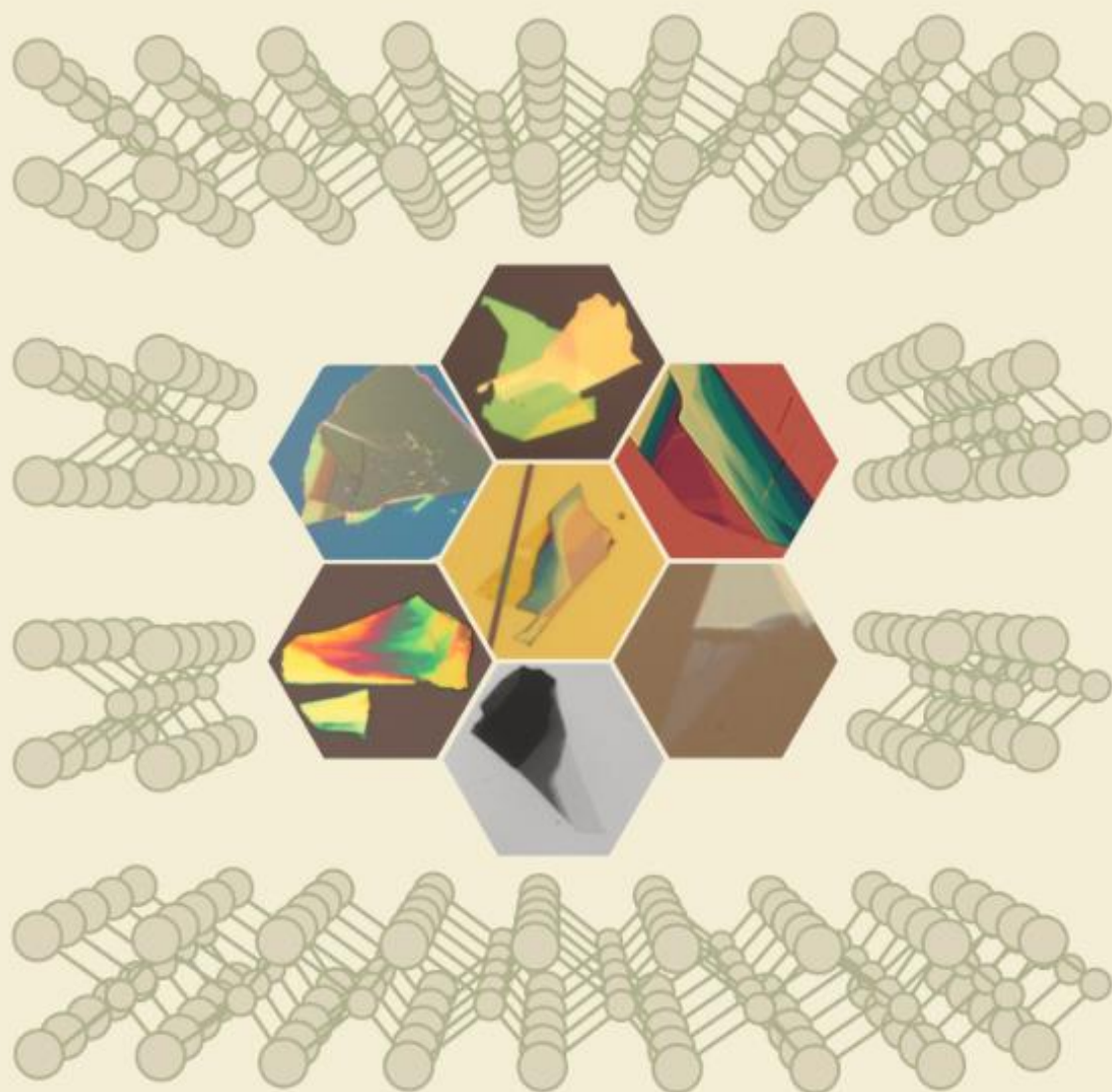


— Tesis Doctoral —

# Control de las propiedades ópticas y electrónicas en semiconductores de espesor atómico.



— Jorge Quereda Bernabeu —



Control de las propiedades  
ópticas y electrónicas en semiconductores  
de espesor atómico

Memoria presentada por

**Jorge Quereda Bernabeu**

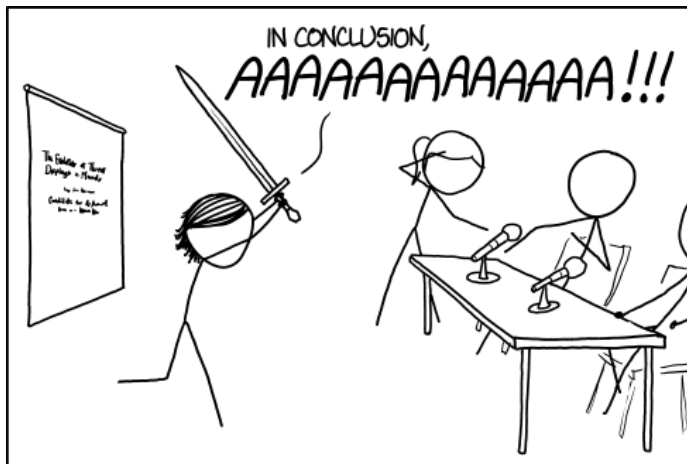
para optar al grado de doctor en Física por la

Universidad Autónoma de Madrid

Supervisor:

**Gabino Rubio Bollinger**





THE BEST THESIS DEFENSE IS A GOOD THESIS OFFENSE.

Randall Munroe (xkcd)



# Agradecimientos

Debo comenzar expresando mi más sincero agradecimiento a Gabino Rubio, mi supervisor durante el desarrollo de esta tesis. Gabino ha sido para mí una referencia durante estos años, por su calidad profesional y su actitud profundamente didáctica. No existen en el mundo botellines de cerveza suficientes para pagar mi deuda con él.

El trabajo presentado aquí dista mucho de ser una labor individual. Por el contrario, es el fruto de la participación de mucha gente, tanto miembros del laboratorio como colaboradores externos. Quiero extender mi gratitud a todos ellos y, muy especialmente, a Andrés Castellanos. Sin su participación esta tesis doctoral sería muy distinta (y mi lista de publicaciones sería bastante más corta).

Quiero dar también las gracias a los profesores del departamento de física de la materia condensada con los que he tenido relación durante la carrera y el doctorado, especialmente a José Gabriel Rodrigo y Daniel Farias: Las clases de Técnicas Experimentales II que me impartieron en segundo de carrera marcaron un antes y un después en mis estudios académicos, avivando mi interés por la física experimental.

El día a día hubiera sido mucho menos llevadero sin la simpatía y el buen trato de mis compañeros de laboratorio. Las risas y maldiciones en griego de Charalambos, la simpatía y las bromas (a veces ininteligibles) de Siya, las camisetas de Guille, la sonrisa imborrable de Laura y la alegría contagiosa de Aday han hecho que me sintiera en el laboratorio como en casa. También quiero expresar mi agradecimiento a los miembros del grupo de bajas temperaturas (Antón, Edwin, Isa, Victor, etc.) por su proximidad y camaradería durante estos años.

Doy las gracias también a todos mis amigos de la UAM: Jesús, Carlos (todos ellos), Rubo, Marina, Blanquita, Victor, Rubén, Raquel, Zulima, Noel, Bu... gracias por todo lo que hemos compartido durante este largo recorrido desde primero de carrera.

Tal vez uno de los mayores golpes de suerte de mi vida fue entrar, de pura casualidad, en el local de la asociación de astronomía. Antares ha sido durante estos años como una casa dentro de la universidad. Javi, Jorge, Jose Pepe, José Manuel, JClaudia, JColin y y en general a las gentes de Antares, gracias por hacer que incluso en los días de estudio o trabajo más arduos me apeteciera venir a la universidad.

Gracias, Marina, por ser mi amiga, mi compañera y mi confidente y la mejor persona que he conocido, por quererme tal como soy, por ser tan fácil de querer y por compartir conmigo cada paso, cada tropiezo y cada éxito.

Finalmente, gracias a mis padres y a mi hermana. Por todo lo que me han dado y enseñado. Por hacer de mí la persona que soy.





Tesis Doctoral

# Control de las propiedades ópticas y electrónicas en semiconductores de espesor atómico

Jorge Quereda Bernabeu

La investigación en materiales semiconductores de espesor atómico ha producido en los últimos años grandes avances en el desarrollo de dispositivos tales como fotodetectores, transistores o células solares de dimensiones nanométricas.

No obstante, desde una perspectiva tecnológica, resulta deseable ser capaces de producir materiales de espesor atómico con propiedades ópticas y electrónicas *a medida*, de modo que se ajusten a la perfección a las necesidades de cada aplicación concreta.

En los últimos años se han propuesto diversos métodos para modular las propiedades de semiconductores de espesor atómico, empleando para ello distintas estrategias, desde el dopaje químico de los cristales, hasta la deformación mecánica de estos, o la modificación de su espesor.

El objetivo de esta tesis doctoral es profundizar en la exploración de los distintos métodos que permiten modificar de forma controlada las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores de espesor atómico.

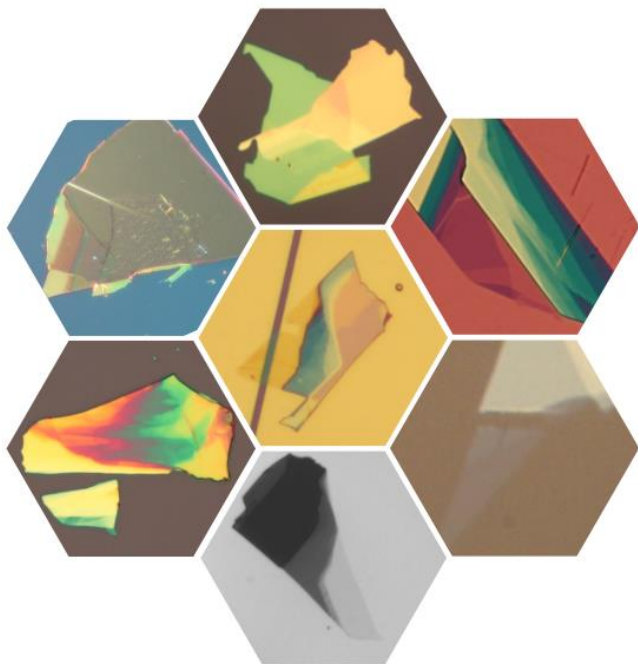


Figura: Imágenes de microscopía óptica de distintos cristales semiconductores de espesor atómico.

Los resultados de esta tesis doctoral se han publicado en los siguientes artículos:

[6] - *Strong modulation of optical properties in black phosphorus through strain-engineered rippling.*

Jorge Quereda, Vincenzo Parente, Pablo San-José, Nicolás Agraït, Gabino Rubio-Bollinger, Francisco Guinea, Rafael Roldán, Andres Castellanos-Gomez.  
Nano Letters. (2016)

[5] - *Enhanced superconductivity in atomically thin TaS<sub>2</sub>.*

Efren Navarro-Moratalla, Joshua O. Island, Samuel Mañas-Valero, Elena Pinilla-Cienfuegos, Andres Castellanos-Gomez, Jorge Quereda, Gabino Rubio-Bollinger, Luca Chirolli, Jose Angel Silva-Guillen, Nicolás Agraït, Gary A. Steele, Francisco Guinea, Herre S.J. van der Zant, Eugenio Coronado.  
Nature Communications. (2016)

[4] - *Enhanced Visibility of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> and Black-Phosphorus: Making Optical Identification of 2D Semiconductors Easier.*

Gabino Rubio-Bollinger, Ruben Guerrero, David Perez de Lara, Jorge Quereda, Luis Vaquero-Garzon, Nicolas Agraït, Rudolf Bratschitsch, Andres Castellanos-Gomez.  
Electronics, 4(4), 847-856. (2016)

[3] - *Spatially resolved optical absorption spectroscopy of single-and few-layer MoS<sub>2</sub> by hyperspectral imaging.*

Andres Castellanos-Gomez, Jorge Quereda, Herko P van der Meulen, Nicolás Agraït, Gabino Rubio-Bollinger.  
Nanotechnology, 27 (11), 115705. (2015)

[2] - *Single-layer MoS<sub>2</sub> roughness and friction quenching by interaction with atomically flat substrates.*

Jorge Quereda, Andres Castellanos-Gomez, Nicolás Agraït and Gabino Rubio-Bollinger.  
Applied Physics Letters 105 (5), 053111. (2014)

[1] - *Fast and reliable identification of atomically thin layers of TaSe<sub>2</sub> crystals.*

Andres Castellanos-Gomez, Efrén Navarro-Moratalla, Guillermo Mokry, Jorge Quereda, Elena Pinilla-Cienfuegos, Nicolás Agraït, Herre S. J. van der Zant, Eugenio Coronado, Gary A. Steele, Gabino Rubio-Bollinger.  
Nano Research, March 2013, Volume 6, Issue 3, pp 191-199. (2014)

# Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>9</b>
<b>2. Fabricación, manipulación e identificación óptica de cristales de espesor atómico. ..</b>	<b>15</b>
2.1. Exfoliación micromecánica. ....	16
2.1.1. Exfoliación mediante sellos viscoelásticos. ....	17
2.2. Identificación óptica de cristales de espesor atómico. ....	18
2.2.1. Cálculo del contraste óptico de cristales de espesor atómico. Método de la matriz de transferencia para heteroestructuras ópticas apiladas. ....	19
2.3. Identificación óptica de cristales de TaSe <sub>2</sub> de espesor atómico. ....	23
2.3.1. Optimización de sustratos de SiO <sub>2</sub> /Si para la identificación de cristales de TaSe <sub>2</sub> de espesor atómico. ....	25
2.4. Identificación óptica de cristales de TaS <sub>2</sub> de espesor atómico .....	26
2.5. Mejora del contraste óptico de cristales de espesor atómico mediante el uso de sustratos de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si.....	29
2.5.1. Identificación óptica de cristales de espesor atómico sobre sellos viscoelásticos de PDMS. ....	32
2.6. Transferencia determinista de cristales de espesor atómico mediante estampado viscoelástico. ....	33
<b>3. Control de la rugosidad y fricción en cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico mediante el uso de sustratos atómicamente planos. ....</b>	<b>41</b>
3.1. Transferencia de cristales de MoS <sub>2</sub> de espesor atómico sobre sustratos de SiO <sub>2</sub> , mica y h-BN.....	42
3.2. Caracterización de la rugosidad de las muestras mediante AFM.....	43
3.2.1. Sustratos de SiO <sub>2</sub> . ....	43
3.2.2. Sustratos de mica. ....	44
3.2.3. Sustratos de h-BN. ....	44
3.3. Efecto del sustrato en la fricción dinámica de las monocapas de MoS <sub>2</sub> . ....	45
<b>4. Microscopía hiperespectral en cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico .....</b>	<b>51</b>
4.1. Modificación de un microscopio óptico para la adquisición de imágenes hiperespectrales.....	52
4.2. Propiedades ópticas de cristales de MoS <sub>2</sub> de espesor atómico. ....	55
4.3. Generación de mapas hiperespectrales.....	56
<b>5. Efecto del confinamiento cuántico sobre las propiedades ópticas de cristales de In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. ....</b>	<b>61</b>
5.1. Generación de mapas de espesor a partir de las imágenes hiperespectrales. ....	63
5.2. Borde de absorción y bandgap óptico. Generación de mapas de isoabsorción.....	65

5.3. Efecto del confinamiento cuántico en el bandgap óptico. ....	66
<b>6. Modulación de las propiedades ópticas del fósforo negro mediante deformación mecánica. ....</b>	<b>71</b>
6.1. Estructura cristalina del fósforo negro. ....	72
6.2. Generación de perfiles de deformación periódicos en cristales de fósforo negro ....	72
6.2.1. Orientación de las arrugas respecto a la red cristalina.    74	
6.3. Determinación del espesor de los cristales de fósforo negro .....	76
6.4. Efecto de la deformación mecánica en el espectro óptico de cristales de fósforo negro. ....	77
6.4.1. Generación de mapas de isoabsorción .....	78
<b>7. Modificación de barreras Schottky en cristales de MoS<sub>2</sub> mediante deformación mecánica local. ....</b>	<b>83</b>
7.1. Fabricación de cristales de MoS <sub>2</sub> sobre sustratos de ITO.....	83
7.2. I-V características de los cristales de MoS <sub>2</sub> .....	84
7.2.1. Resolución numérica del modelo de circuito. ...	87
7.3. Efecto de la tensión mecánica en las <i>I-V</i> características de cristales de MoS <sub>2</sub> multicapa. ....	88
7.4. Estimación del área de contacto punta/MoS <sub>2</sub> : Modelo Hertziano. ....	90
7.5. Efecto de la tensión mecánica en las <i>I-V</i> características de monocapas y bicapas de MoS <sub>2</sub> . ....	92
7.6. Rectificación de un voltaje alterno controlada mediante presión mecánica. ....	94
<b>8. Conclusiones generales.....</b>	<b>97</b>
<b>Lista de publicaciones .....</b>	<b>101</b>
Artículos científicos .....	101
Capítulos en libros científicos.....	102
Artículos en preparación.....	102

# Índice de Figuras

Figura 1.1 – Estructura cristalina del grafeno.	9
Figura 1.2 – Estructura cristalina del MoS <sub>2</sub> .	10
Figura 2.1 – Esquema del proceso de exfoliación y transferencia de cristales de espesor atómico con sellos viscoelásticos.	16
Figura 2.2 – Imagen de microscopio óptico de cristales de TaS <sub>2</sub> sobre SiO <sub>2</sub> .	18
Figura 2.3 – Imágenes ópticas de cristales de TaSe <sub>2</sub> bajo iluminación monocromática.	19
Figura 2.4 – Esquema de la heteroestructura óptica considerada en el cálculo del contraste óptico.	21
Figura 2.5 – Esquema del sistema óptico Si/SiO <sub>2</sub> /cristal/Aire.	23
Figura 2.6 – Contraste óptico de los cristales de TaSe <sub>2</sub> en función del espesor.	24
Figura 2.7 – Mapa de colores del contraste óptico en monocapas de TaSe <sub>2</sub> .	25
Figura 2.8 – Contraste óptico en monocapas de MoS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> y WSe <sub>2</sub> .	26
Figura 2.9 – Imagen de microscopio óptico de monocapas de TaS <sub>2</sub> sobre SiO <sub>2</sub> .	27
Figura 2.10 – Contraste óptico en cristales de TaS <sub>2</sub> sobre SiO <sub>2</sub> /Si.	28
Figura 2.11 – Mapa de contraste de un cristal de MoS <sub>2</sub> sobre Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .	29
Figura 2.12 – Mapas de contraste de monocapas de MoS <sub>2</sub> sobre Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y sobre SiO <sub>2</sub> bajo distintas longitudes de onda de iluminación.	30
Figura 2.13 – Dependencia con la longitud de onda de iluminación del contraste óptico de distintos materiales transferidos sobre SiO <sub>2</sub> y Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .	31
Figura 2.14 – Identificación óptica de cristales de espesor atómico sobre sellos viscoelásticos.	32
Figura 2.15 – Montaje y procedimiento para la transferencia determinista de cristales de espesor atómico.	34
Figura 2.16 – Proceso de transferencia de un cristal de grafeno sobre h-BN.	35
Figura 3.1 – Estructura cristalina de la mica moscovita y del h-BN	41
Figura 3.2 – Transferencia de MoS <sub>2</sub> sobre sustratos de h-BN	42
Figura 3.3 – Imágenes de AFM en modos topografía y fricción de monocapas de MoS <sub>2</sub> sobre distintos sustratos.	45

Figura 3.4 – Histogramas de alturas de monocapas de MoS <sub>2</sub> sobre distintos sustratos.	46
Figura 3.5 – Rugosidad y fricción en cristales de MoS <sub>2</sub> .	47
Figura 4.1 – Generación de imágenes hiperespectrales de cristales de espesor atómico.	51
Figura 4.2 – Rango de longitudes de onda de operación del sistema de adquisición de imágenes hiperespectrales.	52
Figura 4.3 – Imágenes de microscopio óptico de un cristal de MoS <sub>2</sub> sobre PDMS bajo iluminación monocromática de distintas longitudes de onda.	53
Figura 4.4 – Determinación del espesor de cristales de MoS <sub>2</sub> mediante espectroscopía Raman.	54
Figura 4.5 – Determinación del espesor de cristales de MoS <sub>2</sub> mediante espectroscopía de fotoluminiscencia.	54
Figura 4.6 – Espectros de absorción de cristales de MoS <sub>2</sub> de distintos espesores.	56
Figura 4.7 – Mapeado espacial de las propiedades ópticas del MoS <sub>2</sub> .	57
Figura 5.1 – Estructura cristalina del $\alpha$ -In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .	61
Figura 5.2 – Imagen óptica, espectro de transmisión y mapa de espesores de un cristal de $\alpha$ -In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .	62
Figura 5.3 – Imágenes de microscopía óptica y AFM del cristal de $\alpha$ -In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .	64
Figura 5.4 – Mapa de espesores de un cristal de In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> sobre PDMS.	65
Figura 5.5 – Variación del gap óptico de los cristales de In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> en función del espesor.	66
Figura 5.6 – Espectro Raman de cuatro cristales de In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> de distintos espesores.	67
Figura 5.7 – Comparación del bandgap de diferentes semiconductores de espesor atómico.	68
Figura 6.1 – Estructura atómica del fósforo negro.	72
Figura 6.2 – Proceso de generación de perfiles de deformación periódica en cristales de fósforo negro.	73
Figura 6.3 – Dependencia angular de la transmisión óptica en un cristal de fósforo negro.	74

Figura 6.4 – Orientación respecto a la red cristalina de las ondulaciones generadas en cristales de fósforo negro.	75
Figura 6.5 – Estimación del espesor en cristales de fósforo negro sobre PDMS.	76
Figura 6.6 – Variación del borde de absorción en regiones deformadas de cristales de fósforo negro.	77
Figura 6.7 – Mapa de isoabsorción en un cristal de fósforo negro con ondulaciones periódicas.	78
Figura 7.1 – Microscopía óptica, imagen de AFM y espectro Raman de una monocapa de MoS <sub>2</sub> transferida sobre ITO.	84
Figura 7.3 – Esquema del sistema experimental para la medida de las <i>I-V</i> características de la estructura punta/MoS <sub>2</sub> /ITO.	85
Figura 7.2 – <i>I-V</i> características del MoS <sub>2</sub> y del sustrato de ITO.	85
Figura 7.4 – Modelo termoiónico para la estructura punta/MoS <sub>2</sub> /ITO.	86
Figura 7.5 – <i>I-V</i> características de un cristal de MoS <sub>2</sub> de ocho capas de espesor bajo distintas fuerzas mecánicas aplicadas.	88
Figura 7.6 – Efecto de la iluminación en las curvas <i>I-V</i> de la estructura punta/MoS <sub>2</sub> /ITO.	89
Figura 7.7 – Estimación del área de contacto y la presión ejercida sobre la superficie del MoS <sub>2</sub> por la punta del AFM.	91
Figura 7.8 – <i>I-V</i> características en monocapas y bicapas de MoS <sub>2</sub> bajo distintas fuerzas mecánicas aplicadas.	93





# 1. Introducción

La investigación teórica de cristales de espesor atómico comenzó en la década de 1950. Originalmente, estas estructuras se consideraban meras herramientas académicas, adecuadas para comprender algunas de las propiedades de los materiales basados en carbono [1-3]. De hecho, hasta 2004 se creía que estos materiales no eran estables, de modo que no podían existir en el mundo real [4]. Sin embargo, esta suposición demostró ser errónea cuando, de forma inesperada, tuvo lugar el descubrimiento experimental del grafeno por parte de Konstantin Novoselov y Andre Geim [5, 6]. A este descubrimiento pronto le seguiría la síntesis de monocapas atómicas de nitruro de boro hexagonal [7].

Durante un primer periodo tras dichos descubrimientos, el interés de la comunidad científica estuvo centrado en el grafeno. Este material, formado por una monocapa de átomos de carbono dispuestos formando una red hexagonal bidimensional (Figura 1.1), presenta un amplio espectro de propiedades interesantes y exóticas. Es unas 100 veces más duro que el acero, conduce eficientemente tanto el calor como la electricidad siendo al mismo tiempo transparente y presenta una altísima movilidad electrónica, que puede superar los  $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  en condiciones ambiente [6], además de presentar efecto campo ambipolar [8] y conducción balística [9]. No obstante, desde la síntesis del grafeno la familia de los cristales de espesor atómico no ha dejado de crecer, y hoy en día conocemos una gran variedad de cristales de este tipo con un amplísimo espectro de propiedades. De entre ellos, los cristales semiconductores presentan un especial interés a nivel tecnológico, ya que resultan necesarios para la fabricación de numerosos dispositivos nanoelectrónicos. Por ejemplo, la familia de los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) ha sido ampliamente investigada en los últimos años. En especial, el disulfuro de molibdeno (Figura 1.2) se considera una de las opciones más prometedoras para complementar al grafeno en aplicaciones que requieran materiales semiconductores [10-15].

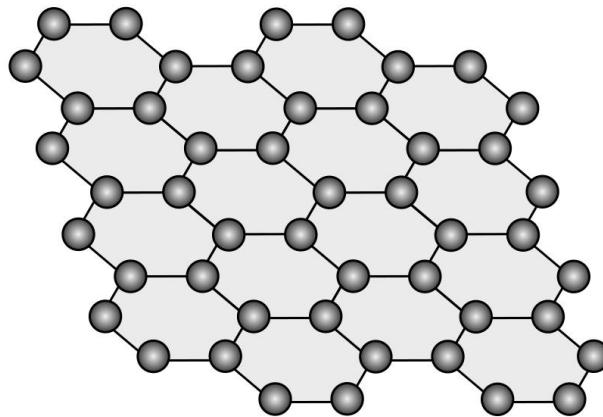


Figura 1.1 – Estructura cristalina del grafeno.

La investigación en nuevos materiales semiconductores de espesor atómico ha permitido grandes avances en el desarrollo de dispositivos tales como fotodetectores, transistores o células solares, no obstante, desde una perspectiva tecnológica, resultaría de gran interés ser capaces de producir materiales de espesor atómico con propiedades ópticas y electrónicas *a medida*, que se ajustaran perfectamente a las necesidades de cada aplicación concreta. En los últimos años se han propuesto diversos métodos para modular las propiedades de semiconductores de espesor atómico, empleando para ello distintas estrategias, desde el dopaje químico [16] de los cristales, hasta la deformación mecánica [17, 18], o la modificación de su espesor [19]. El objetivo de esta tesis doctoral es explorar en profundidad distintos métodos que permitan modificar de forma controlada las propiedades de los cristales de espesor atómico.

Para poder llevar a cabo los experimentos mostrados aquí ha sido necesario desarrollar nuevos métodos experimentales que permitieran producir cristales de espesor atómico de gran calidad, identificarlos con eficacia y rapidez y manipularlos de forma controlada y no destructiva. En el capítulo 2 se repasan algunas de las técnicas habituales de fabricación e identificación óptica de cristales de espesor atómico, mostrando su aplicación en cristales de TaS<sub>2</sub> y TaSe<sub>2</sub> de espesor atómico [20, 21]. Se introduce además una técnica de manipulación controlada de cristales de espesor atómico mediante el uso de sellos viscoelásticos, desarrollada por A. Castellanos-Gomez [22] y empleada en diversos experimentos durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

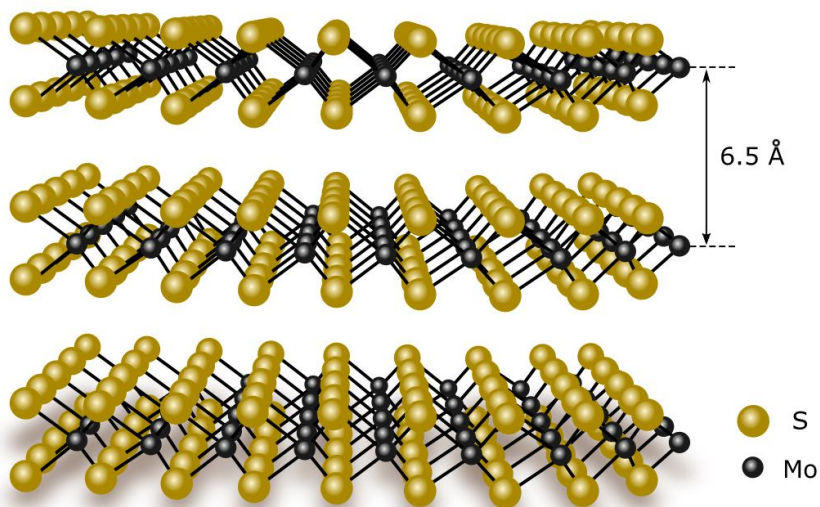


Figura 1.2 – Estructura cristalina del MoS<sub>2</sub>.

Los cristales de espesor atómico presentan una alta proporción superficie/volumen, lo cual hace que estos materiales sean extremadamente sensibles al efecto del entorno en que se encuentran [23]. Por ello, cuando los cristales de espesor atómico se encuentran depositados sobre un sustrato, sus propiedades se ven fuertemente afectadas por este. En el capítulo 1 se investiga la rugosidad superficial y la fricción dinámica de cristales de  $\text{MoS}_2$  de espesor atómico transferidos sobre tres sustratos distintos: un sustrato amorfo de óxido de silicio y otros dos cristalinos y atómicamente planos (nitruro de boro hexagonal y mica moscovita) [24]. Se observa que el uso de sustratos atómicamente planos permite producir cristales de espesor atómico con rugosidad y fricción superficiales más similares a las observadas en cristales suspendidos.

Las propiedades ópticas de los cristales de espesor atómico pueden también verse afectadas por el efecto del entorno, de modo que pueden variar a nivel local debido a deformaciones mecánicas, fluctuaciones en el nivel de dopaje o diferencias estructurales en el propio cristal (fallos de apilamiento, variaciones de espesor, etc). Por ello, resulta de gran importancia disponer de técnicas de caracterización óptica con resolución espacial. En el capítulo 4 se muestra la implementación de un sistema experimental de microscopía hiperespectral. Este sistema se emplea para estudiar las propiedades ópticas de cristales de  $\text{MoS}_2$  de espesor atómico con resolución espacial en el rango espectral comprendido entre 380 nm (ultravioleta cercano) y 900 nm (infrarrojo cercano) de longitud de onda.

Debido al efecto de la interacción entre capas y el confinamiento cuántico de los portadores de carga, las propiedades ópticas de los cristales de espesor atómico pueden cambiar notablemente con el número de capas. En el caso de los TMDs, por ejemplo, se observa un aumento drástico de la fotoluminiscencia cuando se reduce el espesor de los cristales a una sola capa atómica, dado que las monocapas de estos materiales presentan un bandgap directo, que pasa a ser indirecto en cristales de mayor espesor [25]. Resulta también interesante el caso de los cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  de espesor atómico [19], discutido en el capítulo 5, ya que el bandgap óptico de este material muestra una dependencia con el espesor especialmente marcada, pasando de un gap directo de 1.45 eV en cristales gruesos a un gap, también directo, de 2.8 eV en los cristales más finos. Estos resultados convierten al  $\text{In}_2\text{Se}_3$  en un material muy atractivo para el desarrollo de dispositivos de fotodetección ultravioleta.

Recientemente ha ganado popularidad el uso de deformación mecánica para controlar las propiedades ópticas y electrónicas de cristales de espesor atómico. Esta estrategia, denominada *strain engineering*, ha sido aplicada con éxito a cristales de espesor atómico tales como el grafeno y  $\text{MoS}_2$ . En el capítulo 6 se investiga el efecto de la deformación mecánica en cristales de fósforo negro [26], uno de los cristales de espesor atómico más recientemente descubiertos [27, 28]. Los resultados aquí presentados demuestran que la estructura de bandas de este material varía drásticamente al someterlo a deformación mecánica, y sugieren

que el fósforo negro sometido a deformaciones uniaxiales periódicas podría emplearse para confinar espacialmente portadores de carga en carriles conductores cuasi unidimensionales.

Para desarrollar dispositivos nanoelectrónicos basados en la técnica de *strain engineering*, resulta necesario conocer en detalle el efecto de la deformación mecánica en las propiedades de los contactos eléctricos en cristales de espesor atómico. En el capítulo 7 se investiga el efecto de la deformación mecánica en el transporte a través de estructuras verticales metal/MoS<sub>2</sub>/metal de espesor atómico. Se observa que en las uniones metal/MoS<sub>2</sub> se forman barreras Schottky, dando lugar a curvas características *I-V* de tipo rectificante, cuyas propiedades dependen fuertemente de la deformación local producida en el cristal, permitiendo, por ejemplo, controlar el ratio de rectificación de la estructura vertical aplicando presión mecánica local.

## REFERENCIAS

1. Slonczewski, J. and P. Weiss, *Band structure of graphite*. Physical Review, 1958. **109**(2): p. 272.
2. McClure, J., *Diamagnetism of graphite*. Physical Review, 1956. **104**(3): p. 666.
3. Landau, L.D., *Zur Theorie der Phasenumwandlungen II*. Phys. Z. Sowjetunion, 1937. **11**: p. 26-35.
4. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
5. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature materials, 2007. **6**(3): p. 183-191.
6. Novoselov, K., et al., *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005. **102**(30): p. 10451-10453.
7. Pacile, D., et al., *The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(13): p. 133107.
8. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
9. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, 2005. **438**(7065): p. 197-200.
10. Castellanos-Gomez, A., et al., *Elastic properties of freely suspended MoS<sub>2</sub> nanosheets*. Advanced Materials, 2012. **24**(6): p. 772-775.
11. Late, D.J., et al., *Hysteresis in single-layer MoS<sub>2</sub> field effect transistors*. Acs Nano, 2012. **6**(6): p. 5635-5641.
12. Plechinger, G., et al., *Raman spectroscopy of the interlayer shear mode in few-layer MoS<sub>2</sub> flakes*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(10): p. 101906.
13. Brivio, J., D.T. Alexander, and A. Kis, *Ripples and layers in ultrathin MoS<sub>2</sub> membranes*. Nano letters, 2011. **11**(12): p. 5148-5153.
14. Helveg, S., et al., *Atomic-scale structure of single-layer MoS<sub>2</sub> nanoclusters*. Physical review letters, 2000. **84**(5): p. 951.
15. Radisavljevic, B., et al., *Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors*. Nature nanotechnology, 2011. **6**(3): p. 147-150.
16. Mouri, S., Y. Miyauchi, and K. Matsuda, *Tunable photoluminescence of monolayer MoS<sub>2</sub> via chemical doping*. Nano letters, 2013. **13**(12): p. 5944-5948.

17. Pereira, V.M. and A.C. Neto, *Strain engineering of graphene's electronic structure*. Physical Review Letters, 2009. **103**(4): p. 046801.
18. Castellanos-Gomez, A., et al., *Local strain engineering in atomically thin MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2013. **13**(11): p. 5361-5366.
19. Quereda, J., et al., *Strong quantum confinement effect in the optical properties of ultrathin  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*. (Submitted), 2016.
20. Navarro-Moratalla, E., et al., *Enhanced superconductivity in atomically thin TaS<sub>2</sub>*. Nat Commun, 2016. **7**.
21. Castellanos-Gomez, A., et al., *Fast and reliable identification of atomically thin layers of TaSe<sub>2</sub> crystals*. Nano Research, 2013. **6**(3): p. 191-199.
22. Castellanos-Gomez, A., et al., *Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*. 2D Materials, 2014. **1**(1): p. 011002.
23. Zhou, S., et al., *Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene*. Nature materials, 2007. **6**(10): p. 770-775.
24. Quereda, J., et al., *Single-layer MoS<sub>2</sub> roughness and sliding friction quenching by interaction with atomically flat substrates*. Applied Physics Letters, 2014. **105**(5): p. 053111.
25. Splendiani, A., et al., *Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2010. **10**(4): p. 1271-1275.
26. Quereda, J., et al., *Strong modulation of optical properties in black phosphorus through strain-engineered rippling*. Nano Letters, 2016.
27. Ling, X., et al., *The renaissance of black phosphorus*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015. **112**(15): p. 4523-4530.
28. Castellanos-Gomez, A., et al., *Isolation and characterization of few-layer black phosphorus*. 2D Materials, 2014. **1**(2): p. 025001.

## 2. Fabricación, manipulación e identificación óptica de cristales de espesor atómico.

Uno de los factores clave en el rápido avance de la investigación en cristales de espesor atómico ha sido el desarrollo de métodos sencillos y rápidos para producir cristales de alta calidad, identificar eficazmente dichos cristales y manipularlos de forma controlada. En la primera sección de este capítulo se describe el método de exfoliación micromecánica, empleado originalmente en 2004 por Novoselov y Geim para producir cristales de grafeno [1]. Gracias a su reducido coste, rapidez y simplicidad, este método es hoy en día el más extendido para la fabricación de cristales de espesor atómico. Como se demuestra aquí, la exfoliación micromecánica no solo permite producir grafeno, sino que puede emplearse para fabricar cristales de espesor atómico de una gran variedad de materiales. En la sección 2.1 de este capítulo se introduce también una variante de la exfoliación micromecánica que permite fabricar cristales de espesor atómico de forma más limpia y fiable gracias al uso de sellos viscoelásticos como sustituto a los adhesivos empleados en el método original.

Las muestras producidas mediante el método de exfoliación micromecánica contienen típicamente una amplia variedad de cristales con distintos tamaños y espesores, de manera que resulta necesario localizar e identificar los cristales de espesor atómico de forma rápida y fiable. En la sección 2.2 se explica el método de identificación óptica desarrollado por Blake *et al.* [2], que permite distinguir cristales de espesor atómico por inspección visual empleando un microscopio óptico. Este método se basa en el uso de sustratos de silicio cuya superficie ha sido oxidada formando una lámina delgada de  $\text{SiO}_2$ . Los cristales de espesor atómico transferidos sobre estos sustratos muestran un contraste óptico aumentado a causa de un efecto de interferencia entre los haces múltiplemente reflejados en las interfaces entre los distintos medios, con lo que la identificación visual de dichos cristales se facilita notablemente. A modo de ejemplo se muestra la aplicación del método de identificación óptica en cristales de  $\text{TaSe}_2$  de espesor atómico y se calcula el espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$  que optimiza el contraste óptico para este material [3]. Se discute también el uso de sustratos de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  y de sustratos viscoelásticos de polidimetilsiloxano (PDMS) como alternativa a los sustratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  comúnmente empleados para la identificación óptica de cristales de espesor atómico.

A pesar de su eficacia para la fabricación de cristales de espesor atómico, la técnica de exfoliación micromecánica con adhesivos resulta inadecuada para fabricar estructuras complejas, tales como heteroestructuras de apilamiento de cristales 2D, dado que no permite control alguno sobre la posición de los cristales al transferirlos sobre el sustrato aceptor. Como se muestra en la sección 2.6, el empleo de sellos viscoelásticos en sustitución

de los adhesivos permite transferir cristales de espesor atómico sobre un sustrato aceptor controlando su posición y orientación.

### 2.1. EXFOLIACIÓN MICROMECAÁNICA.

Cuando en 2004 Novoselov y Geim lograron por primera vez producir e identificar cristales de grafeno [1], una de las mayores causas de sorpresa fue la extrema sencillez de su método de fabricación: la exfoliación micromecánica. Los cristales de grafito presentan una estructura cristalina laminar, en la que los átomos están distribuidos en capas de tal modo que los átomos de cada capa están fuertemente ligados mediante enlaces covalentes, mientras que las distintas capas solo interactúan entre sí mediante fuerzas de Van der Waals, mucho más débiles. Esta estructura por capas no es exclusiva del grafito, sino que se presenta en una amplia variedad de materiales, tales como el nitruro de boro hexagonal, el disulfuro

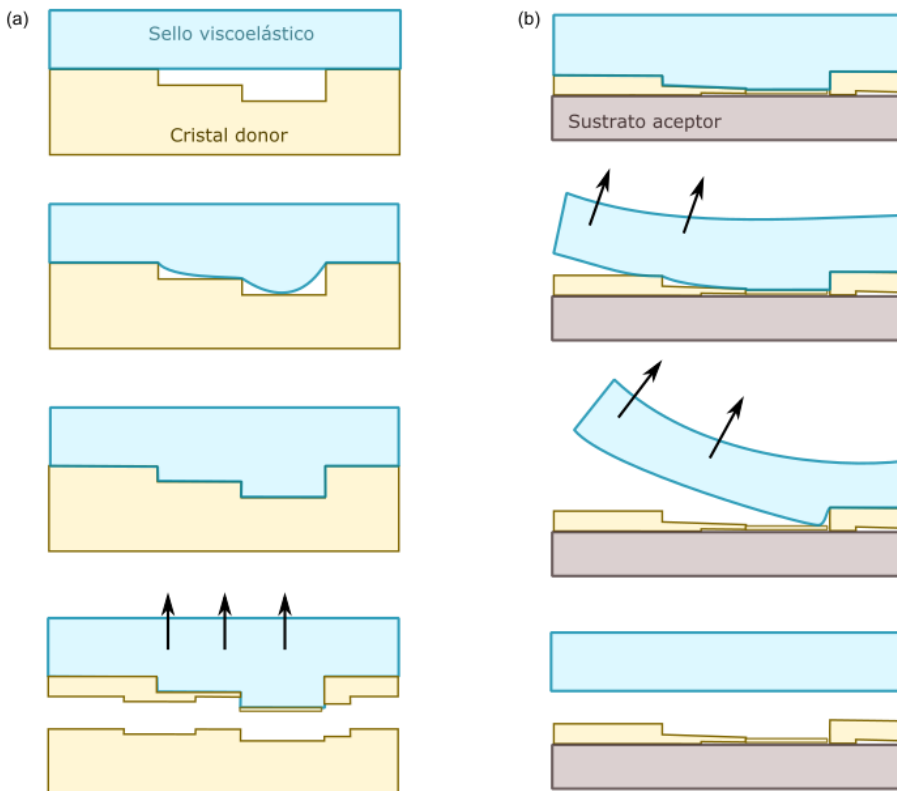


Figura 2.1 – Esquema del proceso de exfoliación y transferencia de cristales de espesor atómico con sellos viscoelásticos. (a) Exfoliación micromecánica con sellos viscoelásticos. Primero se deja reposar el sello sobre la superficie del cristal que se desea exfoliar, permitiendo que el viscoelástico fluya lentamente y entre en contacto íntimo con la superficie del cristal. Luego se retira el sello rápidamente de modo que no tenga tiempo de deformarse. Al separarse el sello arrastrará fragmentos del cristal donador. (b) Transferencia de cristales a un sustrato aceptor. Tras poner en contacto el sustrato y el sello viscoelástico, este se separa lentamente, permitiendo que fluya liberando los cristales exfoliados sobre el sustrato aceptor.



de molibdeno o el fósforo negro. La técnica de exfoliación micromecánica consiste en exfoliar repetidamente cristales de grafito, utilizando para ello cinta adhesiva. Debido a su estructura laminar los cristales tenderán preferencialmente a separarse por capas, de modo que con cada exfoliación sucesiva el espesor de los cristales se reduce hasta que, finalmente, se obtienen láminas cristalinas de espesor atómico depositadas en la superficie de la cinta adhesiva. Los cristales pueden ser entonces transferidos a diferentes sustratos pegando el adhesivo a la superficie del sustrato y despegándolo a continuación. Como resultado, se obtienen cristales de distintos tamaños y espesores distribuidos aleatoriamente sobre el sustrato. Una pequeña fracción de estos cristales tendrá espesor atómico. Una vez transferidos los cristales, resulta necesario localizar las regiones de menor espesor. El método de identificación óptica [2], descrito a en la sección 2.2, proporciona una forma rápida, fiable y no destructiva de localizar los cristales transferidos y estimar su espesor. Una vez se han localizado las regiones más finas transferidas, se puede determinar el espesor de dichas regiones con precisión sub-nanométrica mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

### **2.1.1. Exfoliación mediante sellos viscoelásticos.**

Aunque la exfoliación micromecánica puede llevarse a cabo utilizando cinta adhesiva, esto provoca que junto con los cristales transferidos queden restos de adhesivo en el sustrato. Además, debido a la fuerza adhesiva de la cinta, resulta difícil despegar los cristales de ella para transferirlos a un sustrato no adhesivo. Una alternativa al uso de adhesivos es emplear sellos viscoelásticos de polidimetilsiloxano (PDMS) para llevar a cabo la exfoliación [3-6]. Los sólidos viscoelásticos combinan características de materiales viscosos y elásticos. Al ser sometidos a una fuerza durante un tiempo prolongado, estos materiales se deforman lentamente como lo haría un fluido viscoso. Sin embargo, si la fuerza se aplica brevemente, el viscoelástico no tendrá tiempo de deformarse y se comportará como un sólido elástico. La Figura 2.1 muestra esquemáticamente el proceso de exfoliación con sellos viscoelásticos. Al ponerse en contacto prolongado con una superficie donora, en nuestro caso el cristal que deseamos exfoliar, los sellos viscoelásticos fluirán lentamente, rellenando las grietas y pequeñas imperfecciones de la superficie del cristal. Si pasado un tiempo se retira el sello repentinamente, este no podrá deformarse con suficiente rapidez, y se comportará como un material sólido, de manera que arrancará fragmentos del cristal donador, exfoliándolo de forma similar a como lo haría un adhesivo. Para transferir el material extraído a un sustrato receptor, se pone el sello en contacto con dicho sustrato y a continuación se retira muy lentamente, de modo que el viscoelástico pueda fluir liberando los pequeños cristales exfoliados, que quedan depositados sobre el sustrato. Los sellos viscoelásticos funcionan, por tanto, como adhesivos cuya fuerza de adhesión es controlable mediante la velocidad de

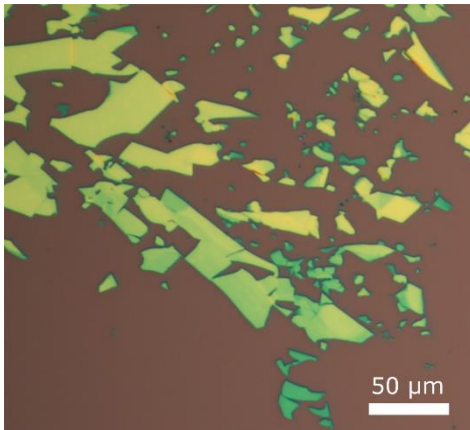


Figura 2.2 – Cristales de TaS<sub>2</sub> de diversos tamaños y espesores fabricados mediante el método de exfoliación micromecánica con sellos viscoelásticos de PDM. Los cristales se han transferido sobre un sustrato de silicio cuya superficie está oxidada hasta una profundidad de 285 nm. Las diferencias en el color aparente de los cristales se deben a un fenómeno de interferencia entre los haces de luz reflejados en las distintas interfases aire/TaS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. El color aparente resultante de dichas interferencias depende del espesor del cristal de TaS<sub>2</sub>.

despegado. Además, dado que no contienen adhesivos, estos sellos no dejan residuos en el sustrato aceptor, de modo que el proceso de transferencia resulta mucho más limpio.

## 2.2. IDENTIFICACIÓN ÓPTICA DE CRISTALES DE ESPESOR ATÓMICO.

Las muestras producidas mediante el método de exfoliación micromecánica contienen típicamente una amplia variedad de cristales con distintos tamaños y espesores, de manera que resulta necesario localizar e identificar a posteriori los cristales de espesor más reducido. Aunque la microscopía de fuerzas atómicas (AFM) permitiría determinar con gran precisión el espesor de los cristales, la lentitud de adquisición de imágenes y la reducida área de barrido del AFM hacen imposible en la práctica emplearlos para identificar cristales de espesor atómico en una muestra extensa. La microscopía electrónica de barrido tampoco resulta adecuada dado que, a pesar de su elevada velocidad de operación y amplia área de barrido, esta técnica tiende a producir un aumento de la contaminación en la muestra [7]. La técnica de identificación óptica que se explica a continuación permite determinar de forma rápida y no destructiva el número de capas de cristales de espesor atómico.

En la Figura 2.2 se observa una muestra típica obtenida mediante exfoliación micromecánica con sellos de PDMS. Los cristales (TaS<sub>2</sub> en el caso de la figura) se han depositado sobre un sustrato de silicio cuya superficie ha sido oxidada, generando una capa de SiO<sub>2</sub> de 300 nm de profundidad. Como resultado, debido a un efecto de interferencia en los cambios de medio aire/cristal, cristal/SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>/Si, el color aparente de los cristales depende de su espesor. En el caso del TaS<sub>2</sub>, por ejemplo, los cristales más finos (< 10 nm) muestran un tono azul verdoso mientras que aquellos más gruesos presentan tonos amarillos y naranjas.

La Figura 2.3 muestra imágenes ópticas de un cristal de TaSe<sub>2</sub> bajo iluminación con luz blanca (a) y con luz monocromática de cuatro longitudes de onda distintas (b) del espectro visible. La Figura 2.3c muestra una imagen de AFM de la zona recuadrada en (a) en la que

pueden observarse regiones de distintos espesores, entre 50 nm y 4.5 nm. Comparando las medidas de espesor tomadas con el AFM con las imágenes ópticas, puede obtenerse una relación entre la intensidad reflejada por los cristales y su espesor. Empleando esta relación, es posible determinar el espesor de un cristal dado fácil y rápidamente mediante imágenes de microscopio óptico.

### 2.2.1. Cálculo del contraste óptico de cristales de espesor atómico. Método de la matriz de transferencia para heteroestructuras ópticas apiladas.

Para calcular la relación entre el espesor de un cristal y la intensidad de luz que refleja bajo una cierta iluminación se emplea el método de la matriz de transferencia [8]. Se modeliza el sistema cristal/SiO<sub>2</sub>/Si como una heteroestructura óptica formada por capas paralelas de distintos materiales bajo iluminación monocromática y en incidencia normal. En estas condiciones, el campo eléctrico,  $E(z,t)$ , dentro de una capa cualquiera se puede representar como una superposición de dos ondas viajeras de longitud de onda  $\lambda$  (en el vacío) propagándose en la dirección  $z$  en sentidos opuestos, hacia abajo y hacia arriba, con amplitudes complejas  $E_{in}$  y  $E_{out}$  respectivamente. Si consideramos  $N+1$  medios apilados verticalmente, que etiquetamos con subíndices  $n \in [0, N]$ , como se muestra en la Figura 2.4 las amplitudes de las ondas electromagnéticas que se propagan hacia arriba,  $E_{o,out}$  y hacia abajo,  $E_{o,in}$ , en el medio 0 y las amplitudes correspondientes en el medio  $N$ ,  $E_{N,out}$  y  $E_{N,in}$ , están relacionadas por

$$\begin{pmatrix} E_{0,in} \\ E_{0,out} \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} E_{N,in} \\ E_{N,out} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_{N,in} \\ E_{N,out} \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

donde  $M$  se define como la matriz de transferencia para la heteroestructura, cuyos elemen-

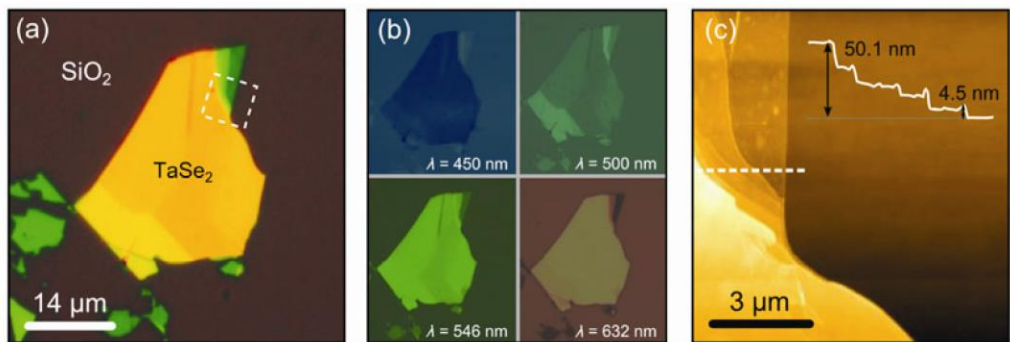


Figura 2.3 – (a) Imagen de microscopio óptico de un cristal de TaSe<sub>2</sub> transferido sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si. La capa de SiO<sub>2</sub> del sustrato tiene un espesor de 285 nm. (b) Imágenes del mismo cristal mostrado en (a) bajo iluminación monocromática de cuatro longitudes de onda del espectro visible. (c) Imagen de AFM de la zona recuadrada en (a) y perfil topográfico a lo largo de la línea punteada. La región más fina del cristal tiene 4.5 nm de espesor. Imagen reimpressa de la referencia [3].

tos  $m_{i,j}$  dependen de las propiedades ópticas del sistema. El objetivo, por tanto, es obtener los elementos de matriz  $m_{i,j}$ .

*Matriz de scattering en la interfase entre dos medios.*

La relación entre las amplitudes de las ondas entrante,  $E_{n,i,in}$ , y saliente  $E_{n,i,out}$  a los dos lados de la interfase entre dos medios  $i, j$  puede escribirse en notación matricial como

$$\begin{pmatrix} E_{i,in} \\ E_{i,out} \end{pmatrix} = S_{ij} \cdot \begin{pmatrix} E_{j,in} \\ E_{j,out} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_{j,in} \\ E_{j,out} \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

donde se define  $S_{ij}$  como la matriz de scattering. De acuerdo con las leyes de Fresnel, los coeficientes de transmisión ( $t_{ij}$ ) y reflexión ( $r_{ij}$ ) en la interfaz entre dos medios con índices de refracción  $n_i, n_j$ , bajo incidencia normal vienen dados por:

$$t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j}; \quad (2.3)$$

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} = -r_{ji}. \quad (2.4)$$

Las amplitudes de las ondas entrante y saliente en los dos medios cumplen las relaciones

$$E_{j,in} = t_{ij}E_{i,in} + r_{ji}E_{j,out}; \quad (2.5)$$

$$E_{i,out} = r_{ij}E_{i,in} + t_{ji}E_{j,out}. \quad (2.6)$$

Reordenando términos,

$$E_{i,in} = \frac{1}{t_{ij}} E_{j,in} + \frac{r_{ji}}{t_{ij}} E_{j,out}; \quad (2.7)$$

$$E_{i,out} = \frac{r_{ij}}{t_{ji}} E_{j,in} + \left( \frac{r_{ij}^2}{t_{ij}} + t_{ji} \right) E_{j,out}. \quad (2.8)$$

El coeficiente que multiplica a  $E_{j,out}$  en (2.8) se puede simplificar empleando las relaciones (2.3) y (2.4):

$$\begin{aligned} \frac{r_{ij}^2}{t_{ij}} + t_{ij} &= \frac{(n_i - n_j)^2}{(n_i + n_j)^2} \cdot \frac{(n_i + n_j)}{2n_i} + \frac{2n_j}{(n_i + n_j)} = \\ &= \frac{(n_i - n_j)^2 + 4n_i n_j}{2n_i(n_i + n_j)} = \frac{n_i^2 + n_j^2 - 2n_i n_j + 4n_i n_j}{2n_i(n_i + n_j)} = \\ &= \frac{(n_i + n_j)^2}{2n_i(n_i + n_j)} = \frac{(n_i + n_j)}{2n_i} = \frac{1}{t_{ij}}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

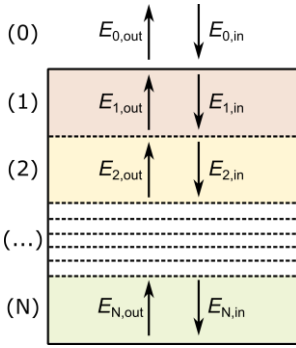


Figura 2.4 – Esquema de la heteroestructura óptica considerada en el cálculo. Las amplitudes de las ondas entrantes ( $E_{j,in}$ ) y salientes ( $E_{j,out}$ ), propagándose hacia abajo o hacia arriba respectivamente están relacionadas por la matriz de transferencia.

con lo que queda:

$$E_{i,out} = \frac{r_{ji}}{t_{ji}} E_{j,in} + \frac{1}{t_{ij}} E_{j,out} \quad (2.10)$$

Finalmente, comparando las ecuaciones (2.7) y (2.10) con la expresión matricial dada en (2.2) se obtiene:

$$S_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

*Matriz de propagación a través de un medio.*

La relación entre las amplitudes en el extremo superior,  $E_{j,in}^{top}$  e inferior  $E_{j,in}^{bot}$  del medio  $j$  vienen dadas por:

$$E_{j,in}^{bot} = e^{+i\phi_j} \cdot E_{j,in}^{top} \quad (2.12)$$

$$E_{j,out}^{top} = e^{+i\phi_j} \cdot E_{j,out}^{bot} \quad (2.13)$$

donde hemos definido  $\phi_j = 2\pi d_j n_j / \lambda_0$ , siendo  $d_j$  el espesor del medio  $j$ ,  $n_j$  el índice de refracción complejo de dicho medio y  $\lambda_0$  la longitud de onda de la iluminación en el vacío,  $\lambda_0 = 2\pi c / \omega$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $\omega$  es la frecuencia de iluminación en el vacío.

Estas relaciones pueden escribirse en forma matricial como

$$\begin{pmatrix} E_{j,in}^{top} \\ E_{j,out}^{top} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\phi_j} & 0 \\ 0 & e^{+i\phi_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{j,in}^{bot} \\ E_{j,out}^{bot} \end{pmatrix} = P_j \begin{pmatrix} E_{j,in}^{bot} \\ E_{j,out}^{bot} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

donde la matriz  $P_j$  se define como la matriz de propagación a través del medio  $j$ .

*Matriz de transferencia.*

Volvemos ahora a la matriz de transferencia  $M$  definida en la ecuación (2.1). Para una estructura formada por  $N$  medios apilados, la amplitud de las ondas entrantes y salientes en los extremos de la estructura,  $E_{0,in}$ ;  $E_{0,out}$  y  $E_{N,in}$ ;  $E_{N,out}$  estarán relacionadas por la expresión

$$\begin{pmatrix} E_{0,\text{in}} \\ E_{0,\text{out}} \end{pmatrix} = \underbrace{S_{01}P_1S_{12}P_2S_{23}P_3 \dots S_{N-2,N-1}P_{N-1}S_{N-1,N}}_M \begin{pmatrix} E_{N,\text{in}} \\ E_{N,\text{out}} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

De modo que para obtener la matriz  $M$  hay que realizar el producto ordenado de las matrices de scattering y propagación a lo largo de los distintos medios ópticos.

*Aplicación del método a la estructura Cristal/SiO<sub>2</sub>/Si.*

La Figura 2.5 muestra esquemáticamente el sistema cristal/SiO<sub>2</sub>/Si. Por simplicidad, comenzamos analizando la estructura óptica formada por el aire, la capa de óxido y el SiO<sub>2</sub>. Tenemos por tanto tres medios ópticos, que etiquetaremos con subíndices de 0 (aire), 2 (SiO<sub>2</sub>) y 3 (Si), de modo que la matriz de transferencia será

$$M_{\text{subs}} = S_{02}P_2S_{23} \quad , \quad (2.16)$$

donde las matrices de scattering y propagación pueden obtenerse sustituyendo los valores de la longitud de onda y los índices de refracción del SiO<sub>2</sub> y el Si en las ecuaciones (2.11) y (2.14).

Tratamos ahora de calcular la intensidad reflejada  $I_R = |E_{0,\text{out}}|^2$  empleando la ecuación (2.15). Considerando que la capa de silicio es suficientemente gruesa como para absorber toda la luz que entre en ella, de modo que  $E_{3,\text{out}} = 0$ . Queda entonces:

$$\begin{pmatrix} E_{0,\text{in}} \\ E_{0,\text{out}} \end{pmatrix} = M_{\text{subs}} \begin{pmatrix} E_{2,\text{in}} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{1,1} & m_{1,2} \\ m_{2,1} & m_{2,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{2,\text{in}} \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad (2.17)$$

de donde es sencillo obtener la ecuación

$$E_{R,\text{subs}} = E_{0,\text{in}} \frac{m_{2,1}}{m_{1,1}} \Rightarrow I_{R,\text{subs}} = I_0 \left| \frac{m_{2,1}}{m_{1,1}} \right|^2 \quad , \quad (2.18)$$

Donde  $I_0 = |E_{0,\text{in}}|^2$  es la intensidad de iluminación. Sustituyendo los elementos  $m_{1,1}$  y  $m_{2,1}$  obtenidos de la ecuación (2.14) se obtiene:

$$I_{R,\text{subs}} = I_0 \left| \frac{r_{02} + r_{23}e^{-2i\phi_2}}{1 + r_{02}r_{23}e^{-2i\phi_2}} \right|^2 \quad , \quad (2.19)$$

Podemos repetir estos cálculos para el sistema cristal/SiO<sub>2</sub>/Si. En este caso la matriz de transferencia será

$$M_{\text{cristal}} = S_{01}P_1S_{12}P_2S_{23} \quad , \quad (2.20)$$

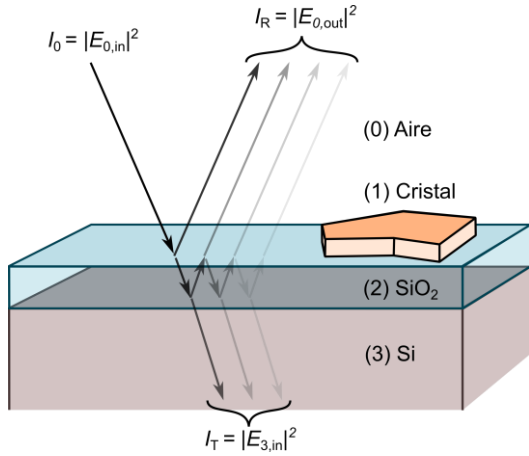


Figura 2.5 –Esquema del sistema considerado. El cristal de espesor atómico se encuentra transferido sobre una lámina delgada de SiO<sub>2</sub>, típicamente de ~300 nm de espesor, y sobre una capa gruesa de Si, que se considera semiinfinita. Se busca calcular el contraste óptico entre el sustrato y el cristal en función del espesor del cristal.

Y la fórmula para  $I_{R,subs}$  resulta mucho más complicada:

$$I_{R,cristal} = \left| \left( r_{01} e^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_{12} e^{-i(\Phi_1 - \Phi_2)} + r_{23} e^{-i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_{01} r_{12} r_{23} e^{i(\Phi_1 - \Phi_2)} \right) \cdot \left( e^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_{01} r_{12} e^{-i(\Phi_1 - \Phi_2)} + r_{01} r_{23} e^{-i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_{12} r_{23} e^{i(\Phi_1 - \Phi_2)} \right) \right|^2 \quad (2.21)$$

Una magnitud que resulta de especial interés es el contraste óptico,  $C$ , entre el cristal y el sustrato, dado que da cuenta de cuan fácil resulta distinguir el uno del otro. El contraste óptico, también denominado visibilidad o contraste de Michelson, se define como

$$C = \frac{I_{R,cristal} - I_{R,subs}}{I_{R,cristal} + I_{R,subs}}, \quad (2.22)$$

Esta magnitud es además independiente de la intensidad de iluminación  $I_0$  y toma valores comprendidos entre -1 y 1, donde un mayor valor absoluto de  $C$  indica que la diferencia entre las intensidades reflejadas es mayor, de modo que resulta más fácil distinguir el cristal del sustrato.

### 2.3. IDENTIFICACIÓN ÓPTICA DE CRISTALES DE TaSe<sub>2</sub> DE ESPESOR ATÓMICO.

Los cristales de TaSe<sub>2</sub>, al igual que el resto de materiales de la familia de los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), presentan una estructura atómica por capas en la que los átomos de cada capa se encuentran fuertemente ligados entre sí mediante enlaces covalentes, mientras que las distintas capas solo interactúan unas con otras mediante fuerzas de van der Waals, mucho más débiles. A consecuencia de esta estructura cristalina, los cristales de TaSe<sub>2</sub> pueden exfoliarse con facilidad mediante el método anteriormente explicado, produciendo cristales de espesor atómico [3].

El TaSe<sub>2</sub> ha sido un material muy estudiado recientemente, debido que presenta ondas de densidad de carga (charge density waves), así como una transición superconductor a 0.15

K [9, 10]. Sin embargo, la forma atómicamente fina de este material apenas ha sido explorada. De hecho, los estudios acerca de TMDs superconductores de espesor atómico se centran casi exclusivamente en cristales de NbSe<sub>2</sub> y TaS<sub>2</sub> [11, 12].

El formalismo de la matriz de transferencia explicado en la sección anterior se emplea aquí, en combinación con microscopía de fuerzas atómicas, para caracterizar el espesor de cristales de 2H-TaSe<sub>2</sub> de espesor atómico, obtenidos mediante exfoliación micromecánica a partir de un cristal grueso de 2H-TaSe<sub>2</sub> suministrado por el grupo del Prof. E. Coronado [3]. Los cristales se han transferido sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si, con una capa de SiO<sub>2</sub> de 285 nm de espesor (ver Figura 2.3). A continuación se ha analizado el contraste óptico de 30 cristales con distintos espesores entre 3 nm y 36 nm (desde ~4 a 56 capas atómicas) a varias longitudes de onda de iluminación dentro del espectro visible, seleccionadas empleando filtros ópticos de banda estrecha. Los contrastes ópticos medidos se muestran en la Figura 2.6 en función del espesor de los cristales, medido mediante AFM. Los resultados experimentales se ajustan con precisión a los contrastes ópticos, calculados mediante el método de la matriz de transferencia empleando para ello el índice de refracción complejo reportado en [13] para cristales gruesos de 2H-TaSe<sub>2</sub>.

El análisis cuantitativo de los contrastes ópticos de los cristales permite distinguir de forma fiable los cristales de espesor atómico de los cristales gruesos. Por ejemplo, los cristales de espesor inferior a 12 nm (~20 capas atómicas) muestran un contraste óptico negativo para

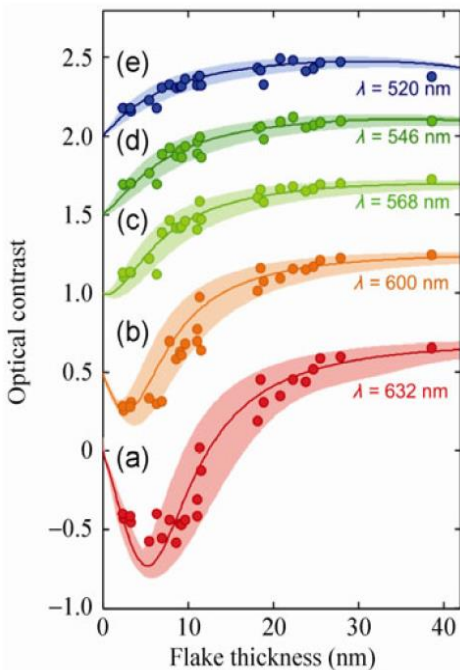


Figura 2.6 – Contraste óptico (círculos) de cristales de TaSe<sub>2</sub> en función de su espesor bajo las siguientes longitudes de onda de iluminación: (a) 632 nm (rojo), (b) 600 nm (naranja), (c) 568 nm (verde claro), (d) 546 nm (verde) y (e) 520 nm (azul). Los valores del contraste óptico de (b), (c), (d) y (e) se han desplazado 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 unidades respectivamente para facilitar su visualización. Las líneas sólidas corresponden al contraste óptico calculado mediante el método de la matriz de transferencia empleando el índice de refracción complejo reportado para el TaSe<sub>2</sub> en la literatura y considerando una posible desviación del 10% en los valores del índice de refracción (zona sombreada en torno a las líneas sólidas). Imagen reimpressa de la referencia [3].



$\lambda = 632 \text{ nm}$ , de modo que se ven más oscuros que el sustrato, mientras que los cristales de mayor grosor tienen contraste positivo, de modo que se reflejan más la luz que el sustrato. Bajo iluminación de longitud de onda  $\lambda = 600 \text{ nm}$ , tan solo los cristales de espesor inferior a  $6 \text{ nm}$  (9-10 capas) muestran contraste negativo. Como puede verse fenómeno de inversión del contraste solo se observa en los cristales más finos, de manera que resulta sencillo distinguirlos a simple vista de los cristales de mayor grosor.

### 2.3.1. Optimización de sustratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}$ para la identificación de cristales de $\text{TaSe}_2$ de espesor atómico.

Nos proponemos ahora determinar cuál es el mejor sustrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  para identificar cristales de  $\text{TaSe}_2$ . Para ello, se calcula el contraste óptico de una monocapa de  $\text{TaSe}_2$  en función del espesor de la lámina delgada de  $\text{SiO}_2$ . Se considera que un sustrato es óptimo para la identificación de cristales si el espesor de su capa de  $\text{SiO}_2$  optimiza el contraste óptico de las monocapas para una longitud de onda de iluminación  $\lambda = 550 \text{ nm}$ , la cual corresponde al máximo de sensibilidad del ojo humano. La Figura 2.7a muestra en un mapa de colores los contrastes ópticos calculados para la monocapa de  $\text{TaSe}_2$  en función de la longitud de onda de iluminación y el espesor de  $\text{SiO}_2$ . Como puede observarse, para  $\lambda = 550 \text{ nm}$  el contraste óptico muestra dos mínimos locales correspondiendo con espesores de  $\text{SiO}_2$  de  $80 \text{ nm}$  y  $265 \text{ nm}$ . En ambos casos, las monocapas de  $\text{TaSe}_2$  tienen un contraste óptico  $C = 0.27$ . Los sustratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  más comunes en laboratorios de nanofabricación tienen capas de óxido

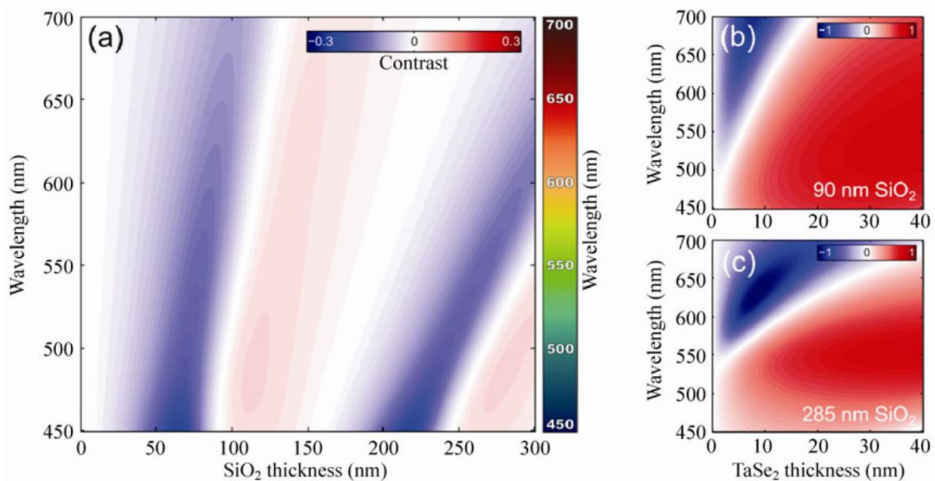


Figura 2.7 – (a) Mapa de colores del contraste óptico calculado para monocapas de  $\text{TaSe}_2$  transferidas sobre sustratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , en función de la longitud de onda de iluminación y del espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$ . (b, c) Mapa de colores del contraste óptico para cristales de  $\text{TaSe}_2$  transferidos sobre sustratos con espesores de  $\text{SiO}_2$  de  $90 \text{ nm}$  (b) y  $285 \text{ nm}$  (c), en función de la longitud de onda de iluminación y del espesor del  $\text{TaSe}_2$ . Imagen reimpressa de la referencia [3].

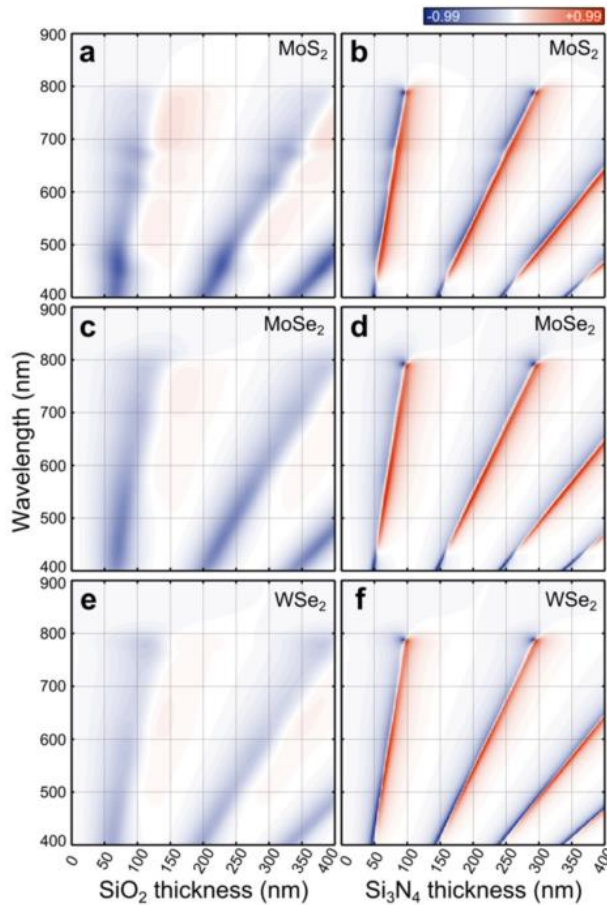


Figura 2.8 – Contraste óptico de monocapas de MoS<sub>2</sub> (a,b), MoSe<sub>2</sub> (c,d) y WSe<sub>2</sub> (e,f) calculado en función de la longitud de onda de iluminación y el espesor de la lámina delgada de SiO<sub>2</sub> (columna izquierda) o de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (derecha). Imagen reimpressa de la referencia [16].

de 90 nm o 285 nm, debido a que están optimizadas para la identificación óptica del grafeno. No obstante, es posible identificar cristales de espesor atómico de TaSe<sub>2</sub> sobre estos sustratos. La Figura 2.7b (c) muestra el contraste óptico calculado para cristales de TaSe<sub>2</sub> en función de su espesor y de la longitud de onda de iluminación para sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si con 90 nm (265 nm) de óxido.

#### 2.4. IDENTIFICACIÓN ÓPTICA DE CRISTALES DE TaS<sub>2</sub> DE ESPESOR ATÓMICO

El disulfuro de tántalo (TaS<sub>2</sub>) es otro material de la familia de los cicalcogenuros de metales de transición que ha despertado recientemente el interés de la comunidad científica, ya que los cristales de TaS<sub>2</sub> de espesor atómico presentan una transición superconductor que

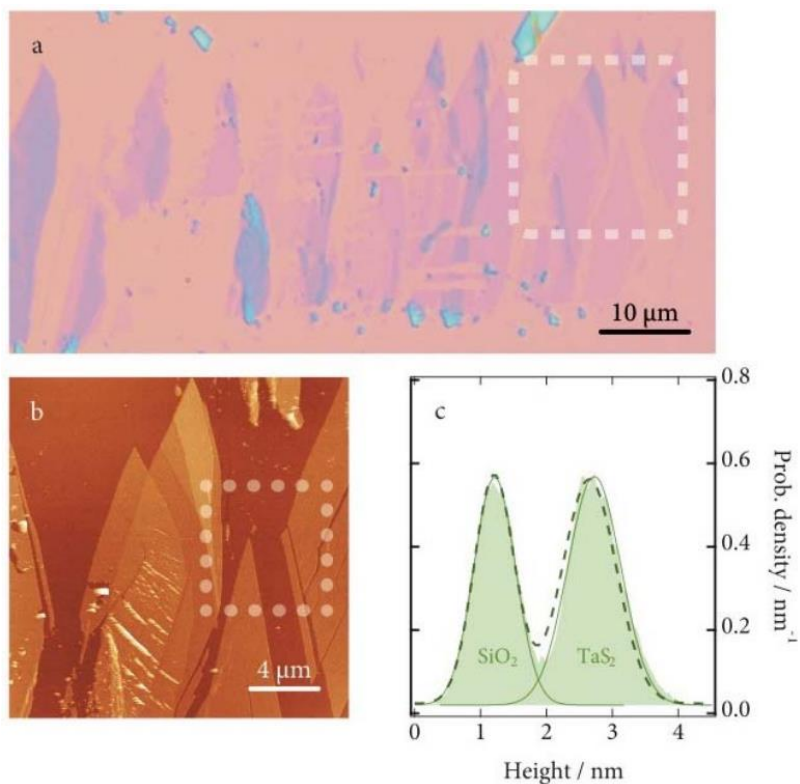


Figura 2.9 – Cristales de TaS<sub>2</sub> de espesor atómico transferidos sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si con un espesor de SiO<sub>2</sub> de 285 nm. (a) Imagen de microscopio óptico de una región de la muestra con una alta densidad de cristales de TaS<sub>2</sub> atómicamente finos. (b) Imagen de AFM de la región recuadrada en (a). (c) Distribución de alturas en región recuadrada en (b), de la que se estima un espesor de  $1.2 \pm 0.5$  nm para la región de TaS<sub>2</sub>. Imagen reimpressa de la referencia [14].

temperatura crítica depende fuertemente del número de capas atómicas, aumentando desde  $T_c = 0.6$  K en cristales de más de 10 nm de espesor hasta  $T_c \sim 2.3$  K en cristales de 3-4 nm de espesor [14]. Por ello, resulta de interés disponer de un método rápido y eficaz de identificación del espesor de estos cristales. El método de identificación óptica anteriormente discutido se emplea aquí para caracterizar el espesor de cristales de TaS<sub>2</sub> de espesor atómico.

La Figura 2.9a muestra una imagen óptica de cristales de TaS<sub>2</sub> de espesor atómico transferidos sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si, con un espesor de SiO<sub>2</sub> de 285 nm. Como puede observarse en la imagen de AFM (Figura 2.9b y c), las regiones más finas de los cristales tienen un espesor de  $\sim 1.2$  nm. La Figura 2.10a muestra el contraste óptico bajo distintas longitudes de onda de iluminación de los cristales de TaS<sub>2</sub> mostrados. La dependencia del contraste óptico de estos cristales con el número de capas atómicas permite determinar el espesor de un cristal dado empleando un microscopio óptico. Por ejemplo, bajo una iluminación monocromática de 600 nm de longitud de onda, el contraste óptico varía de forma monótona y pronunciada para cristales de entre 0 nm y  $\sim 6-7$  nm de espesor. La Figura 2.10b

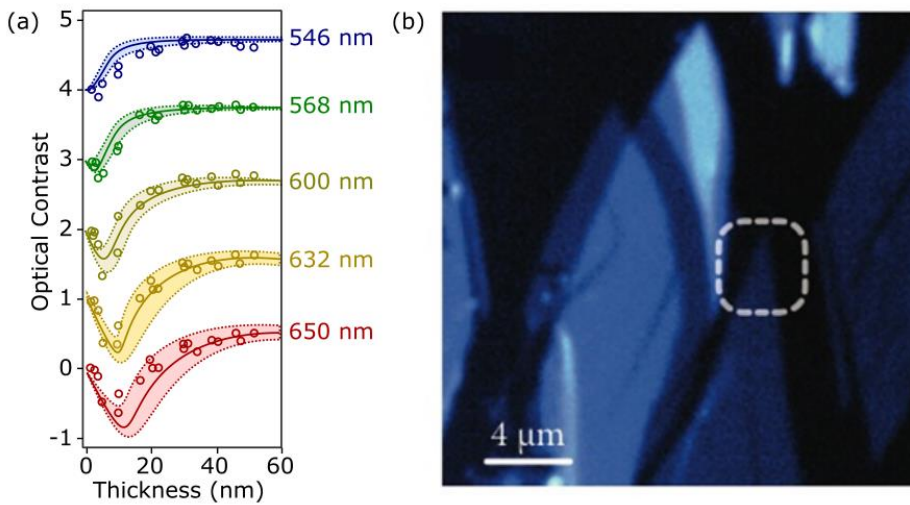


Figura 2.10 –Contraste óptico en cristales de TaS<sub>2</sub> transferidos sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si con un espesor de SiO<sub>2</sub> de 285 nm. (a) Dependencia con el espesor del contraste óptico bajo cinco longitudes de onda de iluminación monocromática entre 650 nm y 546 nm. Los valores del contraste óptico a 632 nm, 600 nm, 568 nm y 546 nm se han desplazado 1, 2, 3 y 4 unidades respectivamente para facilitar su visualización. Las líneas sólidas corresponden al contraste óptico calculado mediante el método de la matriz de transferencia considerando una posible desviación del 10% en los valores del índice de refracción (zona sombreada en torno a las líneas sólidas). (b) Mapa de contraste óptico de un cristal de TaS<sub>2</sub> bajo iluminación monocromática de 600 nm de longitud de onda. La región rodeada por el recuadro presenta un espesor de 1.2 nm, medido mediante AFM, y muestra un contraste óptico negativo  $C = -0.03$ . Imagen reimpresa de la referencia [14].

muestra un mapa de contraste óptico generado a partir de una imagen de microscopio óptico de la región recuadrada en la Figura 2.9a bajo iluminación monocromática de 600 nm de longitud de onda. La región rodeada por un recuadro en la imagen presenta un espesor de 1.2 nm, medido mediante AFM, y un contraste óptico de  $C = -0.03$ .

## 2.5. MEJORA DEL CONTRASTE ÓPTICO DE CRISTALES DE ESPESOR ATÓMICO MEDIANTE EL USO DE SUSTRATOS DE $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ .

Exploramos a continuación el uso de sustratos de nitruro de silicio,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ , como alternativa a los sustratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es un material de alta constante dieléctrica ( $\kappa \sim 7$ ) empleado comúnmente en la industria semiconductor. Sin embargo, este material apenas se utiliza en la fabricación de dispositivos nanoelectrónicos, donde los sustratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  son prácticamente los únicos de uso común. El uso de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como sustrato tiene el potencial de mejorar el comportamiento de dispositivos nanoelectrónicos, dado que su elevada constante dieléctrica podría ayudar a incrementar la movilidad de los portadores de carga en los cristales transferidos sobre él [15]. Además, como se demostrará en esta sección, el uso de sustratos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mejora notablemente el contraste óptico de diversos cristales 2D de espesor atómico, facilitando su identificación óptica [16].

La Figura 2.8 muestra mapas de colores de los contrastes ópticos calculados para monocapas de tres cristales distintos:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  y  $\text{WSe}_2$ , en función de la longitud de onda y el espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$  (columna izquierda) o de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (columna derecha). Los cálculos se realizaron empleando los índices de refracción reportados en las referencias [17-19] y [20] para los tres cristales, el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . En todos los casos, los contrastes ópticos calculados son mucho mayores para sustratos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que para sustratos de  $\text{SiO}_2$ . Específicamente, el uso de sustratos con una capa de 75 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  el máximo contraste de las monocapas se alcanza para una longitud de onda  $\lambda = 550$  nm, coincidente con el máximo de sensibilidad del ojo humano.

El notable aumento del contraste óptico que se observa con los recubrimientos de 75 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se debe a que la combinación de espesor e índice de refracción de este recubrimiento lo convierten en un recubrimiento anti-reflectante muy eficaz. Un recubrimiento anti-reflectante óptimo debe tener un índice de refracción  $n_{ar} = \sqrt{n_{air} \cdot n_{si}} \approx 2$ , similar al índice

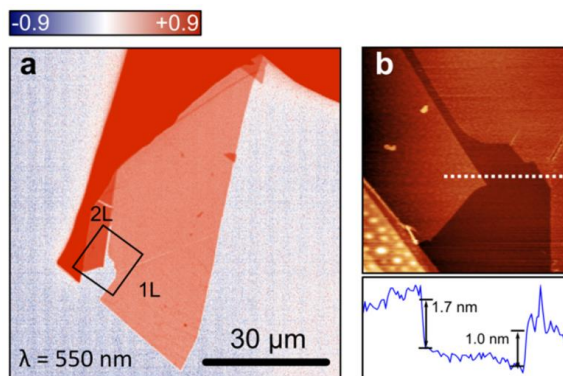


Figura 2.11 – (a) Mapa de contraste de un cristal de  $\text{MoS}_2$  con regiones monocapa y bicapa depositado sobre una lámina delgada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 75 nm de espesor. (b) Imagen de AFM de la región recuadrada en (a) y perfil de topografía a lo largo de la línea de puntos donde se indican los espesores medidos para la monocapa y la bicapa. [16]

de refracción del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en la región visible del espectro. El espesor óptimo del recubrimiento debe cumplir  $d_{ar} = \lambda/(4n_{ar}) \approx 65 - 75$  nm para minimizar la reflexión a longitudes de onda del espectro visible. Por tanto, la reflectividad del sustrato con la capa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 75 nm es muy baja, con lo que el contraste óptico de los cristales transferidos mejora, dado que el sustrato que rodea el cristal apenas refleja luz.

Como puede observarse en la Figura 2.8, el contraste óptico en sustratos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si es más sensible a pequeños cambios de espesor de la lámina delgada que en sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si. Mientras que en los sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si la lámina delgada de SiO<sub>2</sub> puede presentar variaciones de espesor de  $\pm 10$  nm sin que esto afecte de forma sustancial al contraste óptico, los sustratos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si deben presentar variaciones de espesor de  $\pm 3$  nm como máximo.

Para explorar experimentalmente el comportamiento de los sustratos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se fabrican muestras de varios semiconductores de espesor atómico (MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> y fósforo negro) sobre sustratos de silicio con capas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 75 nm de espesor (IDB Technologies Ltd, Whitley, Wiltshire, UK). A modo de comparación, se fabrican también muestras de estos cristales sobre sustratos estándar de Si con 285 nm de SiO<sub>2</sub>. Para medir el contraste óptico se toman imágenes de los cristales de espesor atómico bajo distintas longitudes de onda de iluminación, desde 450 nm a 900 nm en pasos de 5 nm. La Figura 2.11a muestra el contraste óptico a  $\lambda = 550$  nm de un cristal de MoS<sub>2</sub> transferido sobre la superficie del Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. El espesor de las regiones más finas del cristal se ha medido mediante AFM (Figura 2.11b), confirmándose que se trata de una monocapa y una bicapa. Como se observa en la figura, incluso para la monocapa se obtiene un elevado contraste óptico,  $C \approx 0.4$ .

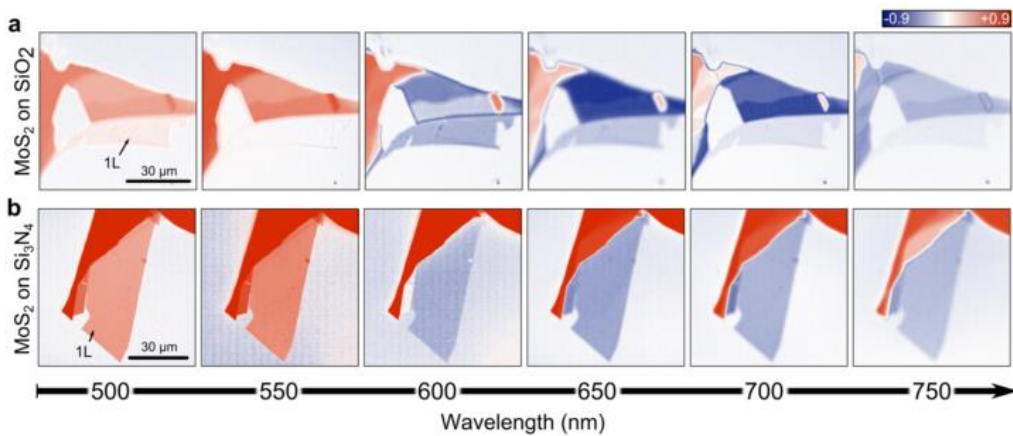


Figura 2.12 –Mapas de contraste de monocapas de MoS<sub>2</sub> transferidas sobre sustratos de silicio con una capa de 285 nm de SiO<sub>2</sub> (a) o de 75 nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (b) bajo distintas longitudes de onda de iluminación pertenecientes al espectro óptico. El contraste óptico de las monocapas transferidas sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es mayor al de las transferidas sobre SiO<sub>2</sub> para todas las longitudes de onda mostradas. Imagen reimpressa de la referencia [16].

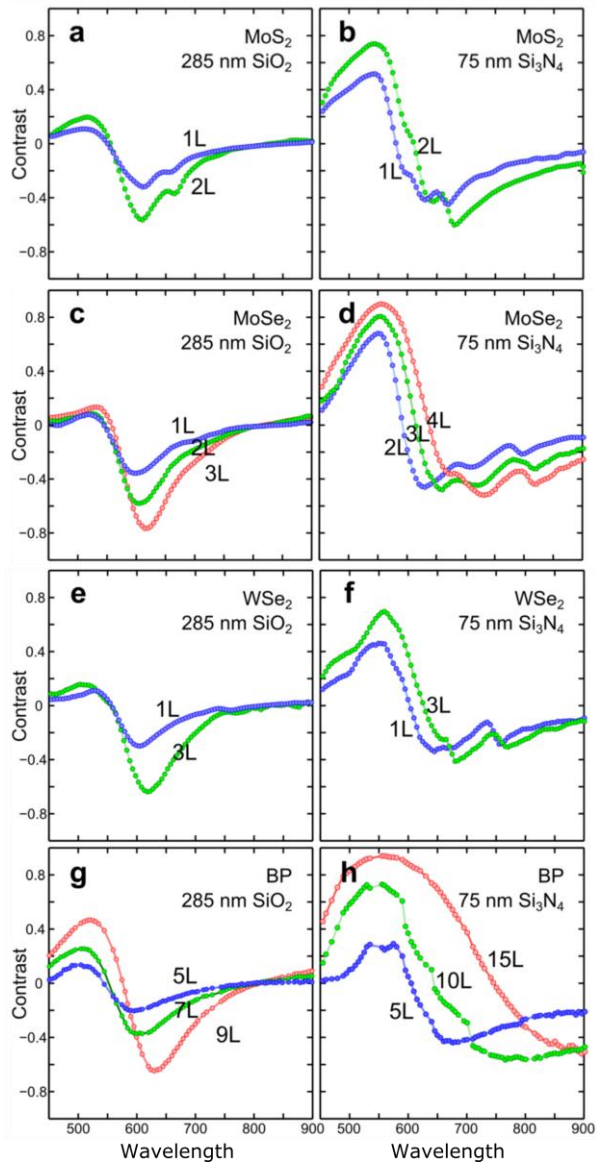


Figura 2.13 – Evolución del contraste óptico con la longitud de onda para cristales de MoS<sub>2</sub> (a, b), MoSe<sub>2</sub> (c, d), WSe<sub>2</sub> (e, f) y fósforo negro (g, h) de distintos espesores transferidos sobre sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si (columna izquierda) y sobre sustratos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (columna derecha). Imagen reimpressa de la referencia [16].

La Figura 2.12 muestra el contraste óptico de cristales monocapa de MoS<sub>2</sub> transferidos sobre sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si (a) y de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (b) bajo diferentes longitudes de onda de iluminación. Como puede observarse, las monocapas transferidas sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si muestran un mayor contraste en el espectro visible, especialmente a  $\lambda = 550$  nm, donde alcanzan su máximo contraste.

En la Figura 2.13 se muestra la dependencia del contraste con la longitud de onda medida en los cristales de MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> y fósforo negro transferidos sobre SiO<sub>2</sub> (columna izquierda) y sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (columna derecha). Puede observarse que para todos los materiales estudiados, el máximo contraste óptico alcanzado en los sustratos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si es entre 1.5 y 2 veces mayor que en los sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si. Además, la posición del máximo de contraste está en torno a 650 nm para el SiO<sub>2</sub>/Si, mientras que para el Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>/Si está en ~ 550 nm, cerca de la longitud de onda de máxima sensibilidad del ojo humano, de modo que se facilita la identificación de cristales de espesor atómico por inspección visual.

**2.5.1. Identificación óptica de cristales de espesor atómico sobre sellos viscoelásticos de PDMS.**

A pesar de que los sellos viscoelásticos de PDMS no son un sustrato apropiado para mejorar el contraste óptico de cristales de espesor atómico, con frecuencia resulta conveniente localizar cristales atómicamente finos directamente sobre este material de manera que luego puedan ser transferidos sobre otro sustrato controlando su posición y orientación (ver sección 2.6). Los sellos de PDMS pueden utilizarse también como sustratos flexibles, de modo que pueden deformarse para aplicar tensión mecánica sobre los cristales depositados sobre

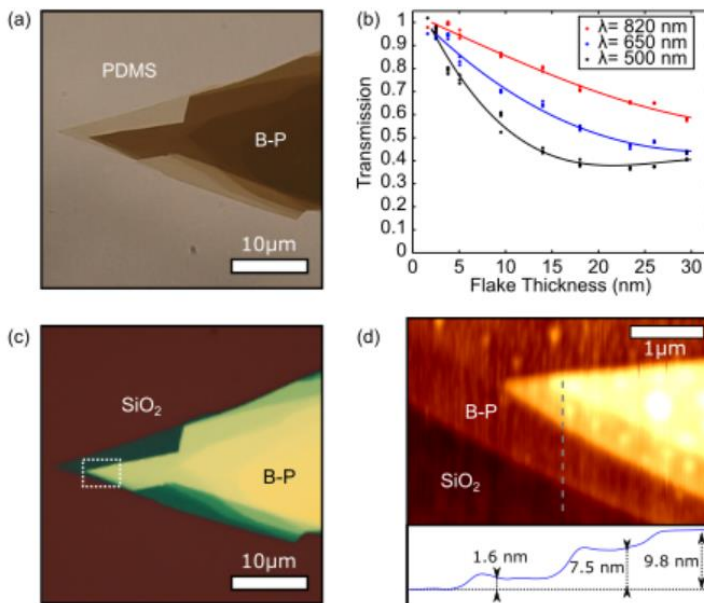


Figura 2.14 – Identificación óptica bajo iluminación transmitida de cristales de espesor atómico sobre sellos viscoelásticos. (a) Imagen de microscopía óptica de transmisión de un cristal de fósforo negro (B-P), con regiones atómicamente finas, transferido sobre un sello viscoelástico de PDMS. (b) Coeficiente de transmisión de los cristales de B-P como función de su espesor, medido mediante AFM. Aunque las regiones de menor espesor transmiten más del 90% de la luz incidente, sigue siendo posible distinguirlos por inspección visual. (c) Imagen de microscopía óptica del mismo cristal mostrado en (a) re-transferido sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si para aumentar el contraste óptico de las regiones de menor espesor. (d) Imagen de AFM de la región recuadrada en (c). La zona más fina del cristal muestra un espesor de 1.6 nm, equivalente a ~2-3 capas atómicas. Imagen reimpressa de la referencia [23].



ellos [21-23]. La Figura 2.14a muestra una imagen óptica de un cristal atómicamente fino de fósforo negro (B-P) transferido sobre un sello viscoelástico. Dado que el sello es transparente, es posible iluminar la muestra desde abajo, de modo que, si los cristales transferidos son suficientemente absorbentes, se observarán de un color más oscuro que el sustrato, permitiendo su identificación. La Figura 2.14b muestra el coeficiente de transmisión del B-P en función de su espesor (medido mediante AFM, como se muestra en el panel d) para iluminación monocromática de tres longitudes de onda distintas. Aunque los cristales más finos transmiten más del 90% de la luz incidente, su contraste óptico sigue siendo suficiente para identificarlos por inspección visual. La Figura 2.14c muestra el mismo cristal de (a) transferido sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Gracias al fenómeno de interferencia entre los haces múltiplemente reflejados en el sustrato, las regiones más finas del cristal muestran un mayor contraste sobre el  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

## 2.6. TRANSFERENCIA DETERMINISTA DE CRISTALES DE ESPESOR ATÓMICO MEDIANTE ESTAMPADO VISCOELÁSTICO.

A pesar de la eficacia de la técnica de exfoliación mecánica explicada anteriormente, este método no es suficiente para fabricar estructuras más sofisticadas, tales como heteroestructuras de apilamiento de cristales 2D. Para ello se requiere un método que permita controlar la posición y orientación de los cristales transferidos. Actualmente existen varias técnicas que permiten la transferencia controlada de cristales [24-28], sin embargo, todos estos métodos se basan en el uso de capas de polimetilmetacrilato (PMMA), que deben ser eliminadas mediante disolventes líquidos, lo cual resulta en una mayor contaminación de las muestras y limita aplicabilidad de estos métodos en caso de que la superficie aceptora contenga estructuras sensibles a los disolventes empleados. Por ejemplo, la fabricación de estructuras suspendidas mediante estos métodos resulta difícil y poco conveniente, dado que estas estructuras tienden a colapsarse debido a las fuerzas de capilaridad de los disolventes. Por tanto, resulta necesario un método alternativo de transferencia controlada de cristales de espesor atómico que no requiera el uso de líquidos. En esta sección se presenta un método de transferencia determinista basado en las propiedades de los sellos viscoelásticos, discutidas anteriormente. Este método, desarrollado por A. Castellanos-Gomez *et al.* [29], permite fabricar heteroestructuras artificiales por apilamiento de cristales 2D, así como estructuras 2D suspendidas, sobre un sustrato arbitrario.

El montaje experimental (Figura 2.15a) consiste en un microscopio óptico con objetivos de larga distancia de trabajo y un micromanipulador de tres ejes que permite posicionar el sello con gran precisión. El sello empleado es una lámina de material viscoelástico disponible comercialmente (Gelfilm ®, de Gelpak). Este sello se adhiere por una de sus caras a un portamuestras de vidrio para facilitar su manipulación. La Figura 2.15b muestra el procedimiento seguido para transferir los cristales de espesor atómico de forma controlada. Primero, los cristales de espesor atómico son depositados sobre el sello viscoelástico mediante el método de exfoliación micromecánica. La superficie del sello se inspecciona entonces mediante microscopía óptica para identificar los cristales más finos. Debido a que el sello es transparente, el microscopio puede utilizarse en modo transmisión para determinar el espesor de los cristales finos. Si se desea confirmar el espesor de los cristales seleccionados, es posible realizar espectroscopía Raman en la superficie del sello [30-32]. Una vez que se ha seleccionado un cristal de espesor atómico, se fija el sello viscoelástico al micromanipulador con los cristales orientados hacia abajo y se fija el sustrato acepto al portamuestras del microscopio. Dado que el sello viscoelástico es transparente, es posible

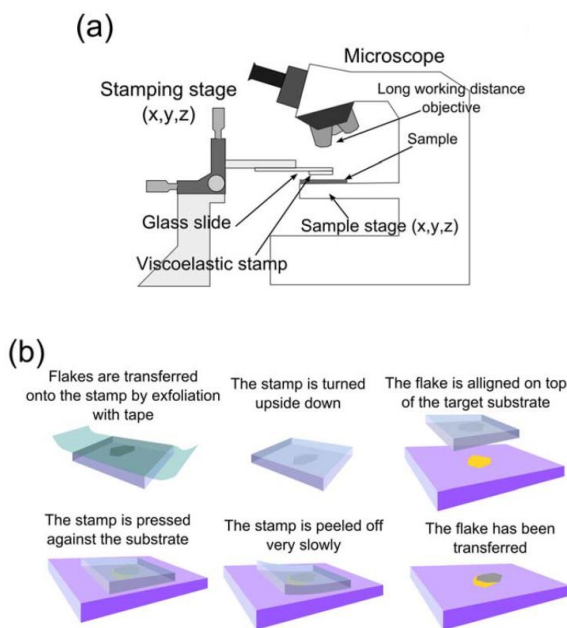


Figura 2.15 – Montaje y procedimiento para la transferencia determinista de cristales de espesor atómico. (a) Diagrama del montaje experimental. (b) Diagrama de los distintos pasos a seguir para la preparación del sello viscoelástico y la transferencia determinista de cristales de espesor atómico, controlando su posición y orientación. Imagen reimpresa de la referencia [29].

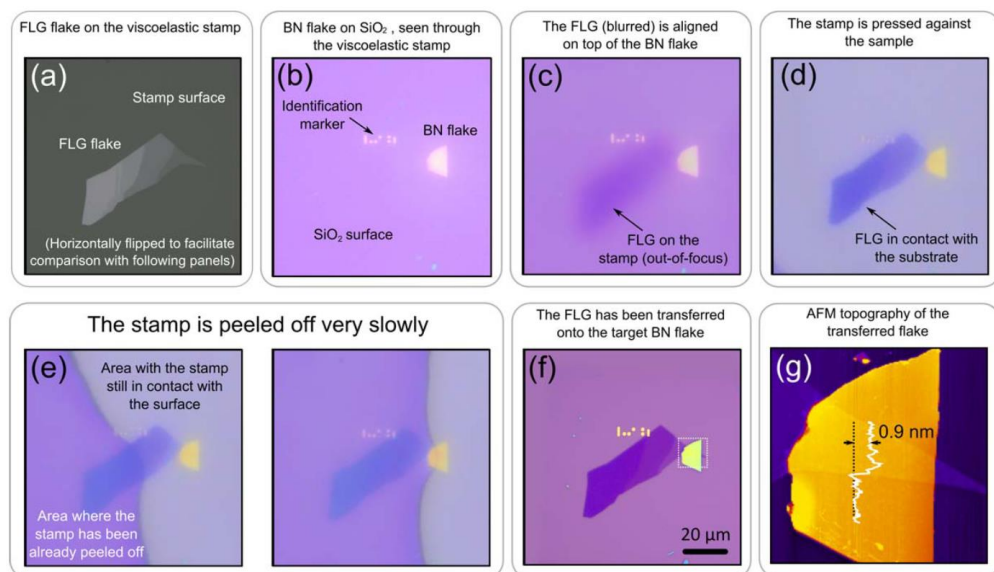


Figura 2.16 – Transferencia de un cristal de grafeno de espesor atómico sobre la superficie de un cristal de h-BN. (a-f) Imágenes de microscopio óptico del proceso de transferencia. (a) Se identifica un cristal de grafeno de espesor atómico sobre la superficie del sello viscoelástico. (b) Se selecciona un cristal de nitruro de boro sobre el sustrato de  $\text{SiO}_2$ . (c) Se posiciona el cristal de grafeno encima del de nitruro de boro empleando el micromanipulador. (d) Se ponen en contacto el sello y el sustrato de  $\text{SiO}_2$  de modo que el cristal de grafeno queda apollado encima del nitruro de boro. (e) Se retira el sello lentamente hasta que el cristal de grafeno queda transferido. (f) Imagen óptica de la heteroestructura tras la transferencia. (g) Imagen de topografía adquirida mediante AFM correspondiente al área recuadrada en (f) y perfil topográfico a lo largo de la línea punteada en (g). Imagen reimpressa de la referencia [29].

ver la muestra a través del sello y posicionar el cristal que deseamos transferir sobre la región deseada del sustrato con precisión sub-micrométrica empleando los tornillos X e Y del micromanipulador. A continuación, para transferir el cristal a la superficie aceptora, se aproxima el sello viscoelástico a la superficie empleando el tornillo Z del micromanipulador hasta que ambos entran en contacto y acto seguido se separa el viscoelástico muy despacio. Debido a las propiedades del sello viscoelástico, al separarlo lentamente del sustrato este será capaz de fluir viscosamente desacoplándose del cristal, que quedará depositado sobre el sustrato aceptor. La Figura 2.16 muestra, a modo de ejemplo, el proceso de fabricación de una heteroestructura de apilamiento empleando el método de transferencia determinista. En el panel (a) se muestra un cristal de grafito sobre la superficie del sello viscoelástico. Una vez localizada una región del cristal atómicamente fina, se emplea un micromanipulador para posicionar dicha región sobre otro cristal de nitruro de boro hexagonal (h-BN), previamente depositado sobre un sustrato  $\text{SiO}_2$ . Una vez alineados, los cristales se ponen en contacto y el viscoelástico se retira muy despacio, de manera que el cristal de grafito queda transferido sobre la superficie de h-BN. El proceso completo de transferencia requiere aproximadamente 15-30 min para llevarse a cabo.

En resumen, las técnicas de exfoliación micromecánica, identificación óptica y transferencia determinista descritas en este capítulo permiten fabricar e identificar de forma eficaz

estructuras y dispositivos basados en cristales de espesor atómico. Estas técnicas han sido de vital importancia para la realización de los experimentos descritos en esta tesis.

## REFERENCIAS

1. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
2. Blake, P., et al., *Making graphene visible*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(6): p. 063124.
3. Castellanos-Gomez, A., et al., *Local strain engineering in atomically thin MoS<sub>2</sub>*. Nano Letters, 2013. **13**: p. 5361-5366.
4. Castellanos-Gomez, A., et al., *Isolation and characterization of few-layer black phosphorus*. 2D Materials, 2014. **1**(2): p. 025001.
5. Castellanos-Gomez, A., et al., *Atomically thin mica flakes and their application as ultrathin insulating substrates for graphene*. Small, 2011. **7**(17): p. 2491-2497.
6. Castellanos-Gomez, A., et al., *Elastic properties of freely suspended MoS<sub>2</sub> nanosheets*. Advanced Materials, 2012. **24**(6): p. 772-775.
7. Fan, J., et al., *Investigation of the influence on graphene by using electron-beam and photolithography*. Solid State Communications, 2011. **151**(21): p. 1574-1578.
8. Blake, P., et al., *Making graphene visible*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(6).
9. Leininger, P., et al., *Competing charge density waves and temperature-dependent nesting in 2 H-TaSe 2*. Physical Review B, 2011. **83**(23): p. 233101.
10. Galvis, J., et al., *Scanning tunneling measurements of layers of superconducting 2 H-TaSe 2: Evidence for a zero-bias anomaly in single layers*. Physical Review B, 2013. **87**(9): p. 094502.
11. Ayari, A., et al., *Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides*. Journal of applied physics, 2007. **101**(1): p. 14507-14507.
12. Staley, N.E., et al., *Electric field effect on superconductivity in atomically thin flakes of NbSe 2*. Physical Review B, 2009. **80**(18): p. 184505.
13. Beal, A., H. Hughes, and W. Liang, *The reflectivity spectra of some group VA transition metal dichalcogenides*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1975. **8**(24): p. 4236.
14. Navarro-Moratalla, E., et al., *Enhanced superconductivity in atomically thin TaS<sub>2</sub>*. Nat Commun, 2016. **7**.
15. Ponomarenko, L., et al., *Effect of a high- $\kappa$  environment on charge carrier mobility in graphene*. Physical Review Letters, 2009. **102**(20): p. 206603.
16. Rubio-Bollinger, G., et al., *Enhanced Visibility of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> and Black-Phosphorus: Making Optical Identification of 2D Semiconductors Easier*. Electronics, 2015. **4**(4): p. 847-856.

17. Jung, I., et al., *Simple approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets*. Nano Letters, 2007. **7**(12): p. 3569-3575.
18. Hajgató, B., et al., *Out-of-plane shear and out-of plane Young's modulus of double-layer graphene*. Chemical Physics Letters, 2013. **564**: p. 37-40.
19. Beal, A. and H. Hughes, *Kramers-Kronig analysis of the reflectivity spectra of 2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-MoSe<sub>2</sub> and 2H-MoTe<sub>2</sub>*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1979. **12**(5): p. 881.
20. Beal, A., W. Liang, and H. Hughes, *Kramers-Kronig analysis of the reflectivity spectra of 3R-WS<sub>2</sub> and 2H-WSe<sub>2</sub>*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1976. **9**(12): p. 2449.
21. Zhu, C., et al., *Strain tuning of optical emission energy and polarization in monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub>*. Physical Review B, 2013. **88**(12): p. 121301.
22. Castellanos-Gomez, A., et al., *Local strain engineering in atomically thin MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2013. **13**(11): p. 5361-5366.
23. Quereda, J., et al., *Quantum confinement in black phosphorus through strain-engineered rippling*. arXiv preprint arXiv:1509.01182, 2015.
24. Li, H., et al., *From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman scattering*. Advanced Functional Materials, 2012. **22**(1 L): p. 1385-1390.
25. *Stamp transferred suspended graphene mechanical resonators for radio frequency electrical readout*. Nano Lett., 2011. **12**: p. 198.
26. *Wedging transfer of nanostructures*. Nano Lett., 2010. **10**: p. 1912.
27. *A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride*. Appl. Phys. Lett., 2011. **99**: p. 232104.
28. Malen, J.a., et al., *Fundamentals of energy transport, energy conversion, and thermal properties in organic-inorganic heterojunctions*. Chemical Physics Letters, 2010. **491**(4-6): p. 109-122.
29. Castellanos-Gomez, A., et al., *Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*. 2D Materials, 2014. **1**(1): p. 011002.
30. *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nat. Nanotechnol., 2013. **8**: p. 235.
31. *Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS<sub>2</sub>*. ACS Nano, 2010. **4**: p. 2695.
32. Buscema, M., et al., *The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS<sub>2</sub>*. Nano Research, 2014. **7**(4): p. 561-571.







### 3. Control de la rugosidad y fricción en cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico mediante el uso de sustratos atómicamente planos.

Los cristales de espesor atómico, debido a su elevada proporción superficie-volumen, presentan unas propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas muy sensibles a su entorno [1-3]. Por ejemplo, los cristales de grafeno transferidos sobre sustratos de SiO<sub>2</sub> presentan características diferentes a las esperadas para cristales libremente suspendidos, debido al aumento de su rugosidad topográfica causado por el sustrato así como a la inhomogeneidad de la distribución de carga en la superficie del sustrato [4, 5]. Esto afecta negativamente al comportamiento de dispositivos basados en materiales de espesor atómico, que presentan una movilidad electrónica muy inferior a la predicción teórica a causa de su interacción con el sustrato [6]. Una posible estrategia para mejorar el comportamiento electrónico de los dispositivos de espesor atómico es emplear sustratos atómicamente planos y con una baja densidad de impurezas cargadas [7-9]. Por ejemplo, los sustratos de nitruro de boro hexagonal (h-BN) se han empleado exitosamente para minimizar la rugosidad y las inhomogeneidades electrónicas en dispositivos basados en grafeno [10, 11]. Como resultado, se han medido movilidades electrónicas en grafeno de hasta 60000 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [10], muy por encima de las obtenidas con sustratos de SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, el efecto de la utilización de estos sustratos en otros cristales de espesor atómico apenas ha sido explorado hasta la fecha.

En este capítulo presentamos un estudio experimental de la rugosidad superficial y la fricción dinámica en monocapas de MoS<sub>2</sub> depositadas sobre sustratos amorfos de SiO<sub>2</sub> y sobre dos sustratos atómicamente planos, mica y h-BN [12], cuya estructura cristalina se muestra en la Figura 3.1. Las imágenes de topografía adquiridas mediante microscopía de fuerzas

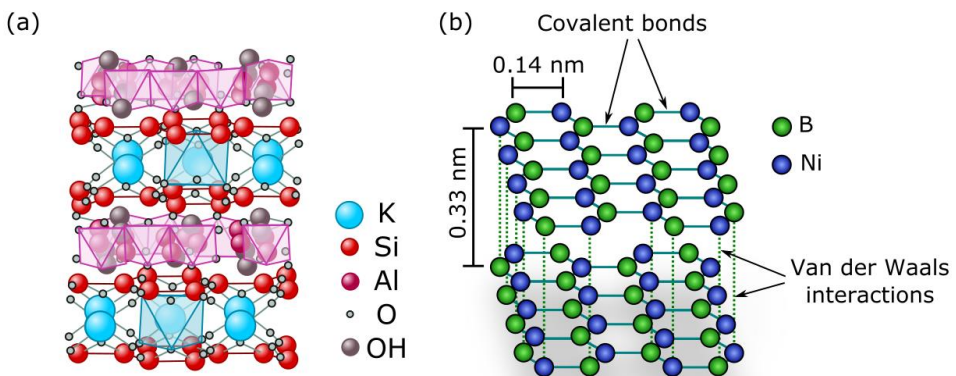


Figura 3.1 – Estructura cristalina de los dos sustratos atómicamente planos investigados. (a) Mica moscovita. (b) Nitruro de boro hexagonal.

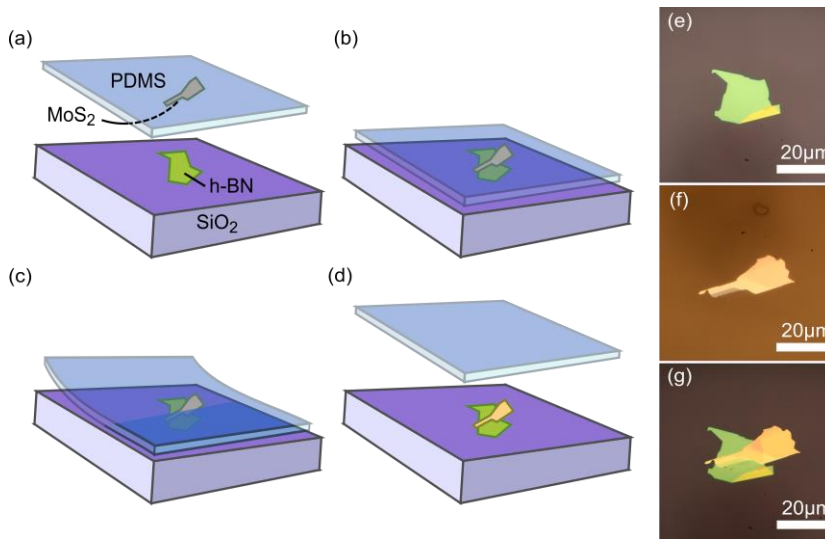


Figura 3.2 – (a-d) Dibujo esquemático del proceso de transferencia con sellos viscoelásticos. (e-g) Imágenes de microscopio óptico de un cristal de h-BN seleccionado como sustrato (e), un cristal de MoS<sub>2</sub> sobre PDMS, con una región monocapa en su esquina inferior izquierda (f) y ambos cristales sobre SiO<sub>2</sub>, posteriormente a la transferencia. Imagen reimpressa de la referencia [12].

atómicas (AFM) revelan que los cristales de MoS<sub>2</sub> se acomodan parcialmente a la topografía del sustrato. En consecuencia, los cristales transferidos sobre SiO<sub>2</sub> muestran una rugosidad superficial muy superior a la de aquellos transferidos sobre sustratos atómicamente planos de mica y h-BN. No obstante, mientras que las monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre h-BN muestran una rugosidad comparable a la de la superficie de un cristal de MoS<sub>2</sub> de espesor macroscópico, al emplear sustratos de mica se observa una rugosidad de la monocapa de MoS<sub>2</sub> sensiblemente mayor. Atribuimos dicha rugosidad a la presencia de carbonato de potasio y moléculas de agua en la superficie de la mica [13], debido a su carácter altamente hidrófilo.

Dada la estrecha relación existente entre la rugosidad y la fricción, investigamos también el efecto del sustrato en la fricción dinámica de los cristales de MoS<sub>2</sub>. Observamos que la fricción en cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico se ve fuertemente afectada por la interacción con el sustrato.

### 3.1. TRANSFERENCIA DE CRISTALES DE MoS<sub>2</sub> DE ESPESOR ATÓMICO SOBRE SUSTRATOS DE SiO<sub>2</sub>, MICA Y H-BN.

Los cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico se han preparado mediante exfoliación mecánica de un cristal macroscópico, utilizando sellos viscoelásticos de polidimetilsiloxano (PDMS).

Posteriormente se identifican los cristales monocapa depositados en el PDMS mediante microscopía óptica y se transfieren a un sustrato estándar de óxido de silicio mediante el método de transferencia determinista descrito en la sección 2.6.

Los cristales de MoS<sub>2</sub> se transfieren sobre sustratos atómicamente planos mediante el siguiente proceso: Primero se transfieren cristales de h-BN o mica sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub> y después se procede a transferir las monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre el h-BN o la mica mediante el método de transferencia determinista explicado en la sección 2.6 y mostrado esquemáticamente en la Figura 3.2: Se comienza por identificar una monocapa de MoS<sub>2</sub> sobre el sello viscoelástico. Después, el cristal de MoS<sub>2</sub> se alinea con el cristal de h-BN (Figura 3.2a) y se adhiere el sello viscoelástico con el sustrato (Figura 3.2b), poniendo los dos cristales en contacto. A continuación, se separa muy lentamente el viscoelástico (Figura 3.2c), de modo que este pueda fluir, liberando el cristal de MoS<sub>2</sub>, que queda depositado sobre el h-BN (Figura 3.2 d y g). Para seleccionar el cristal que va a utilizarse como sustrato se inspeccionan los cristales de h-BN o mica depositados sobre el SiO<sub>2</sub> utilizando un microscopio óptico. A continuación se selecciona un cristal que sea plano, esté libre de defectos y cuya superficie sea lo suficientemente grande para permitir la transferencia de MoS<sub>2</sub> (~1500 μm<sup>2</sup>). Los cristales empleados como sustrato deben tener además un espesor suficiente para que su rugosidad superficial no se vea afectada por la presencia del óxido de silicio. Por ello, los cristales seleccionados tienen espesores de entre 20 nm y 60 nm.

### 3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA RUGOSIDAD DE LAS MUESTRAS MEDIANTE AFM.

El espesor de los cristales de MoS<sub>2</sub> transferidos se ha caracterizado empleando un microscopio de fuerzas atómicas operado en condiciones ambiente. Para las medidas se empleó un cantiléver de silicio con constante elástica 0.76 N/m (Olympus OMCL-RC800PSA). Las imágenes se han tomado en modo contacto en lugar de en modo *tapping* para evitar la aparición de artefactos en la imagen [14].

La Figura 3.3 muestra imágenes de topografía y fricción adquiridas en los bordes de monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre sustratos de SiO<sub>2</sub>, mica y h-BN. Para obtener información cualitativa acerca de la rugosidad superficial de las monocapas de MoS<sub>2</sub> se elaboraron histogramas de altura a partir de imágenes de topografía tomadas sobre el MoS<sub>2</sub>. Posteriormente, se ajustaron los datos del histograma a una distribución Gaussiana y se obtuvo la desviación estándar,  $\sigma$ , de dicha distribución, tal como se muestra en la Figura 3. La rugosidad de los distintos sustratos también se caracterizó siguiendo el mismo procedimiento.

#### 3.2.1. Sustratos de SiO<sub>2</sub>.

Para el sustrato de SiO<sub>2</sub> se obtuvo una rugosidad de  $\sigma = 190$  pm, mientras que para la monocapa de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub> se obtuvo  $\sigma = 108$  pm. La rugosidad de la monocapa es significativamente menor que la del sustrato, debido a que la rigidez flexural y el elevado módulo elástico del MoS<sub>2</sub> [15] impiden que este se acomode por completo a la topografía

subyacente. No obstante, la rugosidad medida en monocapas sigue siendo muy superior a la rugosidad superficial medida en cristales multicapa de MoS<sub>2</sub> ( $\sigma = 66$  pm). El ratio entre las rugosidades del MoS<sub>2</sub> y el sustrato de SiO<sub>2</sub> es de 0.55, mientras que el ratio equivalente reportado para cristales de grafeno sobre SiO<sub>2</sub> es de 0.9 [7]. Esta diferencia es debida nuevamente a la rigidez flexural del MoS<sub>2</sub> (9.6 eV) [16], muy superior a la del grafeno (1.4 eV) [17].

### 3.2.2. Sustratos de mica.

A continuación se investiga la rugosidad de las monocapas de MoS<sub>2</sub> depositadas sobre sustratos de mica. A pesar de que la mica es un cristal atómicamente plano, medimos una rugosidad en su superficie de  $\sigma = 94$  pm. Dicha rugosidad, inesperadamente elevada se puede atribuir a la presencia de agua y la formación de nanocristales tales como carbonato de potasio en la superficie de la mica, debido a que la exfoliación mecánica y las posteriores medidas se realizaron en condiciones ambiente [13]. De hecho, en la literatura se han registrado rugosidades mucho menores tanto para la mica como para grafeno transferido sobre sustratos de mica en experimentos realizados en atmósferas controladas, libres de oxígeno y agua, para prevenir la degradación de la superficie de la mica [7, 18].

Para las monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre mica obtenemos una rugosidad superficial de  $\sigma = 77$  pm, muy inferior a la medida para MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>. De nuevo, la rugosidad del sustrato es ligeramente mayor a la de la monocapa de MoS<sub>2</sub>, dado que la rigidez del cristal impide que este se acomode por completo a la topografía del sustrato.

### 3.2.3. Sustratos de h-BN.

En el caso de sustratos de h-BN la situación es notablemente distinta, dado que estos sustratos tienen una rugosidad superficial de  $\sigma = 57$  pm, ya de por sí inferior a la de un cristal multicapa de MoS<sub>2</sub>. En consecuencia, encontramos que la rugosidad de las monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre h-BN,  $\sigma = 63$  pm, es prácticamente indistinguible de la de un cristal de MoS<sub>2</sub> multicapa,  $\sigma = 66$  pm. Observamos por tanto un comportamiento similar al reportado por C. Dean et al. para grafeno sobre h-BN [10]. No obstante, en el caso del grafeno, debido a su menor rigidez flexural [17], la rugosidad de las monocapas es indistinguible de la del sustrato de h-BN. Cabe destacar que, a diferencia de los sustratos de mica, los sustratos de h-BN presentan una excelente estabilidad en condiciones ambiente, debido a su carácter hidrófobo [19]. Gracias a ello, es posible obtener monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre h-BN atómicamente planas incluso en condiciones ambiente empleando técnicas de transferencia relativamente sencillas.

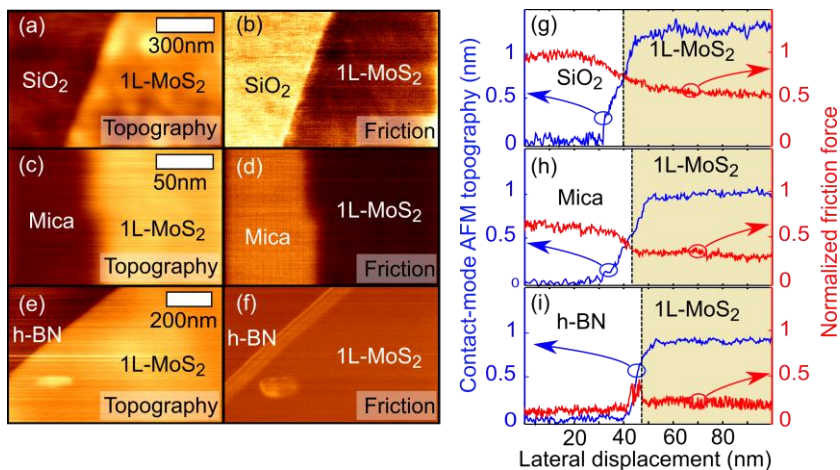


Figura 3.3 – Imágenes de topografía y fricción de monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre distintos sustratos: SiO<sub>2</sub> (a,b), mica (c,d) y h-BN (e,f). Imagen reimpressa de la referencia [12].

### 3.3. EFECTO DEL SUSTRATO EN LA FRICCIÓN DINÁMICA DE LAS MONOCAPAS DE MoS<sub>2</sub>.

Dada la estrecha relación existente entre la rugosidad de una superficie y su fricción, estudiamos también el efecto del sustrato en la fricción de las monocapas de MoS<sub>2</sub> realizando medidas de fuerza lateral con una punta de AFM. Además de dar información sobre la topografía de una superficie, el AFM permite mapear la fuerza de fricción punta-muestra con resolución nanométrica. Cuando la punta del AFM se mueve lateralmente en la superficie de la muestra, se produce una torsión del cantiléver debido a la fuerza de fricción [20].

Las medidas de fricción se realizaron bajo una fuerza normal de 30 nN. La Figura 2 muestra imágenes de fricción, tomadas con el AFM, de monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>, mica y h-BN (paneles *b*, *d* y *f*, respectivamente), así como las medidas de fricción correspondientes, extraídas de líneas de barrido individuales de las mismas imágenes (paneles *g*, *h* e *i*). Las fuerzas de fricción mostradas están normalizadas al valor obtenido para la fricción sobre óxido de silicio, 260 nN. Se ha reportado que la velocidad de barrido del AFM puede afectar a la fuerza de fricción debido a la influencia del ruido térmico [20-23]: Cuando la punta del AFM alcanza durante el barrido una posición en la que sólo una pequeña barrera de energía impide su avance a la siguiente posición, las vibraciones térmicas del sistema mecánico pueden causar el avance de la punta tras un cierto tiempo. Para prevenir este efecto, todas las medidas se realizaron a la misma velocidad de barrido, suficientemente rápida para prevenir el desplazamiento térmico de la punta.

En las monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub> obtenemos una fuerza de fricción unas cinco veces superior que la obtenida en cristales de MoS<sub>2</sub> multicapa. De hecho, al repetir las medidas en cristales de distintos espesores se observa que la fuerza de fricción decrece con el espesor de forma monótona, alcanzando su límite asintótico para cristales de grosor mayor a 5 nm, como se muestra en la Figura 4-a.

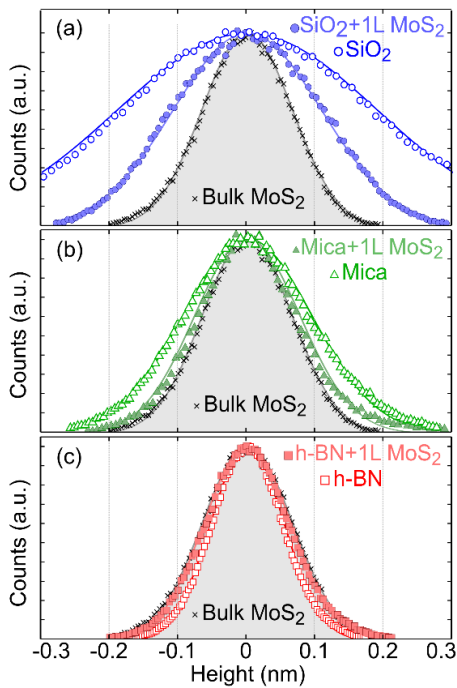


Figura 3.4 – Histogramas de altura extraídos de imágenes de topografía tomadas con un AFM en monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub> (a), mica (b) y h-BN (c). En cada imagen se muestran también los histogramas obtenidos sobre cada sustrato en ausencia de la monocapa, así como un histograma obtenido en la superficie de un cristal de MoS<sub>2</sub> con más de 100 capas de espesor. Para obtener información cuantitativa de la rugosidad para las distintas superficies se ajustaron los histogramas a distribuciones gaussianas y se calcularon las desviaciones estándar,  $\sigma$ , de dichas distribuciones. Imagen reimpressa de la referencia [12].

En el caso de las monocapas de MoS<sub>2</sub> depositadas sobre mica (Figura 4b) se obtiene una fricción menor, como cabe esperar dada la menor rugosidad de la superficie del MoS<sub>2</sub>, confirmando la fuerte correlación entre la rugosidad superficial y la fricción de los cristales. No obstante, en el caso de las monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre h-BN también observamos una señal de fricción sensiblemente mayor que la obtenida en cristales de MoS<sub>2</sub> multicapa, a pesar de que su rugosidad es muy similar. En términos cuantitativos, encontramos que el ratio entre la rugosidad de la monocapa sobre h-BN y la de la multicapa es de 0.95, mientras que el ratio de sus fuerzas de fricción es 3. Este extraño comportamiento ha sido observado también por J. Hone *et al.* [18] en cristales de grafeno transferidos sobre diferentes sustratos, y se atribuye a la aparición de una deformación vertical en los cristales de espesor atómico debido a la fuerza de adhesión entre el cristal y la punta del AFM. Esta fuerza de adhesión produce un aumento del área de contacto entre punta y cristal. El área de contacto final vendrá dada por una competición entre las fuerzas atractivas punta-cristal y cristal-sustrato. Por ello, si la fuerza de interacción entre la monocapa de MoS<sub>2</sub> y el sustrato es suficientemente débil, el área de contacto punta-MoS<sub>2</sub>, asimismo como la fuerza de fricción pueden resultar significativamente incrementadas. Nuestros resultados, por tanto, sugieren que la fuerza de ligadura de las monocapas de MoS<sub>2</sub> con el sustrato de h-BN es más débil que la fuerza de ligadura entre capas de MoS<sub>2</sub> en un cristal multicapa.

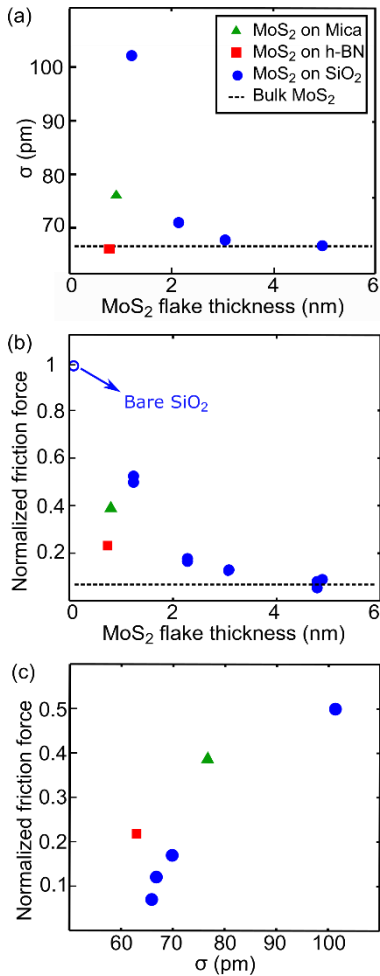


Figura 3.5 – (a) Rugosidad superficial en cristales de MoS<sub>2</sub> en función de su espesor. La línea punteada indica la rugosidad medida en un cristal de más de 100 capas. (b) Fricción en cristales de MoS<sub>2</sub> sobre los distintos sustratos en función del espesor. (c) Comparación entre la rugosidad y la fricción en los distintos cristales. Imagen reimpressa de la referencia [12].

En definitiva, se ha comprobado cómo la rugosidad y la fricción dinámica en cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico pueden verse fuertemente afectadas por el sustrato subyacente. Se han transferido monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre sustratos amorfos de SiO<sub>2</sub>, así como sobre cristales atómicamente planos de mica y h-BN. La rugosidad de los cristales se ha investigado empleando un microscopio de efecto túnel, encontrando una rugosidad marcadamente menor en las monocapas de MoS<sub>2</sub> transferidas sobre sustratos atómicamente planos. En el caso de los cristales transferidos sobre h-BN, la rugosidad se ve reducida en un factor 5 respecto a la obtenida en sustratos de SiO<sub>2</sub>. De hecho, la rugosidad de las monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre h-BN es indistinguible de la rugosidad de cristales multicapa de MoS<sub>2</sub>.

Adicionalmente, hemos estudiado la relación entre la fricción dinámica y la rugosidad superficial del MoS<sub>2</sub> y el efecto del sustrato sobre la misma. En el caso de las monocapas de MoS<sub>2</sub> sobre mica obtenemos una fuerza de fricción menor a la obtenida en las monocapas de MoS<sub>2</sub> transferidas sobre SiO<sub>2</sub>, tal como cabía esperar dada la menor rugosidad de los cristales transferidos sobre mica. En los cristales transferidos sobre h-BN observamos una fricción

aún menor, no obstante, a pesar de que la rugosidad de las monocapas de MoS<sub>2</sub> transferidas sobre h-BN es comparable a la de un cristal de MoS<sub>2</sub> multicapa, la fuerza de fricción medida sobre monocapas en h-BN es de más del doble que la registrada sobre el MoS<sub>2</sub> multicapa. Este mismo fenómeno se ha observado en cristales de grafeno transferidos sobre sustratos de espesor atómico [18] y se atribuye a la aparición de una deformación local en el cristal de MoS<sub>2</sub> causada por la fuerza de adhesión entre punta y MoS<sub>2</sub>. Esta deformación provoca un aumento del área de contacto punta-cristal, produciendo el aumento de la fricción.

En conclusión, de los tres sustratos investigados, los cristales de h-BN son los más adecuados para el diseño de dispositivos basados en monocapas de MoS<sub>2</sub>, ya que permiten una notable reducción de la rugosidad y fricción. El análisis cuantitativo de la rugosidad y fricción es un poderoso método para caracterizar la calidad de heteroestructuras de van der Waals.



## REFERENCIAS

1. Lee, C., et al., *Frictional characteristics of atomically thin sheets*. Science, 2010. **328**(5974): p. 76-80.
2. Bao, W., et al., *High mobility ambipolar MoS<sub>2</sub> field-effect transistors: Substrate and dielectric effects*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(4): p. 042104.
3. Chen, W., et al., *Tuning the Electronic and Chemical Properties of Monolayer MoS<sub>2</sub> Adsorbed on Transition Metal Substrates*. Nano letters, 2013. **13**(2): p. 509-514.
4. Castellanos-Gomez, A., et al., *Spatially resolved electronic inhomogeneities of graphene due to subsurface charges*. Carbon, 2012. **50**(3): p. 932-938.
5. Zhang, Y., et al., *Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene*. Nature Physics, 2009. **5**(10): p. 722-726.
6. Chen, J.-H., et al., *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>*. Nature nanotechnology, 2008. **3**(4): p. 206-209.
7. Lui, C.H., et al., *Ultraflat graphene*. Nature, 2009. **462**(7271): p. 339-341.
8. Castellanos-Gomez, A., et al., *Atomically thin mica flakes and their application as ultrathin insulating substrates for graphene*. Small, 2011. **7**(17): p. 2491-2497.
9. Kretinin, A.V., et al., *Electronic properties of graphene encapsulated with different 2D atomic crystals*. Nano letters, 2014.
10. Dean, C., et al., *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*. Nature nanotechnology, 2010. **5**(10): p. 722-726.
11. Decker, R., et al., *Local electronic properties of graphene on a BN substrate via scanning tunneling microscopy*. Nano letters, 2011. **11**(6): p. 2291-2295.
12. Quereda, J., et al., *Single-layer MoS<sub>2</sub> roughness and sliding friction quenching by interaction with atomically flat substrates*. Applied Physics Letters, 2014. **105**(5): p. 053111.
13. Ostendorf, F., et al., *Evidence for potassium carbonate crystallites on air-cleaved mica surfaces*. Langmuir, 2009. **25**(18): p. 10764-10767.
14. Nemes-Incze, P., et al., *Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy*. Carbon, 2008. **46**(11): p. 1435-1442.
15. Castellanos-Gomez, A., et al., *Elastic properties of freely suspended MoS<sub>2</sub> nanosheets*. Advanced Materials, 2012. **24**(6): p. 772-775.
16. Jiang, J.-W., et al., *Elastic bending modulus of single-layer molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>): finite thickness effect*. Nanotechnology, 2013. **24**(43): p. 435705.

17. Lu, Q., M. Arroyo, and R. Huang, *Elastic bending modulus of monolayer graphene*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(10): p. 102002.
18. Li, Q., et al., *Substrate effect on thickness-dependent friction on graphene*. physica status solidi (b), 2010. **247**(11-12): p. 2909-2914.
19. Zeng, H., et al., *"White graphenes": Boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping*. Nano letters, 2010. **10**(12): p. 5049-5055.
20. Bennewitz, R., *Friction force microscopy*. Materials Today, 2005. **8**(5): p. 42-48.
21. Gnecco, E., et al., *Velocity dependence of atomic friction*. Physical Review Letters, 2000. **84**(6): p. 1172.
22. Li, Q., et al., *Speed dependence of atomic stick-slip friction in optimally matched experiments and molecular dynamics simulations*. Physical review letters, 2011. **106**(12): p. 126101.
23. Barboza, A.P.M., et al., *Dynamic Negative Compressibility of Few-Layer Graphene, h-BN, and MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2012. **12**(5): p. 2313-2317.

## 4. Microscopía hiperespectral en cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico

Las propiedades ópticas de los cristales de espesor atómico pueden verse fuertemente modificadas a nivel local debido a fluctuaciones en el nivel de dopaje, deformaciones mecánicas o variaciones del número de capas del cristal. Por ello se hace necesario disponer de técnicas de caracterización óptica con resolución espacial. En los últimos años, las técnicas de espectroscopía basadas en el uso de microscopios confocales de barrido (especialmente, la espectroscopía de micro-fotoluminiscencia) ha permitido observar fenómenos ópticos de gran interés, tales como transiciones de gap directo a indirecto en cristales de espesor atómico [1-3], emisión de fotoluminiscencia en excitones cargados [4-6] o efectos relacionados con la polarización *valley* [6-10]. Sin embargo, la espectroscopía de fotoluminiscencia no es una técnica adecuada para estudiar las propiedades ópticas de semiconductores de gap indirecto. La microscopía de transmisión o absorción resulta más apropiada para investigar las propiedades ópticas de estos materiales. No obstante, las técnicas de espectroscopía de absorción con resolución espacial están poco extendidas en la actualidad y suelen requerir de equipos experimentales muy costosos [11]. En este capítulo se muestra la implementación de un sistema de microscopía hiperespectral mediante la modificación de un microscopio óptico. El sistema se emplea para investigar la absorción óptica local en cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico [12]. La técnica de microscopía hiperespectral permite estudiar las propiedades ópticas del MoS<sub>2</sub> con resolución espacial

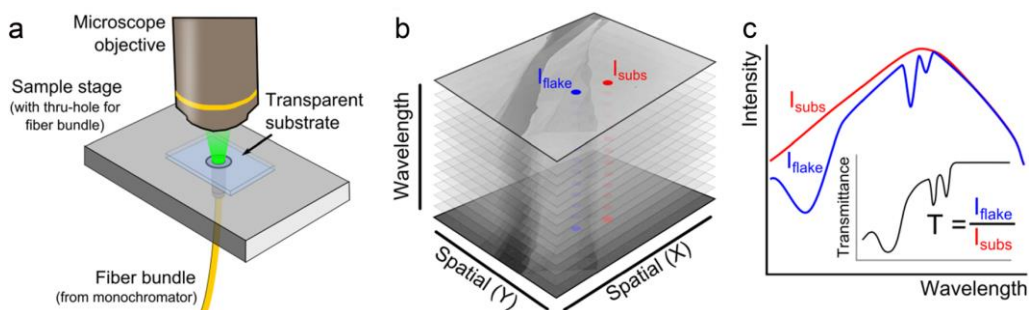


Figura 4.1 – Generación de imágenes hiperespectrales de materiales de espesor atómico. (a) Dibujo esquemático de la configuración experimental empleada para la adquisición de imágenes hiperespectrales en modo transmisión. La muestra se coloca sobre una fibra óptica conectada a un monocromador que permite seleccionar la longitud de onda de iluminación. (b) Ilustración del proceso de adquisición de datos. Se adquieren varias imágenes de una región de la muestra mientras se varía la longitud de onda de iluminación. El conjunto de datos resultante puede visualizarse como una matriz de intensidades 3D en la que las dos primeras dimensiones se corresponden con las coordenadas espaciales y la tercera dimensión indica la longitud de onda de iluminación. (c) Representando la intensidad registrada para unas coordenadas  $x$  e  $y$  y dadas bajo las distintas longitudes de onda de iluminación puede obtenerse el espectro de transmisión correspondiente a la posición  $x$ ,  $y$  de la muestra. La línea azul muestra el espectro de transmisión medido sobre un cristal de espesor atómico ( $I_{\text{flake}}$ ) y la línea roja muestra el espectro medido sobre el sustrato ( $I_{\text{subs}}$ ). Dividiendo ambas señales se obtiene la transmitancia,  $T$ , del cristal de MoS<sub>2</sub>. Imagen reimpresa de la referencia [12].

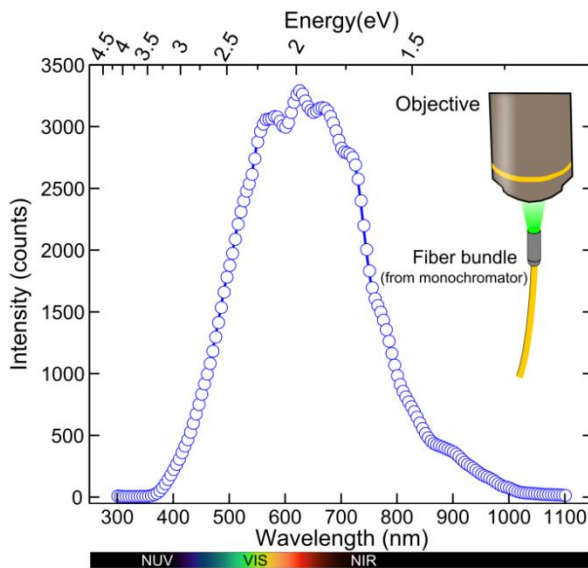


Figura 4.2 – Medida del rango de longitudes de onda de operación del sistema de adquisición de imágenes hiperespectrales. Se han adquirido imágenes de las fibras ópticas mientras se varía la longitud de onda de iluminación empleando el monocromador. La figura muestra la intensidad registrada en el centro de una fibra óptica individual para cada longitud de onda de iluminación. Imagen reimpressa de la referencia [12].

(limitada por difracción) en el rango del espectro electromagnético comprendido entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano. La microscopía hiperespectral resulta especialmente conveniente para estudiar las propiedades ópticas de semiconductores de espesor atómico de bandgap indirecto, ya que estos presentan típicamente una débil fotoluminiscencia.

Los cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico investigados se han fabricado mediante exfoliación micromecánica de un cristal grueso de MoS<sub>2</sub> empleando sellos viscoelásticos de PDMS como sustrato. Dado que estos sellos son transparentes, es posible realizar espectroscopía de absorción iluminando los cristales transferidos a través del sustrato. Además, se ha demostrado recientemente que los cristales de MoS<sub>2</sub> transferidos sobre sustratos de PDMS presentan propiedades ópticas muy similares a las de cristales de MoS<sub>2</sub> libremente suspendidos debido a la reducida transferencia de carga entre el PDMS y el MoS<sub>2</sub> [13].

#### 4.1. MODIFICACIÓN DE UN MICROSCOPIO ÓPTICO PARA LA ADQUISICIÓN DE IMÁGENES HIPERESPECTRALES.

Para estudiar la absorción óptica de los cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico con resolución espacial se ha desarrollado un sistema de microscopía hiperespectral realizando algunas modificaciones a un microscopio óptico (Nikon Eclipse LV-100). La Figura 4.1a muestra esquemáticamente la configuración experimental empleada para la adquisición de imágenes hiperespectrales bajo iluminación transmitida. Se fija un manojo de fibras ópticas a través del portamuestras del microscopio de modo que la muestra transparente puede colocarse directamente sobre la fibra óptica. El otro extremo de las fibras ópticas se conecta a

una fuente de luz monocromática, que en nuestro montaje es una lámpara halógena conectada a un monocromador. De este modo, es posible seleccionar la longitud de onda de iluminación con un ancho de banda de  $\sim 1\text{-}2$  nm. Las imágenes se registran empleando una cámara monocroma (Edmund Optics, EO-5012) acoplada al trinocular del microscopio. Para llevar a cabo las medidas hiperespectrales se adquieren imágenes de una región de la muestra mientras se varía la longitud de onda de iluminación. Con los datos adquiridos se construye una matriz 3D (ver Figura 4.1b) en la que los dos primeros índices corresponden a las coordenadas espaciales  $X$  e  $Y$  y el tercer índice,  $\lambda$ , indica la longitud de onda de iluminación. La información espectral de una cierta región de la muestra puede obtenerse representando todos los elementos de la matriz a lo largo de la dimensión  $\lambda$  para unos índices  $X$  e  $Y$  dados. La Figura 4.1c muestra esquemáticamente los espectros extraídos de dos regiones de la muestra, correspondientes al sustrato ( $I_{\text{subs}}$ ) y a un cristal de  $\text{MoS}_2$  ( $I_{\text{flake}}$ ). Es posible obtener la transmitancia del cristal de  $\text{MoS}_2$  dividiendo los dos espectros:  $T = I_{\text{flake}}/I_{\text{subs}}$ . La absorbancia,  $A$ , puede obtenerse a partir de la transmitancia  $T$  como  $A = -\log_{10}(T)$ .

Para determinar el rango de operación del sistema experimental se ha adquirido un espectro óptico de la fuente de iluminación a través de la óptica del microscopio empleando la cámara monocroma (Figura 4.2). El espectro obtenido permite comprobar que el sistema

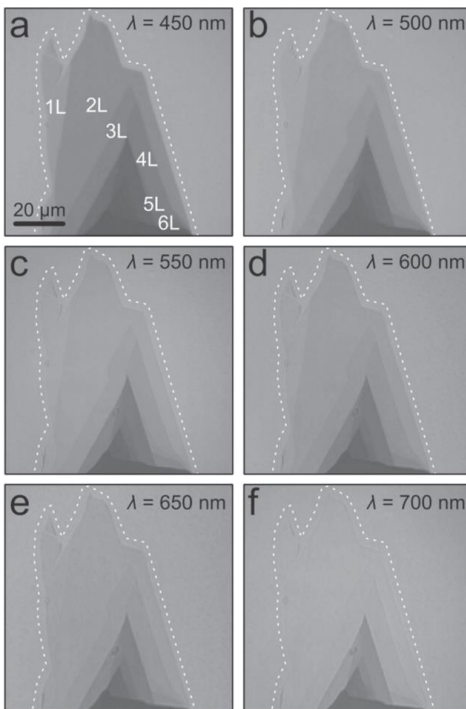


Figura 4.3 – Imágenes de microscopio óptico en modo transmisión de un cristal de  $\text{MoS}_2$  sobre un sustrato de PDMS, adquiridas a seis longitudes de onda de iluminación distintas. El conjunto completo de imágenes adquiridas se compone de 123 imágenes con longitudes de onda recorriendo el rango de 375 nm hasta 1000 nm en pasos de 5 nm. El borde del cristal se indica mediante una línea de puntos para facilitar la comparación entre las distintas imágenes. Las zonas de diferentes espesores, desde una monocapa atómica (1L) hasta seis capas (6L) están etiquetadas en (a) . Imagen reimpresa de la referencia [12].

experimental es capaz de registrar imágenes para longitudes de onda en el rango de 375 nm hasta ~1030 nm.

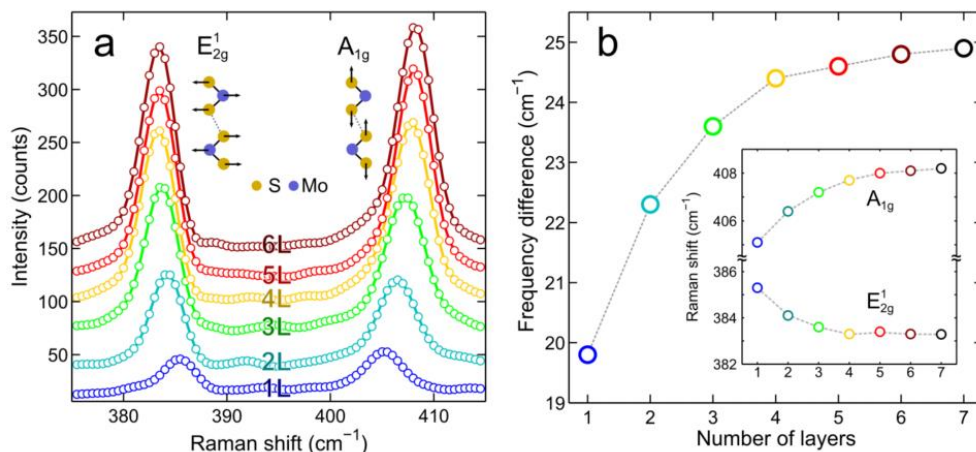


Figura 4.4 – Determinación del espesor de cristales de MoS<sub>2</sub> mediante espectroscopía Raman. (a) Espectros Raman de cristales de MoS<sub>2</sub> de distintos espesores entre una (1L) y seis (6L) capas atómicas, transferidos sobre un sustrato de PDMS. (b) Diferencia de frecuencia entre los modos E'<sub>2g</sub> y A<sub>1g</sub> en función del número de capas. El valor de esta diferencia aumenta de forma monótona con el número de capas, desde 19.8 cm<sup>-1</sup> para monocapas hasta 25 cm<sup>-1</sup> para cristales gruesos de MoS<sub>2</sub>. Imagen reimpressa de la referencia [12].

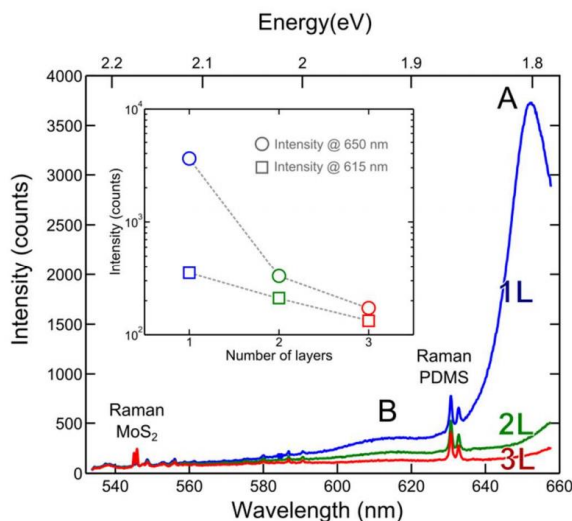


Figura 4.5 – Fotoluminiscencia de los cristales de MoS<sub>2</sub> sobre PDMS. Espectros de fotoluminiscencia adquiridos para una monocapa, una bicapa y una tricapa de MoS<sub>2</sub> depositadas sobre un sustrato de PDMS. La intensidad de los picos de fotoluminiscencia correspondientes a los excitones B y A, indicados en la figura, presenta una fuerte dependencia con el espesor del cristal, como se muestra en el panel interior, permitiendo distinguir las monocapas de las bicapas y tricapas. Imagen reimpressa de la referencia [12].

## 4.2. PROPIEDADES ÓPTICAS DE CRISTALES DE MoS<sub>2</sub> DE ESPESOR ATÓMICO.

La Figura 4.3 muestra una secuencia de imágenes de microscopía óptica de un cristal de MoS<sub>2</sub> con regiones de distintos espesores, determinados mediante espectroscopía Raman y fotoluminiscencia (ver Figura 4.4 y Figura 4.5), desde una monocapa atómica hasta seis capas. Las imágenes han sido adquiridas con iluminación transmitida de distintas longitudes de onda, y forman parte de un conjunto de datos compuesto por 123 imágenes, registradas variando la longitud de onda de iluminación en pasos de 5 nm entre 385 nm y 1000 nm. El tiempo necesario para la adquisición de datos fue inferior a treinta minutos. Las regiones del cristal de distintos espesores se encuentran etiquetadas en la Figura 4.3a. A longitudes de onda mayores a 670 nm se observa un decrecimiento abrupto de la absorción en la monocapa de MoS<sub>2</sub>. Esto es consistente con el bandgap de la monocapa de MoS<sub>2</sub>, 1.85 eV (que corresponde a una longitud de onda de corte de 670 nm). El bandgap del MoS<sub>2</sub> decrece de forma monótona al aumentar el espesor del cristal hasta alcanzar el valor de ~1.35 eV en cristales gruesos.

Para obtener información espectral cuantitativa de la secuencia de 123 imágenes, se representa la intensidad de luz registrada en ciertas posiciones de la muestra como función de la longitud de onda de iluminación, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.1c. Para determinar la transmitancia óptica,  $T(\lambda)$ , se normalizan los espectros obtenidos dividiéndolos por un espectro registrado en el sustrato,  $T(\lambda) = I_{\text{flake}}/I_{\text{subs}}$ . Las absorbancias ópticas calculadas a partir de los valores de transmitancia para cristales de espesores comprendidos entre una y seis capas atómicas se muestran en la Figura 4.6. Los espectros de absorbancia obtenidos presentan dos picos prominentes y estrechos a las longitudes de onda ~ 605 nm y ~ 660 nm, que corresponden a un aumento de la absorción asociado a la generación de excitones B y A respectivamente [1, 2]. Se observa además que la posición del excitón A se desplaza a longitudes de onda mayores conforme aumenta el número de capas del cristal (ver cuadro en la Figura 4.6), mientras que el excitón B permanece prácticamente inalterado. Esta observación concuerda con resultados recientes en experimentos de fotoluminiscencia de barrido [13]. El espectro muestra también un pico de mayor anchura en torno a 440 nm. Este pico no se observa típicamente en experimentos de fotoluminiscencia, en los cuales se suele emplear una longitud de onda de excitación de ~ 500 nm. No obstante, medidas recientes de espectroscopía de reflectancia y espectroscopía de fotocorriente permiten observar este perfil (denominado excitón C), cuyo origen es aún objeto de debate [11, 14]. Como puede verse en la Figura 4.6, la energía del excitón C varía de forma notable con el número de capas.

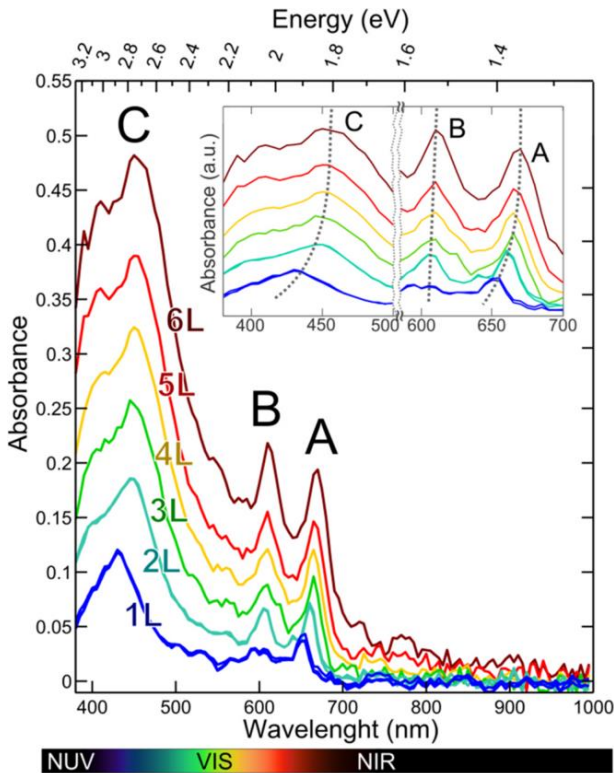


Figura 4.6 – Espectros de absorción de cristales de MoS<sub>2</sub> de distintos espesores, desde una monocapa atómica (1L) hasta seis capas (6L). Las posiciones de los excitones A, B, y C están indicadas en la figura y su variación con el espesor puede verse en detalle en los subpaneles de la esquina superior derecha. Imagen reimpressa de la referencia [12].

#### 4.3. GENERACIÓN DE MAPAS HIPERESPECTRALES.

Gracias a que la técnica de microscopía hiperespectral proporciona información espectral para cada posición del cristal, es posible mapear a partir de los datos adquiridos la variación espacial de un rasgo concreto del espectro. Los paneles (a) y (b) de la Figura 4.7 muestran en dos mapas de color la longitud de onda de los picos espectrales correspondientes a los excitones C y A para cada posición del cristal de MoS<sub>2</sub>. Comparando estos mapas con las imágenes de microscopio óptico de la Figura 4.3 se puede obtener una correspondencia entre el número de capas de MoS<sub>2</sub> y la posición en longitud de onda de los excitones C y A, Como se ha mostrado en la Figura 4.6.

Para estimar la resolución espacial de los mapas de color generados se extraen de dichos mapas perfiles en los bordes entre dos regiones de diferente espesor del cristal de MoS<sub>2</sub>, mostrados en la Figura 4.7, paneles (c) y (d). Los perfiles experimentales se pueden reproducir empleando una función escalón con un ensanchamiento gaussiano de 300 nm para el mapa del excitón C y de 420 nm para el mapa del excitón A. Estos valores están en concordancia con la máxima resolución lateral esperada para el microscopio óptico, que viene dada por el límite de difracción,  $r \sim 0.5 \cdot \lambda / NA$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de iluminación ( $\lambda \sim 440$  nm para el excitón C y  $\lambda \sim 660$  nm para el excitón A) y NA es la apertura



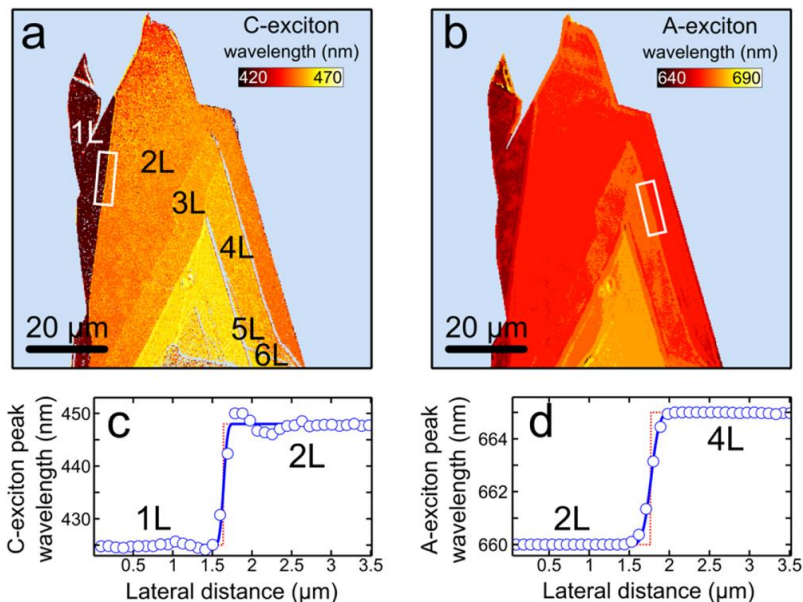


Figura 4.7 – Mapeado espacial de las propiedades ópticas del MoS<sub>2</sub>. (a,b) Mapas de color mostrando la longitud de onda de los picos espectrales correspondientes a los excitones C (a) y A (b) para cada posición X,Y. (c,d) Perfiles adquiridos en los bordes entre dos regiones de distinto espesor, indicados por los rectángulos blancos en (a) y (b). De la variación espacial del pico del excitón en (c) y (d) puede estimarse la resolución espacial, ~ 300 nm en el caso del excitón C y ~ 420 nm para el excitón A. Imagen reimpressa de la referencia [12].

numérica del objetivo del microscopio,  $NA = 0.8$  en nuestro montaje experimental, con lo que queda  $r \sim 275$  nm para el excitón C y  $r \sim 412.5$  nm para el excitón A.

En resumen, en este capítulo se ha investigado la absorción óptica de cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico mediante microscopía hiperespectral. Se ha mostrado la implementación de un montaje experimental para la adquisición de imágenes hiperespectrales empleando un microscopio óptico. El sistema experimental permite obtener información espectral resuelta espacialmente en la franja visible y en el infrarrojo y ultravioleta cercanos, con resolución espacial limitada por difracción. Como se ha demostrado, este método permite mapear la evolución espacial de propiedades ópticas concretas, abriendo la posibilidad de estudiar el efecto sobre dichas propiedades de fenómenos locales tales como variaciones en la composición química [15-17], deformaciones locales del cristal [18, 19] o cambios del nivel de dopaje [20] en cristales de espesor atómico.

REFERENCIAS

1. Mak, K.F., et al., *Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor*. Physical Review Letters, 2010. **105**(13): p. 136805.
2. Splendiani, A., et al., *Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2010. **10**(4): p. 1271-1275.
3. Eda, G., et al., *Photoluminescence from chemically exfoliated MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2011. **11**(12): p. 5111-5116.
4. Mak, K.F., et al., *Tightly bound trions in monolayer MoS<sub>2</sub>*. Nature materials, 2013. **12**(3): p. 207-211.
5. Ross, J.S., et al., *Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor*. Nature communications, 2013. **4**: p. 1474.
6. Tongay, S., et al., *Broad-range modulation of light emission in two-dimensional semiconductors by molecular physisorption gating*. Nano letters, 2013. **13**(6): p. 2831-2836.
7. Jones, A.M., et al., *Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe<sub>2</sub>*. Nature nanotechnology, 2013. **8**(9): p. 634-638.
8. Zeng, H., et al., *Valley polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers by optical pumping*. Nature nanotechnology, 2012. **7**(8): p. 490-493.
9. Cao, T., et al., *Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide*. Nature communications, 2012. **3**: p. 887.
10. Mak, K.F., et al., *Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity*. Nature nanotechnology, 2012. **7**(8): p. 494-498.
11. Dhakal, K.P., et al., *Confocal absorption spectral imaging of MoS<sub>2</sub>: optical transitions depending on the atomic thickness of intrinsic and chemically doped MoS<sub>2</sub>*. Nanoscale, 2014. **6**(21): p. 13028-13035.
12. Castellanos-Gomez, A., et al., *Spatially resolved optical absorption spectroscopy of single-and few-layer MoS<sub>2</sub> by hyperspectral imaging*. arXiv preprint arXiv:1507.00869, 2015.
13. Buscema, M., et al., *The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS<sub>2</sub>*. Nano Research, 2014. **7**(4): p. 561-571.
14. Klots, A., et al., *Probing excitonic states in suspended two-dimensional semiconductors by photocurrent spectroscopy*. Scientific reports, 2014. **4**.

15. Huang, C., et al., *Lateral heterojunctions within monolayer MoSe<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> semiconductors*. Nature materials, 2014. **13**(12): p. 1096-1101.
16. Zhang, X.-Q., et al., *Synthesis of lateral heterostructures of semiconducting atomic layers*. Nano letters, 2014. **15**(1): p. 410-415.
17. Gong, Y., et al., *Vertical and in-plane heterostructures from WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> monolayers*. Nature materials, 2014. **13**(12): p. 1135-1142.
18. Feng, J., et al., *Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel*. Nature Photonics, 2012. **6**(12): p. 866-872.
19. Castellanos-Gomez, A., et al., *Local strain engineering in atomically thin MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2013. **13**(11): p. 5361-5366.
20. Ross, J.S., et al., *Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe<sub>2</sub> pn junctions*. Nature nanotechnology, 2014. **9**(4): p. 268-272.



## 5. Efecto del confinamiento cuántico sobre las propiedades ópticas de cristales de $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

Los materiales de espesor atómico resultan de gran interés para el diseño de nuevos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos debido a su elevada proporción superficie-volumen, alta transparencia y flexibilidad mecánica. Por ello, en los últimos años se han empleado semiconductores bidimensionales en la fabricación de fotodiodos [1, 2], fotodetectores [3-9] y células solares [10-14]. Como consecuencia de su reducido espesor, estos materiales presentan una estructura de bandas fuertemente dependiente del número de capas, debido al confinamiento cuántico de los portadores de carga. Por ejemplo, el bandgap en las monocapas de dicalcogenuros de metales de transición ( $\sim 1.9$  eV) es en torno a 0.5 eV mayor que el bandgap de cristales gruesos ( $\sim 1.3$  eV), pasando además de ser indirecto en cristales gruesos a directo en monocapas [15, 16]. Más recientemente, se ha observado que el fósforo negro presenta una dependencia del bandgap con el espesor aún más pronunciada, pasando de tener un gap directo de  $\sim 0.3$  eV en cristales gruesos a un gap también directo de  $\sim 1.75$  eV en el caso de las monocapas [17]. Esta marcada dependencia del band gap con el espesor puede ser aprovechada para el desarrollo de dispositivos. Por ejemplo, es posible fabricar fotodetectores basados en semiconductores de espesor atómico en los que la ventana de longitud de onda de detección esté regulada por el espesor del material semiconductor elegido. A día de hoy, es posible obtener cristales de espesor atómico cuyo bandgap se ajuste a cualquier región del espectro visible y el infrarrojo cercano. No obstante, queda aún por cubrir una importante franja del espectro ultravioleta cercano,

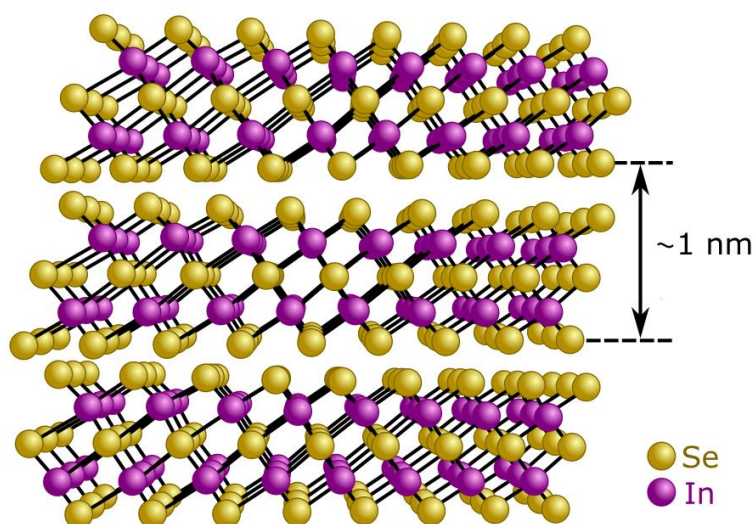


Figura 5.1 – Estructura cristalina del  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ . El cristal muestra una estructura laminar formada por capas quintuples de átomos de indio y selenio.

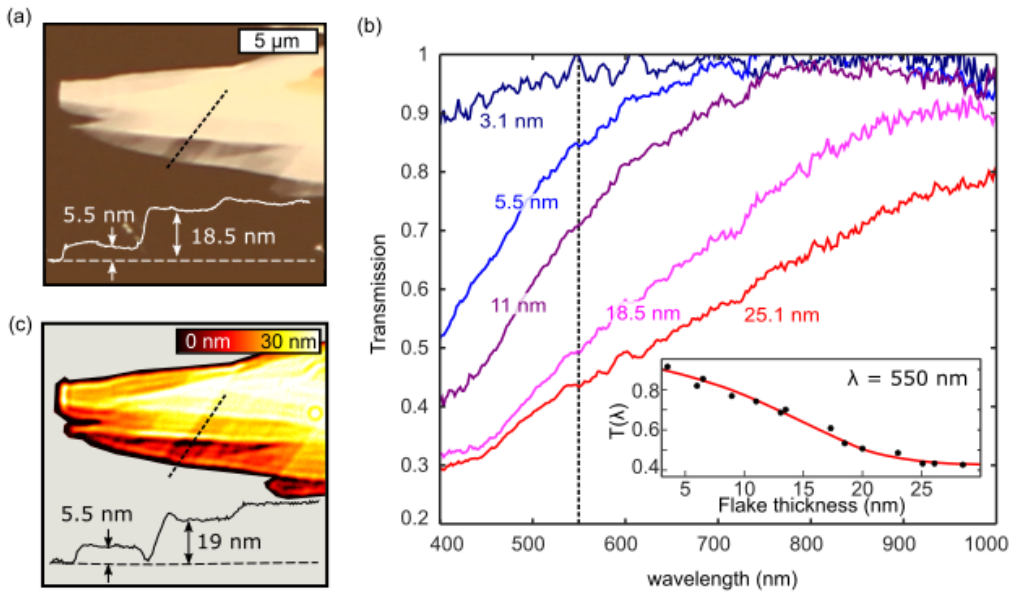


Figura 5.2 – (a) Imagen de microscopio óptico de un cristal de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  con regiones de distintos espesores bajo iluminación blanca en reflexión. En la parte inferior de la imagen se muestra un perfil de altura medido mediante AFM a lo largo de la línea negra punteada. (b) Espectro óptico de transmisión medido en cinco cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  de distinto espesor, entre 3.1 nm y 25.1 nm. En la esquina inferior derecha se muestra la dependencia de la transmitancia óptica  $T(\lambda)$  con el espesor del cristal para una longitud de onda de iluminación de 550 nm. La curva roja es una interpolación de los datos experimentales mediante una función *spline* suavizada. (c) Mapa de espesores obtenido a partir de la imagen hiperespectral empleando la relación entre la transmitancia a  $\lambda = 550$  nm y el espesor del cristal. Como se observa en el perfil mostrado en (c), correspondiente a la misma región que el perfil de AFM mostrado en (a), el mapa de espesores generado reproduce fielmente la topografía del cristal. Imagen reimpressa de la referencia [19].

comprendida entre los 2.0 eV y los 3.0 eV. Disponer de materiales de espesor atómico cuyo bandgap se encuentre en esta franja de energías resultaría de gran relevancia para el desarrollo de dispositivos de fotodetección ultravioleta no sensibles a la luz visible.

El  $\text{In}_2\text{Se}_3$  es un cristal semiconductor extensamente utilizado en aplicaciones como fotodetección o células fotovoltaicas, debido a su gap directo de 1.45 eV y su eficiente absorción óptica [18]. La fase  $\alpha$  del  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (la más estable en condiciones ambiente) presenta una estructura cristalina laminar, como se muestra en la Figura 5.1. El cristal está formado por capas quintuples de átomos que solo interactúan entre sí mediante fuerzas de van der Waals. Esto hace que el  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  pueda ser exfoliado para producir cristales de espesor atómico.

En este capítulo se investigan las propiedades ópticas de cristales de seleniuro de indio ( $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) de espesor atómico [19]. Observamos que el espectro de absorción óptica de este

material depende fuertemente del espesor de los cristales. Concretamente, el bandgap óptico de los cristales aumenta notablemente al reducirse el espesor, pasando de un gap directo de 1.45 eV en copos gruesos a un gap, también directo, de 2.8 eV en cristales de 3.1 nm de espesor (3 capas quintuples).

Los cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  de espesor atómico se han fabricado mediante exfoliación mecánica con *Nitto Tape* (Nitto Spv-224), siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.1. Posteriormente los cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  se han transferido sobre un sustrato de polidimetilsiloxano (PDMS). Dicho sustrato se eligió por su elevada transparencia en el rango visible del espectro electromagnético y su débil interacción con los cristales de espesor atómico [20]. Para estudiar la absorción óptica de los cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  se empleó la técnica de microscopía hiperespectral introducida en el capítulo 4. Las imágenes hiperespectrales se generan a partir de imágenes de microscopía óptica de la muestra, adquiridas bajo luz transmitida de distintas longitudes de onda, entre 400 nm y 1000 nm en pasos de 2 nm. Los datos adquiridos se disponen en una matriz tridimensional, donde los dos primeros índices de la matriz corresponden a las coordenadas espaciales  $X$  e  $Y$  de cada punto en la imagen hiperespectral y el tercer índice corresponde a la longitud de onda de iluminación  $\lambda$ . El valor almacenado en el elemento  $(X, Y, \lambda)$  de la matriz indica la intensidad de luz detectada en las coordenadas  $X, Y$  de la imagen óptica adquirida bajo una iluminación de longitud de onda  $\lambda$ . Representando todos los elementos de la matriz para unas coordenadas  $X, Y$  dadas en función de su índice  $\lambda$  se obtiene la información espectral correspondiente a dichas coordenadas.

La Figura 5.2a muestra una imagen óptica de un cristal de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  con regiones de distintos espesores, así como un perfil de topografía medido mediante AFM a lo largo de la línea punteada y la Figura 5.b muestra los espectros de transmisión óptica,  $T(\lambda)$  en cinco regiones del cristal con distintos espesores, entre 3.1 nm y 25.1 nm. Los espectros se obtuvieron dividiendo la intensidad procedente de una región del cristal, por la intensidad procedente del sustrato,  $T(\lambda) = I_{\text{cristal}}(\lambda) / I_{\text{sustrato}}(\lambda)$ . Como puede verse, para cualquier longitud de onda de iluminación  $T(\lambda)$  disminuye de forma monótona conforme aumenta el espesor del cristal, de modo que es posible determinar con precisión subnanométrica el espesor de un cristal de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  midiendo cuantitativamente la transmitancia óptica a una longitud de onda dada.

### 5.1. GENERACIÓN DE MAPAS DE ESPESOR A PARTIR DE LAS IMÁGENES HIPERESPECTRALES.

Dado que las imágenes adquiridas con el microscopio óptico permiten medir la transmitancia óptica con resolución espacial, es posible incluso generar mapas de espesor a partir de dichas imágenes, como el que se muestra en la Figura 5.2c. En dicha figura se muestra

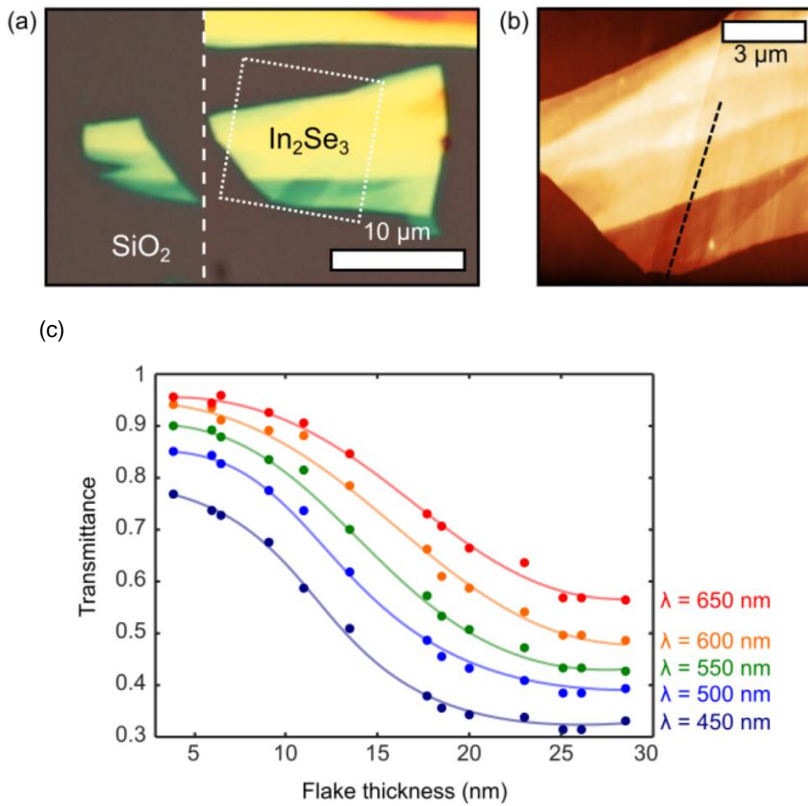


Figura 5.3 – (a) Imagen de microscopía óptica de transmisión del mismo cristal de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  mostrado en la figura Figura 5.2a, después de ser transferido a un sustrato de  $\text{SiO}_2$ . (c) Transmitancia óptica de los cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  en función de su espesor para distintas longitudes de onda de iluminación. Imágenes reimprimadas de la referencia [19].

también el perfil topográfico a lo largo de la misma región de la Figura 5.2a, medido mediante AFM. Los espesores estimados a partir de la transmitancia óptica son concordantes con aquellos medidos por el AFM.

Para llevar a cabo las medidas de AFM fue necesario transferir los cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  depositados sobre el sustrato viscoelástico a un nuevo sustrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , dado que el sustrato viscoelástico tiende a quedarse pegado a la punta del AFM, dificultando y falseando las medidas de topografía. La Figura 5.3a muestra el mismo cristal de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  de la Figura 5.2a después de ser transferido a un sustrato de  $\text{SiO}_2$ , y la Figura 5.3b muestra una imagen de AFM tomada en la región marcada con un recuadro. La Figura 5.3c muestra la transmitancia óptica en las distintas regiones del  $\text{In}_2\text{Se}_3$  en función de su espesor y de la longitud de onda de la iluminación. Nuevamente, puede observarse que, para cualquier longitud de onda de iluminación que se considere, la transmitancia óptica decrece de forma monótona



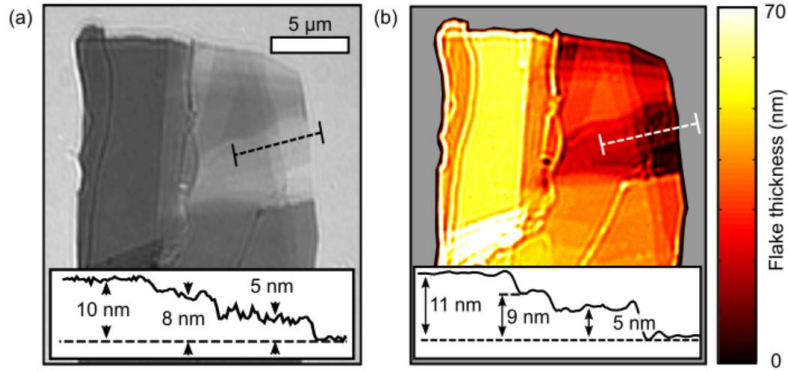


Figura 5.4 – (a) Imagen de microscopía óptica de transmisión de un cristal de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  con regiones de distintos espesores. Cuadro: Perfil de topografía medido mediante AFM a lo largo de la línea discontinua indicada en (a). (b) Mapa de espesores generado a partir de la imagen hiperespectral del cristal mostrado en (a). Cuadro: Perfil de espesor a lo largo de la línea discontinua.

conforme aumenta el espesor del cristal. Para mejorar la precisión de los espesores estimados, así como para prevenir la aparición de artefactos en los mapas de espesores, se generaron mapas de espesor a partir de los contrastes medidos para veinte longitudes de onda de iluminación distintas, comprendidas entre 520 y 580 nm. Esta región del espectro corresponde al rango de mayor sensibilidad de la cámara CCD empleada. El mapa de color mostrado en la Figura 5.2c se obtuvo de promediar los espesores estimados para estas veinte longitudes de onda.

## 5.2. BORDE DE ABSORCIÓN Y BANDGAP ÓPTICO. GENERACIÓN DE MAPAS DE ISOABSORCIÓN.

El coeficiente de absorción,  $\alpha$  del  $\text{In}_2\text{Se}_3$  puede calcularse a partir de la transmitancia óptica medida empleando la ecuación

$$\alpha(\lambda) = -\frac{\log_{10}(T(\lambda))}{d} \quad (5.1)$$

De acuerdo con Tauc *et al.* [21], para longitudes de onda cercanas al borde de absorción, el coeficiente de absorción de un semiconductor de gap directo es

$$\alpha = A \frac{(\hbar\omega - E_g^{\text{opt}})^{1/2}}{\hbar\omega} \quad (5.2)$$

Donde  $A$  es una constante dependiente del material y  $E_g^{\text{opt}}$  es la energía del bandgap óptico del material. Esta ecuación puede reescribirse como

$$(\alpha\hbar\omega)^2 = A^2(\hbar\omega - E_g^{\text{opt}}) \quad (5.3)$$

El método empleado usualmente para determinar el valor de  $E_g^{\text{opt}}$  consiste en representar  $(\alpha\hbar\omega)^2$  frente a  $\hbar\omega$ , y ajustar el borde de absorción a una recta (*Tauc plot*). De acuerdo con la ecuación (5.3), en el corte de dicho ajuste lineal con el eje horizontal se tiene  $A^2(\hbar\omega - E_g^{\text{opt}}) = 0$  de modo que el punto de corte será  $\hbar\omega = E_g^{\text{opt}}$ . La Figura 5.5a muestra los *Tauc plot* de

los datos espectrales obtenidos para siete regiones de In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> de distintos espesores, entre 3.1 nm y 28.6 nm, así como sus ajustes lineales cerca del borde de absorción. Se observa que el bandgap óptico depende fuertemente del espesor del In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, aumentando desde 1.45 eV en cristales gruesos hasta 2.8 eV en los cristales más finos estudiados (3.1 nm).

Dado que las imágenes hiperespectrales adquiridas permiten generar un espectro de absorción para cada punto de la muestra, es posible mapear las variaciones en el bandgap del In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. El cuadro en la Figura 5.5b muestra un mapa de colores que representa, para cada posición de la muestra, la energía a la que la absorción cae por debajo de un valor umbral, fijado en 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>. A esta energía se denomina energía de isoabsorción [22]. Nótese que si se fija un umbral de absorción suficientemente pequeño para generar el mapa de isoabsorción, la energía de isoabsorción proporciona una buena aproximación al valor del bandgap óptico.

### 5.3. EFECTO DEL CONFINAMIENTO CUÁNTICO EN EL BANDGAP ÓPTICO.

La evolución del bandgap óptico con el espesor de los cristales de In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> puede modelizarse empleando un potencial de pozo cuadrado cuántico 2D de altura infinita [23, 24]:

$$E_{g,2D}^{opt}(d) = E_{g,bulk} - E_b + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2 \mu_{||c}}, \quad (5.4)$$

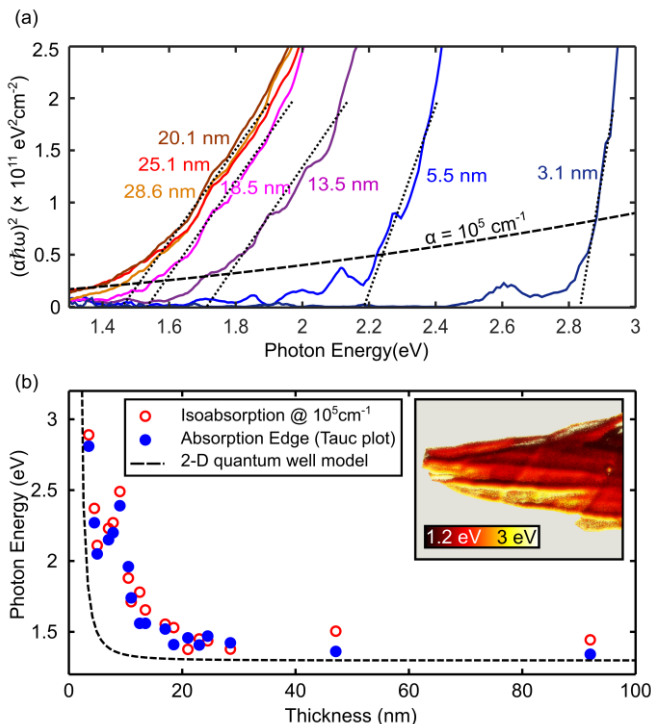


Figura 5.5 – Variación del gap óptico de los cristales de In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> en función de su espesor. (a) *Tauc plot* del borde de absorción óptica de siete cristales de In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> de distintos espesores. Las rectas punteadas muestran la extrapolación lineal de los bordes de absorción. La línea discontinua indica la energía a la que el coeficiente de absorción  $\alpha$  toma el valor  $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (energía de isoabsorción). (b) Energía del borde de absorción, estimada mediante la extrapolación lineal (círculos azules rellenos) y mediante la isoabsorción a  $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (círculos rojos huecos). La línea rayada es un cálculo de la energía del gap óptico, realizado empleando un modelo de pozo cuadrado cuántico 2D. Imagen reimpressa de la referencia [19].

Donde  $E_{g,bulk}$  es el bandgap para cristales gruesos de  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $E_b$  es la energía de ligadura del excitón en el  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $d$  es el espesor del cristal y  $\mu_{\parallel c}$  es la masa reducida del exciton en la dirección  $c$  del cristal (perpendicular a su superficie). El término  $\pi^2\hbar^2/(2d^2\mu_{\parallel c})$  corresponde a la energía del estado fundamental en un pozo cuántico cuadrado de anchura  $d$ . De acuerdo con los cálculos DFT realizados por Robert Biele y Roberto D'Agosta [19], se tiene  $E_{g,bulk} = 1.4$  eV,  $E_b = 0.08$  eV y  $\mu_{\parallel c} = 0.11 m_e$ . La Figura 5.5b muestra la dependencia del gap óptico con el espesor de copo obtenido a partir del modelo de pozo cuadrado con los parámetros extraídos del cálculo DFT. Como se observa en la figura, el gap óptico obtenido de la teoría reproduce la dependencia con el espesor observada experimentalmente, aumentando progresivamente conforme disminuye el tamaño de la cavidad, es decir, conforme se reduce el espesor del cristal. Sin embargo, en comparación con los datos experimentales, la curva teórica parece estar desplazada en el eje horizontal hacia espesores menores. Este fenómeno podría deberse a que la superficie del  $\text{In}_2\text{Se}_3$  se encuentre oxidada, dado que las

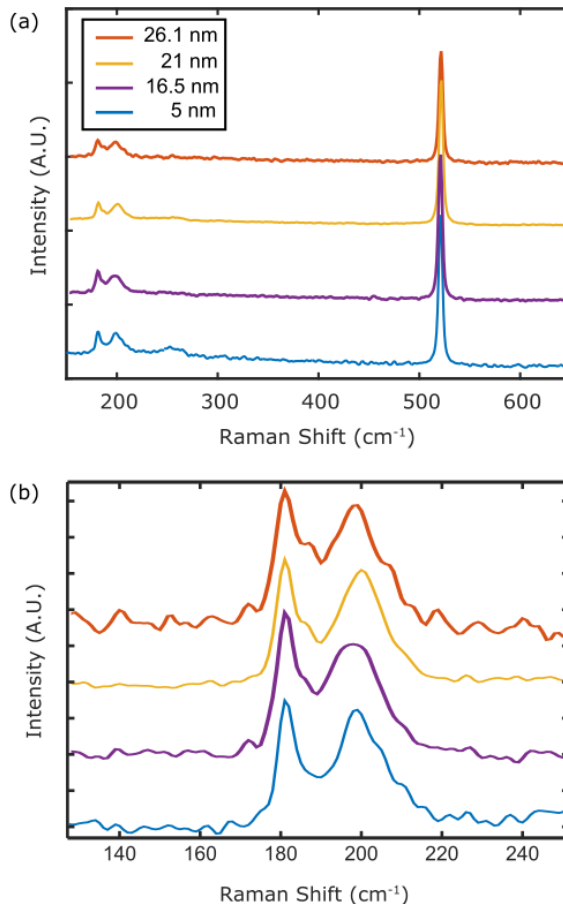


Figura 5.6 – Espectros Raman de cuatro cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  de distintos espesores entre 5 nm y 26.1 nm. Los ejes verticales para los diferentes espectros han sido desplazados para facilitar su observación. (b) Detalle de los dos picos espectrales correspondientes a los modos  $A_1$  del  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ . Imagen reimpressa de la referencia [19].

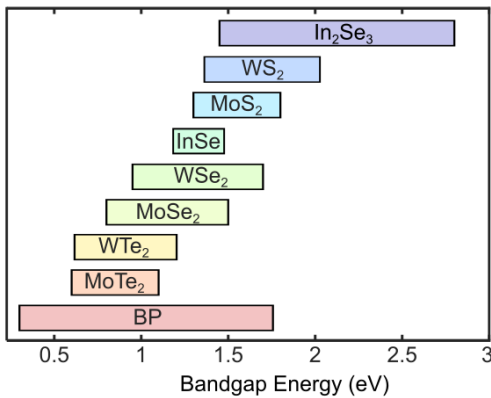


Figura 5.7 – Comparación del bandgap de diferentes cristales semiconductores de van der Waals. Las barras horizontales indican el rango de energías en el cual el bandgap del material puede moverse en función del número de capas del cristal. Imagen reimpressa de la referencia [19].

muestras se encuentran en condiciones ambiente, lo cual reduciría el espesor de la capa de  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , causando un aumento del bandgap óptico medido experimentalmente. No obstante, los espectros Raman adquiridos en los cristales estudiados, como se muestra en la Figura 5.6, no muestran señales de la presencia de óxido de indio. Específicamente, no se encuentran picos en el espectro Raman a  $308\text{ cm}^{-1}$ ,  $365\text{ cm}^{-1}$ ,  $504\text{ cm}^{-1}$  y  $637\text{ cm}^{-1}$ , como correspondería al óxido de indio [25, 26], de modo que su presencia puede ser descartada. Por otra parte, dada la simplicidad del modelo teórico empleado, este no tiene en cuenta la variación de la estructura de bandas del cristal con el espesor, lo que podría dar lugar a las discrepancias observadas con el experimento.

La Figura 5.7 muestra una comparación de los cambios de bandgap observados en distintos materiales de espesor atómico a causa del confinamiento cuántico. En este capítulo se ha mostrado que los cristales de espesor atómico de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  presentan un incremento del bandgap inusualmente elevado, pasando de 1.4 eV en cristales gruesos a 2.8 eV en cristales de 3.1 nm (2-3 capas). En el caso de las monocapas, cabe esperar que el bandgap sea aún mayor. Este cambio del bandgap debido al confinamiento cuántico es de hecho uno de los mayores observados en semiconductores 2D, solamente comparable con el observado en cristales de fósforo negro. Es también de interés que el bandgap de los cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  de espesor atómico recorre una región del espectro ultravioleta cercano que no está cubierta por otros semiconductores de espesor atómico, lo que convierte a los cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  de espesor atómico en un material muy prometedor para futuras aplicaciones en fotodetección ultravioleta.

## REFERENCIAS

1. Radisavljevic, B., et al., *Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors*. Nature nanotechnology, 2011. **6**(3): p. 147-150.
2. Li, L., et al., *Black phosphorus field-effect transistors*. Nature nanotechnology, 2014. **9**(5): p. 372-377.
3. Yin, Z., et al., *Single-layer MoS<sub>2</sub> phototransistors*. ACS nano, 2011. **6**(1): p. 74-80.
4. Lee, H.S., et al., *MoS<sub>2</sub> nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energy gap*. Nano letters, 2012. **12**(7): p. 3695-3700.
5. Zhang, W., et al., *Role of Metal Contacts in High-Performance Phototransistors Based on WSe<sub>2</sub> Monolayers*. ACS nano, 2014. **8**(8): p. 8653-8661.
6. Choi, W., et al., *High-detectivity multilayer MoS<sub>2</sub> phototransistors with spectral response from ultraviolet to infrared*. Advanced materials, 2012. **24**(43): p. 5832-5836.
7. Zhang, W., et al., *High-Gain Phototransistors Based on a CVD MoS<sub>2</sub> Monolayer*. Advanced Materials, 2013. **25**(25): p. 3456-3461.
8. Abderrahmane, A., et al., *High photosensitivity few-layered MoSe<sub>2</sub> back-gated field-effect phototransistors*. Nanotechnology, 2014. **25**(36): p. 365202.
9. Lopez-Sanchez, O., et al., *Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS<sub>2</sub>*. Nature nanotechnology, 2013. **8**(7): p. 497-501.
10. Ross, J.S., et al., *Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe<sub>2</sub> pn junctions*. Nature nanotechnology, 2014. **9**(4): p. 268-272.
11. Baugher, B.W., et al., *Optoelectronic devices based on electrically tunable pn diodes in a monolayer dichalcogenide*. Nature nanotechnology, 2014. **9**(4): p. 262-267.
12. Pospischil, A., M.M. Furchi, and T. Mueller, *Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer pn diode*. Nature nanotechnology, 2014. **9**(4): p. 257-261.
13. Lee, C.-H., et al., *Atomically thin p-n junctions with van der Waals heterointerfaces*. Nature nanotechnology, 2014. **9**(9): p. 676-681.
14. Groenendijk, D.J., et al., *Photovoltaic and photothermoelectric effect in a double-gated WSe<sub>2</sub> device*. Nano letters, 2014. **14**(10): p. 5846-5852.
15. Splendiani, A., et al., *Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2010. **10**(4): p. 1271-1275.
16. Mak, K.F., et al., *Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor*. Physical Review Letters, 2010. **105**(13): p. 136805.

17. Yang, J., et al., *Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene*. Light: Science & Applications, 2015. **4**(7): p. e312.
18. Sanchez-Royo, J., et al., *Photovoltaic properties of indium selenide thin films prepared by van der Waals epitaxy*. Thin Solid Films, 1997. **307**(1): p. 283-287.
19. Quereda, J., et al., *Strong quantum confinement effect in the optical properties of ultrathin  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$* . (Submitted), 2016.
20. Buscema, M., et al., *The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer  $\text{MoS}_2$* . Nano Research, 2014. **7**(4): p. 561-571.
21. Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. physica status solidi (b), 1966. **15**(2): p. 627-637.
22. De Groot, C. and J. Moodera, *Growth and characterization of a novel  $\text{In}_2\text{Se}_3$  structure*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**: p. 4336-4340.
23. Bastard, G., et al., *Exciton binding energy in quantum wells*. Physical Review B, 1982. **26**(4): p. 1974.
24. Mudd, G.W., et al., *Tuning the bandgap of exfoliated  $\text{InSe}$  nanosheets by quantum confinement*. Advanced Materials, 2013. **25**(40): p. 5714-5718.
25. Korotcenkov, G., et al., *Structural stability of indium oxide films deposited by spray pyrolysis during thermal annealing*. Thin Solid Films, 2005. **479**(1-2): p. 38-51.
26. Malashchonak, M.V., et al., *Photoelectrochemical and Raman characterization of  $\text{In}_2\text{O}_3$  mesoporous films sensitized by  $\text{CdS}$  nanoparticles*. Beilstein journal of nanotechnology, 2013. **4**(1): p. 255-261.

## 6. Modulación de las propiedades ópticas del fósforo negro mediante deformación mecánica.

El fósforo negro es un material de espesor atómico descubierto recientemente y que ha despertado un gran interés en la comunidad científica debido a sus interesantes propiedades electrónicas, tales como un bandgap directo muy reducido comparado con el de otros materiales de espesor atómico, una elevada movilidad de portadores y un efecto campo ambipolar [1-12]. El fósforo negro se compone únicamente de átomos de fósforo, fuertemente ligados, formando capas que interactúan débilmente entre sí mediante fuerzas de van der Waals. Esta estructura por capas es similar a la que se encuentra en cristales como el grafeno o el MoS<sub>2</sub>. Recientemente se ha observado que los cristales de fósforo negro de espesor atómico puedan soportar grandes deformaciones locales sin romperse [13-15]. Esta enorme resistencia mecánica hace posible modificar las propiedades electrónicas y ópticas del fósforo negro mediante la aplicación de tensión local [16], técnica conocida como *strain engineering*. En contraste, los cristales semiconductores convencionales tienden a romperse bajo tensiones mecánicas mucho menores, por lo que son menos apropiados para la aplicación de esta técnica.

En estudios teóricos recientes se ha explorado el efecto de la tensión mecánica en las propiedades ópticas del fósforo negro, prediciéndose una respuesta a la deformación aún mayor que la encontrada en otros semiconductores de espesor atómico [13, 14, 17-19]. En este capítulo se explora el efecto de un perfil de deformación periódico sobre las propiedades electrónicas y ópticas de cristales de fósforo negro de espesor atómico mediante técnicas de microscopía hiperespectral [20]. Se evalúa la variación espacial del borde de la banda de absorción en cristales de fósforo negro sometidos a una deformación periódica, generando regiones sometidas alternamente a fuerza tensil y a fuerza compresiva con periodos de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Se observa que el borde de absorción se desplaza hacia energías mayores en las posiciones en las que el cristal está sometido a deformación tensil y hacia energías menores para deformaciones compresivas. Las variaciones del borde de absorción observadas (hasta +10% bajo deformación tensil y -30% bajo deformación compresiva) sobrepasan notablemente a las observadas en otros semiconductores de espesor atómico [21-27]. Esta marcada modulación espacial del borde de absorción apunta a la posibilidad de que los portadores de carga queden cuánticamente confinados en las regiones del cristal sometidas a compresión, en las cuales el gap electrónico es menor.

Según las simulaciones de *tight-binding* llevadas a cabo en colaboración con el grupo de F. Guinea, las variaciones observadas en el borde de absorción son compatibles con deformaciones de la red cristalina relativamente pequeñas, del orden del  $\pm 2.5\%$ . Los cálculos también predicen que el efecto de la deformación mecánica en la estructura de bandas es

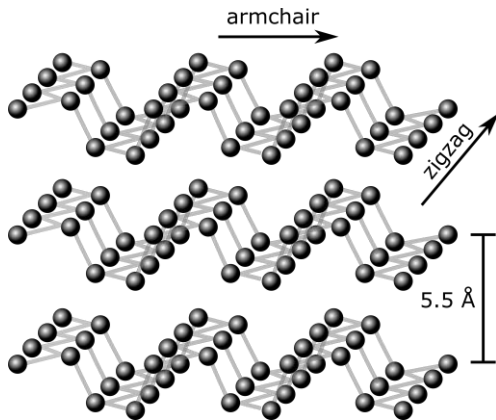


Figura 6.1 – Estructura cristalina del fósforo negro.

incluso mayor en multicapas de fósforo negro que en monocapas, al contrario de como sucede en otros semiconductores 2D [24, 28, 29]. También se han llevado a cabo simulaciones numéricas de la densidad local de estados en el cristal de fósforo negro sometido a un perfil periódico de deformación, que permiten confirmar el confinamiento cuántico de los portadores de carga inferido del experimento.

Los resultados aquí mostrados podrían ser de gran relevancia para la industria fotovoltaica, ya que la modulación espacial del band gap podría explotarse para guiar excitones fotogenerados hacia las regiones de menor band gap, facilitando la recolección de fotocorriente en células solares.

### 6.1. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL FÓSFORO NEGRO.

La Figura 6.1 muestra la estructura cristalina del fósforo negro. Similarmente a como sucede en el grafito, los átomos de fósforo se distribuyen formando capas fuertemente ligadas, con enlaces covalentes, mientras que las distintas capas interactúan muy débilmente entre sí mediante fuerzas de van der Waals.

Los átomos de fósforo en una misma capa se enlazan con sus tres primeros vecinos mediante orbitales híbridos  $sp^3$ , y debido a la geometría de esos enlaces, cada capa del fósforo negro forma una red hexagonal con pliegues en la dirección vertical, de modo que aparecen dos direcciones del plano no equivalentes: la dirección paralela a las crestas y valles (*zigzag*) y la perpendicular (*armchair*), causando que el fósforo negro presente una notable anisotropía en sus propiedades electrónicas, mecánicas y ópticas.

### 6.2. GENERACIÓN DE PERFILES DE DEFORMACIÓN PERIÓDICOS EN CRISTALES DE FÓSFORO NEGRO

Las muestras de fósforo negro se han fabricado mediante exfoliación mecánica de un cristal grueso de fósforo negro con *Nitto Tape*. La Figura 6.2 muestra de forma esquemática el proceso de generación de perfiles de deformación periódicos en los cristales de fósforo negro.



Los cristales exfoliados de fósforo negro se transfieren del *Nitto Tape* a un sustrato de PDMS previamente deformado (Figura 6.2a y b). Una vez depositados los cristales se libera la tensión del sustrato, permitiendo que este recupere su forma original, de modo que el fósforo negro experimenta una fuerza de compresión, que causa la formación de ondulaciones periódicas en el cristal (Figura 6.2c).

Cuando una lámina delgada elástica adherida a un sustrato se somete a compresión uniaxial superior a un cierto valor umbral,  $\epsilon_c$ , tiene lugar un proceso de corrugación de la lámina a causa de la competición entre la resistencia de la lámina delgada a deformarse y la fuerza de adhesión con el sustrato. El valor de compresión umbral  $\epsilon_c$  viene dado por [30]

$$\epsilon_c = \frac{1}{4} \left( \frac{3\bar{E}_s}{\bar{E}_f} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (6.1)$$

donde  $E_s$  y  $E_f$  son los módulos de Young del sustrato y de la lámina delgada, respectivamente. Los perfiles de deformación producidos tienen forma sinusoidal, dada por [31]

$$d(x) = A \left[ 1 + \cos \left( \frac{2\pi x}{\lambda} \right) \right], \quad (6.2)$$

donde  $d(x)$  es la altura de la lámina delgada para una posición  $x$  dada, como se muestra en

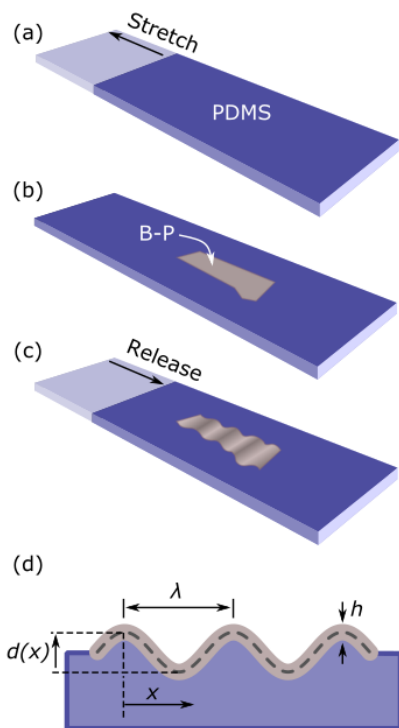


Figura 6.2 – Proceso de generación de perfiles de deformación periódica en cristales de fósforo negro. (a) Se comienza por aplicar tensión al sustrato de PDMS. (b) A continuación se transfieren cristales de fósforo negro al PDMS mediante exfoliación micromecánica. (c) Al liberar la tensión aplicada al sustrato, este se retrae hasta recuperar su forma original y se forma el perfil de deformación periódico en el cristal de fósforo negro. Imagen reimpressa de la referencia [20].

la Figura 6.2d y  $\lambda$  es el periodo de la ondulación producida,

$$\lambda = 2\pi h \left( \frac{\bar{E}_f}{3\bar{E}_s} \right)^{\frac{1}{3}}. \tag{6.3}$$

La amplitud  $A$  de las ondulaciones viene dada por la relación entre la compresión umbral y la compresión aplicada:

$$A = h \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_c} - 1} \tag{6.4}$$

Este tipo de deformaciones sinusoidales se han observado experimentalmente con anterioridad en otros cristales de espesor atómico, tales como grafeno y MoS<sub>2</sub> [30-33].

**6.2.1. Orientación de las arrugas respecto a la red cristalina.**

La orientación de la red cristalina se ha determinado midiendo el dichroísmo lineal en regiones no corrugadas de los cristales. Tal como se muestra en la Figura 6.3, los cristales de fósforo negro presentan una transmisión óptica notablemente mayor cuando la luz de iluminación está polarizada en la dirección *zigzag* del cristal.

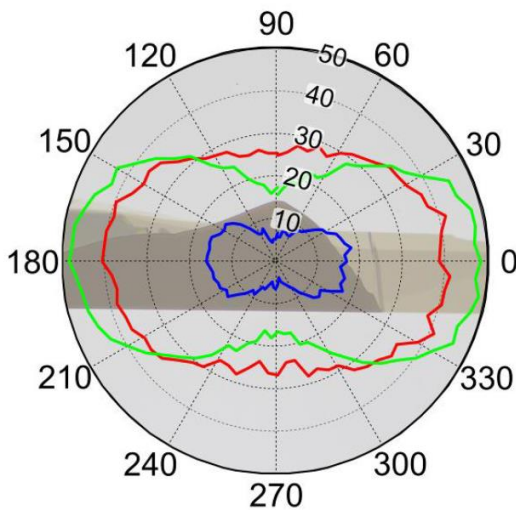


Figura 6.3 – Dependencia angular de la transmisión óptica en un cristal de fósforo negro. Las líneas de diferentes colores corresponden a los diferentes canales (rojo, verde y azul) de color de la cámara CCD utilizada. Imagen reimpresa de la referencia [20].

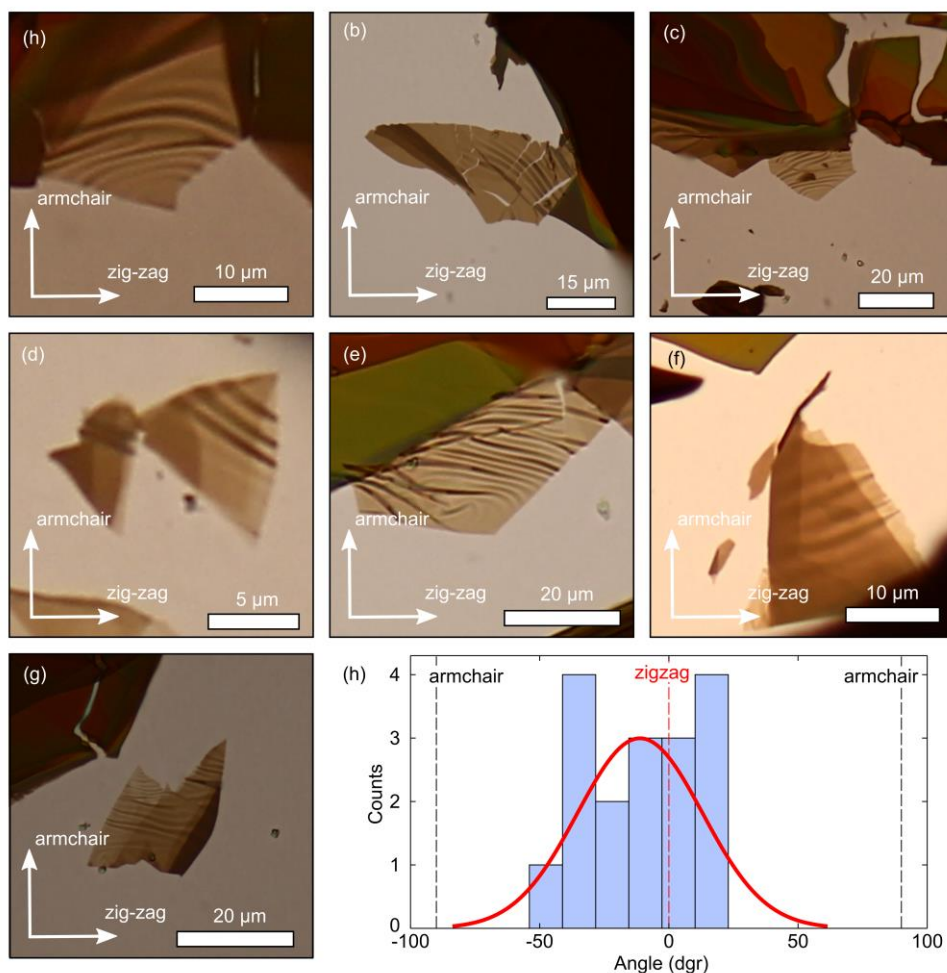


Figura 6.4 – (a-g) Imágenes ópticas de varios cristales de fósforo negro corrugados, mostrando la orientación de las direcciones cristalinas zigzag y armchair. (h) Histograma de la orientación de los valles y picos de corrugación en los distintos cristales. La línea roja es un ajuste gaussiano del histograma. Los picos y valles muestran una tendencia a alinearse con la dirección *zigzag* de la red cristalina. Imagen reimpressa de la referencia [20].

La Figura 6.4 muestra diversos cristales de fósforo negro en los que se ha inducido una corrugación periódica mediante el método descrito. Como se observa en las imágenes y en el histograma de la Figura 6.4h, los valles y crestas de las arrugas periódicas tienden a alinearse con la dirección *zigzag* de la red cristalina. Este resultado concuerda con recientes trabajos teóricos, en los que se estima que los cristales de fósforo negro son cuatro veces más rígidos bajo flexión en la dirección *zigzag* de la red cristalina que en la dirección *armchair*. En los cristales mostrados en la imagen se observa también que los bordes del cristal tienden a despegarse del sustrato durante el proceso de fabricación, con lo que se produce la relajación mecánica y el cristal recupera su forma original.

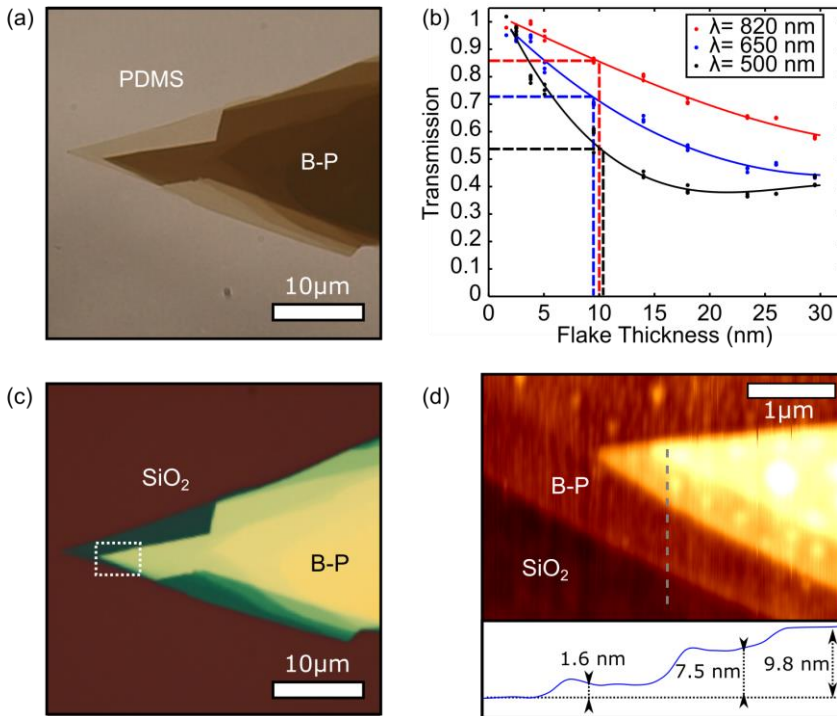


Figura 6.5 – (a) Imagen de microscopía óptica de transmisión de un cristal de fósforo negro (B-P) transferido sobre un sustrato de PDMS. (b) Transmisión óptica del fósforo negro en función del espesor del cristal para tres longitudes de onda de iluminación: 500 nm, 650 nm y 820 nm. Las curvas son ajustes por mínimos cuadrados a funciones *spline* de las medidas experimentales. Las líneas punteadas indican la transmisión óptica medida en el cristal de la Figura 2.1a y el espesor (10 nm) estimado para dicho cristal. (c) Imagen de microscopía óptica de reflexión del mismo cristal mostrado en (a), transferido sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub> para llevar a cabo medidas de AFM. (d) Imagen de AFM de la región marcada en (c), en la que se muestran cuatro regiones de distinto espesor. El panel inferior muestra el perfil de topografía a lo largo de la línea punteada marcada en la imagen. Imagen reimpressa de la referencia [20].

### 6.3. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LOS CRISTALES DE FÓSFORO NEGRO

La determinación del espesor de cristales mediante AFM resulta dificultosa cuando se emplean sustratos de PDMS, dado que la punta de AFM tiende a adherirse al sustrato. Además, el fósforo negro se degrada con rapidez en condiciones ambiente [34], de modo que resulta necesario disponer de un método rápido y no destructivo para determinar el espesor de los cristales de fósforo negro investigados. De forma similar a la empleada para generar los mapas de espesor mostrados en la sección 5.1, se ha determinado la relación entre el espesor de los cristales de fósforo negro y su transmisión óptica a una longitud de onda dada. La Figura 6.5a muestra un cristal de fósforo negro (B-P) con diversas regiones de distintos espesores. Se ha medido la transmisión óptica para cristales de distintos espesores bajo tres longitudes de onda de iluminación (500 nm, 650 nm y 820 nm), como se muestra en la Figura 6.5b, seleccionadas empleando filtros ópticos de banda estrecha. A

continuación, se han transferido los cristales sobre un sustrato de óxido de silicio mediante el método de transferencia determinista descrito en la sección 2.6 (véase Figura 6.5c) y se ha medido su espesor mediante AFM en modo contacto (Figura 6.5d). Como se observa en la Figura 6.5b, para cristales de fósforo negro de entre  $\sim 1$  nm y 20 nm la transmisión óptica decrece monótonamente con el espesor, de modo que es posible establecer una relación unívoca entre la transmisión óptica y el espesor del cristal.

#### 6.4. EFECTO DE LA DEFORMACIÓN MECÁNICA EN EL ESPECTRO ÓPTICO DE CRISTALES DE FÓSFORO NEGRO.

La Figura 6.6a muestra una imagen de microscopía óptica de transmisión de un cristal de fósforo negro transferido sobre un sustrato de PDMS. El cristal ha sido sometido al proceso de deformación mecánica descrito en la sección 6.2. Se ha medido el grosor del cristal a partir de su transmisión óptica, tal como se describe en la sección anterior, obteniendo un espesor de 10 nm ( $\sim 18$  capas atómicas). Las arrugas generadas en el cristal tienen un periodo de  $\sim 1$   $\mu$ m. Debe notarse que para cristales de menor espesor el periodo de las arrugas es menor, dado que el periodo guarda una relación de proporcionalidad con el espesor del cristal, de acuerdo con la ecuación (6.4). Por ello, se ha limitado el estudio a cristales de espesor  $\geq 10$  nm, de manera que el periodo de las arrugas fuera mayor que la resolución espacial del microscopio óptico. Para determinar la altura de las arrugas se han realizado medidas de AFM en la superficie del cristal de fósforo negro, como se muestra en el panel inferior de la Figura 6.6a. No obstante, debe notarse que la topografía medida podría estar

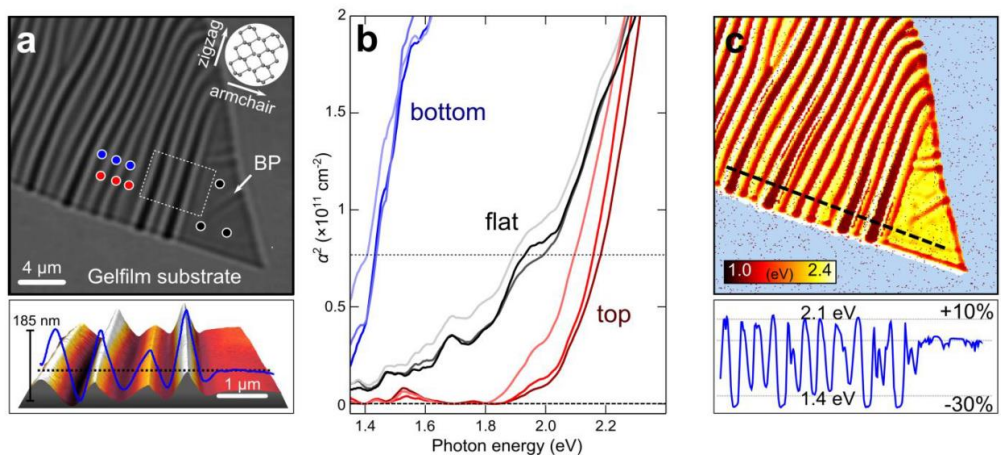


Figura 6.6 – (a) Imagen de microscopía óptica de transmisión de un cristal de fósforo negro de 10 nm de espesor corrugado periódicamente a lo largo de su dirección *armchair*. El panel inferior muestra una imagen topográfica de AFM en modo contacto adquirida en la región recuadrada en la imagen óptica. (b) Espectro de absorción óptica adquiridos en una región plana del cristal mostrado en (a) (líneas negras), así como en la parte inferior (líneas azules) y superior (líneas rojas) de las arrugas periódicas. Los puntos del cristal en los que los espectros se han adquirido se indican en la figura (a). (c) Mapa de isoabsorción que representa la energía de iluminación a la que el coeficiente de absorción óptica a la cual  $\alpha^2 = 7.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-2}$  en cada posición del cristal. El mapa ilustra la evolución espacial del espectro de absorción en las regiones del cristal sometidas a compresión y a tensión. El panel inferior muestra un perfil de la energía de isoabsorción a lo largo de la línea punteada del mapa de isoabsorción. Imagen reimpressa de la referencia [20].

distorsionada debido al reducido periodo de las ondulaciones en el cristal y el grosor finito de la punta de AFM, lo que podría hacer que la profundidad aparente de los valles fuera mayor que su altura real. La orientación de las arrugas en el cristal de la Figura 6.6a se encuentra alineada con la dirección zigzag, en concordancia con la tendencia general discutida en la sección 6.2.1.

Para investigar el efecto de la deformación periódica en las propiedades ópticas del fósforo negro con resolución espacial se ha empleado la técnica de microscopía hiperespectral descrita en el capítulo 4 [35]. La Figura 6.6b muestra los espectros de absorción adquiridos en regiones no deformadas del cristal de fósforo negro, así como en tres valles y tres crestas de las arrugas de fósforo negro. Las posiciones en las que se han adquirido los espectros están indicadas con círculos coloreados en la Figura 6.6a. Como se observa en el gráfico, en los valles el borde de absorción se encuentra por debajo de 1.4 eV, mientras que para las crestas aparece desplazado  $\sim 700$  nm a mayores energías. En la Figura 6.6b se observa también que el cambio en el borde de absorción en los valles respecto a las regiones no deformadas del cristal parece ser mayor que en las crestas. Esto se atribuye a que, debido al método empleado para generar las arrugas, el cristal presenta una cierta compresión de manera global. Debe notarse que el fósforo negro multicapa tiene un band gap menor que 1.4 eV, de modo que el repentino aumento del coeficiente de absorción aquí observado no se corresponde directamente con el bandgap. No obstante, de acuerdo con el modelo de *tight binding* desarrollado en colaboración con el grupo de F. Guinea [20], este salto en el espectro de absorción experimenta la misma modulación que el bandgap al deformar el cristal.

#### 6.4.1. Generación de mapas de isoabsorción

Para observar en detalle la variación espacial de la energía del borde de absorción en los cristales de fósforo negro estudiados se han generado mapas de isoabsorción a partir de las

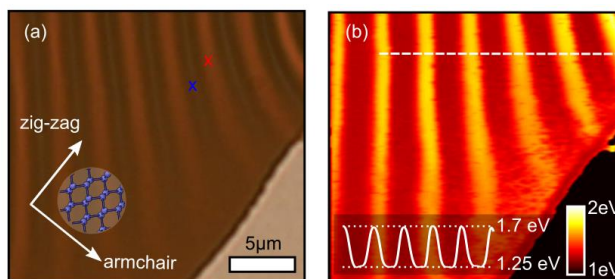


Figura 6.7 – (a) Imagen de microscopía óptica de transmisión de un cristal de fosforo negro de unos 30 nm de espesor en el que se han generado arrugas periódicas. Las direcciones cristalinas armchair y zigzag del cristal están indicadas en la imagen. (b) Mapa de isoabsorción del mismo cristal para  $\alpha^2=10^{11}$  cm<sup>-2</sup>. El cuadro inferior muestra un perfil adquirido a lo largo de la línea blanca rayada. Imagen reimpressa de la referencia [20].

imágenes hiperespectrales, de forma similar a los mostrados en la sección 5.2. Estos mapas representan la energía a la que la absorción local alcanza un cierto valor de corte para cada posición de la muestra. Si la absorción de corte elegida es suficientemente baja, la energía de isoabsorción es una buena aproximación de la energía del borde de absorción.

La Figura 6.6c muestra el mapa de isoabsorción del cristal de fósforo negro de la Figura 6.6a. Como puede verse, la energía de isoabsorción varía espacialmente conforme al patrón de arrugas periódicas del cristal. En el panel inferior de la Figura 6.6c se muestra un perfil a lo largo de la línea rayada en el mapa de isoabsorción. Se observa que la energía de isoabsorción se desplaza hacia energías un 10% mayores en las crestas y hacia energías un 30% menores en los valles con respecto a la región plana del cristal, lo que apunta hacia una variación similar del bandgap.

Debe notarse que el valor exacto de la variación de la energía de isoabsorción depende del valor escogido para la absorción de corte, de modo que es preferible utilizar gráficos como el mostrado en la Figura 6.6c para obtener valores exactos para la energía del borde de absorción.

La variación del borde de absorción que se ha observado en cristales de fósforo negro es muy superior a la obtenida en otros materiales de espesor atómico [21-26], lo que indica que la estructura de bandas del fósforo negro es considerablemente más sensible a la deformación mecánica que la de otros semiconductores de espesor atómico. Esto podría ser consecuencia de la característica estructura cristalina del fósforo negro. De acuerdo con las simulaciones de *tight binding* llevadas a cabo por F. Guinea, el gap en este material está dominado principalmente por la proporción entre sus términos de acoplamiento en el plano y fuera del plano, los cuales se ven afectados en grados muy diferentes por el efecto de deformaciones mecánicas en el plano del cristal, dando lugar a esta fuerte variación de la estructura de bandas.

Los resultados aquí mostrados sugieren que el fósforo negro sometido a deformaciones uniaxiales periódicas podría emplearse para confinar espacialmente portadores de carga en carriles conductores cuasi unidimensionales, con una anchura de  $\sim 150$  nm, formados a lo largo de los valles de corrugación, con lo que se facilitaría la recolección de portadores de carga fotogenerados [24, 28, 29].

## REFERENCIAS

1. Li, L., et al., *Black phosphorus field-effect transistors*. Nature nanotechnology, 2014. **9**(5): p. 372-377.
2. Koenig, S.P., et al., *Electric field effect in ultrathin black phosphorus*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(10): p. 103106.
3. Wang, X., et al., *Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus*. Nature nanotechnology, 2015. **10**(6): p. 517-521.
4. Liu, H., et al., *Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility*. ACS nano, 2014. **8**(4): p. 4033-4041.
5. Castellanos-Gomez, A., et al., *Isolation and characterization of few-layer black phosphorus*. 2D Materials, 2014. **1**(2): p. 025001.
6. Liu, H., et al., *Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(9): p. 2732-2743.
7. Ling, X., et al., *The renaissance of black phosphorus*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015. **112**(15): p. 4523-4530.
8. Castellanos-Gomez, A., *Black phosphorus: narrow gap, wide applications*. The journal of physical chemistry letters, 2015. **6**(21): p. 4280-4291.
9. Kim, J., et al., *Observation of tunable band gap and anisotropic Dirac semimetal state in black phosphorus*. Science, 2015. **349**(6249): p. 723-726.
10. Gillgren, N., et al., *Gate tunable quantum oscillations in air-stable and high mobility few-layer phosphorene heterostructures*. 2D Materials, 2014. **2**(1): p. 011001.
11. Li, L., et al., *Quantum oscillations in a two-dimensional electron gas in black phosphorus thin films*. Nature nanotechnology, 2015. **10**(7): p. 608-613.
12. Chen, X., et al., *High-quality sandwiched black phosphorus heterostructure and its quantum oscillations*. Nature communications, 2015. **6**.
13. Wei, Q. and X. Peng, *Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(25): p. 251915.
14. Jiang, J.-W. and H.S. Park, *Mechanical properties of single-layer black phosphorus*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. **47**(38): p. 385304.



15. Mehboudi, M., et al., *Strain and the optoelectronic properties of nonplanar phosphorene monolayers*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015. **112**(19): p. 5888-5892.
16. Roldán, R., et al., *Strain engineering in semiconducting two-dimensional crystals*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015. **27**(31): p. 313201.
17. Rodin, A., A. Carvalho, and A.C. Neto, *Strain-induced gap modification in black phosphorus*. Physical review letters, 2014. **112**(17): p. 176801.
18. Cakır, D., H. Sahin, and F.M. Peeters, *Tuning of the electronic and optical properties of single-layer black phosphorus by strain*. Physical Review B, 2014. **90**(20): p. 205421.
19. Elahi, M., et al., *Modulation of electronic and mechanical properties of phosphorene through strain*. Physical Review B, 2015. **91**(11): p. 115412.
20. Quereda, J., et al., *Strong Modulation of Optical Properties in Black Phosphorus through Strain-Engineered Rippling*. Nano Letters, 2016.
21. Conley, H.J., et al., *Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2013. **13**(8): p. 3626-3630.
22. He, K., et al., *Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2013. **13**(6): p. 2931-2936.
23. Hui, Y.Y., et al., *Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer MoS<sub>2</sub> sheet*. Acs Nano, 2013. **7**(8): p. 7126-7131.
24. Castellanos-Gomez, A., et al., *Local strain engineering in atomically thin MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2013. **13**(11): p. 5361-5366.
25. Zhu, C., et al., *Strain tuning of optical emission energy and polarization in monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub>*. Physical Review B, 2013. **88**(12): p. 121301.
26. Plechinger, G., et al., *Control of biaxial strain in single-layer molybdenite using local thermal expansion of the substrate*. 2D Materials, 2015. **2**(1): p. 015006.
27. Desai, S.B., et al., *Strain-induced indirect to direct bandgap transition in multilayer WSe<sub>2</sub>*. Nano letters, 2014. **14**(8): p. 4592-4597.
28. Feng, J., et al., *Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel*. Nature Photonics, 2012. **6**(12): p. 866-872.
29. Li, H., et al., *Optoelectronic crystal of artificial atoms in strain-textured molybdenum disulphide*. Nature communications, 2015. **6**.
30. Mei, H., C.M. Landis, and R. Huang, *Concomitant wrinkling and buckle-delamination of elastic thin films on compliant substrates*. Mechanics of Materials, 2011. **43**(11): p. 627-642.

31. Vella, D., et al., *The macroscopic delamination of thin films from elastic substrates*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009. **106**(27): p. 10901-10906.
32. Reyes-Martinez, M.A., et al., *The intrinsic mechanical properties of rubrene single crystals*. Advanced Materials, 2012. **24**(41): p. 5548-5552.
33. Wang, Y., et al., *Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors*. ACS nano, 2011. **5**(5): p. 3645-3650.
34. Island, J.O., et al., *Environmental instability of few-layer black phosphorus*. 2D Materials, 2015. **2**(1): p. 011002.
35. Castellanos-Gomez, A., et al., *Spatially resolved optical absorption spectroscopy of single-and few-layer MoS<sub>2</sub> by hyperspectral imaging*. arXiv preprint arXiv:1507.00869, 2015.

## 7. Control de barreras Schottky en estructuras verticales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico mediante deformación mecánica local.

La estrategia de modificar las propiedades electrónicas de un material mediante la aplicación de tensión mecánica se ha empleado recientemente con gran éxito a varios cristales de espesor atómico, tales como el grafeno, el fósforo negro (ver capítulo 6) o el MoS<sub>2</sub> [1-6]. Gracias a su elevado módulo de Young [7, 8] y su alto límite elástico [9], los cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico son capaces de resistir una elevada deformación mecánica sin que se produzca la relajación inelástica o la rotura del cristal [10, 11], lo cual, como se ha demostrado en estudios recientes, permite que las propiedades electrónicas de estos cristales se pueda modificar ampliamente mediante la deformación mecánica local de la red cristalina [12-14]. No obstante, hasta la fecha no se ha explorado el efecto de la deformación mecánica en las propiedades de contactos eléctricos metal/MoS<sub>2</sub>, a pesar de que este efecto puede resultar de gran importancia para el desarrollo de dispositivos basados en MoS<sub>2</sub> mecánicamente deformado.

En este capítulo se investiga el efecto de la tensión mecánica en el transporte electrónico vertical a través de una estructura metal/MoS<sub>2</sub>/Metal de espesor atómico [15]. Para ello, se emplea una punta conductora de AFM para aplicar presión de forma local a cristales de MoS<sub>2</sub> transferidos sobre un sustrato conductor de ITO (óxido de indio y estaño) a la vez que se mide la curva característica (*I-V*) de la estructura. Sorprendentemente, incluso cuando el cristal de MoS<sub>2</sub> tiene una sola capa de espesor, la estructura presenta una *I-V* marcadamente rectificante, indicando que se forman dos barreras Schottky en las uniones punta/MoS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>/sustrato. Finalmente, se demostrará que las barreras Schottky formadas y la conductividad eléctrica del MoS<sub>2</sub> pueden controlarse mediante la deformación mecánica del cristal con la punta de AFM.

### 7.1. FABRICACIÓN DE CRISTALES DE MoS<sub>2</sub> SOBRE SUSTRATOS DE ITO

La Figura 7.1a muestra una imagen de microscopio óptico en modo reflexión de un cristal de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico fabricado mediante exfoliación mecánica y transferido sobre un sustrato transparente de ITO empleando sellos viscoelásticos. Se eligió emplear sustratos de ITO debido a su baja resistencia eléctrica y elevada transparencia, que hacen que este material sea de gran utilidad para aplicaciones tales como células solares, LEDs o pantallas táctiles. La Figura 7.1b muestra una imagen de AFM de la región más fina del cristal mostrado en la Figura 7.1a, con una región monocapa. Se emplea espectroscopía Raman como método complementario para determinar el espesor de los cristales de MoS<sub>2</sub> estudiados [16, 17]. La Figura 7.1c muestra la posición de los picos A<sub>1g</sub> y E<sub>2g</sub> en los espectros Raman de la monocapa y la bicapa mostradas en la Figura 7.1a, así como en un cristal de ocho capas de

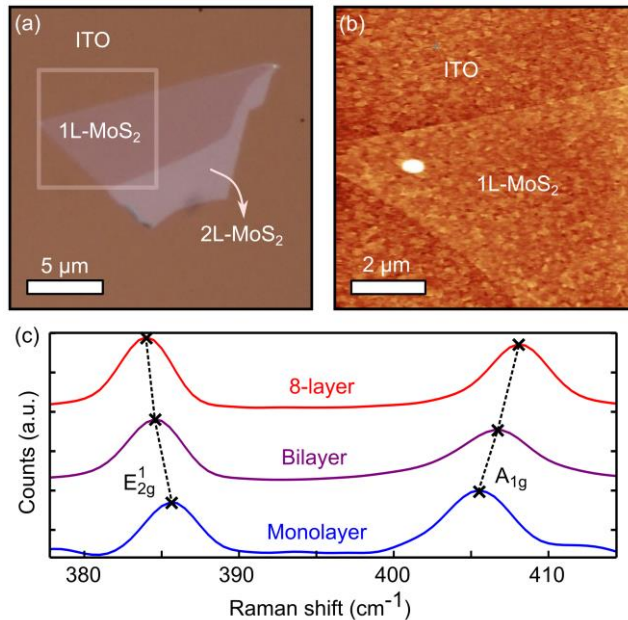


Figura 7.1 – (a) Imagen de microscopio óptico bajo iluminación con luz blanca de un cristal de MoS<sub>2</sub> con regiones monocapa (1L-MoS<sub>2</sub>) y bicapa (2L-MoS<sub>2</sub>), depositado sobre un sustrato de ITO. (b) Imagen de AFM en modo *tapping* de la región marcada por un recuadro en (a). (c) Espectro Raman de la monocapa y la bicapa del cristal mostrados en (a), así como de otro cristal de MoS<sub>2</sub> de ocho capas de espesor. La separación en frecuencia,  $\Delta f$ , entre los picos E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>1g</sub> permite determinar el número de capas de los cristales, de forma complementaria a las medidas de espesor realizadas mediante AFM. Imagen reimpressa de la referencia [15].

espesor. De acuerdo con Lee *et al.* [16], la diferencia de frecuencia  $\Delta f$  entre estos dos picos depende monótonamente del número de capas de MoS<sub>2</sub>. Obtenemos  $\Delta f = 19 \text{ cm}^{-1}$  para la monocapa,  $22 \text{ cm}^{-1}$  para la bicapa y  $24 \text{ cm}^{-1}$  para la 8-capa, en concordancia con los valores de  $\Delta f$  de la literatura.

## 7.2. CURVAS CARACTERÍSTICAS I-V DE LOS CRISTALES DE MoS<sub>2</sub>

A continuación se investigan las curvas características *I-V* de los cristales transferidos en la dirección vertical. Para ello se coloca una punta conductora de AFM de diamante dopado sobre la superficie del MoS<sub>2</sub>, como se muestra en la Figura 7.2 de modo que se forman dos uniones metal-semiconductor en las interfaces ITO/MoS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>/punta. Se empleó una punta conductora de diamante debido a su elevada resistencia a la abrasión, que permitió identificar los cristales de MoS<sub>2</sub> mediante AFM en modo *tapping* y a continuación posicionar la misma punta sobre la superficie del MoS<sub>2</sub> para medir las *I-V*.

Se realizaron las mismas medidas empleando una punta de AFM con recubrimiento de platino, con resultados similares a los aquí mostrados para la punta de diamante, pero dado que el recubrimiento metálico se dañaba muy fácilmente el experimento resultaba más inestable y los resultados difícilmente reproducibles.

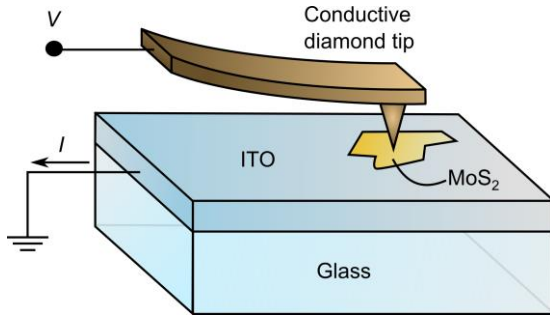


Figura 7.2 – (a) Dibujo esquemático del sistema experimental. Se coloca una punta de AFM conductora sobre un cristal de MoS<sub>2</sub> transferido sobre un sustrato de ITO y se aplica un voltaje entre la punta y el sustrato, registrando la curva característica *I-V* de la estructura punta/MoS<sub>2</sub>/ITO bajo diferentes fuerzas de indentación aplicadas con la punta de AFM. Imagen reimpressa de la referencia [15].

La Figura 7.3 muestra una *I-V* tomada posicionando la punta de AFM sobre la superficie del MoS<sub>2</sub> y otra tomada con la punta directamente sobre el ITO. La *I-V* medida sobre el MoS<sub>2</sub> es notablemente rectificante, en contraste con la *I-V* óhmica medida sobre el ITO. La Figura 7.2b muestra el diagrama de bandas de la estructura: En las interfaces punta/MoS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>/ITO se forman dos barreras Schottky de alturas  $\phi_{tf}$  y  $\phi_{fs}$  y factores de idealidad  $n_{tf}$  y  $n_{fs}$  respectivamente. La Figura 7.4b muestra un diagrama del circuito equivalente al sistema: Las interfaces punta/MoS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>/ITO se representan en el circuito como dos diodos Schottky conectados en direcciones opuestas (*back-to-back*) [18], puesto que en cada caso el lado semiconductor de la interfaz está orientado en un sentido distinto. El cristal semiconductor de MoS<sub>2</sub> se modeliza como una resistencia conectada en serie entre los dos diodos. Según la teoría de emisión termoiónica, la corriente  $I_i$  a través de una unión metal-semiconductor, incluyendo el efecto de carga imagen [19], viene dado por

$$I_i(V_i) = I_{0,i} \exp\left(\frac{qV_i}{n_i k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV_i}{k_B T}\right)\right]; \quad (7.1)$$

$$I_{0,i} = A_c A^* T^2 \exp\left(\frac{q\phi_i}{k_B T}\right), \quad (7.2)$$

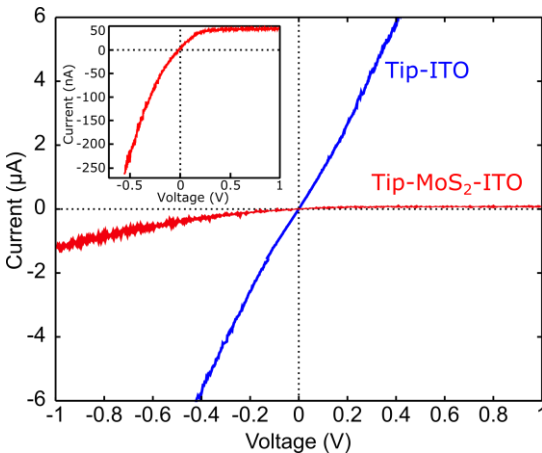
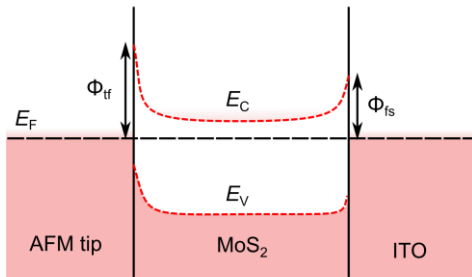
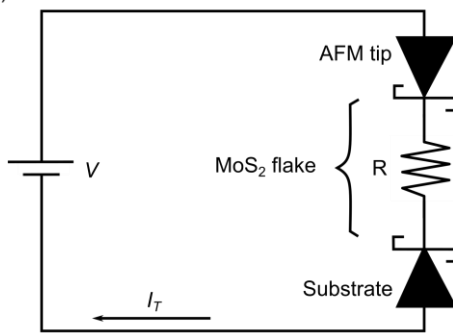


Figura 7.3 – Comparación entre las curvas *I-V* características medidas colocando la punta de AFM sobre el sustrato de ITO (azul) y sobre un cristal de MoS<sub>2</sub> de ocho capas de espesor (rojo). En ambos casos se aplica con la punta de AFM la misma fuerza de indentación (80 nN) mientras se miden las curvas *I-V*. El recuadro en la esquina superior izquierda es una ampliación de la *I-V* medida sobre el MoS<sub>2</sub>. A voltajes positivos, la corriente alcanza el régimen de saturación a ~ 50 nA. Imagen reimpressa de la referencia [15].

(a)



(b)



(c)

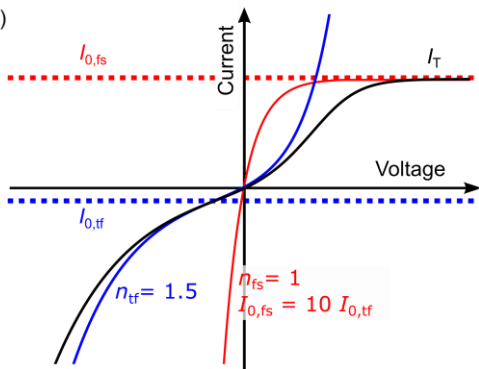


Figura 7.4 – (a) Diagrama de bandas de la estructura punta/MoS<sub>2</sub>/ITO. Se forman dos barreras Schottky en las interfaces punta/MoS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>/ITO, con alturas de barrera  $\phi_{tf}$  y  $\phi_{fs}$  respectivamente. (b) Modelo de circuito. Las dos interfaces metal/semiconductor se representan como diodos Schottky en serie orientados en sentidos opuestos. La conductividad finita del MoS<sub>2</sub> se tiene en cuenta añadiendo una resistencia en serie entre los dos diodos. (c) Curva característica  $I$ - $V$  de la estructura (línea negra) y de las barreras individuales punta/MoS<sub>2</sub> (azul) y MoS<sub>2</sub>/ITO (rojo), considerando distintos factores de idealidad,  $n_{tf} > n_{fs} = 1$  y corrientes de saturación  $I_{0,fs} = 10 I_{0,tf}$  para las dos barreras. Los factores de idealidad y corrientes de saturación considerados aquí permiten reproducir la forma de la  $I$ - $V$  observada experimentalmente. Imagen reimpresa de la referencia [15].

donde  $I_{0,i}$  es la corriente de saturación de la barrera  $i$ ,  $q$  es la carga del electrón,  $V_i$  es el voltaje aplicado entre la punta y el ITO,  $n_i$  es el factor de idealidad del diodo,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $A_c$  es el área de contacto metal-semiconductor,  $A^*$  es la constante de Richardson efectiva para la unión y  $\phi_i$  es la energía de la barrera, que puede estimarse como la diferencia entre la función de trabajo del metal y la afinidad electrónica del semiconductor.

Para el circuito completo considerado tenemos el sistema de ecuaciones:

$$I_{tf}(V_{tf}) = -I_{fs}(V_{fs}) \equiv I_T(V) ; \quad (7.3)$$

$$V = V_{tf} + V_{fs} + I_t(V) \cdot R , \quad (7.4)$$

donde  $I_T(V)$  es la corriente total a lo largo del circuito y los subíndices  $tf$  y  $fs$  indican las interfaces punta/MoS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>/ITO respectivamente. Reemplazando  $V_{fs}$  en la ecuación (7.3) por su expresión derivada de la ecuación (7.4) y reordenando términos obtenemos la expresión:

$$I_{tf}(V_{tf}) = I_{fs}(V - V_{tf} - I_{tf}(V_{tf}) \cdot R) , \quad (7.5)$$

la cual no permite despejar  $V_{tf}$  de forma analítica, por lo que debe resolverse mediante métodos numéricos para obtener  $V_{tf}$  para cada voltaje aplicado,  $V$ , como se discute en detalle en la sección 7.2.1. Una vez se haya calculado  $V_{tf}$  se puede obtener  $I_T(V) = I_{tf}(V_{tf})$  en función de las corrientes de saturación,  $I_{0,i}$ ; los factores de idealidad  $n_i$  y la resistencia en serie,  $R$ .

La Figura 7.4c muestra una curva  $I$ - $V$  calculada considerando los parámetros  $I_{0,fs} = 10 I_{0,tf}$ ,  $n_{tf} = 1.5$ ,  $n_{fs} = 1$  y  $R = 0$ , con lo que se reproduce la forma de las  $I$ - $V$  observadas experimentalmente. Las curvas azul y roja de la figura son las  $I$ - $V$  individuales de la barrera punta/MoS<sub>2</sub> ( $I_{tf}$ ) y de la barrera MoS<sub>2</sub>/ITO ( $I_{fs}$ ) respectivamente. En este caso, a voltajes positivos la barrera Schottky formada en la interfaz MoS<sub>2</sub>/ITO se encuentra en régimen de saturación, limitando la corriente total del circuito a un valor máximo dado por  $I_{0,fs}$ . A voltajes negativos, sin embargo, la corriente está limitada por la barrera punta/MoS<sub>2</sub> y, debido a su mayor factor de idealidad ( $n_{tf}$ ), sigue aumentando incluso después de alcanzar la saturación  $I_{tf}$ . Cabe destacar que, a voltajes positivos bajos, la curva característica  $I$ - $V$  del circuito muestra un cambio de curvatura distintivo, que no aparece en las curvas  $I$ - $V$  de un solo diodo.

### 7.2.1. Resolución numérica del modelo de circuito.

A continuación se discute en detalle la resolución por métodos numéricos de la ecuación (7.5), que permite calcular la curva característica  $I$ - $V$  del modelo de circuito mostrado en la Figura 7.4b. El método empleado se basa en hallar, para un determinado voltaje aplicado,  $V$ , la intersección entre  $I_{tf}(V_{tf})$  y  $I_{fs}(V_{fs})$ . Para ello, se resuelve numéricamente el sistema de ecuaciones no lineales:

$$I_{tf}(V_{tf}) - I_{fs}(V_{fs}) = 0; \quad (7.6)$$

$$I_{tf}(V_{tf}) \cdot R - V_R = 0; \quad (7.7)$$

$$V_R + V_{tf} + V_{fs} - V = 0. \quad (7.8)$$

Donde  $V_R$  es la caída de voltaje en la resistencia  $R$ . El código de Matlab® para resolver el circuito se muestra en la referencia [15] (Supporting Information).

7.3. EFECTO DE LA TENSIÓN MECÁNICA EN LAS CURVAS CARACTERÍSTICAS  $I$ - $V$  DE CRISTALES DE MoS<sub>2</sub> MULTICAPA.

La Figura 7.5a muestra las curvas  $I$ - $V$  medidas posicionando la punta de AFM conductora sobre un cristal de MoS<sub>2</sub> de ocho capas de espesor y aplicando rampas de voltaje de  $\pm 1V$  entre la punta y el sustrato de ITO bajo distintas tensiones mecánicas, aplicadas localmente con la punta al cristal de MoS<sub>2</sub>. En la figura se muestran también los ajustes por mínimos cuadrados de las curvas experimentales al modelo teórico, realizados empleando la resistencia en serie  $R$ , los factores de idealidad  $n_i$  y las corrientes de saturación  $I_{0,i}$  como parámetros de ajuste. Las  $I$ - $V$  resultantes son marcadamente rectificantes, así como muy sensibles a la tensión mecánica aplicada, presentando un enorme incremento del ratio de rectificación  $|I(-1V)/I(1V)|$ , que pasa de ser  $\sim 1$  a 0 nN de fuerza aplicada a 18 bajo una fuerza aplicada de 80 nN.

Las puntas conductoras de diamante dopado empleadas para las medidas presentan una elevada resistencia a la abrasión, de modo que es posible tomar imágenes de topografía de los cristales investigados sin dañar el recubrimiento conductor de la punta y a continuación medir curvas  $I$ - $V$  posicionando la punta en la región deseada.

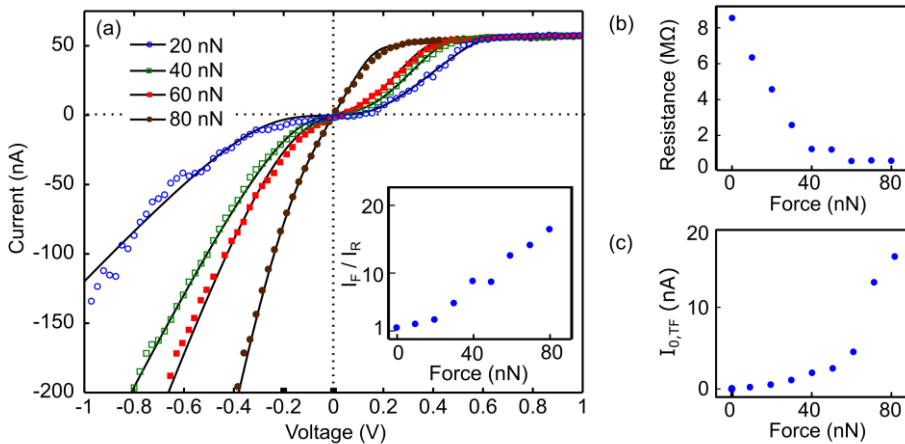


Figura 7.5 – (a) Curvas características  $I$ - $V$  medidas posicionando la punta de AFM sobre un cristal de MoS<sub>2</sub> de ocho capas de espesor con cuatro fuerzas aplicadas distintas: 20, 40, 60 y 80 nN. Las líneas negras son ajustes por mínimos cuadrados al modelo teórico. El cuadro de la esquina inferior derecha muestra el ratio de rectificación del sistema medido a  $\pm 1V$ . (b) Resistencia  $R$  del cristal de MoS<sub>2</sub> extraída de los ajustes por mínimos cuadrados de las  $I$ - $V$  experimentales en función de la fuerza aplicada. Se observa una fuerte disminución de la resistencia  $R$ , de 8.3 MΩ a 0 nN de fuerza aplicada a 0.6 MΩ a 80 nN. (c) Corriente de saturación  $I_{0,TF}$  de la barrera Schottky formada en la interfaz punta/MoS<sub>2</sub>, extraída del ajuste al modelo en función de la fuerza aplicada.  $I_{0,TF}$  varía de forma drástica al aumentar la fuerza aplicada, aumentando en un factor 4800, desde 3.5 pA a 0 nN hasta 17 nA a 80 nN. Imagen reimpresa de la referencia [15].



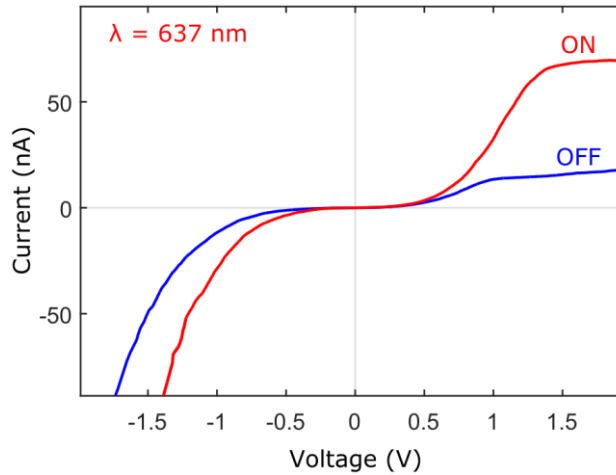


Figura 7.6 – Curvas  $I$ - $V$  de la estructura punta/ $\text{MoS}_2$ /ITO bajo iluminación de longitud de onda  $\lambda = 637 \text{ nm}$  (rojo) y en la oscuridad (azul). Cuando la estructura se encuentra bajo iluminación se bombean electrones a energías superiores a la de las barreras Schottky, de modo que las corrientes de saturación de las dos barreras aumentan.

Se ha observado también que las curvas  $I$ - $V$  obtenidas son notablemente sensibles a la iluminación, por lo que se ha tomado la precaución de mantener el sistema en la oscuridad durante las medidas. La Figura 7.6 muestra dos curvas  $I$ - $V$  medidas sobre un mismo cristal de  $\text{MoS}_2$  sin iluminación (curva azul) y bajo iluminación con un láser de longitud de onda  $\lambda = 637 \text{ nm}$ . Como puede verse, bajo iluminación se produce fotocorriente en el sistema de modo que las corrientes de saturación de las dos interfaces metal/semiconductor aumentan. Aunque la generación de fotocorriente en estructuras verticales de  $\text{MoS}_2$  no se investiga aquí en profundidad, puede ser de gran interés para aplicaciones en fotodetección [20], ya que permitiría fabricar dispositivos con canales semiconductores de menor tamaño.

El modelo de doble diodo anteriormente explicado permite reproducir fielmente las  $I$ - $V$  experimentales de la Figura 7.5. Se ha realizado un ajuste por mínimos cuadrados de las  $I$ - $V$  medidas, empleando como parámetros las corrientes de saturación  $I_{0,i}$ , los factores de idealidad  $n_i$  y la resistencia en serie  $R$ . Las  $I$ - $V$  teóricas resultantes se muestran en la Figura 7.5a (líneas negras). El ajuste por mínimos cuadrados permite también extraer los valores de los distintos parámetros y estudiar su evolución con la fuerza aplicada. La Figura 7.5b muestra la resistencia  $R$  del cristal de  $\text{MoS}_2$ , extraída de los ajustes por mínimos cuadrados de las  $I$ - $V$  experimentales. Se observa que, al aumentar la fuerza aplicada con la punta de AFM,  $R$  disminuye de  $8.3 \text{ M}\Omega$  a  $0 \text{ nN}$  de fuerza aplicada, hasta  $0.6 \text{ M}\Omega$  a  $80 \text{ nN}$ . Este resultado es consistente con las predicciones teóricas para cristales de  $\text{MoS}_2$  sometidos a compresión mecánica vertical [21]: debido a la reducción de la distancia entre capas, el acoplamiento entre capas aumenta, y la resistencia del cristal disminuye. También se ha predicho un efecto similar para cristales de  $\text{MoS}_2$  sometidos a tensión horizontal biaxial [22].

Los parámetros de la barrera MoS<sub>2</sub>/ITO,  $I_{0,fs}$  y  $n_{fs}$ , permanecen inalterados al variar la fuerza aplicada, tomando los valores  $I_{0,fs} = 52$  nA y  $n_{fs} = 1.01$ . Lo mismo sucede con el factor de idealidad de la barrera punta/MoS<sub>2</sub>, que permanece estable con un valor  $n_{fs} = 1.9$  sin embargo, la corriente de saturación  $I_{0,tf}$  muestra una extrema sensibilidad a la fuerza aplicada con la punta de AFM, variando en un factor 4800, desde 3.5 pA a 0 nN hasta 17 nA a 80 nN. Aunque se espera un aumento del área de contacto punta/MoS<sub>2</sub> al aumentar la fuerza aplicada, el cual, de acuerdo con la ecuación (7.2), causaría un aumento proporcional de la corriente de saturación, este efecto es insuficiente para explicar el enorme aumento de  $I_{0,tf}$  observado. Empleando un modelo de contacto Hertziano se ha estimado la variación del área de contacto punta/MoS<sub>2</sub> a causa de la fuerza mecánica aplicada (ver sección 7.4), hallando que dicha área aumenta en un factor 4, más de tres órdenes de magnitud por debajo del aumento observado en la corriente de saturación  $I_{0,tf}$ . Creemos por tanto que la principal causa del aumento de la corriente de saturación es una disminución de la barrera Schottky formada en la interfaz punta/MoS<sub>2</sub>, probablemente causada por una reducción de la afinidad electrónica en el MoS<sub>2</sub> [13, 22, 23]. Debe notarse que, de acuerdo con la ecuación (7.2), la corriente de saturación punta/MoS<sub>2</sub>,  $I_{0,tf}$ , depende exponencialmente de la altura de la barrera Schottky,  $\phi_{tf}$ , con lo que incluso una pequeña disminución de la barrera puede causar un gran aumento de la corriente de saturación. Sustituyendo en la ecuación (7.2) la corriente de saturación por los valores extraídos de los ajustes por mínimos cuadrados se ha estimado que  $\phi_{tf}$  varía en menos de un factor 2, desde ~170 meV a 0 nN de fuerza aplicada hasta ~360 meV a 80 nN.

#### 7.4. ESTIMACIÓN DEL ÁREA DE CONTACTO PUNTA/MoS<sub>2</sub>: MODELO HERTZIANO.

Se ha estimado la dependencia del área de contacto entre la punta del AFM y el cristal de MoS<sub>2</sub> empleando mecánica de contacto Hertziano. Para ello, se modeliza la punta de AFM como una esfera elástica de radio  $R$  y el cristal de MoS<sub>2</sub> como un semiespacio elástico, tal como se muestra en la Figura 7.7a.

De acuerdo con el modelo Hertziano, la fuerza de contacto,  $F$ , y la profundidad de indentación,  $d$ , están relacionadas por [24]

$$F = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} d^{3/2} , \quad (7.9)$$

Donde  $R$  es el radio de curvatura de la punta de AFM (~100 nm para las puntas de diamante conductor empleadas) y  $E^*$  es una función de los módulos de Young,  $E_t$  y  $E_c$ ; y los ratios de Poisson,  $\nu_t$  y  $\nu_c$ ; de la punta de AFM y el cristal de MoS<sub>2</sub>, respectivamente:

$$E^* = \left( \frac{1 - \nu_t^2}{E_t} + \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} \right)^{-1} \quad (7.10)$$

De acuerdo con la literatura, para diamante policristalino se tiene  $\nu_t = 0.2$  y  $E_t = 1200$  GPa y para el MoS<sub>2</sub> (en la dirección vertical) se tiene,  $\nu_t = 0.27$  y  $E_t = 0.83$  GPa.

El radio,  $a$ , del área de contacto está relacionada con la fuerza aplicada como

$$E^* = \left( \frac{3FR}{4E^*} \right)^{1/3}, \quad (7.11)$$

y el área de contacto punta/MoS<sub>2</sub> es

$$A_c = \pi (a^2 + d^2) = \pi \left\{ \left( \frac{3FR}{4E^*} \right)^{2/3} + \frac{1}{R^2} \left( \frac{3FR}{4E^*} \right)^{4/3} \right\}. \quad (7.12)$$

La presión ejercida por la punta en el centro del área de contacto viene dada por

$$P_0 = \frac{1}{\pi} \left( \frac{6FE^*2}{R^2} \right)^{1/3}. \quad (7.13)$$

La Figura 7.7b muestra el área de contacto punta/MoS<sub>2</sub> y la presión aplicada en función de la fuerza aplicada. Para fuerzas aplicadas de entre 10 y 80 nN se estima un incremento del área de contacto de aproximadamente un factor 4, desde 281 nm<sup>2</sup> hasta 1157 nm<sup>2</sup>. En la figura se muestra también la dependencia con la fuerza de la presión aplicada por la punta en el centro del área de contacto.

Otro parámetro de interés es la profundidad de indentación de la punta de AFM en el cristal de MoS<sub>2</sub>, que da una idea del alcance vertical de la deformación producida en el cristal. Se tiene

$$d = \frac{1}{R} \left( \frac{3FR}{4E^*} \right)^{2/3}. \quad (7.14)$$

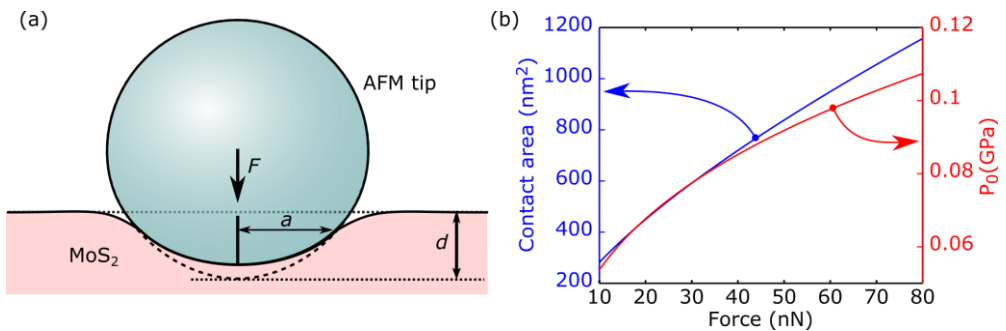


Figura 7.7 – Estimación del área de contacto y la presión ejercida por la punta de AFM. (a) Modelo de contacto Hertziano para la interfaz punta/MoS<sub>2</sub>. La punta de AFM se modeliza como una esfera elástica de radio  $\sim 100$  nm (igual al radio de curvatura de las puntas de diamante empleadas en las medidas) y el cristal de MoS<sub>2</sub> se representa como un semi-espacio elástico. (b) Área de contacto (azul) y presión ejercida en el centro del área de contacto (rojo) en función de la fuerza  $F$  aplicada con la punta de AFM. Imagen reimpresa de la referencia [15].

Para una fuerza de 80 nN se obtiene  $d = 0.76$  nm, comparable con el espesor de una monocapa de MoS<sub>2</sub>, de modo que cabe esperar que solo las primeras capas del cristal de MoS<sub>2</sub> se vean afectadas por la fuerza aplicada, en concordancia con los valores independientes de la fuerza aplicada observados para la interfaz MoS<sub>2</sub>/ITO en el cristal de MoS<sub>2</sub> de ocho capas de espesor.

#### 7.5. EFECTO DE LA TENSIÓN MECÁNICA EN LAS CURVAS CARACTERÍSTICAS $I$ - $V$ DE MONOCAPAS Y BICAPAS DE MoS<sub>2</sub>.

Las  $I$ - $V$  medidas colocando la punta conductora de AFM sobre monocapas (Figura 7.8a) y bicapas (Figura 7.8b) de MoS<sub>2</sub> muestran un carácter rectificante similar al observado en el cristal de ocho capas. No obstante, debido al reducido espesor de los cristales, el mecanismo dominante de transporte en este caso podría diferir de la emisión termoiónica considerada en el modelo [25, 26].

La corriente de saturación MoS<sub>2</sub>/ITO,  $I_{0,fs}$ , obtenida del ajuste por mínimos cuadrados de las  $I$ - $V$  experimentales, decrece con el espesor del cristal de MoS<sub>2</sub>. A 10 nN de fuerza aplicada se tiene  $I_{0,fs} = 52$  nA para el cristal de ocho capas,  $I_{0,fs} = 18$  nA para la bicapa y  $I_{0,fs} = 2.8$  nA para la monocapa. Esta reducción de  $I_{0,fs}$  apunta a un aumento de las barreras Schottky en los cristales de menor espesor, en concordancia con la dependencia de la afinidad electrónica con el espesor del MoS<sub>2</sub> descrita recientemente en la literatura [26-28]. La resistencia  $R$  del cristal también es menor en monocapas y bicapas. A 10 nN se obtiene  $R = 120$  k $\Omega$  para la monocapa y  $R = 11$  k $\Omega$  para la bicapa, muy por debajo de la resistencia  $R = 6500$  k $\Omega$  obtenida para un cristal de ocho capas de espesor.

Se han medido curvas  $I$ - $V$  bajo distintas fuerzas aplicadas con la punta conductora, entre 0 nN y 40 nN para las monocapas de MoS<sub>2</sub> y entre 0 nN y 50 nN para las bicapas. A mayores fuerzas aplicadas, los cristales de MoS<sub>2</sub> suelen resultar dañados. Al igual que en el cristal de ocho capas anteriormente mostrado, se observa que la resistencia,  $R$ , de la monocapa y la bicapa disminuye al aumentar la fuerza aplicada. En la monocapa, la resistencia pasa de ser  $R = 120$  k $\Omega$  bajo 10 nN de fuerza aplicada a  $R = 40$  k $\Omega$  bajo 40 nN. En la bicapa se tiene  $R = 11$  k $\Omega$  bajo 10 nN y  $R = 1.9$  k $\Omega$  bajo 50 nN. Las corrientes de saturación punta/MoS<sub>2</sub>,  $I_{0,tf}$ , muestran una enorme dependencia con la fuerza aplicada, como sucedía en cristales gruesos y, nuevamente, la corriente de saturación MoS<sub>2</sub>/ITO permanece prácticamente independiente de la fuerza aplicada. Se observa también que, al igual que en los cristales de ocho capas, los factores de idealidad de las barreras punta/MoS<sub>2</sub>,  $n_{tf}$ , y MoS<sub>2</sub>/ITO,  $n_{fs}$ , en los cristales de MoS<sub>2</sub> monocapa y bicapa permanecen constantes independientemente de la fuerza aplicada, aunque en este caso,  $n_{fs}$  presenta valores mayores que en los cristales más gruesos. Para la monocapa se obtiene  $n_{tf} = 1.5$  y  $n_{fs} = 1.02$  y para la bicapa  $n_{tf} = 1.7$  y  $n_{fs} = 1.03$ .

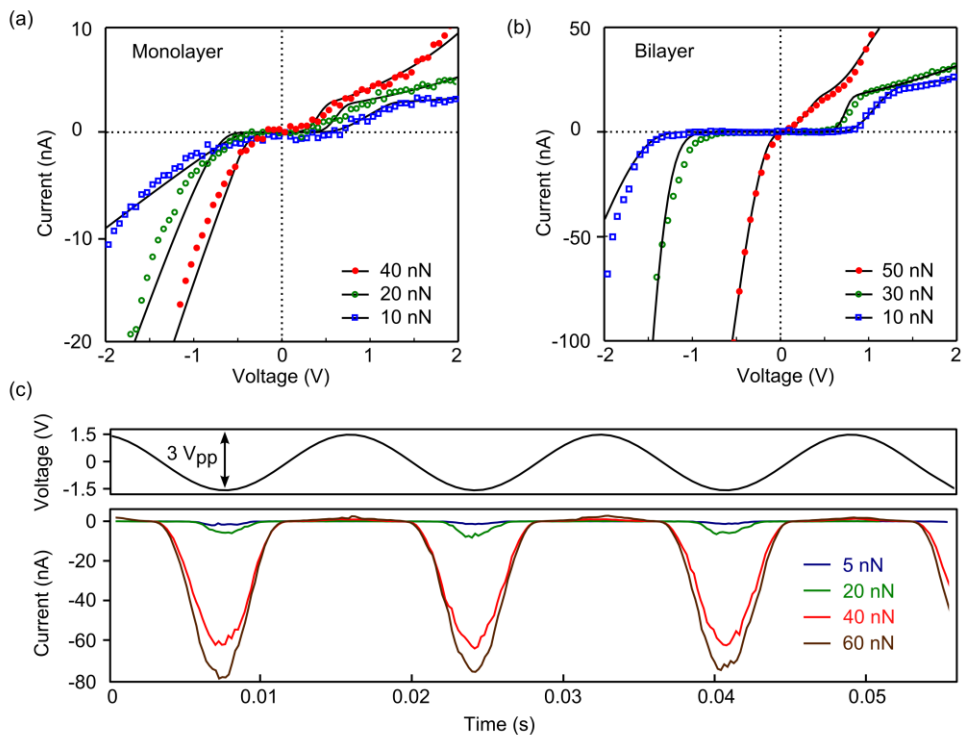


Figura 7.8 – Efecto de la tensión mecánica en las  $I$ - $V$  características adquiridas posicionando la punta de diamante conductor sobre una monocapa (a) y una bicapa (b) de MoS<sub>2</sub> para tres fuerzas de contacto punta/MoS<sub>2</sub> distintas. Las líneas negras son los ajustes por mínimos cuadrados de las  $I$ - $V$  experimentales al modelo termoiónico. (c) Rectificación de una corriente alterna al aplicar un voltaje sinusoidal (1.5 V, 60 Hz) a la estructura punta/MoS<sub>2</sub> monocapa/ITO. Dependiendo de la fuerza aplicada el ratio de rectificación,  $|I(-1V)/I(1V)|$ , aumenta desde 1 a 0 nN hasta 80 a 60 nN. Imagen reimpresa de la referencia [15].

### 7.6. RECTIFICACIÓN DE UN VOLTAJE ALTERNO CONTROLADA MEDIANTE PRESIÓN MECÁNICA.

A modo de ejemplo de aplicación, se muestra como la estructura punta/MoS<sub>2</sub>/ITO puede emplearse como un rectificador de corriente. Se ha aplicado un voltaje alterno sinusoidal (1.5 V, 60 Hz) a una estructura punta/MoS<sub>2</sub> monocapa/ITO mientras se controlaba la fuerza de contacto aplicada con la punta conductora, en el rango entre 5 nN y 40 nN. Como se muestra en la Figura 7.8c, modificando la fuerza aplicada es posible controlar de forma estable y reversible el flujo de corriente a través de la estructura, de modo que esta se comporta como un diodo modulable. Se ha logrado modificar el flujo de corriente en polarización directa, desde ~1 nA a 75 nA al tiempo que se mantenía la corriente inversa rectificadora de forma estable, cambiando el ratio de rectificación a  $\pm 1.5$  V deste ~ 1 a 5 nN de fuerza hasta ~80 a 60 nN.

En resumen, en este capítulo se ha investigado el efecto de la tensión mecánica biaxial en el transporte electrónico a través de estructuras metal/MoS<sub>2</sub>/metal de espesor atómico, con una punta de AFM conductora y un sustrato de ITO a modo de electrodos. Las curvas características *I-V* resultantes muestran un comportamiento altamente rectificante, así como una fuerte dependencia con la tensión mecánica aplicada localmente con la punta de AFM. Las *I-V* experimentales se han reproducido con precisión empleando un modelo termoiónico de doble barrera Schottky, permitiendo determinar las corrientes de saturación y factores de idealidad de las barreras, así como la resistencia del cristal de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico mediante ajuste por mínimos cuadrados de las curvas experimentales al modelo. Se ha observado que la resistencia del cristal de MoS<sub>2</sub> decrece al aplicar tensión mecánica, mientras que la corriente de saturación de la barrera Schottky formada en la interfaz punta/MoS<sub>2</sub> aumenta de forma dramática, debido a una reducción del potencial de barrera. El método aquí mostrado para controlar las propiedades electrónicas de estructuras metal/semiconductor/metal de espesor atómico abre la puerta al desarrollo de nuevos dispositivos electromecánicos, tales como rectificadores de corriente sintonizables mecánicamente o sensores de presión de dimensiones nanométricas.

## REFERENCIAS

1. He, K., et al., *Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2013. **13**(6): p. 2931-2936.
2. Guinea, F., M. Katsnelson, and A. Geim, *Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering*. Nature Physics, 2010. **6**(1): p. 30-33.
3. Feng, J., et al., *Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel*. Nature Photonics, 2012. **6**(12): p. 866-872.
4. Choi, S.-M., S.-H. Jhi, and Y.-W. Son, *Effects of strain on electronic properties of graphene*. Physical Review B, 2010. **81**(8): p. 081407.
5. Fei, R. and L. Yang, *Strain-engineering the anisotropic electrical conductance of few-layer black phosphorus*. Nano letters, 2014. **14**(5): p. 2884-2889.
6. Jain, J.R., et al., *A micromachining-based technology for enhancing germanium light emission via tensile strain*. Nature Photonics, 2012. **6**(6): p. 398-405.
7. Bertolazzi, S., J. Brivio, and A. Kis, *Stretching and breaking of ultrathin MoS<sub>2</sub>*. ACS nano, 2011. **5**(12): p. 9703-9709.
8. Castellanos-Gomez, A., et al., *Elastic properties of freely suspended MoS<sub>2</sub> nanosheets*. Advanced Materials, 2012. **24**(6): p. 772-775.
9. Kaplan-Ashiri, I., et al., *On the mechanical behavior of WS<sub>2</sub> nanotubes under axial tension and compression*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006. **103**(3): p. 523-528.
10. van der Zande, A. and J. Hone, *Optical materials: Inspired by strain*. Nature Photonics, 2012. **6**(12): p. 804-806.
11. Pereira, V.M. and A.C. Neto, *Strain engineering of graphene's electronic structure*. Physical Review Letters, 2009. **103**(4): p. 046801.
12. Castellanos-Gomez, A., et al., *Local strain engineering in atomically thin MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2013. **13**(11): p. 5361-5366.
13. Manzeli, S., et al., *Piezoresistivity and Strain-induced Band Gap Tuning in Atomically Thin MoS<sub>2</sub>*. Nano letters, 2015. **15**(8): p. 5330-5335.
14. Li, C., et al., *Bandgap engineering of monolayer MoS<sub>2</sub> under strain: A DFT study*. Journal of the Korean Physical Society, 2015. **66**(11): p. 1789-1793.
15. Quereda, J., et al., *Strain engineering of Schottky barriers in single- and few-layer MoS<sub>2</sub> vertical devices*. (In Preparation).

16. Li, H., et al., *From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: evolution of Raman scattering*. *Advanced Functional Materials*, 2012. **22**(7): p. 1385-1390.
17. Buscema, M., et al., *The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS<sub>2</sub>*. *Nano Research*, 2014. **7**(4): p. 561-571.
18. Chiquito, A.J., et al., *Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012. **24**(22): p. 225303.
19. Rhoderick, E.H. and R. Williams, *Metal-semiconductor contacts*. Vol. 2. 1988: Clarendon Press Oxford.
20. Lopez-Sanchez, O., et al., *Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS<sub>2</sub>*. *Nature nanotechnology*, 2013. **8**(7): p. 497-501.
21. Li, T. and G. Galli, *Electronic Properties of MoS<sub>2</sub> Nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(44): p. 16192-16196.
22. Scalise, E., et al., *Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of MoS<sub>2</sub>*. *Nano Research*, 2012. **5**(1): p. 43-48.
23. Conley, H.J., et al., *Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub>*. *Nano letters*, 2013. **13**(8): p. 3626-3630.
24. Johnson, K.L., *Contact mechanics*. 1987: Cambridge university press.
25. Fu, D., et al., *Mechanically modulated tunneling resistance in monolayer MoS<sub>2</sub>*. *Applied Physics Letters*, 2013. **103**(18): p. 183105.
26. Li, Y., C.-Y. Xu, and L. Zhen, *Surface potential and interlayer screening effects of few-layer MoS<sub>2</sub> nanoflakes*. *Applied Physics Letters*, 2013. **102**(14): p. 143110.
27. Choi, S., Z. Shaolin, and W. Yang, *Layer-number-dependent work function of MoS<sub>2</sub> nanoflakes*. *Journal of the Korean Physical Society*, 2014. **64**(10): p. 1550-1555.
28. Kaushik, V., D. Varandani, and B.R. Mehta, *Nanoscale Mapping of Layer-Dependent Surface Potential and Junction Properties of CVD-Grown MoS<sub>2</sub> Domains*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. **119**(34): p. 20136-20142.



## 8. Resumen y conclusiones generales

Se han investigado las propiedades ópticas y electrónicas de cristales semiconductores de espesor atómico y se han explorado varias estrategias para manipular dichas propiedades.

En el capítulo 2 se han discutido las propiedades ópticas de cristales de  $\text{TaS}_2$  y  $\text{TaSe}_2$  de espesor atómico, aplicando el método de identificación óptica para caracterizar el espesor de dichos materiales [1, 2]. Adicionalmente se ha descrito una técnica de manipulación controlada de cristales de espesor atómico [3] que permite la fabricación de heteroestructuras por apilamiento de este tipo de cristales.

Dada la elevada sensibilidad de los cristales de espesor atómico al entorno electromagnético, estos materiales pueden verse fuertemente afectados por el sustrato sobre el que se encuentran. En el capítulo 1 se ha investigado el papel del sustrato sobre las propiedades mecánicas de cristales de  $\text{MoS}_2$  de espesor atómico, comprobando que el uso de sustratos atómicamente planos y libres de impurezas, tales como el nitruro de boro hexagonal, permite producir cristales de  $\text{MoS}_2$  de espesor atómico con propiedades más similares a las que tendrían en ausencia de un sustrato [4-6].

Dado que las propiedades ópticas de los cristales de espesor atómico pueden variar localmente debido a inhomogeneidades en el cristal o el sustrato, se ha desarrollado un sistema de microscopía hiperespectral, descrito en el capítulo 4, para investigar la variación espacial de dichas propiedades [7]. Empleando este sistema se han explorado las propiedades ópticas de cristales de  $\text{MoS}_2$  de espesor atómico, permitiendo observar con resolución espacial la variación en energía de los excitones A, B y C con el espesor del cristal.

En el capítulo 5 se ha discutido la dependencia del band gap óptico con el número de capas en cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  de espesor atómico [8]. Se ha observado que el band gap del  $\text{In}_2\text{Se}_3$  aumenta enormemente, multiplicándose por un factor dos al reducirse el espesor del cristal, debido al efecto del confinamiento cuántico de los portadores de carga. En los cristales más finos estudiados (2-3 capas atómicas), se mide un bandgap óptico de 2.8 eV, el doble que en cristales gruesos de  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Gracias a esta dependencia del bandgap con el espesor, es posible modular la absorción óptica de los cristales de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  en el espectro visible y el ultravioleta cercano, lo cual lo convierte en un material muy interesante para aplicaciones en fotodetección.

Otra estrategia para modificar las propiedades de cristales de espesor atómico es deformarlos mecánicamente. En el capítulo 6 se ha discutido el efecto de la deformación mecánica en cristales de fósforo negro [9-11]. Se han fabricado cristales de fósforo negro de espesor atómico con deformaciones periódicas y se han investigado sus propiedades ópticas con

resolución espacial, empleando el sistema de microscopía hiperespectral descrito en el capítulo 4. Se observa que la estructura de bandas de este material varía muy marcadamente bajo deformación mecánica uniaxial. Los cristales de fósforo negro sometidos a este tipo de deformación podrían emplearse para confinar espacialmente portadores de carga en carriles conductores cuasi unidimensionales, facilitando la recolección de portadores de carga fotogenerados [12-14].

Finalmente, en el capítulo 7 se ha discutido el efecto de la deformación mecánica en las propiedades de contactos eléctricos verticales en cristales de MoS<sub>2</sub> de espesor atómico [15]. Para ello, se han transferido cristales de MoS<sub>2</sub> sobre una superficie conductora de ITO y se los ha sometido a deformación mecánica local aplicando presión sobre su superficie con una punta conductora de AFM, al tiempo que se medían curvas características *I-V* de la estructura aplicando un voltaje entre punta y sustrato. Se ha observado que en los contactos verticales metal/MoS<sub>2</sub> se forman barreras Schottky cuyas propiedades dependen dramáticamente de la deformación local producida en el cristal, lo que permite controlar el ratio de rectificación de la estructura punta/MoS<sub>2</sub>/ITO mecánicamente.

---

## REFERENCIAS

1. Navarro-Moratalla, E., et al., *Enhanced superconductivity in atomically thin TaS<sub>2</sub>*. *Nat Commun*, 2016. **7**.
2. Castellanos-Gomez, A., et al., *Fast and reliable identification of atomically thin layers of TaSe<sub>2</sub> crystals*. *Nano Research*, 2013. **6**(3): p. 191-199.
3. Castellanos-Gomez, A., et al., *Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*. *2D Materials*, 2014. **1**(1): p. 011002.
4. Lui, C.H., et al., *Ultraflat graphene*. *Nature*, 2009. **462**(7271): p. 339-341.
5. Castellanos-Gomez, A., et al., *Atomically thin mica flakes and their application as ultrathin insulating substrates for graphene*. *Small*, 2011. **7**(17): p. 2491-2497.
6. Kretinin, A.V., et al., *Electronic properties of graphene encapsulated with different 2D atomic crystals*. *Nano letters*, 2014.
7. Castellanos-Gomez, A., et al., *Spatially resolved optical absorption spectroscopy of single-and few-layer MoS<sub>2</sub> by hyperspectral imaging*. arXiv preprint arXiv:1507.00869, 2015.
8. Quereda, J., et al., *Strong quantum confinement effect in the optical properties of ultrathin  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*. (Submitted), 2016.
9. Quereda, J., et al., *Strong modulation of optical properties in black phosphorus through strain-engineered rippling*. *Nano Letters*, 2016.
10. Ling, X., et al., *The renaissance of black phosphorus*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015. **112**(15): p. 4523-4530.
11. Castellanos-Gomez, A., et al., *Isolation and characterization of few-layer black phosphorus*. *2D Materials*, 2014. **1**(2): p. 025001.
12. Castellanos-Gomez, A., et al., *Local strain engineering in atomically thin MoS<sub>2</sub>*. *Nano letters*, 2013. **13**(11): p. 5361-5366.
13. Feng, J., et al., *Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel*. *Nature Photonics*, 2012. **6**(12): p. 866-872.
14. Li, H., et al., *Optoelectronic crystal of artificial atoms in strain-textured molybdenum disulfide*. *Nature communications*, 2015. **6**.
15. Quereda, J., et al., *Strain engineering of Schottky barriers in single- and few-layer MoS<sub>2</sub> vertical devices*. (In Preparation).



# Lista de publicaciones

## Artículos científicos

2016

[7] - *Strong modulation of optical properties in black phosphorus through strain-engineered rippling.*

Jorge Quereda, Vincenzo Parente, Pablo San-José, Nicolás Agraït, Gabino Rubio-Bollinger, Francisco Guinea, Rafael Roldán, Andres Castellanos-Gomez.

Nano Letters (2016)

[6] - *Enhanced superconductivity in atomically thin TaS<sub>2</sub>.*

Efren Navarro-Moratalla, Joshua O. Island, Samuel Mañas-Valero, Elena Pinilla-Cienfuegos, Andres Castellanos-Gomez, Jorge Quereda, Gabino Rubio-Bollinger, Luca Chirolli, Jose Angel Silva-Guillen, Nicolás Agraït, Gary A. Steele, Francisco Guinea, Herre S.J. van der Zant, Eugenio Coronado.

Nature Communications (accepted).

2015

[5] - *Enhanced Visibility of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> and Black-Phosphorus: Making Optical Identification of 2D Semiconductors Easier.*

Gabino Rubio-Bollinger, Ruben Guerrero, David Perez de Lara, Jorge Quereda, Luis Vaquero-Garzon, Nicolas Agraït, Rudolf Bratschitsch, Andres Castellanos-Gomez.

Electronics, 4(4), 847-856.

[4] - *Spatially resolved optical absorption spectroscopy of single-and few-layer MoS<sub>2</sub> by hyperspectral imaging.*

Andres Castellanos-Gomez, Jorge Quereda, Herko P van der Meulen, Nicolás Agraït, Gabino Rubio-Bollinger.

arXiv preprint. arXiv:1507.00869.

2014

[3] - *Single-layer MoS<sub>2</sub> roughness and friction quenching by interaction with atomically flat substrates.*

Jorge Quereda, Andres Castellanos-Gomez, Nicolás Agraït and Gabino Rubio-Bollinger.

Applied Physics Letters 105 (5), 053111.

2013

[2] - *Fast and reliable identification of atomically thin layers of TaSe<sub>2</sub> crystals.*

Andres Castellanos-Gomez, Efrén Navarro-Moratalla, Guillermo Mokry, Jorge Quereda,

Elena Pinilla-Cienfuegos, Nicolás Agrait, Herre S. J. van der Zant, Eugenio Coronado, Gary A. Steele, Gabino Rubio-Bollinger.  
Nano Research, March 2013, Volume 6, Issue 3, pp 191-199.

## 2011

[1] – *Calibrating the frequency of tuning forks by means of Lissajous figures.*

Jorge Quereda, Marina Ramón, Blanca Silva, Juan José Hinarejos, José Gabriel Rodrigo, Daniel Farías.

American Journal of Physics, Volume 79, Issue 5, pp. 517-520 (2011).

## Capítulos en libros científicos

2013 – *Mechanical properties and electric field screening of atomically thin MoS<sub>2</sub> crystals.*

Jorge Quereda, Gabino Rubio-Bollinger, Nicolas Agrait, Andres Castellanos-Gomez. MoS<sub>2</sub>, 129-153, ed. Springer.

## Artículos en preparación

[8] – *Strain engineering of Schottky barriers in single- and few-layer MoS<sub>2</sub> vertical devices.*

Jorge Quereda, Andrés Castellanos-Gomez, Nicolás Agrait and Gabino Rubio-Bollinger.

[9] – *Strong quantum confinement effect in the optical properties of ultrathin In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*

Jorge Quereda, Gabino Rubio-Bollinger, Nicolás Agrait and Andres Castellanos-Gomez.