea blanca discontinua es la región estudiada mediante espectroscopía de micro-fotoluminiscencia. (b) Mapa de fotoluminiscencia a una energía de 2.1 eV. En la parte superior derecha del mapa de micro-fotoluminiscencia se observa un aumento en la intensidad que se asocia a un posible candidato a SPE. (c) Espectros de micro-fotoluminiscencia de la posición del mapa (b) en la cual la intensidad es mayor. Se observa un pico luminescente a 2.1 eV de igual intensidad que el intenso pico Raman de Si.

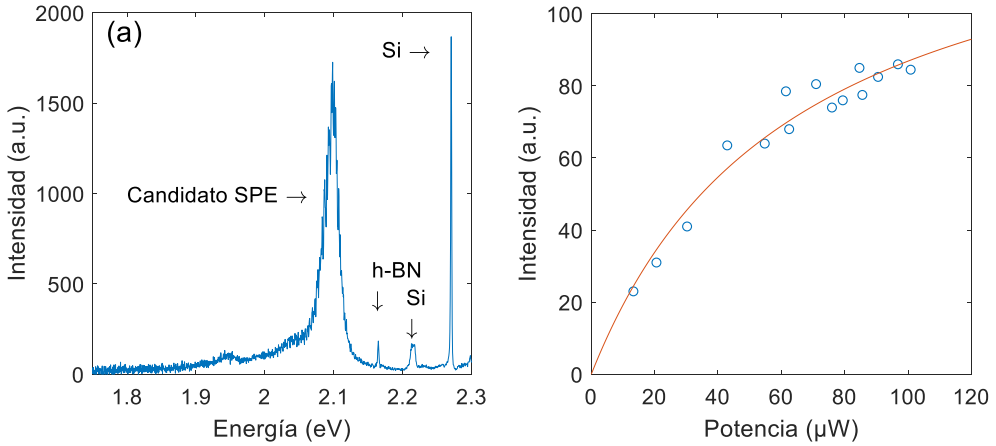


Figura 6.4 (a) Espectro Raman y de micro-fotoluminiscencia de un candidato a SPE en h-BN. (b) Curva de saturación para el candidato a SPE, intensidad máxima de la fotoluminiscencia en función de la potencia óptica del láser de excitación, junto con el ajuste a la ecuación: $I = I_{\infty} \times P / (P + P_{sat})$.

y rápida se puede identificar posibles candidatos a SPEs. En menos de cinco minutos podemos realizar un barrido de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ con un paso de $0.5 \mu\text{m}$ (igual que la región de excitación) e identificar posibles candidatos a SPEs. Los picos luminiscentes asociados a los posibles SPEs son muy intensos, tanto como el pico Raman de 520 cm^{-1} del Si [185]. En la Figura 6.2(c) se pueden observar los espectros del Si y h-BN junto con dos picos, uno menos intenso a 2.14 eV con un fondo luminiscente y otro a 2.10 eV , compatibles con los espectros previamente reportados [185].

Estos SPEs se caracterizan por alcanzar una intensidad de luminiscencia de saturación cuando se aumenta la potencia óptica del láser de excitación [186; 187]. Para ello se ha identificado un candidato a SPE y estudiado cómo varía la intensidad máxima del pico de micro-fotoluminiscencia. Se observa como los datos experimentales del candidato a SPE se ajustan a la expresión [187]:

$$I = I_{\infty} \times \frac{P}{P + P_{sat}}, \quad (6.1)$$

siendo I la intensidad de la micro-fotoluminiscencia, I_{∞} la intensidad de fotoluminiscencia de saturación, P la potencia óptica del láser en la muestra y P_{sat} la potencia de saturación. Del ajuste se obtiene los valores $I_{\infty} = 142.9$ cuentas/s y $P_{sat} = 64.48 \mu\text{W}$. Estos valores son menores que los reportados en la literatura, con una intensidad de fotoluminiscencia de saturación $P_{sat} = 611 \mu\text{W}$ y $I_{\infty} = 4.26 \times 10^6$ cuentas/s en la referencia [188]. A pesar de obtener un valor

inferior de la potencia de saturación, se han podido ajustar los datos experimentales a una dependencia sublineal. En los sistemas cuánticos de dos niveles, típicamente la emisión de fotoluminiscencia alcanza la saturación cuando la potencia de excitación aumenta, lo cual es compatible con la dependencia sublineal de la Figura 6.4(b).

6.3 Candidatos de emisores de fotón único en GaSe

La identificación de SPEs en otros materiales 2D como WSe₂ [189], WS₂ [190], MoSe₂ y GaSe [191] han generado interés en nuevas líneas de investigación. Estudios en el fosforeno y GaSe han reportado una alta deformación local en experimentos de *strain engineering* [2; 97]. Estas deformaciones pueden producir un confinamiento local de potenciales los cuales pueden asociarse a fuentes de emisión cuántica [192]. Para lograr esta deformación se han depositado cristales sobre micro-esferas para que la formación de emisores cuánticos sea controlada. Se utilizan micro-partículas de poliestireno, de diámetro 1 μm, dispersas en agua. Para ello se transfiere, utilizando una pipeta, una gota de la suspensión acuosa a un sustrato de 290 nm de SiO₂/Si. Estas micro-esferas están en una proporción de 2.5 % en volumen, por lo que aplicando un soplido repentino con un flujo de He se consigue eliminar la solución acuosa del sustrato y únicamente quedan adheridas las micro-esferas que estaban en contacto con el mismo. La distribución de las micro-esferas es aleatoria, pero si el soplido se realiza inmediatamente después de la transferencia de la solución al sustrato, las micro-esferas están más dispersas que se si esperan 5 minutos para realizar el soplido. La Figura 6.5(a) muestra una micro-esfera depositada sobre un sustrato de 290 nm de SiO₂/Si. Para facilitar la identificación óptica en el sistema experimental y poder transferir sobre la micro-esfera un cristal determinado, se ha marcado el sustrato utilizando un láser pulsado. De esta forma se ha realizado un micro-surco alrededor de la micro-esfera mediante ablación láser. De forma similar, la Figura 6.5(b) muestra cuatro micro-esferas marcadas mediante ablación láser. Se pueden identificar otras micro-esferas dispersas en el sustrato en la imagen de microscopía óptica, pero la transferencia de cristales sobre las esferas se hace más complicada al no conocer con precisión donde se localizan las esferas. Cuando los cristales 2D son transferidos sobre las esferas se puede apreciar como la interferencia óptica ayuda a la inspección de los cristales, Figura 6.5(c-f). Se forma una estructura con forma de “tienda de campaña” en la cual el cristal no está sujeto por el sustrato y dependiendo de esta distancia el color aparente varía produciéndose anillos de distintos colores alrededor de la micro-esfera.

Vamos a estudiar la micro-fotoluminiscencia con el mismo sistema experimental que hemos estudiado los candidatos a SPEs en h-BN. En el espectro Raman de las micro-esferas de poliestireno sobre un sustrato de SiO_2/Si , Figura 6.6(b), se han identificado los picos Raman característicos del poliestireno a 1.95

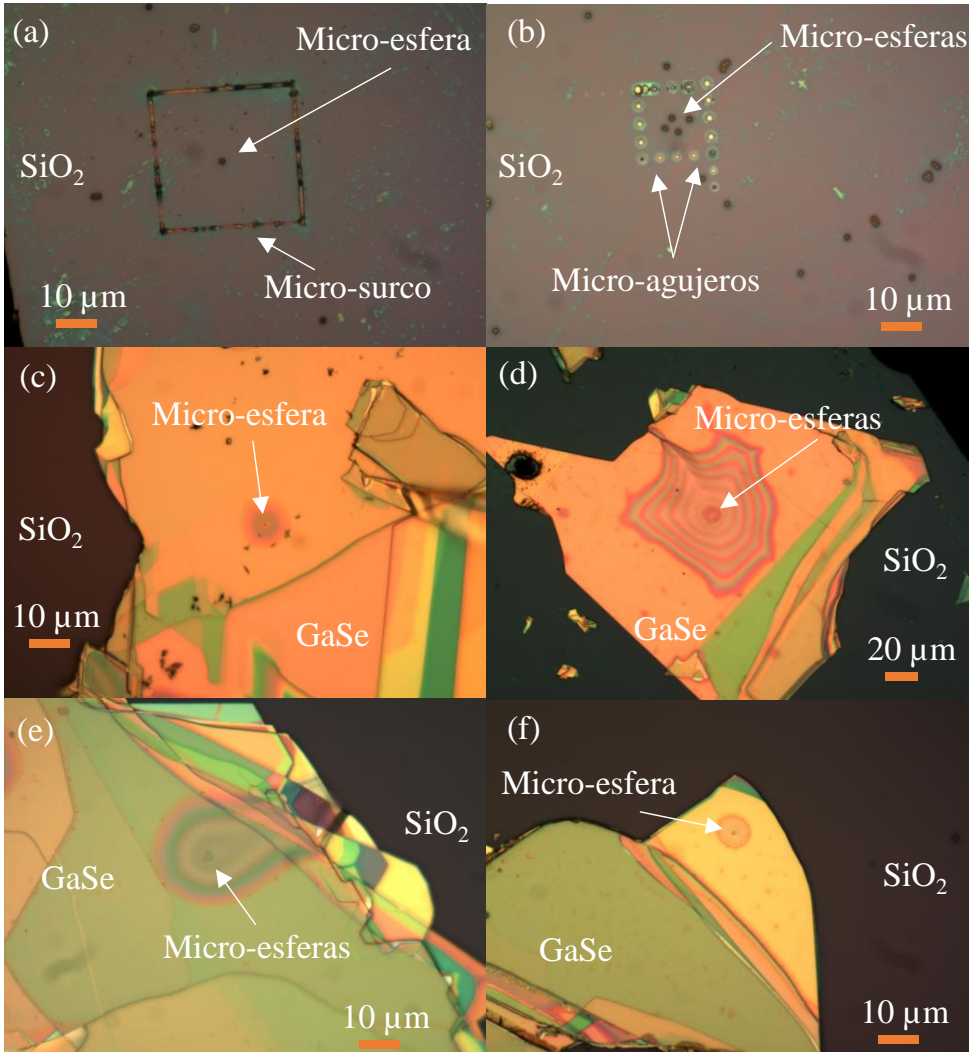


Figura 6.5 Transferencia de cristales de GaSe sobre micro-esferas. (a-b) Imágenes de microscopía óptica de micro-esferas transferidas sobre un sustrato de SiO_2/Si . Para facilitar su identificación en el sistema experimental de transferencia determinista se ha procedido a la ablación láser del sustrato alrededor de las micro-esferas. (c-f) Imágenes de microscopía óptica de cristales de GaSe transferidos sobre sustratos de SiO_2/Si en los cuales previamente se han depositado micro-esferas. Nótese el cambio en el color aparente en las regiones del cristal que rodea a las micro-esferas.

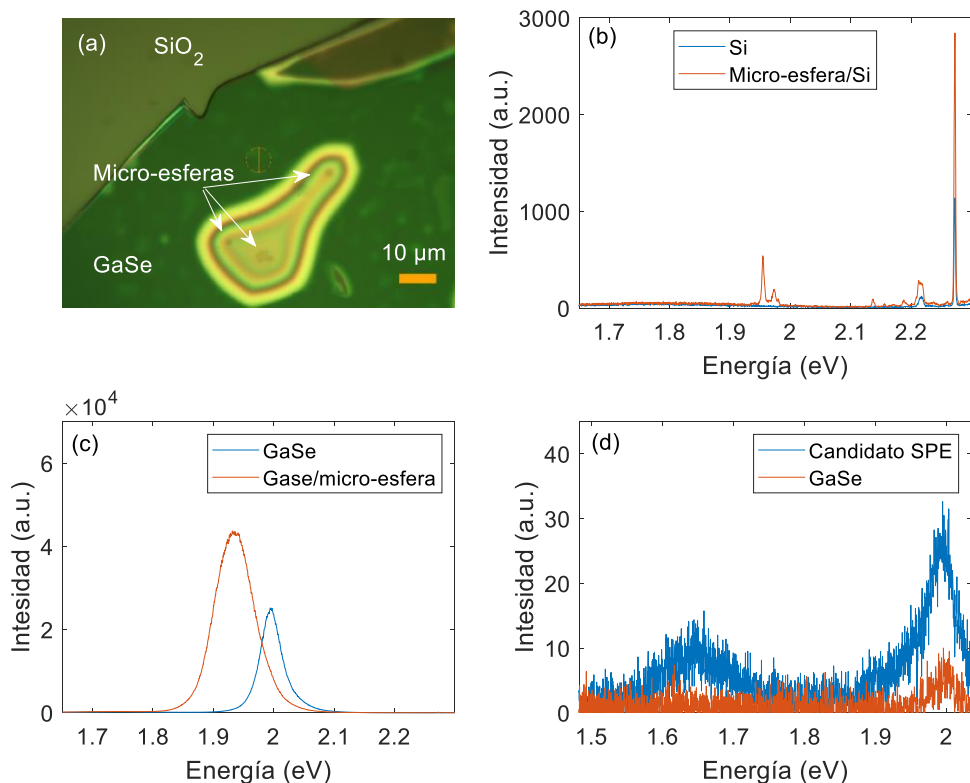


Figura 6.6 Candidatos a SPEs en GaSe inducidos por deformación mecánica. (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal de GaSe transferido sobre un sustrato de SiO₂/Si con micro-esferas de poliestireno de diámetro de 1 μm. (b) Espectros Raman del Si (azul) utilizado como referencia y de las micro-esferas de poliestireno sobre los sustratos de SiO₂/Si (rojo). (c) Espectros de micro-fotoluminiscencia en el GaSe sin deformar (azul) y en el GaSe deformado (rojo). Los candidatos a SPEs en GaSe al estar asociados con la deformación son buscados cerca de las micro-esferas. (d) Espectros de micro-fotoluminiscencia en GaSe sin deformar (rojo) utilizado como referencia y en el candidato a SPE (azul), donde se puede distinguir además del pico de fotoluminiscencia del GaSe a 2 eV otro pico a 1.65 eV.

y 1.97 eV, que se corresponden con los picos Raman a 3050 y 2900 cm⁻¹, respectivamente, de acuerdo con los valores reportados en la literatura [193]. Se puede observar cómo los picos del silicio aumentan su intensidad cuando se comparan con el espectro Raman del sustrato. Este comportamiento puede ser debido a que la esfera actúa de micro-lente.

La transferencia de los cristales sobre los sustratos con micro-esferas proporciona un cristal con una alta deformación. Al someter a un cristal de GaSe a una deformación de estiramiento el *bandgap* disminuye y por lo tanto el pico de

micro-fotoluminiscencia está centrado a una energía menor. Como habíamos visto en el capítulo 5, la intensidad de la micro-fotoluminiscencia disminuye con la deformación, por lo que en la Figura 6.6(c) se espera que el espectro de micro-fotoluminiscencia en GaSe en las regiones cercanas a la micro-esfera tenga un pico de intensidad menor que cuando no está la micro-esfera debido a la deformación en el GaSe y desplazado a energías menores. Debido al efecto de micro-lente de la esfera, el pico de fotoluminiscencia del GaSe es de mayor intensidad y se ha desplazado a energías menores dada como efecto de la deformación de estiramiento producida por la esfera. Cerca del agrupamiento de esferas de la Figura 6.6(a) se ha identificado un candidato a SPE, Figura 6.6(d). Además del pico de micro-fotoluminiscencia del GaSe a 2 eV se ha identificado otro centrado a una energía de 1.65 eV. Este resultado es comparado con los SPEs encontrados previamente en GaSe [191], donde la deformación del cristal podría ser producida por inclusiones de Se de tamaño 60-300 nm obteniendo, a temperatura ambiente, un pico luminiscente asociado a un SPE a una energía de 1.7 eV.

6.4 Conclusiones

Utilizando el sistema experimental desarrollado de espectroscopía Raman y espectroscopía de micro-fotoluminiscencia se ha abierto una nueva línea de investigación en el laboratorio. Mediante el registro de espectros de luminiscencia se han estudiado posibles candidatos a emisores cuánticos en diferentes materiales. Se han analizado candidatos a emisores cuánticos en cristales de h-BN, los cuales son producidos por defectos nativos en el cristal a temperatura ambiente. Estos emisores cuánticos son sistemas que se saturan con la potencia óptica incidente y se ha medido cómo la intensidad de luminiscencia se satura con la potencia de excitación. Adicionalmente se ha estudiado la posibilidad de inducir defectos de forma controlada depositando cristales de GaSe sobre micro-esferas de poliestireno. En algunos casos la deformación mecánica inducida en los cristales de GaSe produce una luminiscencia a una energía de 1.65 eV que puede ser asociada a un candidato a SPE, quedando pendiente el estudio de la correlación de estos sistemas cuánticos utilizando un interferómetro HBT (*Hanbury Brown and Twiss*).

CONCLUSIONES

El trabajo desarrollado durante esta tesis se ha centrado en el estudio

de las propiedades ópticas y electrónicas de cristales 2D semiconductores sometidos a deformación mecánica mediante el desarrollo e implementación de sistemas experimentales (capítulo 1). En concreto, hemos estudiado el contraste óptico de la franckeita y su índice de refracción, la fotocorriente, responsividad, eficiencia cuántica y tiempo de respuesta en dispositivos verticales de MoS₂, la modulación del *bandgap* mediante el desplazamiento del coeficiente de absorción en GaSe ondulado, la modulación dinámica y reversible del *bandgap* en membranas suspendidas de InSe mediante espectroscopía de microfotoluminiscencia y nanoindentación y la presencia de candidatos a emisores de fotón único en cristales de GaSe inducidos por una alta deformación local.

Se ha determinado experimentalmente **el índice de refracción de la franckeita** (capítulo 2) mediante medidas de micro-reflectancia. La franckeita es un material cuya estructura está formada por el apilamiento de capas alternadas de sulfuro de estaño y sulfuro de plomo, SnS₂ y PbS, que ocurre de forma natural. Es un material van der Waals cuyo *bandgap* se sitúa en la región del espectro del infrarrojo cercano, aproximadamente a 0.7 eV. Al ser un material que recientemente se ha logrado exfoliar hasta conseguir aislar una monocapa de franckeita, se han estudiado sus propiedades ópticas en distintos sustratos, tanto su transmitancia en sellos de PDMS transparentes como su contraste óptico sobre sustratos de silicio con una capa de dióxido de silicio o nitruro de silicio. De esta forma se ha medido el índice de refracción de la franckeita en el rango de longitudes de onda correspondientes a la región del visible, siendo el primer paso

necesario para conocer sus propiedades ópticas y la implementación de la frankeita en dispositivos optoelectrónicos.

Se ha estudiado la **fotorespuesta en dispositivos verticales de MoS₂ rápidos y cuánticamente eficientes** (capítulo 3) mediante transporte electrónico. De entre los materiales 2D semiconductores, el MoS₂ es uno de los más estudiados, sobre todo de la familia de los metales de transición de los dicalcogenuros, con un *bandgap* indirecto de 1.3 eV que por confinamiento cuántico cambia a directo de 1.9 eV para la monocapa. A pesar de ser un material muy estudiado en dispositivos optoelectrónicos horizontales, los dispositivos verticales no han sido muy explorados a pesar de la ventaja que supone tener los electrodos a tan sólo 10 o 30 nanómetros de distancia pudiendo alcanzar un ancho de banda de 5.5 MHz. Se ha estudiado mediante curvas características *I-V* la fotocorriente en dispositivos verticales de MoS₂ que al tener una longitud del canal semiconductor sustancialmente menor que los dispositivos horizontales, se presentan altos valores de fotoreponsividad de 100 mA W⁻¹ y eficiencia cuántica de 30 % mientras que alcanzan un tiempo de respuesta tan reducido como 60 ns.

Se ha estudiado una **fuerte modulación del *bandgap* del GaSe sometiendo al cristal una alta deformación mecánica local** (capitulo 4) midiendo el desplazamiento del borde de absorción con medidas de micro-transmitancia. De entre los materiales 2D menos explorados, el GaSe se encuentra en la familia de los monocalcogenuros del grupo III. Este material 2D semiconductor tiene un *bandgap* directo de 2 eV que, por confinamiento cuántico, cuando el espesor del cristal es reducido a las decenas de nanómetros, la estructura de la banda de valencia cambia de tipo parabólica a tipo caldera o sombrero mexicano invertido, aumentando su *bandgap* hasta 2.7 eV y volviéndose cuasi-directo. Se ha estudiado la modulación del *bandgap* en cristales ondulados de GaSe sometidos a una deformación local máxima del 5 %. Para ello se ha obtenido el coeficiente de absorción a partir de medidas de micro-transmitancia y analizado cómo se desplaza el borde de absorción en las regiones de las crestas en las cuales existe una deformación de estiramiento, mientras que en los valles existe una deformación de compresión. La variación total de la energía del borde de absorción, desde el desplazamiento en las zonas con deformación de estiramiento hasta las zonas con deformación de compresión, es de aproximadamente 1.2 eV. Este valor ha sido comparado con cálculos teóricos de DFT realizados por un grupo colaborador alcanzando un buen acuerdo entre valores experimentales y teóricos.

Se ha analizado la **deformación dinámica del *bandgap* en membranas suspendidas de InSe** (capítulo 5) combinando espectroscopía de micro-fotoluminiscencia y nanoindentación. Otro material 2D de la familia de los monocalcogenuros del grupo III es el InSe, cuyo *bandgap* es directo, pero no se encuentra en la región visible del espectro, sino que se encuentra en la región del infrarrojo cercano con un valor de 1.25 eV. De igual forma, cuando el espesor los cristales de InSe es del orden de decenas de nanómetros, el *bandgap* cambia a cuasi-directo aumentando su valor aproximadamente 0.5 eV para el caso de la bicapa. Se ha estudiado la modulación del *bandgap* del InSe para distintos espesores combinando medidas de micro-fotoluminiscencia con nanoindentación mediante una punta de AFM en membranas suspendidas circulares de InSe. El diseño de un sistema experimental que nos proporciona cristales suspendidos permitiéndonos tener acceso a ambos lados de la membrana, para realizar experimentos de nanoindentación mientras que se mide espectroscopía de micro-fotoluminiscencia por el otro, nos ha permitido estudiar el comportamiento dinámico del *bandgap* en el InSe. Primero se ha estudiado a partir de la fotoluminiscencia la pretensión de las membranas suspendidas obteniéndose valores de 1 N/m, compatibles con los valores reportados en membranas suspendidas de materiales 2D. Se aplica una fuerza en el centro de la membrana mediante una punta de AFM y a partir de espectroscopía de micro-fotoluminiscencia se estudia la deformación producida, obteniéndose una distribución radial, siendo ésta máxima en el centro de la membrana de 0.7 % y nula en el borde de la misma. Se han comparado los resultados experimentales con un modelo analítico de carga puntual y obtenido un buen acuerdo entre ellos. Se ha estudiado el comportamiento dinámico de las membranas suspendidas de InSe mediante la repetición de más de 100 ciclos de nanoindentación, preservando la membrana sus propiedades optoelectrónicas y mecánicas.

La búsqueda e identificación de **candidatos a emisores cuánticos de fotón único en materiales 2D** de forma controlada a temperatura ambiente (capítulo 6) es una nueva e interesante metodología para la implementación de estos sistemas cuánticos en aplicaciones de información cuántica. Con el descubrimiento de emisores cuánticos presentes en defectos nativos en h-BN, se ha intensificado la búsqueda de candidatos de emisores cuánticos en materiales 2D. La posibilidad de inducir estos defectos de forma controlada mediante la deformación mecánica abre la posibilidad de generar dispositivos cuyos emisores están bajo control. Utilizando espectroscopía de micro-fotoluminiscencia se han buscado candidatos a emisores cuánticos de fotón único en h-BN y GaSe. Se ha estudiado la posibilidad de inducir defectos de forma controlada depositando

cristales de GaSe sobre micro-esferas de poliestireno de forma que una alta deformación del cristal puede generar candidatos a emisores cuánticos de fotón único.



TRANSFERENCIA DETERMINISTA USANDO SELLOS VISCOELÁSTICOS DE PDMS

El estudio de materiales bidimensionales es un campo relativamente

joven en el que la fabricación de muestras de alta calidad es todavía un desafío. Los métodos desarrollados suelen presentar algunos inconvenientes, como la dificultad de proporcionar materiales en gran escala, algo que es de gran importancia para la implementación de estos materiales, o la necesidad de montajes complejos y costosos, así como de procesos que requieren mucho tiempo, que complican el desarrollo de técnicas estándar para que los experimentos sean más accesibles a la amplia comunidad científica.

El primer método desarrollado para producir materiales bidimensionales fue el llamado método del *Scotch tape* [3], empleado para aislar los monocapas de

grafeno mediante la exfoliación mecánica del grafito en volumen. El método funciona de la siguiente manera: se pone en contacto un trozo de cinta adhesiva con el material en volumen, en este caso grafito, y se despega rápidamente de tal manera que varios trozos de material de diferentes espesores, normalmente llamados copos o cristales, se desprenden del material, permaneciendo adheridos a la cinta. Otro trozo de cinta se pone en contacto con el anterior para repetir el proceso y reducir el espesor del material exfoliado. Repitiendo este proceso tantas veces como sea necesario se reduce el espesor del material incluso hasta fabricar un cristal de una única capa llamado generalmente monocapa. Una vez que se ha conseguido obtener uno o más cristales de espesor monocapa, la cinta se pone en contacto con un sustrato, típicamente SiO_2/Si , y se despega lentamente, depositando el material de forma aleatoria en la superficie. Aunque este método es útil y ampliamente utilizado para fabricar y transferir materiales 2D de espesor atómico a sustratos arbitrarios, es bastante ineficaz e incontrolable ya que no existe una alta probabilidad de que el cristal objetivo se transfiera al sustrato y, aunque se logre hacerlo, no es posible controlar la ubicación exacta en el sustrato donde se transferirá.

Por ello, para lograr una transferencia determinista se ha desarrollado un método basado en el uso de polidimetilsiloxano (PDMS), un material

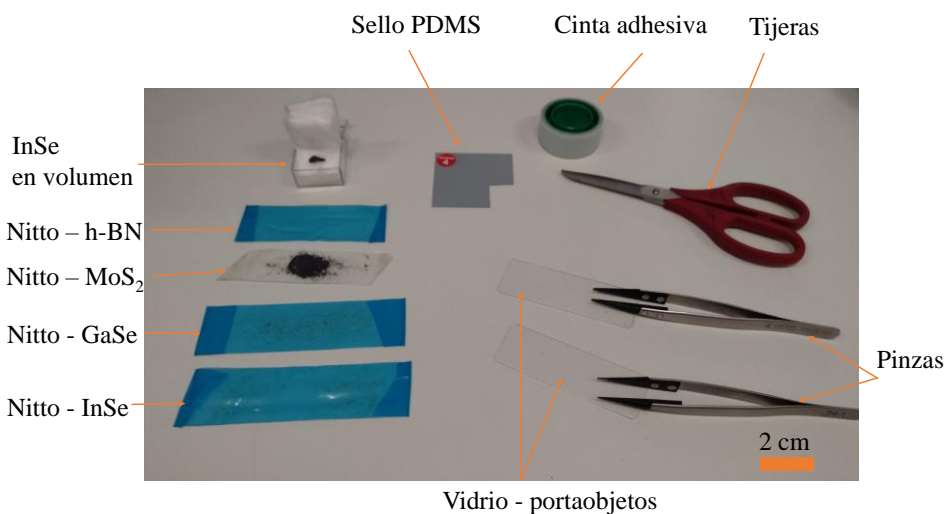


Figura A.1 Fotografía de los materiales utilizados en el proceso de micro-exfoliación de cristales bidimensionales semiconductores. A partir de material en volumen, se realiza una primera exfoliación con la cinta adhesiva. A continuación, se hace una segunda exfoliación con la cinta Nitto que tiene menos adhesivo. Finalmente la última exfoliación se realiza con un sello de PDMS para la fabricación y posterior transferencia de cristales sin adhesivo.

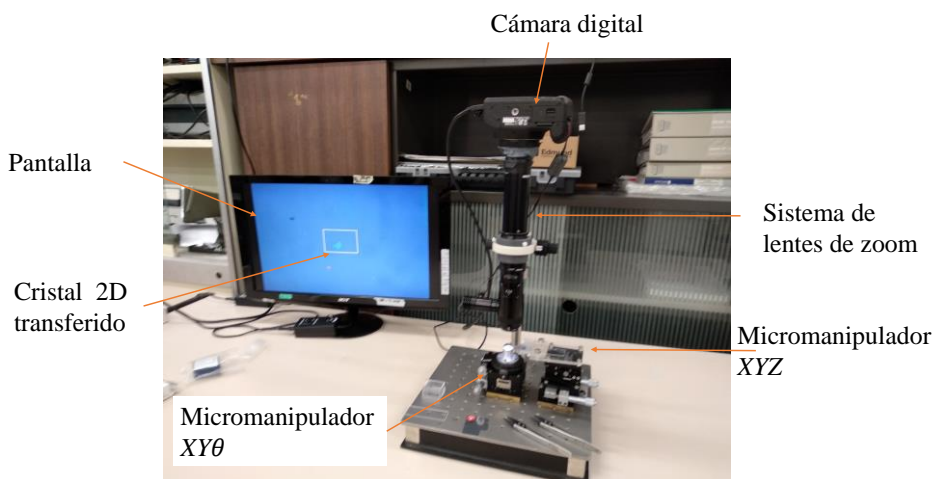


Figura A.2 Fotografía del sistema experimental para la transferencia determinista de cristales 2D. Utilizando un sistema de lentes de zoom y unos micro-manipuladores, se puede alinear el sustrato y los cristales a transferir de forma que se puede monitorizar el proceso en la pantalla.

viscoelástico con base de silicona disponible en el mercado (Gelfilm de Gelpak), en lugar de la cinta adhesiva [5; 6]. El método, denominado transferencia determinista usando sellos viscoelásticos de forma seca, permite elegir un cristal 2D entre todo el material exfoliado micro-mecánicamente y transferirlo con precisión micrométrica a un sustrato arbitrario en la posición exacta deseada del sustrato, por ejemplo, entre dos electrodos metálicos o en una rejilla con agujeros perforados pasantes.

Como primer paso, el material en volumen se exfolia con cinta Nitto (SPV 224), que consiste en una película de PVC recubierta con un adhesivo de base acrílica sensible a la presión y de alta adhesión, que proporciona una superficie limpia para ser utilizada como fuente. El PDMS utilizado es una lámina Gelfilm WF-X4 de Gelpak, que presenta una cubierta de polietileno que puede ser fácilmente removida por un lado y un sustrato de poliéster metalizado fuertemente adherido al material viscoelástico. Cortamos un trozo del PDMS que solemos llamar sello, quitando la cubierta de polietileno y dejando así uno de los lados del PDMS al descubierto. Este lado se pone en contacto con el cristal exfoliado y se presiona con suavidad con un bastoncillo de algodón, con el fin de eliminar las burbujas de aire que podrían quedar entre el sello y el cristal. La cinta Nitto se retira suavemente del sello de PDMS, dejando en ella el material exfoliado. En



este punto, pueden seguirse diferentes enfoques: el procedimiento habitual consiste en despegar rápidamente el sello del PDMS en contacto con los cristales, pero esto puede dar lugar a una densidad realmente alta de cristales en el sello, lo que complica el proceso de transferencia determinista posterior. Por otro lado, quitar lentamente la cinta Nitto evitará que se adhiera gran cantidad de material al sello, lo que hace más fácil la posterior transferencia. Dependiendo del material y el tamaño de los cristales exfoliados puede ser mejor hacerlo más rápido o más lento, dejando la decisión en las manos de la persona encargada de exfoliar los cristales. Una vez que el material es transferido al sello de PDMS, estudiamos el material exfoliado con un microscopio óptico (Nikon Eclipse LV100D) en modo de transmisión para identificar los cristales más finos presentes en la superficie del sello. El sello de PDMS es transparente a la luz visible, con índice de refracción 1.42 en la región del visible, lo que significa que es posible estimar el espesor de los cristales por su contraste en modo de transmisión, es decir, cuánta luz absorben dependiendo del número de capas, lo que da como resultado un color diferente para cada espesor. El espesor también puede ser determinado midiendo el espectro Raman, micro-transmitancia o micro-reflectancia cuando el número de capas está entre 1 y 5. Después de una búsqueda general en el sello, seleccionamos el cristal que queremos transferir a otro sustrato teniendo en cuenta el espesor y el área del cristal: normalmente buscamos cristales monocapa o de pocas capas con dimensiones laterales de decenas de micrómetros.

El sistema que disponemos en el laboratorio permite la transferencia determinista de un cristal a un sustrato. Una vez que hemos encontrado el cristal que reúne las características que buscamos, generalmente el espesor y extensión, colocamos uno de los bordes del sello de PDMS en el borde de un portaobjetos de vidrio sujeto por cinta adhesiva. El portaobjetos de vidrio se coloca entonces en posición inversa en un micromanipulador XYZ. Por otro lado, otro posicionador XYθ con rotación se utiliza para colocar el sustrato y una lente-zoom de magnificación 12X tiene una cámara acoplada a ella conectada a una pantalla. Todos estos componentes se colocan en una mesa óptica simplificando la alineación de los diferentes elementos.

Resumen del procedimiento:

1. Colocamos el sustrato. Se coloca un trozo de cinta de doble cara en el posicionador XY rotatorio para sujetar el sustrato. Posteriormente, el sustrato se pega a la cinta con sólo presionar con las pinzas por los extremos del mismo para no contaminar o dañar su superficie.

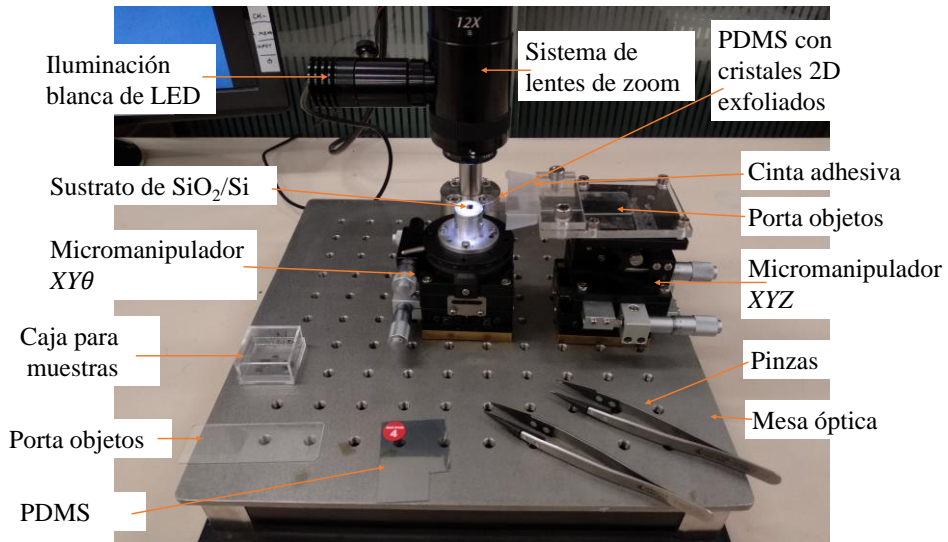


Figura A.3 Fotografía del sistema experimental para la transferencia de cristales de forma determinista y seca. El micromanipulador $XY\theta$ permite alinear el sustrato con el PDMS que es posicionador con otro posicionador XYZ .

2. Colocamos el PDMS con los cristales boca-abajo. El portaobjetos de vidrio con el sello de PDMS con cristales exfoliados micromecánicamente se coloca en el micromanipulador XYZ al revés, de tal manera que los cristales de la superficie del sello se puedan transferir al sustrato.
3. Alineamos el sustrato y el cristal a transferir. Como el PDMS es transparente, podemos ver a través de él y enfocar la parte trasera de los copos con el zoom, todo en tiempo real en la pantalla. Ahora podemos mirar alrededor del PDMS para encontrar el deseado a transferir.
4. Contacto cristal-sustrato. Una vez que encontramos el cristal en el PDMS, comenzamos a acercar lentamente el sello al sustrato usando el micromanipulador XYZ . Si el sustrato presenta alguna estructura preestablecida, podemos alinear el cristal y el sustrato durante la aproximación moviendo la etapa XY rotacional que sostiene el sustrato. Seguimos acercando el PDMS hasta que entra en contacto con el sustrato. Sabremos que ambos están en contacto por el cambio de color.
5. Retirar el PDMS. Ahora es el momento de quitar el sello del PDMS del sustrato y transferir el cristal deseado. Para ello, comenzamos a separar el sello del PDMS moviendo hacia arriba el micromanipulador XYZ . Esta parte del proceso debe hacerse muy lentamente para aprovechar la naturaleza viscoelástica del PDMS que permite que el sello se comporte como un sólido elástico en escalas de tiempo cortas, por eso cuando se



separa rápidamente exfolia el material, mientras que fluye lentamente en escalas de tiempo largas y así se desprende del cristal que se adhiere al sustrato.

6. Transferencia realizada. Finalmente, cuando se transfiere el cristal, separamos completamente el PDMS del sustrato.

Ahora nuestro cristal ha sido transferido con éxito al sustrato y se puede realizar las medidas ópticas y/o eléctricas. Con este sistema experimental se han transferido los cristales exfoliados micro-mecánicamente que luego han dado lugar a los distintos experimentos de la tesis. Se ha realizado la transferencia de cristales de franckeita a sustratos de 90 y 290 nm de SiO_2/Si para estudiar el contraste óptico y calcular el índice de refracción, se ha transferido cristales de MoS_2 para fabricar dispositivos verticales metal-semiconductor-metal y estudiar su fotocorriente y tiempo de respuesta, se ha transferido cristales de InSe sobre rejillas con agujeros perforados pasantes de 5 μm de diámetro para estudiar la modulación del *bandgap* en función de la deformación mecánica local inducida con una punta de AFM. Además, se han transferido cristales de h-BN a sustratos de SiO_2/Si para estudiar candidatos a emisores de fotón únicos y se han realizado heteroestructuras h-BN/GaSe/h-BN para su encapsulamiento además de transferir cristales de GaSe sobre micro-esferas depositadas en sustratos de SiO_2/Si .

B

AFILAMIENTO DE UNA PUNTA POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

*P*ara poder conectar eléctricamente nuestros dispositivos verticales

optoelectrónicos se han afilado hilos metálicos consiguiendo puntas de diámetro de 1–3 μm . Se han utilizado hilos de Pt de 125 y 250 μm y se ha desarrollado un pequeño montaje para el afilamiento debajo de una lupa. Mediante un transformador de corriente alterna, diferentes corrientes se hacen circular por el circuito. El circuito consta de un ánodo, con forma de anillo, en el cual se ha adherido una gota de una solución por tensión superficial. Esta solución tiene las proporciones de 20 ml de agua destilada, 20 ml de acetona y 7 g de CaCl_2 . Gracias a una plataforma de movimiento de 3 ejes, un hilo es ubicado en el centro del anillo, el cual cierra el circuito. Al aplicar un determinado voltaje durante un determinado tiempo, se produce una reacción electroquímica entre la solución salina y los átomos del hilo produciendo el afilamiento del mismo. Diferentes

voltajes han sido probados hasta encontrar una punta de 2 μm de diámetro. Gracias a esta punta de diámetro menor que los electrodos metálicos depositados sobre los cristales 2D, podremos caracterizar nuestros dispositivos.

La principal ventaja de utilizar estos hilos afilados con respecto a utilizar fibras de carbono o *cantilevers* conductores, es que, se produce una soldadura en frío entre el platino del hilo y el Au de los electrodos de nuestros dispositivos verticales. De esta forma se puede estudiar mediante curvas características *I-V* la fotocorriente, la fotoresponsividad y la eficiencia cuántica de los dispositivos de una forma estable sin que los dispositivos se desconecten.

LISTA DE PUBLICACIONES

2020

David Maeso, Nicolás Agraït y Gabino Rubio-Bollinger, “Dynamical *bandgap* tuning of suspended InSe membranes by nanoindentation”. Enviado a 2D Materials.

2019

David Maeso, Sahar Pakdel, Hernán Santos, Nicolás Agraït, Juan José Palacios, Elsa Prada y Gabino Rubio-Bollinger, “Strong Modulation of Optical Properties in Rippled 2D GaSe via Strain Engineering”, *Nanotechnology*, 30, 24LT01 (2019).

David Maeso, Andrés Castellanos-Gómez, Nicolás Agraït y Gabino Rubio-Bollinger, “Fast Yet Quantum-Efficient Few-Layer Vertical MoS₂ Photodetectors”, *Advanced Electronic Materials*, 5, 1900141 (2019).

2017

Patricia Gant, Foad Ghasemi, David Maeso, Carmen Munuera, Elena López-Elvira, Riccardo Frisenda, David Pérez De Lara, Gabino Rubio-Bollinger, Mar Garcia-Hernandez y Andrés Castellanos-Gomez, “Optical contrast and refractive index of natural van der Waals heterostructure nanosheets of *frankeite*”, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 8, 2357–2362, (2017).

Referencias

- [1] Gant P, Ghasemi F, Maeso D, Munuera C, López-Elvira E, Frisenda R, De Lara D P, Rubio-Bollinger G, Garcia-Hernandez M and Castellanos-Gomez A, "Optical contrast and refractive index of natural van der Waals heterostructure nanosheets of franckeite", *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 8, pp. 2357-62, 2017.
- [2] Maeso D, Pakdel S, Santos H, Agraït N, Palacios J J, Prada E and Rubio-Bollinger G, "Strong modulation of optical properties in rippled 2D GaSe via strain engineering", *Nanotechnology*, vol. 30, pp. 24LT01, 2019.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, vol. 306, pp. 666-9, 2004.
- [4] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V and Kis A, "Single-layer MoS₂ transistors", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 147-50, 2011.
- [5] Castellanos-Gomez A, Wojtaszek M, Tombros N, Agraït N, van Wees B J and Rubio-Bollinger G, "Atomically Thin Mica Flakes and Their Application as Ultrathin Insulating Substrates for Graphene", *Small*, vol. 7, pp. 2491-7, 2011.
- [6] Castellanos-Gomez A, Buscema M, Molenaar R, Singh V, Janssen L, van der Zant H S J and Steele G A, "Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping", *2D Mater.*, vol. 1, pp. 011002, 2014.
- [7] Chao R S-L and Lippincott E R, "Frequency Dependence of Relative Intensities and Depolarization Ratio for Resonance Raman Scattering", *Appl. Spectrosc.*, vol. 30, pp. 270-81, 1976.
- [8] Castellanos-Gomez A, Vicarelli L, Prada E, Island J O, Narasimha-Acharya K L, Blanter S I, Groenendijk D J, Buscema M, Steele G A, Alvarez J V, Zandbergen H W, Palacios J J and van der Zant H S J, "Isolation and characterization of few-layer black phosphorus", *2D Mater.*, vol. 1, pp. 025001, 2014.
- [9] Molina-Mendoza A J, Giovanelli E, Paz W S, Niño M A, Island J O, Evangelici C, Aballe L, Foerster M, van der Zant H S J, Rubio-Bollinger G, Agraït N, Palacios J J, Pérez E M and Castellanos-Gomez A, "Franckeite as a naturally occurring van der Waals heterostructure", *Nat. Commun.*, vol. 8, pp. 14409, 2017.

- [10] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V and Geim A K, "Two-dimensional atomic crystals", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, pp. 10451, 2005.
- [11] Blake P, Hill E W, Castro Neto A H, Novoselov K S, Jiang D, Yang R, Booth T J and Geim A K, "Making graphene visible", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 063124, 2007.
- [12] Roddaro S, Pingue P, Piazza V, Pellegrini V and Beltram F, "The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO₂", *Nano Lett.*, vol. 7, pp. 2707-10, 2007.
- [13] Abergel D S L, Russell A and Fal'ko V I, "Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 063125, 2007.
- [14] Casiraghi C, Hartschuh A, Lidorikis E, Qian H, Harutyunyan H, Gokus T, Novoselov K S and Ferrari A C, "Rayleigh Imaging of Graphene and Graphene Layers", *Nano Lett.*, vol. 7, pp. 2711-7, 2007.
- [15] Castellanos-Gomez A, Agraït N and Rubio-Bollinger G, "Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, pp. 213116, 2010.
- [16] Benameur M M, Radisavljevic B, Héron J S, Sahoo S, Berger H and Kis A, "Visibility of dichalcogenide nanolayers", *Nanotechnology*, vol. 22, pp. 125706, 2011.
- [17] Dols-Perez A, Sisquella X, Fumagalli L and Gomila G, "Optical visualization of ultrathin mica flakes on semitransparent gold substrates", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, pp. 305, 2013.
- [18] Castellanos-Gomez A, Navarro-Moratalla E, Mokry G, Querada J, Pinilla-Cienfuegos E, Agraït N, van der Zant H S J, Coronado E, Steele G A and Rubio-Bollinger G, "Fast and reliable identification of atomically thin layers of TaSe₂ crystals", *Nano Res.*, vol. 6, pp. 191-9, 2013.
- [19] Li H, Wu J, Huang X, Lu G, Yang J, Lu X, Xiong Q and Zhang H, "Rapid and Reliable Thickness Identification of Two-Dimensional Nanosheets Using Optical Microscopy", *ACS Nano*, vol. 7, pp. 10344-53, 2013.
- [20] Rubio-Bollinger G, Guerrero R, De Lara P D, Querada J, Vaquero-Garzon L, Agraït N, Bratschitsch R and Castellanos-Gomez A, "Enhanced Visibility of MoS₂, MoSe₂, WSe₂ and Black-Phosphorus: Making Optical Identification of 2D Semiconductors Easier", *Electronics*, vol. 4, pp. 847-56, 2015.
- [21] Ares P, Zamora F and Gomez-Herrero J, "Optical Identification of Few-Layer Antimonene Crystals", *ACS Photonics*, vol. 4, pp. 600-5, 2017.

- [22] De Sanctis A, Jones G F, Townsend N J, Craciun M F and Russo S, "An integrated and multi-purpose microscope for the characterization of atomically thin optoelectronic devices", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 88, pp. 055102, 2017.
- [23] Velický M, Toth P S, Rakowski A M, Rooney A P, Kozikov A, Woods C R, Mishchenko A, Fumagalli L, Yin J, Zólyomi V, Georgiou T, Haigh S J, Novoselov K S and Dryfe R A W, "Exfoliation of natural van der Waals heterostructures to a single unit cell thickness", *Nat. Commun.*, vol. 8, pp. 14410, 2017.
- [24] Prando G, "The natural way", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 12, pp. 191, 2017.
- [25] Ray K, Yore A E, Mou T, Jha S, Smithe K K H, Wang B, Pop E and Newaz A K M, "Photoresponse of Natural van der Waals Heterostructures", *ACS Nano*, vol. 11, pp. 6024-30, 2017.
- [26] Williams T B and Hyde B G, "Electron microscopy of cylindrite and franckeite", *Phys. Chem. Miner.*, vol. 15, pp. 521-44, 1988.
- [27] Island J O, Steele G A, Zant H S J v d and Castellanos-Gomez A, "Environmental instability of few-layer black phosphorus", *2D Mater.*, vol. 2, pp. 011002, 2015.
- [28] Wood J D, Wells S A, Jariwala D, Chen K-S, Cho E, Sangwan V K, Liu X, Lauhon L J, Marks T J and Hersam M C, "Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors against Ambient Degradation", *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 6964-70, 2014.
- [29] Kim J-S, Liu Y, Zhu W, Kim S, Wu D, Tao L, Dodabalapur A, Lai K and Akinwande D, "Toward air-stable multilayer phosphorene thin-films and transistors", *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 8989, 2015.
- [30] Favron A, Gaufres E, Fossard F, Phaneuf-L'Heureux A-L, Tang N Y W, Lévesque P L, Loiseau A, Leonelli R, Francoeur S and Martel R, "Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus", *Nat. Mater.*, vol. 14, pp. 826-32, 2015.
- [31] Herzinger C M, Johs B, McGahan W A, Woollam J A and Paulson W, "Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation", *J. Appl. Phys.*, vol. 83, pp. 3323-36, 1998.
- [32] Edwards D F 1997 *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed E D Palik (Burlington: Academic Press) pp 547-69
- [33] Philipp H R 1997 *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed E D Palik (Burlington: Academic Press) pp 749-63

- [34] Teo G, Wang H, Wu Y, Guo Z, Zhang J, Ni Z and Shen Z, "Visibility study of graphene multilayer structures", *J. Appl. Phys.*, vol. 103, pp. 124302, 2008.
- [35] Frisenda R, Niu Y, Gant P, Molina-Mendoza A J, Schmidt R, Bratschitsch R, Liu J, Fu L, Dumcenco D, Kis A, De Lara D P and Castellanos-Gomez A, "Micro-reflectance and transmittance spectroscopy: a versatile and powerful tool to characterize 2D materials", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, pp. 074002, 2017.
- [36] Ghasemi F, Frisenda R, Dumcenco D, Kis A, Perez de Lara D and Castellanos-Gomez A, "High Throughput Characterization of Epitaxially Grown Single-Layer MoS₂", *Electronics*, vol. 6, pp. 2017.
- [37] Hsu C, Frisenda R, Schmidt R, Arora A, de Vasconcellos S M, Bratschitsch R, van der Zant H S J and Castellanos-Gomez A, "Thickness-Dependent Refractive Index of 1L, 2L, and 3L MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂", *Adv. Opt. Mater.*, vol. 7, pp. 1900239, 2019.
- [38] Zhang H, Ma Y, Wan Y, Rong X, Xie Z, Wang W and Dai L, "Measuring the Refractive Index of Highly Crystalline Monolayer MoS₂ with High Confidence", *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 8440, 2015.
- [39] Wald G, "Human vision and the spectrum", *Science*, vol. 101, pp. 653, 1945.
- [40] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, Jalil R, Belle B D, Mishchenko A, Kim Y J, Gorbachev R V, Georgiou T, Morozov S V, Grigorenko A N, Geim A K, Casiraghi C, Neto A H C and Novoselov K S, "Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films", *Science*, vol. 340, pp. 1311, 2013.
- [41] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N and Strano M S, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 699-712, 2012.
- [42] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, Radenovic A and Kis A, "Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, pp. 497-501, 2013.
- [43] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J and Heinz T F, "Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, pp. 136805, 2010.
- [44] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L-J, Loh K P and Zhang H, "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", *Nat. Chem.*, vol. 5, pp. 263-75, 2013.

- [45] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C-Y, Galli G and Wang F, "Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂", *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 1271-5, 2010.
- [46] Yin Z, Li H, Li H, Jiang L, Shi Y, Sun Y, Lu G, Zhang Q, Chen X and Zhang H, "Single-Layer MoS₂ Phototransistors", *ACS Nano*, vol. 6, pp. 74-80, 2012.
- [47] Yoon Y, Ganapathi K and Salahuddin S, "How Good Can Monolayer MoS₂ Transistors Be?", *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 3768-73, 2011.
- [48] Deng W, Chen Y, You C, Liu B, Yang Y, Shen G, Li S, Sun L, Zhang Y and Yan H, "High Detectivity from a Lateral Graphene–MoS₂ Schottky Photodetector Grown by Chemical Vapor Deposition", *Adv. Electron. Mater.*, vol. 4, pp. 1800069, 2018.
- [49] Tsai M-L, Su S-H, Chang J-K, Tsai D-S, Chen C-H, Wu C-I, Li L-J, Chen L-J and He J-H, "Monolayer MoS₂ Heterojunction Solar Cells", *ACS Nano*, vol. 8, pp. 8317-22, 2014.
- [50] Wi S, Kim H, Chen M, Nam H, Guo L J, Meyhofer E and Liang X, "Enhancement of Photovoltaic Response in Multilayer MoS₂ Induced by Plasma Doping", *ACS Nano*, vol. 8, pp. 5270-81, 2014.
- [51] Singh E, Kim K S, Yeom G Y and Nalwa H S, "Atomically Thin-Layered Molybdenum Disulfide (MoS₂) for Bulk-Heterojunction Solar Cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 3223-45, 2017.
- [52] Yu W J, Liu Y, Zhou H, Yin A, Li Z, Huang Y and Duan X, "Highly efficient gate-tunable photocurrent generation in vertical heterostructures of layered materials", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, pp. 952-8, 2013.
- [53] Buscema M, Steele G A, van der Zant H S J and Castellanos-Gomez A, "The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS₂", *Nano Res.*, vol. 7, pp. 561-71, 2014.
- [54] Bhanu U, Islam M R, Tetard L and Khondaker S I, "Photoluminescence quenching in gold - MoS₂ hybrid nanoflakes", *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 5575, 2014.
- [55] Li Z, Ezhilarasu G, Chatzakis I, Dhall R, Chen C-C and Cronin S B, "Indirect Band Gap Emission by Hot Electron Injection in Metal/MoS₂ and Metal/WSe₂ Heterojunctions", *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 3977-82, 2015.
- [56] Gong Y, Lin J, Wang X, Shi G, Lei S, Lin Z, Zou X, Ye G, Vajtai R, Yakobson B I, Terrones H, Terrones M, Tay Beng K, Lou J, Pantelides S T, Liu Z, Zhou W and Ajayan P M, "Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers", *Nat. Mater.*, vol. 13, pp. 1135-42, 2014.

- [57] Lee C-H, Lee G-H, van der Zande A M, Chen W, Li Y, Han M, Cui X, Arefe G, Nuckolls C, Heinz T F, Guo J, Hone J and Kim P, "Atomically thin p-n junctions with van der Waals heterointerfaces", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 676-81, 2014.
- [58] Massicotte M, Schmidt P, Violla F, Schädler K G, Reserbat-Plantey A, Watanabe K, Taniguchi T, Tielrooij K J and Koppens F H L, "Picosecond photoresponse in van der Waals heterostructures", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 11, pp. 42-6, 2016.
- [59] Dhall R, Neupane M R, Wickramaratne D, Mecklenburg M, Li Z, Moore C, Lake R K and Cronin S, "Direct Bandgap Transition in Many-Layer MoS₂ by Plasma-Induced Layer Decoupling", *Adv. Mater.*, vol. 27, pp. 1573-8, 2015.
- [60] Ionescu A M and Riel H, "Tunnel field-effect transistors as energy-efficient electronic switches", *Nature*, vol. 479, pp. 329-37, 2011.
- [61] Li H, Zhang Q, Yap C C R, Tay B K, Edwin T H T, Olivier A and Baillargeat D, "From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, pp. 1385-90, 2012.
- [62] Na S-I, Kim S-S, Jo J and Kim D-Y, "Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes", *Adv. Mater.*, vol. 20, pp. 4061-7, 2008.
- [63] Rhoderick E H, "Metal-semiconductor contacts", *IEE Proceedings I - Solid-State and Electron Devices*, vol. 129, pp. 1, 1982.
- [64] Lince J R, Carré D J and Fleischauer P D, "Schottky-barrier formation on a covalent semiconductor without Fermi-level pinning: The metal-MoS₂(0001) interface", *Phys. Rev. B*, vol. 36, pp. 1647-56, 1987.
- [65] Michaelson H B, "The work function of the elements and its periodicity", *J. Appl. Phys.*, vol. 48, pp. 4729-33, 1977.
- [66] Schlaf R, Lang O, Pettenkofer C and Jaegermann W, "Band lineup of layered semiconductor heterointerfaces prepared by van der Waals epitaxy: Charge transfer correction term for the electron affinity rule", *Journal of Applied Physics*, vol. 85, pp. 2732-53, 1999.
- [67] Chiquito A J, Amorim C A, Berengue O M, Araujo L S, Bernardo E P and Leite E R, "Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, pp. 225303, 2012.
- [68] [Sze, 2006] Sze S M and Ng K K *Physics of semiconductor devices: Wiley* (2006)

- [69] Li Y, Xu C-Y and Zhen L, "Surface potential and interlayer screening effects of few-layer MoS₂ nanoflakes", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, pp. 143110, 2013.
- [70] Quereda J, Palacios J J, Agrait N, Castellanos-Gomez A and Rubio-Bollinger G, "Strain engineering of Schottky barriers in single- and few-layer MoS₂ vertical devices", *2D Mater.*, vol. 4, pp. 021006, 2017.
- [71] Son Y, Wang Q H, Paulson J A, Shih C-J, Rajan A G, Tvrdy K, Kim S, Alfeeli B, Braatz R D and Strano M S, "Layer Number Dependence of MoS₂ Photoconductivity Using Photocurrent Spectral Atomic Force Microscopic Imaging", *ACS Nano*, vol. 9, pp. 2843-55, 2015.
- [72] Elhadidy H, Sikula J and Franc J, "Symmetrical current–voltage characteristic of a metal–semiconductor–metal structure of Schottky contacts and parameter retrieval of a CdTe structure", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 015006, 2011.
- [73] Crowell C R, "The Richardson constant for thermionic emission in Schottky barrier diodes", *Solid-State Electron.*, vol. 8, pp. 395-9, 1965.
- [74] Peelaers H and Van de Walle C G, "Effects of strain on band structure and effective masses in MoS₂", *Phys. Rev. B*, vol. 86, pp. 241401, 2012.
- [75] Bampoulis P, van Bremen R, Yao Q, Poelsema B, Zandvliet H J W and Sotthewes K, "Defect Dominated Charge Transport and Fermi Level Pinning in MoS₂/Metal Contacts", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 19278-86, 2017.
- [76] Kaushik N, Nipane A, Basheer F, Dubey S, Grover S, Deshmukh M M and Lodha S, "Schottky barrier heights for Au and Pd contacts to MoS₂", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, pp. 113505, 2014.
- [77] Gong C, Colombo L, Wallace R M and Cho K, "The Unusual Mechanism of Partial Fermi Level Pinning at Metal–MoS₂ Interfaces", *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 1714-20, 2014.
- [78] Li Z, Chen J, Dhall R and Cronin S B, "Highly efficient, high speed vertical photodiodes based on few-layer MoS₂", *2D Mater.*, vol. 4, pp. 015004, 2016.
- [79] Goodman A M and Rose A, "Double Extraction of Uniformly Generated Electron-Hole Pairs from Insulators with Noninjecting Contacts", *J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 2823-30, 1971.
- [80] Buscema M, Island J O, Groenendijk D J, Blanter S I, Steele G A, van der Zant H S J and Castellanos-Gomez A, "Photocurrent generation with two-dimensional van der Waals semiconductors", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 3691-718, 2015.

- [81] Hamwi S, Riedl T and Kowalsky W, "An organic p-i-n homojunction as ultra violet light emitting diode and visible-blind photodiode in one", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, pp. 053301, 2011.
- [82] Kwon J, Hong Y K, Han G, Omkaram I, Choi W, Kim S and Yoon Y, "Giant Photoamplification in Indirect-Bandgap Multilayer MoS₂ Phototransistors with Local Bottom-Gate Structures", *Adv. Mater.*, vol. 27, pp. 2224-30, 2015.
- [83] Wu J-Y, Chun Y T, Li S, Zhang T, Wang J, Shrestha P K and Chu D, "Broadband MoS₂ Field-Effect Phototransistors: Ultrasensitive Visible-Light Photoresponse and Negative Infrared Photoresponse", *Adv. Mater.*, vol. 30, pp. 1705880, 2018.
- [84] Kufer D and Konstantatos G, "Highly Sensitive, Encapsulated MoS₂ Photodetector with Gate Controllable Gain and Speed", *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 7307-13, 2015.
- [85] Zhang W, Chuu C-P, Huang J-K, Chen C-H, Tsai M-L, Chang Y-H, Liang C-T, Chen Y-Z, Chueh Y-L, He J-H, Chou M-Y and Li L-J, "Ultrahigh-Gain Photodetectors Based on Atomically Thin Graphene-MoS₂ Heterostructures", *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 3826, 2014.
- [86] Tsai D-S, Liu K-K, Lien D-H, Tsai M-L, Kang C-F, Lin C-A, Li L-J and He J-H, "Few-Layer MoS₂ with High Broadband Photogain and Fast Optical Switching for Use in Harsh Environments", *ACS Nano*, vol. 7, pp. 3905-11, 2013.
- [87] Tsai D, Lien D, Tsai M, Su S, Chen K, Ke J, Yu Y, Li L and He J, "Trilayered MoS₂ Metal –Semiconductor–Metal Photodetectors: Photogain and Radiation Resistance", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron*, vol. 20, pp. 30-5, 2014.
- [88] Khadka S, Wickramasinghe T E, Lindquist M, Thorat R, Aleithan S H, Kordesch M E and Stinaff E, "As-grown two-dimensional MoS₂ based photodetectors with naturally formed contacts", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, pp. 261109, 2017.
- [89] Wu C-C, Jariwala D, Sangwan V K, Marks T J, Hersam M C and Lauhon L J, "Elucidating the Photoresponse of Ultrathin MoS₂ Field-Effect Transistors by Scanning Photocurrent Microscopy", *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, pp. 2508-13, 2013.
- [90] Choi W, Cho M Y, Konar A, Lee J H, Cha G-B, Hong S C, Kim S, Kim J, Jena D, Joo J and Kim S, "High-Detectivity Multilayer MoS₂ Phototransistors with Spectral Response from Ultraviolet to Infrared", *Adv. Mater.*, vol. 24, pp. 5832-6, 2012.

- [91] Furchi M M, Polyushkin D K, Pospischil A and Mueller T, "Mechanisms of Photoconductivity in Atomically Thin MoS₂", *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 6165-70, 2014.
- [92] Zhang W, Huang J-K, Chen C-H, Chang Y-H, Cheng Y-J and Li L-J, "High-Gain Phototransistors Based on a CVD MoS₂ Monolayer", *Adv. Mater.*, vol. 25, pp. 3456-61, 2013.
- [93] Perea-López N, Lin Z, Pradhan N R, Iñiguez-Rábago A, Laura Elías A, McCreary A, Lou J, Ajayan P M, Terrones H, Balicas L and Terrones M, "CVD-grown monolayered MoS₂ as an effective photosensor operating at low-voltage", *2D Mater.*, vol. 1, pp. 011004, 2014.
- [94] Eginligil M, Cao B, Wang Z, Shen X, Cong C, Shang J, Soci C and Yu T, "Dichroic spin-valley photocurrent in monolayer molybdenum disulphide", *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 7636, 2015.
- [95] Castellanos-Gomez A, Roldán R, Cappelluti E, Buscema M, Guinea F, van der Zant H S J and Steele G A, "Local Strain Engineering in Atomically Thin MoS₂", *Nano Lett.*, vol. 13, pp. 5361-6, 2013.
- [96] Roldán R, Castellanos-Gomez A, Cappelluti E and Guinea F, "Strain engineering in semiconducting two-dimensional crystals", *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 27, pp. 313201, 2015.
- [97] Quereda J, San-Jose P, Parente V, Vaquero-Garzon L, Molina-Mendoza A J, Agraït N, Rubio-Bollinger G, Guinea F, Roldán R and Castellanos-Gomez A, "Strong Modulation of Optical Properties in Black Phosphorus through Strain-Engineered Rippling", *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 2931-7, 2016.
- [98] Roldán R, Chirolli L, Prada E, Silva-Guillén J A, San-Jose P and Guinea F, "Theory of 2D crystals: graphene and beyond", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, pp. 4387-99, 2017.
- [99] Lee C, Wei X, Kysar J W and Hone J, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene", *Science*, vol. 321, pp. 385, 2008.
- [100] Liu F, Ming P and Li J, "Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension", *Phys. Rev. B*, vol. 76, pp. 064120, 2007.
- [101] Bertolazzi S, Brivio J and Kis A, "Stretching and Breaking of Ultrathin MoS₂", *ACS Nano*, vol. 5, pp. 9703-9, 2011.
- [102] Castellanos-Gomez A, Singh V, van der Zant H S J and Steele G A, "Mechanics of freely-suspended ultrathin layered materials", *Ann. Phys.*, vol. 527, pp. 27-44, 2015.

- [103] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V and Geim A K, "Two-dimensional atomic crystals", *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, vol. 102, pp. 10451, 2005.
- [104] Feng J, Qian X, Huang C-W and Li J, "Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel", *Nat. Photon.*, vol. 6, pp. 866-72, 2012.
- [105] San-Jose P, Parente V, Guinea F, Roldán R and Prada E, "Inverse Funnel Effect of Excitons in Strained Black Phosphorus", *Phys. Rev. X*, vol. 6, pp. 031046, 2016.
- [106] Wang L, Huang L, Tan W C, Feng X, Chen L, Huang X and Ang K-W, "2D Photovoltaic Devices: Progress and Prospects", *Small Methods*, vol. 2, pp. 1700294, 2018.
- [107] Xia F, Wang H, Xiao D, Dubey M and Ramasubramaniam A, "Two-dimensional material nanophotonics", *Nat. Photon.*, vol. 8, pp. 899-907, 2014.
- [108] Shiue R-J, Efetov Dmitri K, Grosso G, Peng C, Fong Kin C and Englund D, "Active 2D materials for on-chip nanophotonics and quantum optics", *Nanophotonics*, vol. 6, pp. 1329, 2017.
- [109] Hu P, Wen Z, Wang L, Tan P and Xiao K, "Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors", *ACS Nano*, vol. 6, pp. 5988-94, 2012.
- [110] Castellanos-Gomez A, "Why all the fuss about 2D semiconductors?", *Nat. Photon.*, vol. 10, pp. 202-4, 2016.
- [111] Zólyomi V, Drummond N D and Fal'ko V I, "Band structure and optical transitions in atomic layers of hexagonal gallium chalcogenides", *Phys. Rev. B*, vol. 87, pp. 195403, 2013.
- [112] Li P and Appelbaum I, "Symmetry, distorted band structure, and spin-orbit coupling of group-III metal-monochalcogenide monolayers", *Phys. Rev. B*, vol. 92, pp. 195129, 2015.
- [113] Aulich E, Brebner J L and Mooser E, "Indirect Energy Gap in GaSe and GaS", *Phys. Status Solidi B*, vol. 31, pp. 129-31, 1969.
- [114] Jie W, Chen X, Li D, Xie L, Hui Y Y, Lau S P, Cui X and Hao J, "Layer-Dependent Nonlinear Optical Properties and Stability of Non-Centrosymmetric Modification in Few-Layer GaSe Sheets", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, pp. 1185-9, 2015.

- [115] Chen M-W, Kim H, Ovchinnikov D, Kuc A, Heine T, Renault O and Kis A, "Large-grain MBE-grown GaSe on GaAs with a Mexican hat-like valence band dispersion", *npj 2D Mater. Appl.*, vol. 2, pp. 2, 2018.
- [116] Jung C S, Shojaei F, Park K, Oh J Y, Im H S, Jang D M, Park J and Kang H S, "Red-to-Ultraviolet Emission Tuning of Two-Dimensional Gallium Sulfide/Selenide", *ACS Nano*, vol. 9, pp. 9585-93, 2015.
- [117] Ben Aziza Z, Pierucci D, Henck H, Silly M G, David C, Yoon M, Sirotti F, Xiao K, Eddrief M, Girard J-C and Ouerghi A, "Tunable quasiparticle band gap in few-layer GaSe/graphene van der Waals heterostructures", *Phys. Rev. B*, vol. 96, pp. 035407, 2017.
- [118] Conley H J, Wang B, Ziegler J I, Haglund R F, Pantelides S T and Bolotin K I, "Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂", *Nano Lett.*, vol. 13, pp. 3626-30, 2013.
- [119] He K, Poole C, Mak K F and Shan J, "Experimental Demonstration of Continuous Electronic Structure Tuning via Strain in Atomically Thin MoS₂", *Nano Lett.*, vol. 13, pp. 2931-6, 2013.
- [120] Zhu C R, Wang G, Liu B L, Marie X, Qiao X F, Zhang X, Wu X X, Fan H, Tan P H, Amand T and Urbaszek B, "Strain tuning of optical emission energy and polarization in monolayer and bilayer MoS₂", *Phys. Rev. B*, vol. 88, pp. 121301, 2013.
- [121] Wu Y, Fuh H-R, Zhang D, Coileáin C Ó, Xu H, Cho J, Choi M, Chun B S, Jiang X, Abid M, Abid M, Liu H, Wang J J, Shvets I V, Chang C-R and Wu H-C, "Simultaneous large continuous band gap tunability and photoluminescence enhancement in GaSe nanosheets via elastic strain engineering", *Nano Energy*, vol. 32, pp. 157-64, 2017.
- [122] Wang Y, Cong C, Yang W, Shang J, Peimyoo N, Chen Y, Kang J, Wang J, Huang W and Yu T, "Strain-induced direct-indirect bandgap transition and phonon modulation in monolayer WS₂", *Nano Res.*, vol. 8, pp. 2562-72, 2015.
- [123] Schmidt R, Niehues I, Schneider R, Drüppel M, Deilmann T, Rohlfing M, de Vasconcellos S M, Castellanos-Gomez A and Bratschitsch R, "Reversible uniaxial strain tuning in atomically thin WSe₂", *2D Mater.*, vol. 3, pp. 021011, 2016.
- [124] Hui Y Y, Liu X, Jie W, Chan N Y, Hao J, Hsu Y-T, Li L-J, Guo W and Lau S P, "Exceptional Tunability of Band Energy in a Compressively Strained Trilayer MoS₂ Sheet", *ACS Nano*, vol. 7, pp. 7126-31, 2013.
- [125] Yang S, Wang C, Sahin H, Chen H, Li Y, Li S-S, Suslu A, Peeters F M, Liu Q, Li J and Tongay S, "Tuning the Optical, Magnetic, and Electrical Properties

- of ReSe₂ by Nanoscale Strain Engineering", *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 1660-6, 2015.
- [126] Biele R, Flores E, Ares J R, Sanchez C, Ferrer I J, Rubio-Bollinger G, Castellanos-Gomez A and D'Agosta R, "Strain-induced band gap engineering in layered TiS₃", *Nano Res.*, vol. 11, pp. 225-32, 2018.
- [127] Zhang D, Jia T, Dong R and Chen D, "Temperature-Dependent Photoluminescence Emission from Unstrained and Strained GaSe Nanosheets", *Materials*, vol. 10, pp. 2017.
- [128] Plechinger G, Castellanos-Gomez A, Buscema M, van der Zant H S J, Steele G A, Kuc A, Heine T, Schüller C and Korn T, "Control of biaxial strain in single-layer molybdenite using local thermal expansion of the substrate", *2D Mater.*, vol. 2, pp. 015006, 2015.
- [129] Frisenda R, Drüppel M, Schmidt R, Michaelis de Vasconcellos S, Perez de Lara D, Bratschitsch R, Rohlfing M and Castellanos-Gomez A, "Biaxial strain tuning of the optical properties of single-layer transition metal dichalcogenides", *npj 2D Mater. Appl.*, vol. 1, pp. 10, 2017.
- [130] Frisenda R, Niu Y, Gant P, Molina-Mendoza A J, Schmidt R, Bratschitsch R, Liu J, Fu L, Dumcenco D, Kis A, De Lara D P and Castellanos-Gomez A, "Micro-reflectance and transmittance spectroscopy: a versatile and powerful tool to characterize 2D materials", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, pp. 074002, 2017.
- [131] [Lipson, 2010] Lipson A, Lipson S G and Lipson H *Optical physics*: Cambridge University Press (2010)
- [132] Mei H, Landis C M and Huang R, "Concomitant wrinkling and buckle-delamination of elastic thin films on compliant substrates", *Mech. Mater.*, vol. 43, pp. 627-42, 2011.
- [133] Wang Y, Yang R, Shi Z, Zhang L, Shi D, Wang E and Zhang G, "Super-Elastic Graphene Ripples for Flexible Strain Sensors", *ACS Nano*, vol. 5, pp. 3645-50, 2011.
- [134] Jia T, Fuh H-R, Chen D, Abid M, Zhang D, Sarker A B, Cho J, Choi M, Chun B S, Xu H, Ó Coileáin C, Liu H, Chang C-R and Wu H-C, "Giant and Linear Piezo-Phototronic Response in Layered GaSe Nanosheets", *Adv. Electron. Mater.*, vol. 4, pp. 1700447, 2018.
- [135] Chung J Y, Nolte A J and Stafford C M, "Surface Wrinkling: A Versatile Platform for Measuring Thin-Film Properties", *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 349-68, 2011.

- [136] [Armani, 1999] Armani D, Liu C and Aluru N *Re-configurable fluid circuits by PDMS elastomer micromachining MEMS '99; 12th IEEE International Conference, 17–21 Jan (1999)*
- [137] Balyts'kyi O O, "Elastic Characteristics of Laminated Gallium and Indium Chalcogenides", *Mater. Sci.*, vol. 40, pp. 706-9, 2004.
- [138] Chiang T C, Dumas J and Shen Y R, "Brillouin scattering in the layer compound GaSe", *Solid State Commun.*, vol. 28, pp. 173-6, 1978.
- [139] Mosca D H, Mattoso N, Lepienski C M, Veiga W, Mazzaro I, Etagens V H and Eddrief M, "Mechanical properties of layered InSe and GaSe single crystals", *J. Appl. Phys.*, vol. 91, pp. 140-4, 2001.
- [140] Yagmurcukardes M, Senger R T, Peeters F M and Sahin H, "Mechanical properties of monolayer GaS and GaSe crystals", *Phys. Rev. B*, vol. 94, pp. 245407, 2016.
- [141] Biot M A, "Bending of an infinite beam on an elastic foundation", *J. Appl. Mech.*, vol. 2.3, pp. 1-7, 1937.
- [142] Volynskii A L, Bazhenov S, Lebedeva O V and Bakeev N F, "Mechanical buckling instability of thin coatings deposited on soft polymer substrates", *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 547-54, 2000.
- [143] Andres-Penares D, Cros A, Martínez-Pastor J P and Sánchez-Royo J F, "Quantum size confinement in gallium selenide nanosheets: band gap tunability versus stability limitation", *Nanotechnology*, vol. 28, pp. 175701, 2017.
- [144] Balitskii O A, Savchyn V P and Yukhymchuk V O, "Raman investigation of InSe and GaSe single-crystals oxidation", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, pp. L1-L4, 2002.
- [145] Bergeron A, Ibrahim J, Leonelli R and Francoeur S, "Oxidation dynamics of ultrathin GaSe probed through Raman spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, pp. 241901, 2017.
- [146] Beechem T E, Kowalski B M, Brumbach M T, McDonald A E, Spataru C D, Howell S W, Ohta T, Pask J A and Kalugin N G, "Oxidation of ultrathin GaSe", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, pp. 173103, 2015.
- [147] Pozo-Zamudio O D, Schwarz S, Sich M, Akimov I A, Bayer M, Schofield R C, Chekhovich E A, Robinson B J, Kay N D, Kolosov O V, Dmitriev A I, Lashkarev G V, Borisenko D N, Kolesnikov N N and Tartakovskii A I, "Photoluminescence of two-dimensional GaTe and GaSe films", *2D Mater.*, vol. 2, pp. 035010, 2015.

- [148] Quan L, Song Y, Lin Y, Zhang G, Dai Y, Wu Y, Jin K, Ding H, Pan N, Luo Y and Wang X, "The Raman enhancement effect on a thin GaSe flake and its thickness dependence", *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 11129-34, 2015.
- [149] Ma Y, Dai Y, Guo M, Yu L and Huang B, "Tunable electronic and dielectric behavior of GaS and GaSe monolayers", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 7098-105, 2013.
- [150] Wickramaratne D, Zahid F and Lake R K, "Electronic and thermoelectric properties of van der Waals materials with ring-shaped valence bands", *J. Appl. Phys.*, vol. 118, pp. 075101, 2015.
- [151] Budweg A, Yadav D, Grupp A, Leitenstorfer A, Trushin M, Pauly F and Brida D, "Control of excitonic absorption by thickness variation in few-layer GaSe", *Phys. Rev. B*, vol. 100, pp. 045404, 2019.
- [152] Li Y, Wang T, Wu M, Cao T, Chen Y, Sankar R, Ulaganathan R K, Chou F, Wetzels C, Xu C-Y, Louie S G and Shi S-F, "Ultrasensitive tunability of the direct bandgap of 2D InSe flakes via strain engineering", *2D Mater.*, vol. 5, pp. 021002, 2018.
- [153] Zhang Y, Chang T-R, Zhou B, Cui Y-T, Yan H, Liu Z, Schmitt F, Lee J, Moore R, Chen Y, Lin H, Jeng H-T, Mo S-K, Hussain Z, Bansil A and Shen Z-X, "Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂", *Nat. Nanotech.*, vol. 9, pp. 111-5, 2014.
- [154] Zólyomi V, Drummond N D and Fal'ko V I, "Electrons and phonons in single layers of hexagonal indium chalcogenides from ab initio calculations", *Phys. Rev. B*, vol. 89, pp. 205416, 2014.
- [155] Frisenda R, Drüppel M, Schmidt R, Michaelis de Vasconcellos S, Perez de Lara D, Bratschitsch R, Rohlfing M and Castellanos-Gomez A, "Biaxial strain tuning of the optical properties of single-layer transition metal dichalcogenides", *npj 2D Mater. Appl.*, vol. 1, pp. 10, 2017.
- [156] Frank I W, Tanenbaum D M, van der Zande A M and McEuen P L, "Mechanical properties of suspended graphene sheets", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 25, pp. 2558-61, 2007.
- [157] Castellanos-Gomez A, Poot M, Steele G A, van der Zant H S J, Agraït N and Rubio-Bollinger G, "Elastic Properties of Freely Suspended MoS₂ Nanosheets", *Adv. Mater.*, vol. 24, pp. 772-5, 2012.
- [158] Chitara B and Ya'akovitz A, "Elastic properties and breaking strengths of GaS, GaSe and GaTe nanosheets", *Nanoscale*, vol. 10, pp. 13022-7, 2018.

- [159] Li Y, Yu C, Gan Y, Kong Y, Jiang P, Zou D-F, Li P, Yu X-F, Wu R, Zhao H, Gao C-F and Li J, "Elastic properties and intrinsic strength of two-dimensional InSe flakes", *Nanotechnology*, vol. 30, pp. 335703, 2019.
- [160] Tao J, Shen W, Wu S, Liu L, Feng Z, Wang C, Hu C, Yao P, Zhang H, Pang W, Duan X, Liu J, Zhou C and Zhang D, "Mechanical and Electrical Anisotropy of Few-Layer Black Phosphorus", *ACS Nano*, vol. 9, pp. 11362-70, 2015.
- [161] Wang J-Y, Li Y, Zhan Z-Y, Li T, Zhen L and Xu C-Y, "Elastic properties of suspended black phosphorus nanosheets", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, pp. 013104, 2016.
- [162] Zhao Q, Frisenda R, Wang T and Castellanos-Gomez A, "InSe: a two-dimensional semiconductor with superior flexibility", *Nanoscale*, vol. 11, pp. 9845-50, 2019.
- [163] Bandurin D A, Tyurnina A V, Yu G L, Mishchenko A, Zólyomi V, Morozov S V, Kumar R K, Gorbachev R V, Kudrynskiy Z R, Pezzini S, Kovalyuk Z D, Zeitler U, Novoselov K S, Patané A, Eaves L, Grigorieva I V, Fal'ko V I, Geim A K and Cao Y, "High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe", *Nature Nanotech.*, vol. 12, pp. 223-7, 2017.
- [164] Balakrishnan N, Steer E D, Smith E F, Kudrynskiy Z R, Kovalyuk Z D, Eaves L, Patané A and Beton P H, "Epitaxial growth of γ -InSe and α , β , and γ -In₂Se₃ on ϵ -GaSe", *2D Mater.*, vol. 5, pp. 035026, 2018.
- [165] Mudd G W, Svatek S A, Ren T, Patané A, Makarovskiy O, Eaves L, Beton P H, Kovalyuk Z D, Lashkarev G V, Kudrynskiy Z R and Dmitriev A I, "Tuning the Bandgap of Exfoliated InSe Nanosheets by Quantum Confinement", *Adv. Mater.*, vol. 25, pp. 5714-8, 2013.
- [166] Lei S, Ge L, Najmaei S, George A, Kappera R, Lou J, Chhowalla M, Yamaguchi H, Gupta G, Vajtai R, Mohite A D and Ajayan P M, "Evolution of the Electronic Band Structure and Efficient Photo-Detection in Atomic Layers of InSe", *ACS Nano*, vol. 8, pp. 1263-72, 2014.
- [167] Gomes da Costa P, Dandrea R G, Wallis R F and Balkanski M, "First-principles study of the electronic structure of γ -InSe and β -InSe", *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 14135-41, 1993.
- [168] Mudd G W, Molas M R, Chen X, Zólyomi V, Nogajewski K, Kudrynskiy Z R, Kovalyuk Z D, Yusa G, Makarovskiy O, Eaves L, Potemski M, Fal'ko V I and Patané A, "The direct-to-indirect band gap crossover in two-dimensional van der Waals Indium Selenide crystals", *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 39619, 2016.

- [169] Brotons-Gisbert M, Sánchez-Royo J F and Martínez-Pastor J P, "Thickness identification of atomically thin InSe nanoflakes on SiO₂/Si substrates by optical contrast analysis", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 354, pp. 453-8, 2015.
- [170] Brotons-Gisbert M, Andres-Penares D, Martínez-Pastor J P, Cros A and Sánchez-Royo J F, "Optical contrast of 2D InSe on SiO₂/Si and transparent substrates using bandpass filters", *Nanotechnology*, vol. 28, pp. 115706, 2017.
- [171] Tamalampudi S R, Lu Y-Y, Kumar U R, Sankar R, Liao C-D, Moorthy B K, Cheng C-H, Chou F C and Chen Y-T, "High Performance and Bendable Few-Layered InSe Photodetectors with Broad Spectral Response", *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 2800-6, 2014.
- [172] Feng W, Zheng W, Cao W and Hu P, "Back Gated Multilayer InSe Transistors with Enhanced Carrier Mobilities via the Suppression of Carrier Scattering from a Dielectric Interface", *Adv. Mater.*, vol. 26, pp. 6587-93, 2014.
- [173] Shi H, Yan R, Bertolazzi S, Brivio J, Gao B, Kis A, Jena D, Xing H G and Huang L, "Exciton Dynamics in Suspended Monolayer and Few-Layer MoS₂ 2D Crystals", *ACS Nano*, vol. 7, pp. 1072-80, 2013.
- [174] Manzeli S, Allain A, Ghadimi A and Kis A, "Piezoresistivity and Strain-induced Band Gap Tuning in Atomically Thin MoS₂", *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 5330-5, 2015.
- [175] Scheuschner N, Ochedowski O, Kaulitz A-M, Gillen R, Schleberger M and Maultzsch J, "Photoluminescence of freestanding single- and few-layer MoS₂", *Phys. Rev. B*, vol. 89, pp. 125406, 2014.
- [176] Balakrishnan N, Kudrynskyi Z R, Smith E F, Fay M W, Makarovskiy O, Kovalyuk Z D, Eaves L, Beton P H and Patané A, "Engineering p-n junctions and bandgap tuning of InSe nanolayers by controlled oxidation", *2D Mater.*, vol. 4, pp. 025043, 2017.
- [177] [Timoshenko, 1959] Timoshenko S P and Woinowsky-Krieger S *Theory of plates and shells*: McGraw-hill (1959)
- [178] Komaragiri U, Begley M R and Simmonds J G, "The Mechanical Response of Freestanding Circular Elastic Films Under Point and Pressure Loads", *J. Appl. Mech.*, vol. 72, pp. 203-12, 2005.
- [179] Ferrer-Roca C, Segura A, Andrés M V, Pellicer J and Muñoz V, "Investigation of nitrogen-related acceptor centers in indium selenide by means of photoluminescence: Determination of the hole effective mass", *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 6981-7, 1997.

- [180] Perkowitz S 1993 *Optical Characterization of Semiconductors*, ed S Perkowitz (Boston: Academic Press) pp 17-44
- [181] Hu T, Zhou J and Dong J,"Strain induced new phase and indirect–direct band gap transition of monolayer InSe", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 21722-8, 2017.
- [182] [Blaauwendraad, 2010] Blaauwendraad J *Circular Membrane Plates* Dordrecht: Springer Netherlands (2010)
- [183] Beams R, Cançado L G, Jorio A, Vamivakas A N and Novotny L,"Tip-enhanced Raman mapping of local strain in graphene", *Nanotechnology*, vol. 26, pp. 175702, 2015.
- [184] Toth M and Aharonovich I,"Single Photon Sources in Atomically Thin Materials", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 70, pp. 123-42, 2019.
- [185] Tran T T, Elbadawi C, Totonjian D, Lobo C J, Grosso G, Moon H, Englund D R, Ford M J, Aharonovich I and Toth M,"Robust Multicolor Single Photon Emission from Point Defects in Hexagonal Boron Nitride", *ACS Nano*, vol. 10, pp. 7331-8, 2016.
- [186] Neu E, Steinmetz D, Riedrich-Möller J, Gsell S, Fischer M, Schreck M and Becher C,"Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium", *New J. Phys.*, vol. 13, pp. 025012, 2011.
- [187] Kurtsiefer C, Mayer S, Zarda P and Weinfurter H,"Stable Solid-State Source of Single Photons", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 290-3, 2000.
- [188] Tran T T, Bray K, Ford M J, Toth M and Aharonovich I,"Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers", *Nature Nanotech.*, vol. 11, pp. 37-41, 2016.
- [189] Srivastava A, Sidler M, Allain A V, Lembke D S, Kis A and Imamoğlu A,"Optically active quantum dots in monolayer WSe₂", *Nature Nanotech.*, vol. 10, pp. 491-6, 2015.
- [190] Palacios-Berraquero C, Barbone M, Kara D M, Chen X, Goykhman I, Yoon D, Ott A K, Beitner J, Watanabe K, Taniguchi T, Ferrari A C and Atatüre M,"Atomically thin quantum light-emitting diodes", *Nat. Commun.*, vol. 7, pp. 12978, 2016.
- [191] Tonndorf P, Schwarz S, Kern J, Niehues I, Del Pozo-Zamudio O, Dmitriev A I, Bakhtinov A P, Borisenko D N, Kolesnikov N N, Tartakovskii A I, Michaelis de Vasconcellos S and Bratschitsch R,"Single-photon emitters in GaSe", *2D Mater.*, vol. 4, pp. 021010, 2017.

- [192] Tonndorf P, Schmidt R, Schneider R, Kern J, Buscema M, Steele G A, Castellanos-Gomez A, van der Zant H S J, Michaelis de Vasconcellos S and Bratschitsch R, "Single-photon emission from localized excitons in an atomically thin semiconductor", *Optica*, vol. 2, pp. 347-52, 2015.
- [193] Palm A, "Raman Spectrum of Polystyrene", *J. Phys. Chem.*, vol. 55, pp. 1320-4, 1951.

