

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



TRABAJO DE FIN DE GRADO

Código de TFG: FM01

Dinámica electrónica en materiales bidimensionales

Electron dynamics in two-dimensional materials

Supervisor: Francisco Domínguez-Adame Acosta

Adriana García Alonso

Grado en Física

Curso académico 2023 – 2024

Convocatoria ordinaria

Calificación: 10,0(Matricula de Honor)

Resumen:

A la hora de estudiar cómo se comporta un material, no sólo hay que tener en cuenta su composición, sino también su dimensionalidad y su estructura. El aislamiento del grafeno en 2004 revolucionó el interés por los materiales bidimensionales, el cual continúa presente a día de hoy, ya que estos materiales muestran características muy diferentes a las de los materiales tridimensionales masivos con la misma composición. En concreto, los dicalcogenuros de metales de transición presentan propiedades extraordinarias relacionadas con la optoelectrónica, debido a su estructura cristalina, a la aparición de un *gap* directo cuando se reducen las dimensiones del cristal, y a la creación de pares ligados electrón-hueco. En este trabajo se presenta una revisión bibliográfica de estos materiales, donde se incluyen sus propiedades más notables, además de una contribución personal, en la que se ha desarrollado un modelo teórico que estudia el comportamiento de un excitón bajo la acción de un campo eléctrico externo, seguido de un análisis sobre las medidas eléctricas tomadas en muestras de disulfuro de molibdeno bidimensional (MoS_2) aisladas en el laboratorio.

Abstract:

When it comes to study how a system functions, it is not only its composition but also its dimensionality and structure that must be taken into account. The isolation of graphene in 2004 sparked an interest in two-dimensional materials, which is still growing nowadays, as these materials exhibit very different features from their bulk three-dimensional counterparts. In particular, transition metal dichalcogenides show outstanding properties concerning optoelectronics, owing to their crystalline structure, the appearance of a direct bandgap when the crystal dimensions are reduced, and the creation of electron-hole bound pairs. In this BSc thesis a literature review of these materials is provided, including their most remarkable properties, as well as a personal contribution, in which a theoretical model has been developed to study the behavior of an exciton under the action of an external electric field, followed by an analysis of a series of electrical measures taken on two-dimensional molybdenum disulfide (MoS_2) samples isolated in the laboratory.

ÍNDICE

1.- Introducción a los materiales bidimensionales	1
2.- Dicalcogenuros de metales de transición: TMDs	3
2.1.- Contexto histórico.	4
2.2.- Métodos de síntesis.	4
2.3.- Aplicaciones.	5
3.- Dinámica electrónica de los TMDs	6
3.1.- Estructura cristalina.	6
3.2.- Propiedades físicas	7
3.3.- Excitones	10
4.- Aportación personal	11
4.1.- Modelo teórico	11
4.2.- Resultados experimentales.	14
5.- Conclusiones.	18
Agradecimientos	19
Referencias.	19

1.- INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES BIDIMENSIONALES

En la era actual de la ciencia y la ingeniería moderna, cuando se discute sobre tecnología, es fundamental comprender los sistemas materiales. A menudo, se suele pensar que las propiedades de los materiales se basan en aquello de lo que esté hecho el material. Sin embargo, no es sólo la composición, sino también el tamaño y la dimensionalidad de los materiales, lo que determina su comportamiento. Esta noción es esencial, sobre todo cuando se trata con materiales cuyas dimensiones se reducen a la nanoescala, es decir, que se pueden expresar en nanómetros.^[1]

Desde el aislamiento del grafeno por exfoliación en 2004, surgió una nueva clase de materiales con estructura en forma de una única lámina. El nombre de materiales bidimensionales (2D) se debe precisamente a su estructura, con un grosor aproximadamente igual al de un átomo (en el caso de materiales compuestos, una capa del compuesto). Por tanto, un material 2D atómicamente delgado se define como aquel cuyas cargas libres son prácticamente inmóviles en una dimensión espacial, pero móviles en las otras dos.^{[1],[2],[3]}

Esta propiedad dota a los materiales 2D de nuevas funciones, potencialmente distintas de las de los materiales masivos tradicionales. Gracias a esto, los materiales bidimensionales se han convertido en uno de los sistemas físicos más estudiados, debido a la diversidad de fenómenos inusuales que se producen cuando el transporte de carga y de energía se limitan a un plano.^[3]

Sin embargo, la evolución de los materiales 2D se ha producido sobre todo en estos últimos años, ya que, durante las primeras décadas del siglo XX, la existencia de materiales 2D fue un tema muy debatido entre los físicos. Según la física clásica, los materiales 2D son termodinámicamente inestables a cualquier temperatura finita. Esto se debe a que la termodinámica establece que los sistemas son estables únicamente cuando se encuentran en un estado en el que se minimiza la energía libre de Gibbs. Por tanto, los sólidos y los líquidos tienden a reducir la energía superficial total, que se define como:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, T, p} = \frac{1}{2} N_b \varepsilon \rho_a \quad (1)$$

donde G es la energía libre de Gibbs, A es la superficie, N_b es el número de enlaces rotos en la superficie, ε es la fuerza de enlace, y ρ_a es la densidad atómica superficial.^{[4],[5]}

Existen diferentes mecanismos para reducir esta energía, como la relajación de la superficie, o la reestructuración de la misma mediante la combinación de enlaces no saturados. Considerando que cada enlace químico actúa como una fuerza atractiva, todos los átomos de la superficie están bajo la influencia de una fuerza neta que apunta hacia el interior del material y que es perpendicular a la superficie. Debido a esta fuerza, se puede asumir que la distancia entre las capas atómicas superficial y subsuperficial es menor que en el interior del material masivo. Así, la distancia entre las capas atómicas bajo la superficie también se reduce, mientras que los átomos de la superficie pueden, además, desplazarse lateralmente con respecto a la capa atómica subsuperficial, con el fin de minimizar la energía superficial.^[5]

Para los materiales masivos, dicha reducción en la dimensión de la red es demasiado pequeña como para observar una influencia apreciable en el parámetro de red del cristal, y, por lo tanto, en la energía del material. Sin embargo, un desplazamiento lateral o hacia el interior de los átomos de la superficie de un material 2D provocaría una reducción notable en la longitud de enlace de dichos materiales. Esto causaría una aglomeración en la superficie, haciendo que la minimización de la energía libre de Gibbs no fuera posible.^[5]

Sin embargo, todas estas aproximaciones teóricas quedaron atrás cuando, en 2004, Novoselov y Geim aislaron el primer material bidimensional de una sola capa, el grafeno, mediante la exfoliación consecutiva de grafito con cinta Scotch. La importancia de este logro se hizo palpable en 2010, cuando ambos investigadores fueron galardonados con el premio Nobel en Física. Esto supuso un gran progreso científico en el campo de la ciencia de materiales, ya que este hecho confirmó que la estabilidad de materiales de una sola capa y de pocos átomos de espesor era factible, y que, además, dichos materiales presentaban propiedades excepcionales con un gran potencial tecnológico.^{[1],[6]}

El aislamiento del grafeno, sumado a los rápidos avances que se estaban realizando en los métodos de síntesis de materiales, hizo que los científicos comenzaran una carrera a contrarreloj en la que el principal objetivo era obtener materiales 2D basados en elementos diferentes al carbono para estudiar sus propiedades. Desde entonces, se han identificado muchos otros materiales 2D, entre los que destacan, además de los pertenecientes a la familia del grafeno (como el germaneno o el siliceno), el nitruro de boro hexagonal (hBN), los óxidos 2D de diferentes metales (como, por ejemplo, titanio, cobalto, cobre o tungsteno), o los calcogenuros 2D, que se forman cuando un metal de transición se une con un elemento del grupo de los anfígenos.^[1]

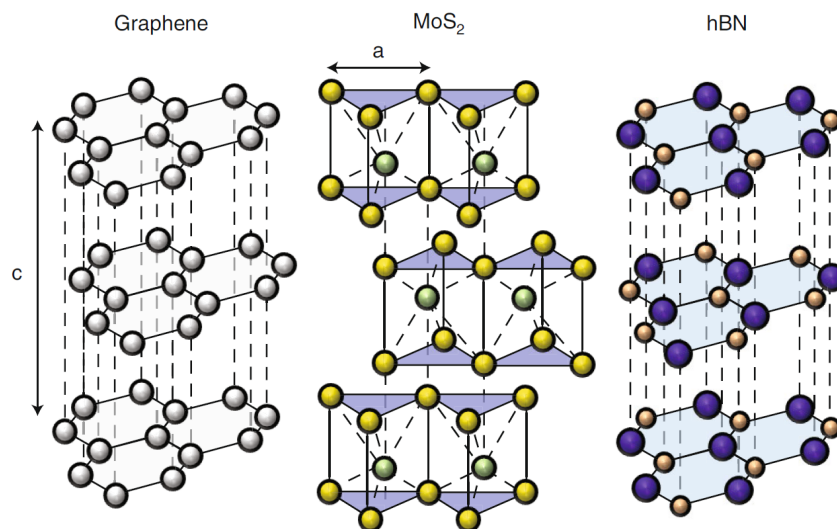


Figura 1: Diferentes estructuras para algunos de los materiales bidimensionales mencionados en el texto: grafeno (semimetal), MoS₂ (calcogenuro 2D, semiconductor) y nitruro de boro hexagonal (aislante).^[7]

Además, algunas de las características únicas de estos materiales, como su reducida dimensionalidad y su simetría, favorecen la aparición de fenómenos físicos que no se encuentran en los materiales masivos de la misma composición. Estas diferencias se deben, principalmente, a la transformación que sufre el material en su estructura de bandas cuando es exfoliado en monocapas. De hecho, como los materiales 2D se encuentran única y completamente constituidos por su propia superficie, la presencia de defectos e impurezas puede modificar drásticamente sus propiedades, ya que los efectos sobre la superficie en este tipo de materiales son considerables, comparados con los materiales masivos.^[8]

Por otro lado, la naturaleza bidimensional de estos sistemas permite que sean flexibles, resistentes y extraordinariamente delgados. Por lo general, todo esto posibilita que tengan propiedades muy útiles, como una alta movilidad de portadores, una estructura electrónica modulable, y una gran conductividad eléctrica a altas temperaturas. Por todo ello, la investigación en materiales 2D es un campo muy activo actualmente, y se espera que su desarrollo ayude a mejorar la tecnología de hoy en día. Sus extraordinarias propiedades de transporte podrían ofrecer nuevas oportunidades para los dispositivos de computación cuántica y aquellos basados en la espintrónica. Actualmente, la unión multicapa de diferentes materiales 2D tiene un amplio rango de aplicaciones, como, por ejemplo, en baterías, supercondensadores y uniones *p-n*.^[8]

También, dependiendo de su composición química y de su estructura cristalina, los materiales 2D pueden ser conductores, semiconductores o aislantes, permitiendo así que las aplicaciones de estos materiales en electrónica, fotónica y almacenamiento de energía sean muy diversas.^[3]

2.- DICALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN: TMDS

Los dicalcogenuros de metales de transición (del inglés TMDs, *transition metal dichalcogenides*) son un grupo de materiales 2D estratificados de estructura hexagonal con la fórmula molecular MX_2 , donde M representa un metal de transición que suele encontrarse entre los grupos 4 y 7 de la tabla periódica, como el molibdeno (Mo), el tungsteno (W) o el niobio (Nb); y X representa un elemento del grupo de los anfígenos diferente al oxígeno, como el azufre (S), el selenio (Se) o el telurio (Te).^[3]

En los materiales tridimensionales, los átomos de los compuestos MX_2 se ordenan de manera estratificada, de tal manera que las capas se apilan unas encima de otras de manera ordenada, en lo que se conocen como sólidos de van der Waals. En ellos, existe una fuerte unión dentro de las capas (*strong intralayer bonding*), ya que los elementos de una misma capa se encuentran unidos por enlaces covalentes; y una débil unión entre capas (*weak interlayer bonding*), ya que las monocapas se unen por enlaces de van der Waals. Además, cada capa individual de los TMDs (es decir, cuando éstos se encuentran en su forma bidimensional) consta de tres monocapas atómicas en las que el metal de transición se acomoda entre dos anfígenos, como si fuera un sándwich. A su vez, los enlaces de los átomos de los anfígenos están saturados, por lo que no son muy reactivos.^[9]

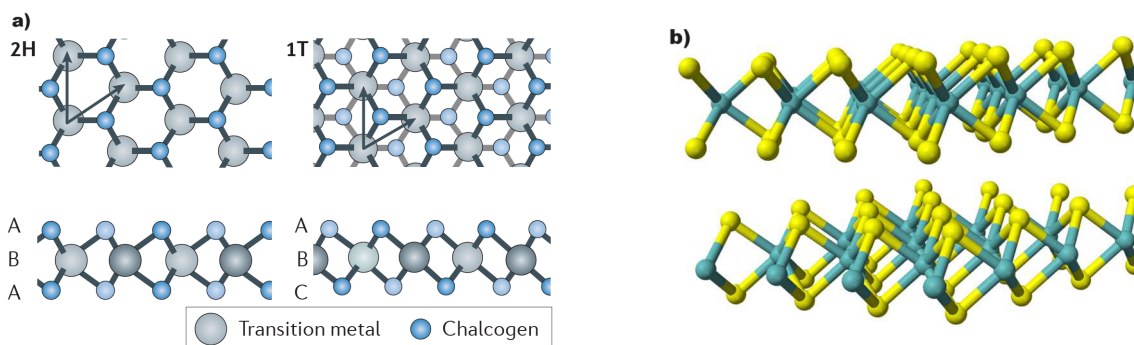


Figura 2: Estructura de un TMD. a) Vista de planta con los vectores de la red hexagonal. b) Vista lateral, donde los átomos azules representan el metal de transición, y los amarillos, el calcógeno.^{[10],[11]}

2.1.- CONTEXTO HISTÓRICO

Los TMDs tienen una historia extensa, para tratarse de materiales 2D. La estructura cristalina de los materiales masivos de los TMDs fue determinada por primera vez por Linus Pauling en 1923. Así, a finales de la década de 1960, se conocían unos 60 TMDs, de los cuales al menos 40 de ellos tenían una estructura estratificada a base de capas apiladas unas encima de otras. Los primeros informes sobre el uso de cintas adhesivas para exfoliar capas ultrafinas de MoS_2 , de Robert Frindt, datan de 1963.^[10]

De manera paralela, mientras se estaba desarrollando la investigación sobre nanotubos y fullerenos de carbono en la década de 1990, Reshef Tenne y otros dedicaron grandes esfuerzos en el área de los fullerenos y nanotubos inorgánicos, que comenzaron con el descubrimiento de los nanotubos de WS_2 , seguidos de la síntesis de nanotubos y nanopartículas de MoS_2 . El rápido avance en las investigaciones relacionadas con el grafeno, que comenzó en 2004 cuando éste se aisló por primera vez, impulsó el desarrollo y la búsqueda de técnicas adecuadas para trabajar con materiales estratificados, abriendo camino a nuevos estudios de los TMDs y, en particular, de sus láminas ultrafinas bidimensionales.^[10]

Actualmente, la investigación sobre las características y el aprovechamiento de los dicalcogenuros de metales de transición 2D es un área muy activa dentro del campo de la ciencia de materiales, especialmente por sus propiedades ópticas y eléctricas, así como su uso en diversas aplicaciones fotónicas y optoelectrónicas.^[10]

2.2.- MÉTODOS DE SÍNTESIS

Desde la primera exfoliación del grafeno en 2004 con cinta Scotch, la obtención de láminas de los diferentes materiales bidimensionales que se han ido descubriendo normalmente dependía del uso de esta técnica, que consiste en la separación de escamas o copos (*flakes*) del material 2D mediante la retirada rápida de cinta adhesiva sobre el material masivo. Sin embargo, para conseguir cantidades suficientes de TMDs para aplicaciones industriales, es necesario aumentar el tamaño de las obleas de los TMDs extraídas por exfoliación e integrarlas con otros materiales de interés tecnológico. Esto constituye un aspecto esencial en el desarrollo y la evolución de los métodos de síntesis de dichos materiales.^[11]

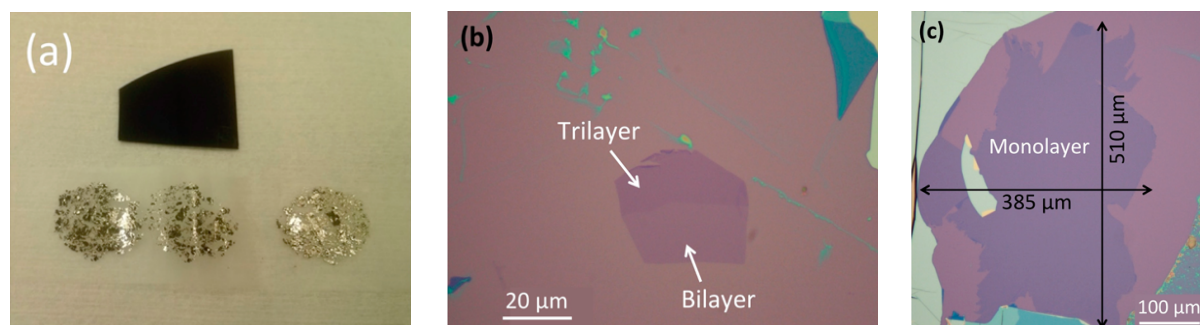


Figura 3: Proceso de exfoliación mecánica del grafeno. a) Cinta adhesiva con copos de grafeno exfoliados junto al material masivo. b) Bicapa (clara) y tricapa (oscura) de grafeno vistas con microscopio óptico sobre un sustrato de silicio. c) Monocapa de grafeno con sus dimensiones sobre un sustrato de SiO_2 vista con un microscopio óptico.^[12]

La obtención de TMDs en forma 2D puede llevarse a cabo mediante técnicas *top - down* (de arriba a abajo) o *bottom - up* (de abajo a arriba). En las primeras, se parte de un material masivo que se va reduciendo y moldeando hasta conseguir la estructura deseada. Algunos ejemplos de estas técnicas son la exfoliación mecánica y la exfoliación química, siendo esta última aquella en la que se emplean agentes químicos que se intercalan entre las capas del material masivo para debilitar los enlaces entre ellas, y así conseguir aislar diferentes capas. Por otro lado, las técnicas *bottom - up* consisten en la síntesis de materiales a partir de componentes más pequeños (átomos o moléculas), que se ensamblan y se hacen crecer, con el fin de obtener una estructura final ordenada.^[13]

Estas técnicas se suelen utilizar cuando se desea un alto nivel de precisión y control en la estructura del material. Dentro de éstas, destacan la deposición en capas atómicas (*Atomic Layer Deposition*, ALD), la deposición química de vapor de compuestos metalorgánicos (*Metal Organic Chemical Vapour Deposition*, MOCVD) y los métodos directos de deposición, como la pulverización catódica, la deposición por láser pulsado (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) o la deposición por haz de electrones.^[13]

Sin embargo, la deposición química de vapor (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) es uno de los métodos más efectivos que se conocen para crecer áreas considerablemente grandes de TMDs 2D. La forma más sencilla de este método para el crecimiento de TMDs consiste en la evaporación conjunta de óxidos metálicos y precursores de calcógenos, que dan lugar a una reacción en fase vapor, seguida de la formación de un TMD 2D estable sobre un sustrato preparado para ello. Por ejemplo, para sintetizar láminas de MoS₂, se hace reaccionar MoO₃ con azufre gaseoso a altas temperaturas (650°C) y, mediante una reacción química en fase vapor, el azufre va sustituyendo al oxígeno del MoO₃, obteniendo finalmente láminas de MoS₂ sobre un sustrato de silicio.^[13]

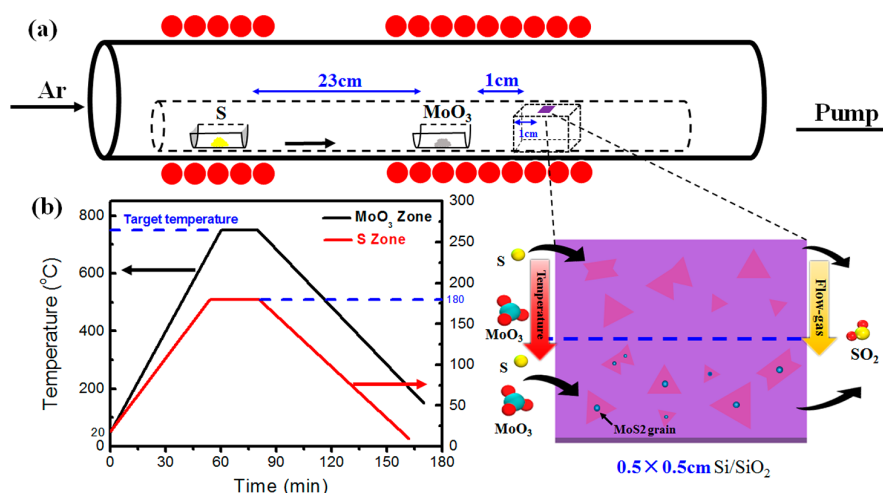


Figura 4: Esquema de la síntesis por CVD. a) Diagrama del montaje de CVD para la producción de MoS₂. El recuadro es una vista esquemática del sustrato de silicio que ilustra el crecimiento de MoS₂ bajo diferentes temperaturas y flujos de gas. b) Evolución de la temperatura del horno.^[14]

Otra opción es emplear la técnica que se conoce como el ‘método de los dos pasos’. En este caso, se deposita una fina capa del metal de transición que interesa sobre un sustrato de silicio, seguido de una reacción térmica con el vapor del calcógeno que compone el TMD a altas temperaturas (300-700°C) en una atmósfera inerte. Con este método se han conseguido láminas considerablemente extensas. En ambos casos se ha de controlar atentamente la concentración de los precursores, la temperatura y el tiempo de deposición, para conseguir monocapas de buena calidad.^[13]

2.3.- APLICACIONES

Las bicapas y las monocapas de los TMDs son consideradas unos materiales extraordinariamente útiles en los campos de la tecnología relacionados con electrónica, fotónica, detección mediante sensores y almacenamiento de energía; debido a sus propiedades físicas únicas, entre las que destacan la resistencia mecánica, su flexibilidad, un *gap* modificable y la transparencia óptica.^[13]

Una de las principales aplicaciones de los TMDs son los TFT, del inglés *thin film transistor*. Este tipo de transistores se utilizan para mejorar la calidad de la imagen en pantallas LCD (*liquid crystal display*), ya que cada píxel se ilumina de manera independiente. Se construyen de tal manera que se sitúa una capa delgada de un semiconductor (TMD) entre dos electrodos metálicos. Así, cuando se aplica una tensión en el transistor, se crea un campo eléctrico que puede controlar el flujo de la corriente a través del semiconductor.^[13]

Esto permite que el TFT actúe como un interruptor, permitiendo o no el paso de la corriente eléctrica. Por tanto, cuando se aplican diferentes voltajes en los transistores individuales de cada píxel, se puede regular la cantidad de luz que pasa a través de éstos, aprovechando estas variaciones para crear diferentes niveles de brillo y color en la pantalla.^[13]

En concreto, el MoS₂ monocapa, uno de los TMDs más estudiados, presenta interesantes propiedades optoelectrónicas, como su *gap* directo, que oscila entre los 1.2 y 1.9 eV, y un coeficiente de absorción superior a 10⁵ cm⁻¹ en un amplio intervalo del espectro de emisión solar. Estas propiedades son clave para su uso en aplicaciones fotovoltaicas. De hecho, se ha demostrado que, cuando se deposita una monocapa de MoS₂ de tipo *n* sobre un sustrato de silicio de tipo *p*, el dispositivo fotovoltaico basado en la unión *p-n* resultante es capaz de producir una eficiencia de conversión de potencia notablemente alta, comparable a la obtenida para materiales de células solares tradicionales. Se trata de un rendimiento extraordinario para un material de sólo 0.33 nm de espesor, en comparación con el espesor de 250 µm utilizado para la tecnología actual basada en el silicio. Además, el azufre y el molibdeno son materias primas abundantes y baratas, en comparación con las que consiguen rendimientos similares.^[15]

Por tanto, se puede concluir que, gracias a las propiedades optoelectrónicas que poseen los TMDs, tienen un amplio rango de aplicaciones relacionadas con la electrónica y la fotónica. Además de los dos grandes ejemplos mencionados anteriormente, los TMDs también son considerablemente útiles en la fabricación de fotodetectores, sensores, dispositivos emisores de luz o baterías para el almacenamiento de energía.^[15]

3.- DINÁMICA ELECTRÓNICA DE LOS TMDs

3.1.- ESTRUCTURA CRISTALINA

Como se ha mencionado anteriormente, los TMDs cuentan con una estructura laminar de estequiometría MX₂, donde, según esta nomenclatura, M corresponde a un metal de transición, normalmente de los grupos IV (Ti, Zr, Hf), V (V, Nb, Ta) o VI (Mo, W), y X pertenece a un elemento del grupo de los anfígenos diferente del oxígeno (grupo XVI), como el azufre (S), el selenio (Se) o el telurio (Te). El metal de transición y el anfígeno (o calcógeno) están unidos fuertemente a través de enlaces covalentes, dando lugar así a capas organizadas por conjuntos X-M-X. De esta forma, la estructura completa del material masivo se obtiene mediante el apilamiento de dichas capas, unas encima de otras, las cuales se mantienen, a su vez, unidas a través de interacciones de van der Waals.^[16]

Por otro lado, uno de los rasgos distintivos de los TMDs es su marcado polimorfismo. En el material masivo, los TMDs cristalizan en diferentes estructuras, dependiendo de las secuencias de apilamiento de las láminas y el número de coordinación del metal de transición. Así, el metal puede presentar coordinación octaédrica o prismática trigonal, tal y como se representa en la figura 5. La coordinación octaédrica proporciona polimorfos con simetría trigonal (T), mientras que la coordinación prismática trigonal presenta fases hexagonales (H).^[16]



Figura 5: Coordinación octaédrica (panel a)) y coordinación prismática trigonal (panel b)). El átomo azul representa al metal, y los naranjas, a los calcógenos.^[16]

Aunque existen muchas combinaciones posibles para las estructuras que podrían exhibir los TMDs, los poliformos más comunes son el 1T y el 2H. En esta nomenclatura, conocida como notación de Ramsdell, el número representa la cantidad de láminas que contiene la celda unidad, mientras que la letra hace referencia a la simetría local con respecto al metal (H, hexagonal; T, trigonal). La celda unidad se define en el eje c , perpendicular al plano de las capas, y los ejes a y b , a lo largo de la dirección donde las distancias X-X en el plano laminar son mínimas, como se muestra en la figura 6.^[16]

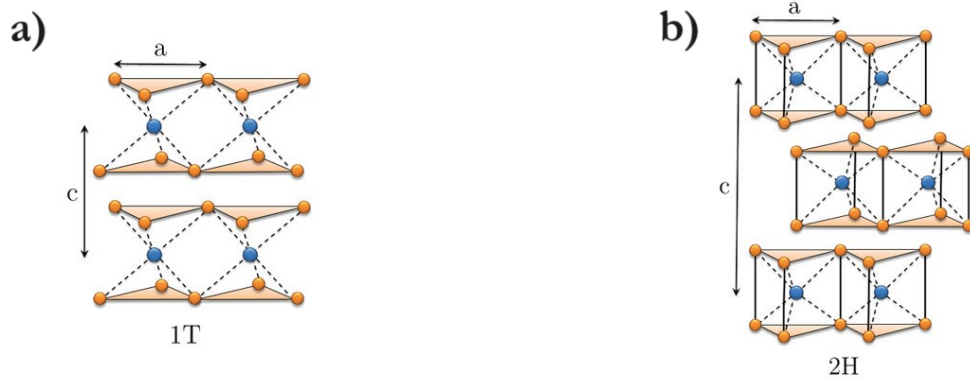


Figura 6: Politipo 1T (panel a)), con simetría trigonal; y politipo 2H (panel b)), con simetría hexagonal, respectivamente. De nuevo, el átomo azul representa al metal, y los naranjas, a los calcógenos.^[16]

En primer lugar, la coordinación octaédrica da lugar a polimorfos 1T con simetría trigonal. En estas fases, uno de los átomos del calcógeno se desplaza con respecto al otro dentro de los bloques X-M-X, generando láminas de tipo AbC, donde las letras mayúsculas se refieren al calcógeno y la letra minúscula hace referencia al metal de transición. Como se trata de un polimorfo 1T, sólo es necesaria una capa X-M-X para formar la celda unidad, por lo que el orden de apilamiento del sólido masivo sería AbC AbC.^[16]

Por otro lado, a partir de la coordinación prismática trigonal, se obtienen polimorfos 2H con simetría hexagonal. En este caso, los átomos del calcógeno, dentro de la misma capa, están alineados verticalmente a lo largo del eje c . Así, a cada lámina se le asigna la notación AbA. Ya que es un polimorfo 2H, en este caso son necesarias dos capas X-M-X para formar la celda unidad. En estas fases, con la misma notación que en el caso anterior, el orden de apilamiento es del tipo AbA BaB. Esto implica que, dentro de la celda unidad, hay un pequeño desplazamiento entre las dos láminas, por lo que éstas no se encuentran alineadas en la dirección perpendicular al plano de las capas.^[16]

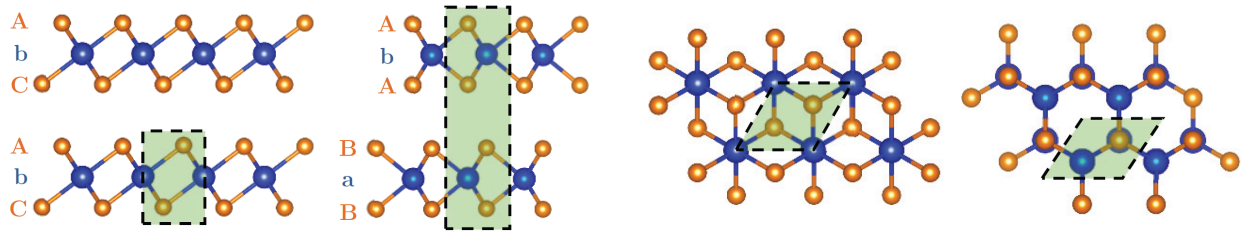


Figura 7: Estructura cristalina de las láminas X-M-X pertenecientes a los polimorfos 1T y 2H de los TMDs. Las dos primeras figuras corresponden con una vista lateral de las diferentes láminas y su orden de apilamiento, 1T y 2H, respectivamente. Las dos últimas figuras representan la vista superior a lo largo del eje c de ambos polimorfos. En todos los casos aparece sombreada la celda unidad.^[16]

3.2.- PROPIEDADES FÍSICAS

Debido a la extensa variedad estructural y composicional que ofrecen los TMDs, resulta fácil deducir que presentan un amplio espectro de propiedades. Esto es un resultado directo de la facilidad que presentan estos materiales para modificar su estructura electrónica a través de diversos mecanismos.^[16]

En relación a este concepto, existen ejemplos claros cuando se comparan los TMDs con el grafeno. Entre otros, según algunos resultados experimentales, el grafeno muestra una movilidad electrónica considerablemente alta, superior a $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 2 K. Sin embargo, la ausencia de un *gap* reduce su utilidad en dispositivos electrónicos. En cambio, el conjunto de TMDs cuenta con un amplio espectro de valores de *gaps* electrónicos modulables entre 0.5 y 2.0 eV, además de conservar valores de algunas propiedades electrónicas del mismo orden de magnitud que las del grafeno. Así, algunos compuestos como el MoX_2 o el WX_2 , con *gaps* de entre 1.3 y 1.6 eV, son considerados semiconductores; mientras que otros como el NbX_2 o el TaX_2 tienen comportamiento metálico. Todo esto es lo que, principalmente, justifica que el interés sobre las propiedades optoelectrónicas de estos materiales haya crecido tanto en estos últimos años.^[16]

Además, dado que el comportamiento de los TMDs al reducir su dimensionalidad es diferente al que tienen en forma de material masivo, el estudio de las propiedades de estos materiales desde el punto de vista de la nanociencia también resulta interesante. De hecho, si los TMDs ya mostraban una amplia variedad de características como materiales masivos, el hecho de trabajar con sistemas de unas pocas láminas de estos materiales ha supuesto avances científicos y tecnológicos significativos. Esto se debe a los efectos de superficie y las consecuencias del confinamiento cuántico que surgen de trabajar con la forma laminar de los TMDs.^[17]

La figura 8 muestra el diagrama de bandas para el MoS_2 y el WS_2 como materiales masivos y monocapas. Ambos presentan, en forma masiva, un *gap* indirecto con valores de 1.2 y 1.3 eV, respectivamente. Sin embargo, el *gap* indirecto se transforma gradualmente al reducir el número de láminas del sólido, de tal manera que, al alcanzar la monocapa, se obtiene un *gap* directo mayor que el original. Estos cambios en la estructura de bandas que surgen al reducir el número de láminas son debidos al confinamiento cuántico y a las alteraciones en la interacción entre los orbitales *p* del calcógeno y los orbitales *d* del metal. De hecho, la reducción a una única monocapa provoca el corrimiento al azul (*blueshift*) de las características de absorción, ya que desplaza el *gap* al rango de la luz visible. Esto es lo que, precisamente, les convierte en materiales interesantes en optoelectrónica, ya que el resultado de este proceso es una mejora drástica en la eficiencia de fotoluminiscencia.^[17]

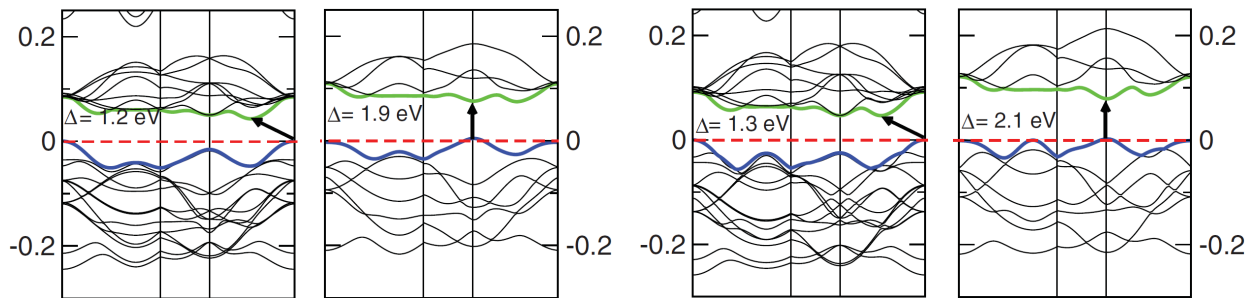


Figura 8: Diagramas de bandas para el MoS_2 y el WS_2 . De izquierda a derecha, material masivo de MoS_2 , monocapa de MoS_2 , material masivo de WS_2 y monocapa de WS_2 . El *gap* del MoS_2 aumenta de 1.2 eV a 1.9 eV, mientras que el del WS_2 crece de 1.3 eV a 2.1 eV.^[17]

Por otro lado, algunos estudios demuestran que dopar los TMDs basados en el molibdeno con otros metales como el niobio (Nb), el tungsteno (W) o el tantalio (Ta) permite convertir al material semiconductor en metal. Por ejemplo, para dopados con Nb, a partir de la diferencia de carga, se puede ver que los átomos de Nb pierden más electrones que los átomos de Mo. Teniendo en cuenta que el átomo de Nb tiene un electrón en el orbital *d* menos que el átomo de Mo, los átomos de Nb actúan como huecos dopados en la lámina de MoS_2 . Esto provoca el descenso del nivel de Fermi e induce una transición de semiconductor a metal en la lámina de MoS_2 . Además de lograrlo con el dopado, este cambio también se puede conseguir con cambios drásticos en la temperatura y la presión.^[18]

Con respecto a las propiedades térmicas de los TMDs, se han realizado varios estudios con el fin de analizar la conductividad térmica de estos materiales. Por citar un ejemplo, en 2010 se confirmó que la conductividad térmica del MoS₂ es muy anisotrópica. La conductividad térmica en el plano (a lo largo de la capa) es de (18.6 ± 1.42) W/(m·K), mientras que en la dirección perpendicular a la lámina es de sólo (4.17 ± 0.36) W/(m·K). Por tanto, el factor anisótropo es del orden de 4. De todas formas, la conductividad térmica obtenida es muy inferior a la del grafeno (5000 W/(m·K)). De esta manera, se sugirió que dos especies atómicas diferentes en el MoS₂, a diferencia de un solo átomo de carbono en el grafeno, reducen significativamente el camino libre medio de los fonones y, por tanto, la conductividad térmica.^[19]

Otra de las propiedades que hace interesantes a los TMDs es la posibilidad de modificar su *gap*. En aplicaciones electrónicas, a menudo es necesario ajustar el valor del *gap* con el fin de aumentar la movilidad de los portadores en los semiconductores, o mejorar la eficacia de emisión de los dispositivos emisores de luz. Esto puede hacerse mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, la inserción química de diferentes grupos funcionales, o a través de deformaciones. Emplear tensión sobre los semiconductores se considera una de las estrategias más eficaces en la ingeniería del *band-gap*, ya que, a diferencia de la funcionalización química, deformar el material no introduce desorden en la red cristalina ni daña las monocapas, y, en contraste con los campos eléctricos externos, que sólo son capaces de modificar el *gap* de materiales con, mínimo, dos capas, aplicar tensiones es también efectivo sobre monocapas.^[19]

Uno de los casos más estudiados en la que se conoce como ingeniería de deformación (*strain engineering*) es el MoS₂. Las medidas suelen hacerse aplicando tensión mecánica por tracción bilateral en las monocapas de MoS₂ a través de un sustrato elástico. En concreto, se ha demostrado que la densidad de estados de los orbitales *d* de los átomos de molibdeno se ve notablemente afectada por la deformación aplicada, por lo que las posiciones del máximo de la banda de valencia y del mínimo de la banda de conducción del MoS₂ monocapa (es decir, el *gap*) son sensibles a la deformación aplicada. Esto permite que el *gap* del MoS₂ monocapa manifieste una transición de *gap* directo a indirecto, debido a la pequeña variación del parámetro de red y su correspondiente cambio en la simetría del cristal, tal y como queda reflejado en la figura 9.^[19]

Además, para las tensiones que se encuentran dentro de un margen en torno al cero ($-0.13 < \varepsilon < 0.03$), la monocapa de MoS₂ se comporta como un semiconductor de *gap* directo. Sin embargo, cuando se ejercen tensiones mayores, pertenecientes al intervalo ($0.03 < \varepsilon < 0.09$), pasa a ser un semiconductor de *gap* indirecto. Todo ello se calcula, normalmente, mediante DFT (*Density Functional Theory*) u otras aproximaciones autoconsistentes. Los resultados suelen diferir en décimas de eV, pero la conclusión es clara: el valor del *gap* disminuye al aumentar la tensión de tracción. También es importante mencionar que, a la tensión de tracción crítica, $\varepsilon = 0.1$, el MoS₂ se convierte en metal debido al solapamiento de los orbitales d_z^2 en el nivel de Fermi. Con esta deformación, el *gap* desaparece, ya que los bordes de las bandas de valencia y conducción se solapan.^[19]

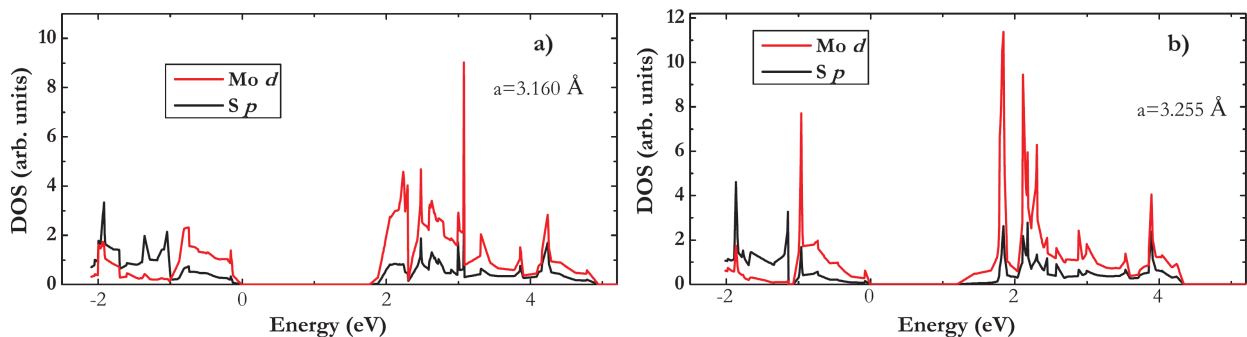


Figura 9: Densidad de estados para el orbital *d* del molibdeno y el orbital *p* del azufre en una monocapa de MoS₂. Se puede observar como el *gap* disminuye de la figura a) (1.9 eV, $\varepsilon = 0\%$) a la figura b) (1.4 eV, $\varepsilon = 3\%$) gracias a la tensión biaxial aplicada. Como consecuencia de ello, el parámetro de red aumenta de 3.160 Å a 3.255 Å.^[19]

3.3.- EXCITONES

Los excitones se definen como estados ligados similares al átomo de hidrógeno, formados por un electrón, con carga negativa, y un hueco, con carga positiva. Normalmente, se generan mediante fotoexcitación en semiconductores. Cuando éstos se encuentran en equilibrio térmico, casi todos los electrones están en la banda de valencia. A continuación, si un fotón incide con la energía suficiente (con una frecuencia que supere el *gap*), éste es absorbido por un electrón de la banda de valencia, adquiriendo la energía necesaria para excitarse y subir a un nivel de energía más alto. Si el electrón es capaz de promocionar a la banda de conducción, en la banda de valencia queda un hueco, que se encuentra atraído por el electrón gracias a la interacción coulombiana. Este par ligado recibe el nombre de excitón. Los excitones pueden moverse por la red, comportándose como una partícula con masa efectiva y carga neta cero, ya que la carga del hueco, que es igual a la del electrón pero con signo positivo, se cancela con la negativa del propio electrón.^[20]

A su vez, con el objetivo de explicar la creación del excitón, se considera el estado fundamental del cristal como un estado de vacío en el que no existe ni el electrón en la banda de conducción ni el hueco en la banda de valencia. Tras la absorción del fotón, se consigue el primer estado excitado, con un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia. La transición del estado fundamental al primer estado excitado se produce por la absorción de fotones con conservación de la energía y el momento, es decir,

$$\hbar\omega = E_G + E_{kin,e} + E_{kin,h} \quad \hbar\vec{k}_{phot} = \hbar\vec{k}_e + \hbar\vec{k}_h \quad (2)$$

donde $\hbar\omega$ y $\hbar\vec{k}_{phot}$ son la energía y el momento del fotón, E_G es la energía del *gap*, y $E_{kin,e}$, $E_{kin,h}$, \vec{k}_e y \vec{k}_h son las energías cinéticas y los momentos del electrón y del hueco, respectivamente.^[21]

Además, los excitones pueden recombinarse de manera radiativa, lo que conlleva la liberación de energía en forma de fotones. Este hecho es el que provoca la aparición de propiedades ópticas muy interesantes a la hora de construir dispositivos electrónicos, aunque también es cierto que los excitones no son sencillos de manipular. En los semiconductores típicos, como el silicio, el gran apantallamiento dieléctrico y la masa efectiva reducida de las cuasipartículas dan lugar a excitones con energías de enlace bastante pequeñas, del orden de 1-10 meV. Por tanto, la energía de ligadura de un excitón es despreciable en comparación con las fluctuaciones térmicas, a menos que se enfríe a bajas temperaturas (a temperatura ambiente se tiene una energía térmica de 25-26 meV). Sin embargo, los excitones de los TMDs se encuentran fuertemente ligados. La interacción de Coulomb en este caso se ve reforzada gracias al confinamiento cuántico que aporta la baja dimensionalidad de estos materiales, así como el bajo apantallamiento dieléctrico de la red. Esto hace que la energía de ligadura de los excitones de este tipo de materiales sea de cientos de meV.^{[20],[21]}

Asimismo, los espectros ópticos de los TMDs 2D se caracterizan por la aparición de dos resonancias muy pronunciadas, denominadas excitones A y B, tal y como se muestra en la figura 10:

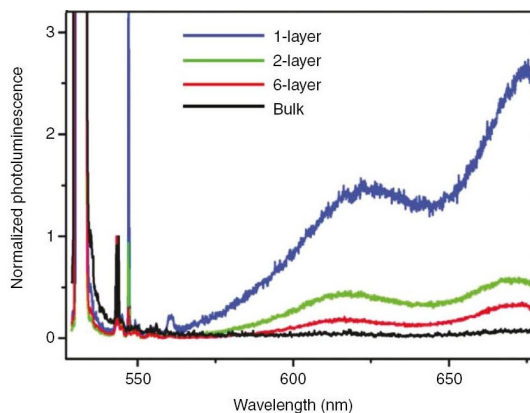


Figura 10: Espectro de fotoluminiscencia MoS₂ normalizado con respecto a la intensidad de las bandas Raman. La intensidad de la luminiscencia es mucho mayor en monocapa que en bicapa, o con mayor número de capas.^[20]

La presencia de estos dos excitones se debe al fuerte acoplamiento espín-órbita que hay en los orbitales d de los metales de transición, lo que provoca un desdoblamiento de las bandas de valencia y de conducción en los puntos K y $-K$ de la zona de Brillouin ($\Delta_{vb} \sim 200$ meV en compuestos con Mo, $\Delta_{vb} \sim 400$ meV en compuestos con W). Este desdoblamiento permite la existencia de dos estados diferentes, los excitones A y B, donde el excitón A será el que tenga el hueco situado en la banda de valencia superior, y el excitón B, en la banda de valencia inferior. A efectos prácticos no se diferencia en qué banda de conducción se encuentra el electrón, ya que este desdoblamiento es muy inferior al que se produce en la banda de valencia.^[22]

4.- APORTACIÓN PERSONAL

En los siguientes subapartados se expone la contribución personal al presente trabajo, tanto en el modelo teórico como en la ejecución experimental.

4.1.- MODELO TEÓRICO

En este modelo se estudiará el comportamiento de un excitón bajo la acción de un campo eléctrico en una dimensión. Para ello, se plantea el siguiente hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(x_1) + \mathcal{H}(x_2) + \mathcal{H}_{int}(x_1, x_2) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_1^*} \nabla_1^2 - q_1 F x_1}_{\mathcal{H}(x_1)} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_2^*} \nabla_2^2 - q_2 F x_2}_{\mathcal{H}(x_2)} + \underbrace{q_1 q_2 \delta(x_1 - x_2)}_{\mathcal{H}_{int}(x_1, x_2)} \quad (3)$$

donde m_1^* y m_2^* son las masas efectivas, q_1 y q_2 son las cargas, y x_1 y x_2 son las posiciones en el eje x , del hueco y del electrón, respectivamente. El campo eléctrico, que normalmente se denota como $\vec{\mathcal{E}}$, aquí viene representado por F , donde F se define como la proyección del campo eléctrico sobre el eje x ($F = \mathcal{E} \cos(\theta)$), siendo θ el ángulo que forma el campo eléctrico con el eje x). Por otro lado, es importante señalar que, al tratarse de un modelo unidimensional, la interacción coulombiana entre el electrón y el hueco se puede describir mediante la delta de Dirac.^[23]

Sabiendo que $q_1 = -q_2$, y denotando $q_1 = e$ por comodidad, resulta:

$$\mathcal{H}(x_1, x_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_1^*} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2^*} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} - e F(x_1 - x_2) - e^2 \delta(x_1 - x_2) \quad (4)$$

Para resolver este hamiltoniano conviene utilizar coordenadas relativas y del centro de masas, de tal manera que hay que tener en cuenta los siguientes cambios de variables:

$$X = \frac{m_1^* x_1 + m_2^* x_2}{m_1^* + m_2^*}; \quad x = x_1 - x_2 \quad (5)$$

donde X es la posición del centro de masas del sistema hueco – electrón, y x es la posición relativa entre ellos. Así, el hamiltoniano expresado en la ecuación (4) resulta:

$$\mathcal{H}(X, x) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \cdot \frac{\partial^2}{\partial X^2}}_{\mathcal{H}(X)} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} - e F x - e^2 \delta(x)}_{\mathcal{H}(x)} \quad (6)$$

donde $M = m_1^* + m_2^*$, y μ es la masa reducida, igual a $m_1^* m_2^* / (m_1^* + m_2^*)$. De esta manera, se obtiene un hamiltoniano separable, tal que $\mathcal{H}(X, x) \cdot \Psi(X, x) = E_{tot} \cdot \Psi(X, x)$, donde E_{tot} será igual a $E_X + E_x$, y $\Psi(X, x)$ será igual a $\varphi(X) \cdot \phi(x)$.

Para el término del hamiltoniano expresado en la ecuación (6), asociado a las coordenadas del centro de masas, se obtiene la siguiente solución, donde K es el número de onda asociado a éste:

$$\mathcal{H}(X) = -\frac{\hbar^2}{2M} \cdot \frac{\partial^2}{\partial X^2} \quad \rightarrow \quad \mathcal{H}(X) \cdot \varphi(X) = E_X \cdot \varphi(X) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} E_X = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \\ \varphi(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iKX} \end{cases} \quad (7)$$

Por otro lado, para las coordenadas relativas entre el electrón y el hueco, el hamiltoniano a resolver queda como:

$$\mathcal{H}(x) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} - eFx - e^2 \delta(x) \quad \rightarrow \quad \mathcal{H}(x) \cdot \phi(x) = E_x \cdot \phi(x) \quad (8)$$

Antes de proceder con los cálculos, conviene definir unas nuevas variables que permitan adimensionalizar las ecuaciones, facilitando a su vez la resolución del hamiltoniano de dicho sistema:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{l^3} &= \frac{2\mu eF}{\hbar^2} \\ \frac{\lambda}{l^2} &= \frac{2\mu E}{\hbar^2} \end{aligned} \right\} \quad \rightarrow \quad \xi = \frac{x}{l} \quad (9)$$

De esta manera, la ecuación (8) se puede reescribir como:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu l^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - eFl\xi - \frac{e^2}{l} \delta(\xi) - E \right) \phi(\xi) = 0 \quad (10)$$

Teniendo en cuenta que $eFl = \hbar^2/2\mu l^2$ y $E = \lambda\hbar^2/2\mu l^2$, y sacando factor común del término $-\hbar^2/2\mu l^2$, la ecuación (10) resulta:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi + \frac{2e^2 l \mu}{\hbar^2} \delta(\xi) + \lambda \right) \phi(\xi) = \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi + \alpha \delta(\xi) + \lambda \right) \phi(\xi) = 0; \quad \text{con } \alpha = \frac{2e^2 l \mu}{\hbar^2} \quad (11)$$

Considerando este último resultado, y sabiendo que el término $\alpha \delta(\xi)$ describe la interacción entre el hueco y el electrón, el hamiltoniano se puede reescribir como:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi + \underbrace{\alpha \delta(\xi)}_{V(\xi)} + \lambda \right) \phi(\xi) = \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi + V(\xi) + \lambda \right) \phi(\xi) = 0 \quad (12)$$

de tal manera que, a través de las propiedades de la función de Green, se tiene: ^[24]

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi + \lambda \right) \mathbb{G}(\xi, \xi'; \lambda) = \delta(\xi - \xi') \quad (13)$$

donde $\mathbb{G}(\xi, \xi'; \lambda)$ es la función de Green. Así, la solución para la función de onda del estado ligado del sistema cumplirá, de manera general:

$$\phi(\xi) = - \int_{-\infty}^{\infty} d\xi' \mathbb{G}(\xi, \xi'; \lambda) V(\xi') \phi(\xi') \quad (14)$$

Por tanto, si se consigue encontrar dicha función de Green, se tendría la solución para la función de onda que se está buscando. Primero, se ha de comprobar si la solución propuesta en términos de la función de Green, mencionada anteriormente, es correcta, y, por tanto, si sirve para solucionar el hamiltoniano. Si se sustituye la ecuación (14) en el hamiltoniano representado en (12), se obtiene:

$$V(\xi) \phi(\xi) - \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi + \lambda \right) \int_{-\infty}^{\infty} d\xi' \mathbb{G}(\xi, \xi'; \lambda) V(\xi') \phi(\xi') = 0 \quad (15)$$

Como el término que se encuentra delante de la integral no depende de ξ' , se puede introducir dentro de ésta:

$$V(\xi) \phi(\xi) - \int_{-\infty}^{\infty} d\xi' \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi + \lambda \right) \mathbb{G}(\xi, \xi'; \lambda) V(\xi') \phi(\xi') = 0 \quad (16)$$

Recordando la ecuación (13), se tiene:

$$V(\xi) \phi(\xi) - \int_{-\infty}^{\infty} d\xi' \delta(\xi - \xi') V(\xi') \phi(\xi') = 0 \quad (17)$$

Finalmente, resulta la identidad $V(\xi) \phi(\xi) - V(\xi) \phi(\xi) = 0$. Así, queda demostrado que, en este caso, la función de Green $\mathbb{G}(\xi, \xi'; \lambda)$, que cumple con las condiciones impuestas por la ecuación (13), es la que se puede utilizar para hallar la solución al hamiltoniano propuesto en (12). Recordando que, en este caso, $V(\xi) = \alpha \delta(\xi)$, se tiene:

$$\phi(\xi) = -\alpha \int_{-\infty}^{\infty} d\xi' \mathbb{G}(\xi, \xi'; \lambda) \delta(\xi') \phi(\xi') = -\alpha \mathbb{G}(\xi, 0; \lambda) \phi(0) \quad (18)$$

Dado que la conclusión anterior se cumple para cualquier ξ , tomando $\xi = 0$, y sabiendo que $\phi(0) \neq 0$, resulta:

$$\phi(0) = -\alpha \mathbb{G}(0, 0; \lambda) \phi(0) \quad \rightarrow \quad \boxed{-\frac{1}{\alpha} = \mathbb{G}(0, 0; \lambda)} \quad (19)$$

Teniendo en cuenta que:^[25]

$$\mathbb{G}(0, 0; \lambda) = -\pi [\text{Ci}^+(-\lambda) \cdot \text{Ai}(-\lambda)] \quad (20)$$

donde $\text{Ci}^+(\cdot)$ es la combinación lineal $[\text{Bi}(\cdot) + i\text{Ai}(\cdot)]$, siendo $\text{Ai}(\cdot)$ y $\text{Bi}(\cdot)$ las funciones de Airy de primera y segunda especie, respectivamente.

Como $\lambda = 2\mu E l^2 / \hbar^2$, y la energía para estados ligados siempre es negativa, $-\lambda$ será positivo y mucho mayor que 1 para campos débiles. Así:

$$\mathbb{G}(0, 0; \lambda) = -\pi [\text{Ci}^+(-\lambda) \cdot \text{Ai}(-\lambda)] \approx -\pi [\text{Bi}(-\lambda) \cdot \text{Ai}(-\lambda)] = -\frac{1}{\alpha} \quad (21)$$

Aplicando la aproximación asintótica de las funciones de Airy, que vienen definidas como:^[26]

$$\begin{cases} \text{Ai}(z) \approx \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{-\phi}}{z^{1/4}} \cdot L(-\phi) \\ \text{Bi}(z) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{\phi}}{z^{1/4}} \cdot L(\phi) \end{cases} \quad (22)$$

donde $\phi = (2/3) \cdot z^{3/2}$ y $L(\phi) = 1 + \sum_{\ell=1}^{\infty} u_{\ell} \cdot \phi^{-\ell}$, con $u_{\ell} = \Gamma(3\ell + 1/2) \cdot \Gamma(\ell + 1/2) \cdot \ell! / 54^{\ell}$, siendo $\Gamma(\cdot)$ la función Γ .

Por tanto, reteniendo sólo los dos primeros términos de $L(\phi)$, el desarrollo de las funciones de Airy será:

$$\begin{cases} \text{Ai}(z) \approx \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{-\phi}}{z^{1/4}} \cdot \left[1 - u_1 \cdot \frac{1}{\phi}\right] \\ \text{Bi}(z) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{\phi}}{z^{1/4}} \cdot \left[1 + u_1 \cdot \frac{1}{\phi}\right] \end{cases} \quad (23)$$

donde u_1 es $\Gamma(7/2) \cdot \Gamma(3/2) / 54$. De tal manera que, continuando con la ecuación (21),

$$-\pi \cdot [\text{Bi}(-\lambda) \cdot \text{Ai}(-\lambda)] \approx -\frac{1}{2\sqrt{-\lambda}} \cdot \left[1 - u_1 \cdot \frac{1}{\phi(-\lambda)}\right] \cdot \left[1 + u_1 \cdot \frac{1}{\phi(-\lambda)}\right] \quad (24)$$

Siguiendo con la resolución de dicha ecuación:

$$-\pi \cdot [\text{Bi}(-\lambda) \cdot \text{Ai}(-\lambda)] \approx -\frac{1}{2\sqrt{-\lambda}} \cdot \left[1 - u_1^2 \cdot \frac{1}{\phi^2(-\lambda)}\right] = -\frac{1}{2\sqrt{-\lambda}} \cdot \left[1 - \frac{9}{4} \cdot u_1^2 \cdot \frac{1}{(-\lambda)^3}\right] \quad (25)$$

Teniendo en cuenta la condición que se impuso en la ecuación (21),

$$-\frac{1}{\alpha} = -\pi \cdot [\text{Bi}(-\lambda) \cdot \text{Ai}(-\lambda)] = -\frac{1}{2\sqrt{-\lambda}} \cdot \left[1 - \frac{9}{4} \cdot u_1^2 \cdot \frac{1}{(-\lambda)^3}\right] \quad (26)$$

De aquí se puede concluir, asumiendo siempre que $\lambda \gg 1$:

$$\alpha = 2\sqrt{-\lambda} \cdot \left(1 + u_1^2 \cdot \frac{9}{4} \cdot \frac{1}{\lambda^3}\right)^{-1} \approx 2\sqrt{-\lambda} \cdot \left(1 - u_1^2 \cdot \frac{9}{4} \cdot \frac{1}{\lambda^3}\right) \quad \rightarrow \quad \alpha^2 \approx -4\lambda \left(1 - u_1^2 \cdot \frac{9}{2} \cdot \frac{1}{\lambda^3}\right) \quad (27)$$

Finalmente, se obtiene:

$$\alpha^2 = -4\lambda + 18 u_1^2 \cdot \frac{1}{\lambda^2} \quad (28)$$

Despreciando el término proporcional a λ^{-2} , resulta, como primera aproximación, $\lambda_0 = -\alpha^2/4$. Teniendo en cuenta las definiciones de λ (ecuación (9)) y de α (ecuación (11)), el nivel de energía que se extrae de λ_0 es aquel calculado en ausencia del campo eléctrico F . Sin embargo, realizando una iteración en la que se sustituye λ en el último término del polinomio de la ecuación (28) por λ_0 , se obtiene:

$$\alpha^2 = -4\lambda + 288 u_1^2 \cdot \frac{1}{\alpha^4} \rightarrow \lambda = -\frac{\alpha^2}{4} \cdot \left(1 - 288 u_1^2 \cdot \frac{1}{\alpha^6}\right) \quad (29)$$

Así, por último, se tiene:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \left(1 - 288 u_1^2 \cdot \frac{1}{\alpha^6}\right) \rightarrow \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{E}{E_0} \propto (1 - \text{cte} \cdot F^2) \quad (30)$$

Esta dependencia es la habitual en el denominado efecto Stark confinado.^[27]

4.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el laboratorio se han llevado a cabo diferentes medidas sobre el disulfuro de molibdeno (MoS_2). Para ello, primero ha sido necesario preparar varias muestras de láminas bidimensionales de dicho material. En este caso, la obtención de monocapas y bicapas de este TMD se ha realizado mediante exfoliación con PDMS (polidimetilsiloxano) sobre material masivo comercial. Una vez se ha exfoliado, se coloca la muestra de PMDS con fragmentos de MoS_2 sobre un portamuestras y éste, a su vez, se ubica sobre la platina de un microscopio óptico.

El procedimiento a seguir para buscar láminas de MoS_2 con el microscopio óptico es una técnica sencilla, pero muy delicada y laboriosa. En primer lugar, hay que seleccionar el modo ‘transmisión’ en el microscopio óptico, en el que la luz pasa a través de la muestra antes de llegar al objetivo de éste. Así, se observan imágenes como la que se expone en el panel a) de la figura 11, donde el contraste entre el cristal (oscuro) y el sustrato (transparente) es notable.

Dado que, en esta configuración, la luz pasa a través de la muestra desde la fuente de iluminación ubicada debajo de la platina hasta el objetivo del microscopio, cuanto más oscura se vea una zona del material, más capas tendrá dicha zona. Variando los aumentos del microscopio, se ha de realizar un barrido general de la muestra, y localizar aquellas zonas más claras y, por tanto, más delgadas, como la que se observa en el centro del panel a) de la figura 11.

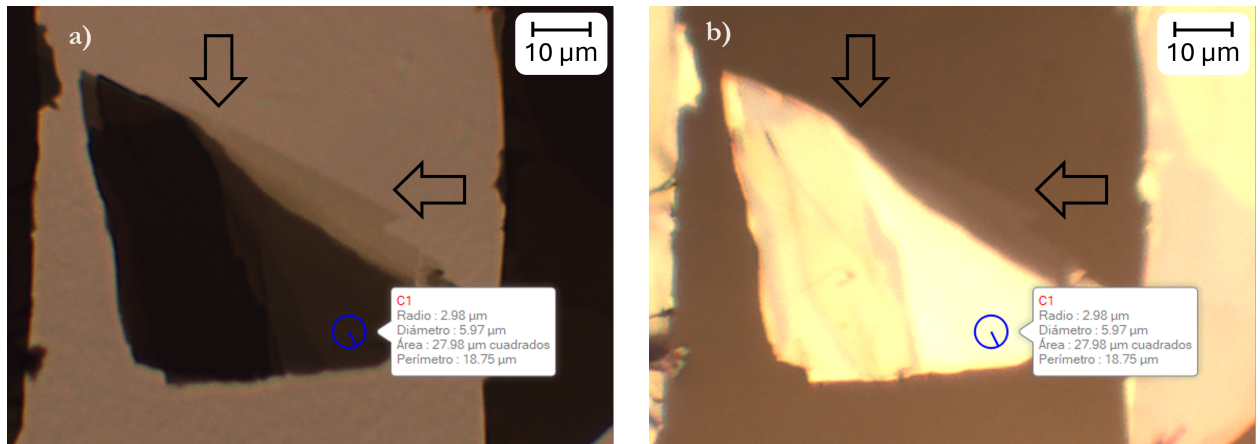


Figura 11: Imagen de microscopía óptica de la bicapa de MoS_2 en modo transmisión (panel a)) y en modo reflexión (panel b)), respectivamente.

A continuación, hay que cambiar al modo ‘reflexión’ del microscopio, en el que se analiza la luz reflejada por la muestra. Así, se obtienen imágenes como la que se presenta en el panel b) la figura 11. Aquellas zonas que presenten un contraste bajo, con un aspecto transparente, que no sean saturadas como en las zonas de material masivo, ni con un tono marrón, como en las de sustrato, serán bicapas o monocapas, dependiendo del espesor. En este caso, se aisló una bicapa de MoS₂ de, aproximadamente, 42 μm de ancho y 10 μm de alto, tal y como se puede observar en la figura 11.

Sobre esta bicapa se ha realizado una medida con un espectrómetro para recoger el espectro de reflexión de todas las longitudes de onda que permitía dicho instrumento (400 - 1000 nm), de tal manera que se ha podido obtener la energía de emisión de los excitones del MoS₂. Para ello, primero se registra el espectro del sustrato limpio tras ser iluminado por una lámpara de halógeno, para luego tenerlo en cuenta como residuo en la medida. A continuación, en la figura 12 se recoge el espectro de reflectividad de la bicapa de MoS₂. Por último, se representa la reflectancia de la muestra, siendo ésta $\mathcal{R} = (R_f - R_s) / R_s$, donde R_f es la reflectividad de la bicapa y R_s es la reflectividad del sustrato; frente a la energía. Tanto ésta como las siguientes figuras han sido realizadas con MATLAB.

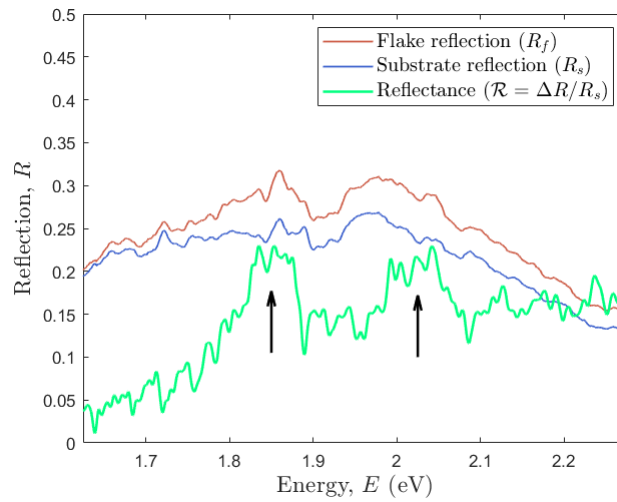


Figura 12: Espectro de energía de los excitones de una bicapa de MoS₂, situados entre 1.8 y 1.9 eV, y entre 2 y 2.1 eV, respectivamente.

Durante el desarrollo de estas medidas se ha podido comprobar que los resultados experimentales obtenidos muestran una apreciable proximidad con los datos recogidos en la bibliografía, ya que las energías de emisión de los excitones del disulfuro de molibdeno (a temperatura ambiente) se encuentran entre 1.8 y 1.9 eV para el excitón A, y entre 2 y 2.1 eV para el excitón B, tal y como se presenta en la literatura.^[28]

Por otro lado, se obtuvo una monocapa de MoS₂, que se utilizó para realizar medidas eléctricas. La monocapa que se aisló en este caso se presenta en el panel a) de la figura 13, y tiene un área de, aproximadamente, 500 μm², con, más o menos, 28 μm de ancho y 19 μm de largo.

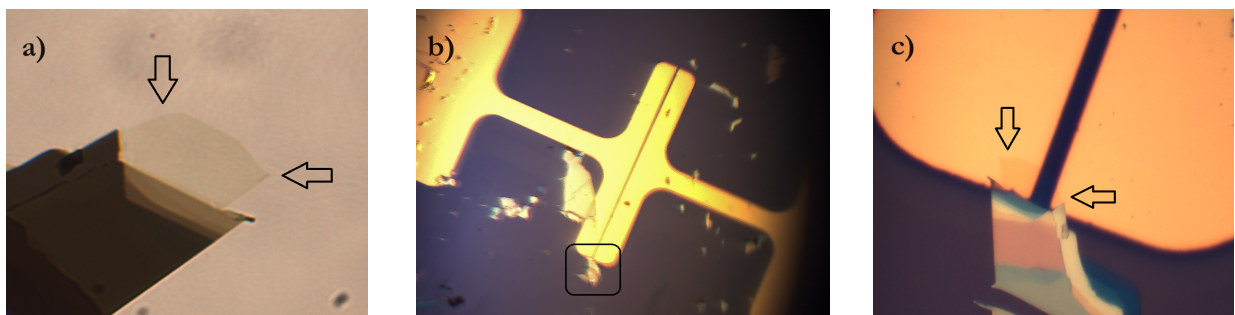


Figura 13: Panel a): Microscopía óptica de una monocapa de MoS₂. Panel b): Dispositivo de oro con monocapa depositada (general). Panel c): Dispositivo de oro con monocapa depositada (detalle).

Una vez se tiene la monocapa aislada sobre el PDMS, se recoge la muestra y, con ayuda de un micromanipulador y bajo la observación del microscopio, se transfiere la monocapa desde el PDMS y se coloca encima de un dispositivo de oro, para poder realizar las medidas eléctricas. Esta técnica se conoce como transferencia determinista, e implica que el proceso para desplazar el copo está muy controlado, lo que garantiza que la monocapa esté colocada y orientada con precisión en el sustrato de destino, siendo en este caso el dispositivo de oro, tal y como se muestra en la figura 13.

El dispositivo que se muestra en dichas figuras está a su vez formado por dos electrodos de oro de 45 nm de altura, sobre una lámina de 5 nm de espesor de titanio. Dichos electrodos funcionan como terminales fuente-drenador del circuito, y se encuentran aislados, de tal manera que, al superponer la monocapa entre ambos, el circuito queda cerrado y las medidas eléctricas que se obtengan corresponderán exclusivamente a la muestra. Dichos registros se llevan a cabo con unas puntas metálicas, que miden, a la vez, el voltaje fuente-drenador que atraviesa la muestra y la intensidad de la corriente eléctrica que circula sobre ésta. Para registrar las medidas eléctricas, se sitúa el circuito sobre una placa de óxido de silicio, que a su vez se coloca sobre un fragmento de papel de aluminio (conductor). Éste se conecta al voltaje de puerta, el cual es una salida de una fuente de alimentación de corriente continua, de tal manera que así se consigue realizar la conexión entre el dispositivo y la fuente de alimentación.

Una vez el sistema experimental ha quedado montado, se puede proceder a la toma de medidas eléctricas. En primer lugar, se llevó a cabo la caracterización eléctrica de la monocapa, que muestra un comportamiento propio de un semiconductor tipo n , tal y como se expone en la figura 14. En ambas viene representada la corriente que fluye a lo largo del dispositivo frente al voltaje puerta, para la muestra sin iluminar y la muestra iluminada, respectivamente.

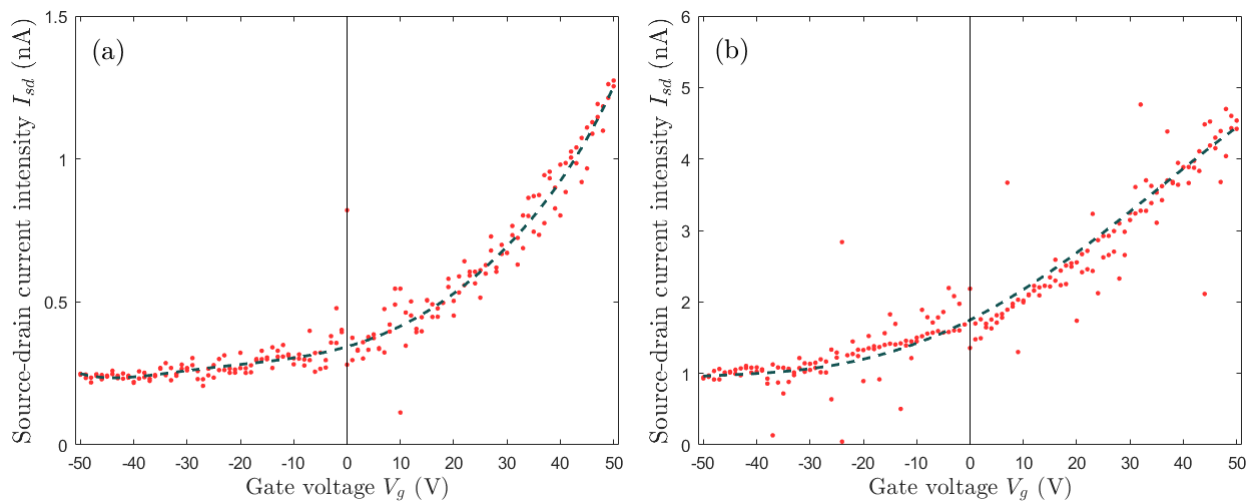


Figura 14: I_{sd} frente a V_g , para la muestra sin iluminar (a) y la muestra iluminada (b), respectivamente. Ambas gráficas muestran un comportamiento tipo n , con un crecimiento de la intensidad mayor para la muestra iluminada.

Se puede observar que I_{sd} es relativamente constante para voltajes negativos, mientras que para valores positivos de V_{sd} , la intensidad de corriente tiene una tendencia creciente, de manera exponencial, siendo más pronunciada cuando la muestra está iluminada. Este comportamiento es propio de los semiconductores tipo n , donde el nivel de Fermi está situado cerca de la banda de conducción. Así, cuando se aplica un voltaje negativo, las bandas se desplazan hacia arriba, haciendo que se reduzca la conductividad, pues el nivel de Fermi desciende. Por otro lado, cuando se utilizan voltajes positivos, las bandas se trasladan hacia abajo, haciendo que el nivel de Fermi quede dentro de la banda de conducción, favoreciendo así el flujo de portadores en la muestra. Además, cuando la muestra se ilumina, se forman excitones, que, debido al campo eléctrico de la barrera Schottky que se forma en el contacto entre el metal (electrodo) y el semiconductor, se disocian, y tanto el electrón como el hueco participan en la conducción como portadores adicionales.

Por otro lado, si se realizan medidas de la intensidad de la muestra frente al voltaje fuente-drenador, se obtienen las siguientes figuras, donde el comportamiento lineal indica que el contacto entre el metal (Au) y el semiconductor (MoS_2) es óhmico.

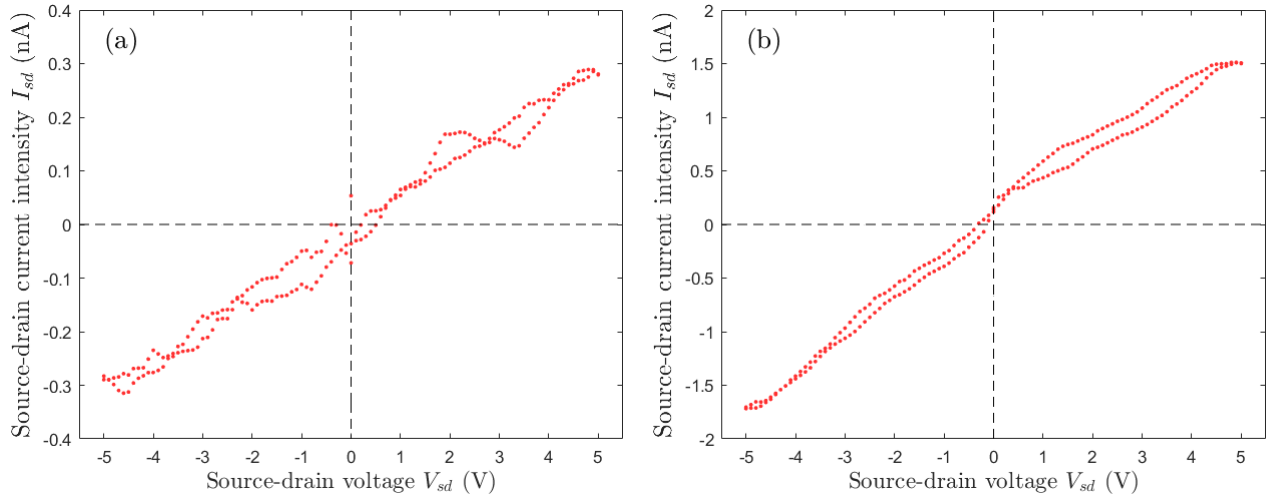


Figura 15: I_{sd} frente a V_{sd} , para la muestra sin iluminar (a) y la muestra iluminada (b), respectivamente. Se puede comprobar que la tendencia creciente de la muestra iluminada es mayor que la de la muestra sin iluminar.

De manera alternativa, con el fin de estudiar el comportamiento de los excitones en este TMD, se ha diseñado un experimento para medir la intensidad de la corriente de la muestra en función del tiempo. Se sabe que para la formación de excitones en el MoS_2 se necesita iluminar la muestra con luz que se encuentre, como mínimo, en el rango del visible, debido a la energía de formación de dichos excitones.

Así, en la figura 16 se muestra la diferencia de intensidad que circula por la muestra para un voltaje fuente-drenador fijo positivo de 5 V (panel (a)) y negativo de -5 V (panel (b)). En ausencia de iluminación, la intensidad que circula por la muestra es mínima, gracias a la diferencia de potencial establecida entre los dos electrodos de oro. Sin embargo, cuando se enciende la luz, el valor de la corriente llega a cuadruplicarse. Esto es porque, al iluminar la muestra, se forman excitones que, debido al campo eléctrico de la barrera Schottky que se forma en el contacto entre el electrodo y el semiconductor, se disocian y favorecen la conducción en la muestra, aumentando así la señal de la intensidad de corriente.

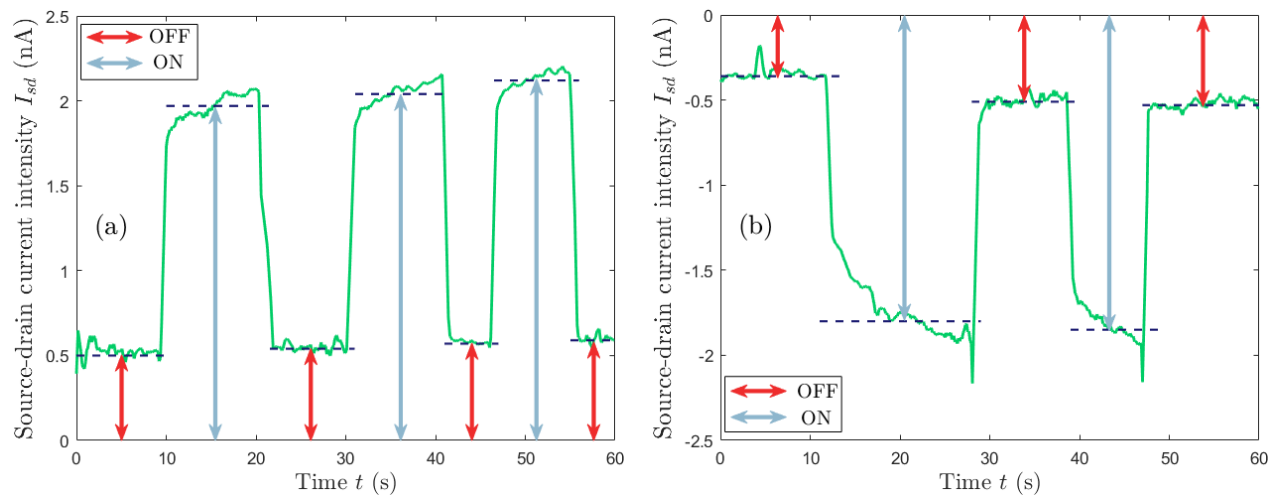


Figura 16: Intensidad de corriente que atraviesa la muestra en función del tiempo. Se puede observar como los valores de la intensidad de la muestra cuando la luz se encuentra apagada se ven cuadruplicados cuando se enciende la luz. El voltaje V_{sd} es de 5 V en el panel (a), y de -5 V en el panel (b).

Por otro lado, en la figura 17 se recogen los datos del mismo experimento, pero con una pequeña diferencia. En este caso, además de medir la intensidad de corriente de la muestra al encender y apagar la luz sobre ésta, se introdujo un voltaje de puerta positivo (30 V). Como se pudo comprobar con la primera toma de medidas eléctricas, el MoS₂ presenta un comportamiento tipo *n*, por lo que un voltaje puerta positivo desplaza su estructura de bandas hacia abajo, introduciendo así el nivel de Fermi en la banda de conducción, y mejorando, por tanto, la transmisión de la corriente en la muestra.

Esto se puede comprobar, de nuevo, en los paneles (a) y (b) de la figura 17. En el primer tramo (1), debido al voltaje fuente-drenador constante establecido sobre la muestra (± 5 V), con una diferencia de potencial entre los electrodos de oro, la intensidad es mínima. Al encender la luz, se entra en el segundo tramo (2), donde, al igual que en el caso anterior, la intensidad prácticamente cuadruplica el valor inicial, por los mismos motivos expuestos anteriormente. A continuación, en el tercer tramo (3), se aplica el voltaje de puerta, incrementando, de nuevo, la intensidad. En este caso prácticamente se duplica el valor obtenido en el tramo (2). Tras un tiempo, se retira dicho potencial, pero se mantiene la luz encendida, lo que permite volver a la situación que se tenía en el segundo tramo (2). Por último, se apaga la luz, regresando a valores de la intensidad próximos a los iniciales (1).

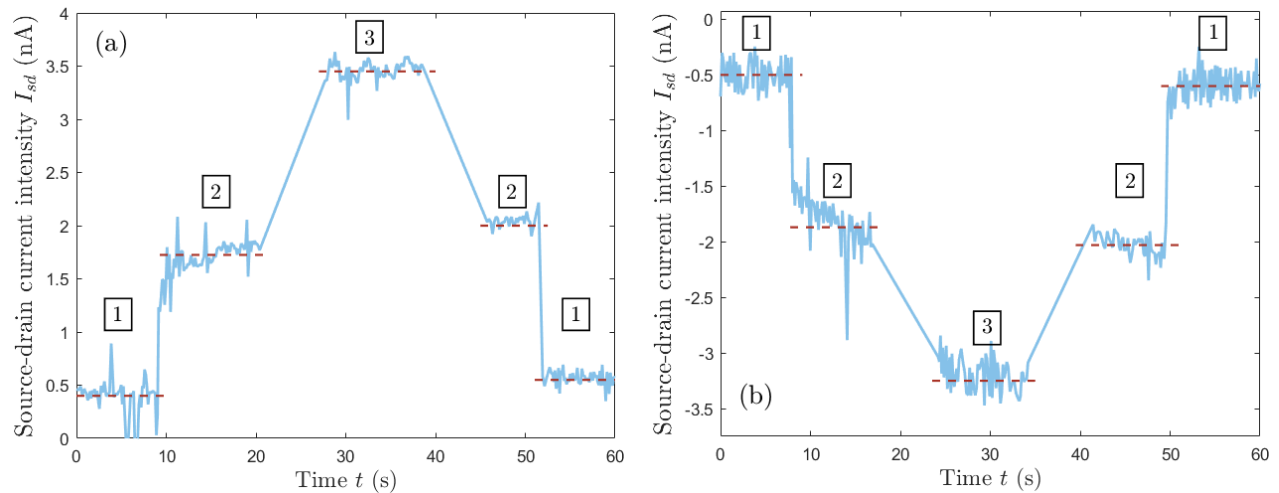


Figura 17: Intensidad de la muestra en función del tiempo. Se puede observar como los valores de la intensidad de la muestra cuando la luz se encuentra apagada (1) se ven cuadruplicados cuando se enciende la luz (2). Además, cuando se aplica un voltaje puerta positivo de 30 V (3), la intensidad experimenta un aumento considerable, prácticamente duplicándose. El voltaje V_{sd} es de 5 V en el panel (a), y de -5 V en el panel (b).

5.- CONCLUSIONES

Tras una introducción a los materiales bidimensionales, en este trabajo se han presentado las principales propiedades de los dicalcogenuros de metales de transición 2D. A pesar de que se llevan estudiando desde comienzos del siglo pasado, el aislamiento del grafeno impulsó la búsqueda de esta clase de materiales, entre los que se encuentran los TMDs, cuya forma bidimensional presenta características extraordinarias comparadas con las que ofrecen los materiales masivos de la misma composición.

A día de hoy, la investigación y el desarrollo de los TMDs 2D muestran una actividad constante, debido a las propiedades ópticas y eléctricas que ofrecen estos materiales, y que se pueden implementar en diversas aplicaciones optoelectrónicas y fotónicas, entre las que destacan los transistores TFT y los sensores de las placas fotovoltaicas. Todas estas propiedades surgen cuando se reduce la dimensionalidad de estos materiales. Gracias a ello, se manifiestan efectos de superficie y consecuencias del confinamiento cuántico que permiten, por ejemplo, la aparición de un *gap* directo únicamente en la forma 2D de los TMDs.

Para entender las peculiaridades que manifiestan estos sistemas, es importante tener en cuenta su estructura cristalina y su simetría, así como la dinámica electrónica que permite, entre otros aspectos, la formación de excitones, esenciales a la hora de comprender los espectros ópticos de los TMDs. Por otro lado, si bien es cierto que la literatura sobre estos materiales es extensa, una propiedad que se destaca continuamente es la transición de un *gap* indirecto a uno directo a medida que se reduce la dimensionalidad del material masivo. Además, otra característica interesante de los TMDs es que este *gap* es modificable, normalmente mediante la aplicación de tensiones laterales, lo cual permite verificar su versatilidad.

Por último, tras unos desarrollos detallados, en este trabajo se ha podido comprobar, gracias a ciertas aproximaciones y a la aplicación de la función de Green, cómo los niveles de energía de un excitón, bajo la acción de un campo eléctrico externo en una dimensión, decrecen de manera cuadrática con el campo, resultando una dependencia habitual en el que se conoce como efecto Stark confinado. Finalmente, en el análisis experimental se ha estudiado la presencia de excitones en el espectro de energía una bicapa de MoS₂, así como el comportamiento eléctrico de un dispositivo construido con una monocapa de este mismo material.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todo el grupo QNG su interés en este proyecto, así como su colaboración para la toma de medidas en el laboratorio. En particular, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a Francisco, por su compromiso y su amabilidad; y a Pedro, por su paciencia y su ayuda desinteresada. Gracias a Luis y a Valentín, por cuidarme siempre; y a Iker, por acompañarme desde el primer día.

REFERENCIAS

- [1] Singh, S., Verma, K., Prakash, C. (Eds.). (2022). *Advanced applications of 2D nanostructures: Emerging research and opportunities*. (1^a ed.). Springer.
- [2] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. (2004). “Electric field effect in atomically thin carbon films”, en *Science*, 306 (5696), 666-669. [Enlace DOI](#).
- [3] Das, S., Kim, M., Lee, J.-W., Choi, W. (2014). “Synthesis, properties, and applications of 2-D materials: A comprehensive review”, en *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 39 (4), 231-252. [Enlace DOI](#).
- [4] Miró, P., Audiffred, M., Heine, T. (2014). “An atlas of two-dimensional materials”, en *Chemical Society Reviews*, 43 (18), 6537-6554. [Enlace DOI](#).
- [5] Cao, G. (2004). “Physical Chemistry of Solid Surfaces”, en *Nanostructures And Nanomaterials: Synthesis, Properties And Applications*. Imperial College Press.
- [6] Martins Quintela, M. F. C., Peres, N. M. R. (2020). “A colloquium on the variational method applied to excitons in 2D materials”, en *The European Physical Journal. B*, 93 (12), 222. [Enlace DOI](#).
- [7] Liu, C., Chen, H., Wang, S., Liu, Q., Jiang, Y.-G., Zhang, D. W., Liu, M., Zhou, P. (2020). “Two-dimensional materials for next-generation computing technologies”, en *Nature Nanotechnology*, 15 (7), 545-557. [Enlace DOI](#).
- [8] Butler, S. Z., Hollen, S. M., Cao, L., Cui, Y., Gupta, J. A., Gutiérrez, H. R., Heinz, T. F., Hong, S. S., Huang, J., Ismach, A. F., Johnston-Halperin, E., Kuno, M., Plashnitsa, V. V., Robinson, R. D., Ruoff, R. S., Salahuddin, S., Shan, J., Shi, L., Spencer, M. G., Goldberger, J. E. (2013). “Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene”, en *ACS Nano*, 7 (4), 2898-2926. [Enlace DOI](#).
- [9] Chhowalla, M., Liu, Z., Zhang, H. (2015). “Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets”, en *Chemical Society Reviews*, 44 (9), 2584-2586. [Enlace DOI](#).

- [10] Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V., Kis, A. (2017). “2D transition metal dichalcogenides”, en *Nature Reviews. Materials*, 2 (8), 17033. [Enlace DOI](#).
- [11] Bosi, M. (2015b). “Growth and synthesis of mono and few-layers transition metal dichalcogenides by vapour techniques: a review”, en *RSC Advances*, 5 (92), 75500-75518. [Enlace DOI](#).
- [12] Huang, Y., Sutter, E., Shi, N. N., Zheng, J., Yang, T., Englund, D., Gao, H.-J., Sutter, P. (2015). “Reliable exfoliation of large-area high-quality flakes of graphene and other two-dimensional materials”, en *ACS Nano*, 9 (11), 10612-10620. [Enlace DOI](#).
- [13] Choi, W., Choudhary, N., Han, G. H., Park, J., Akinwande, D., Lee, Y. H. (2017). “Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications”, en *Materials Today* 20 (3), 116-130. [Enlace DOI](#).
- [14] Zhou, D., Shu, H., Hu, C., Jiang, L. J., Liang, P., Chen, X. (2018). “Unveiling the Growth Mechanism of MoS₂ with Chemical Vapor Deposition: From Two-Dimensional Planar Nucleation to Self-Seeding Nucleation”, en *Crystal Growth and Design*, 18 (2), 1012-1019. [Enlace DOI](#).
- [15] Mouloua, D., Kotbi, A., Deokar, G., Kaja, K., El Marssi, M., El Khakani, M. A., Jouiad, M. (2021). “Recent progress in the synthesis of MoS₂ thin films for sensing, photovoltaic and plasmonic applications: A review”, en *Materials*, 14 (12), 3283. [Enlace DOI](#).
- [16] Chacón, A. A. (2018). “Estructura, propiedades electrónicas y espectroscopía del HfSe₂ en condiciones extremas”. [Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid]. [Enlace URL](#).
- [17] Kuc, A., Zibouche, N., Heine, T. (2011). “Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂”, en *Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics*, 83 (24), 245213. [Enlace DOI](#).
- [18] Ding, Y., Wang, Y., Ni, J., Shi, L., Shi, S., Tang, W. (2011). “First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) monolayers”, en *Physica. B, Condensed Matter*, 406 (11), 2254-2260. [Enlace DOI](#).
- [19] Sorkin, V., Pan, H., Shi, H., Quek, S. Y., Zhang, Y. W. (2014). “Nanoscale transition metal dichalcogenides: Structures, properties, and applications”, en *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39 (5), 319-367. [Enlace DOI](#).
- [20] Xiao, J., Zhao, M., Wang, Y., Zhang, X. (2017). “Excitons in atomically thin 2D semiconductors and their applications”, en *Nanophotonics*, 6 (6), 1309-1328. [Enlace DOI](#).
- [21] Gaponenko, S. V. (2010). *Introduction to Nanophotonics*. (1st ed.). Cambridge University Press.
- [22] Mueller, T., Malic, E. (2018). “Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors”, en *NPJ 2D Materials and Applications*, 2 (1), 29. [Enlace DOI](#).
- [23] Domínguez-Adame, F. Maciá, E. (1989) “Bound states and confining properties of relativistic point interaction potentials”, en *Journal of Physics: Mathematical and General*, 22 (10), 419-423. [Enlace DOI](#).
- [24] Economou, E. N. (2014). *Green's Functions in Quantum Physics*. Springer.
- [25] Ludviksson, A. (1987) “A simple model of a decaying quantum mechanical state”, en *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 20 (14), 4733-4738. [Enlace DOI](#).
- [26] Díaz-Fernández, A., Chico, L., Domínguez-Adame, F. (2017). “Electric control of the bandgap in quantum wells with band-inverted junctions”, en *Journal of Physics. Condensed Matter*, 29 (47), 475301. [Enlace DOI](#).
- [27] Fox, M. (2010). *Optical properties of solids*. (2nd ed.). Oxford University Press.
- [28] Golovynskyi, S., Irfan, I., Bosi, M., Seravalli, L., Datsenko, O. I., Golovynska, I., Li, B., Lin, D., Qu, J. (2020). “Exciton and trion in few-layer MoS₂: Thickness- and temperature-dependent photoluminescence”, en *Applied Surface Science*, 515 (146033). [Enlace DOI](#).