



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias

Instituto de Investigación en Comunicación Óptica

Maestría en Ciencias Aplicadas

“Estudio Óptico de Materiales Bidimensionales”

Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias

Presenta:

I.F. Juan Daniel Sánchez López

Director de Tesis:

Dr. Raúl E. Balderas Navarro

Sinodales:

Dr. J. Manuel Flores Camacho

Dr. Jorge Ortega Gallegos

Dr. Gustavo Ramírez Flores

San Luis Potosí, S. L. P. Septiembre 2017

A mi motivación más grande.

Alonso

*A mi esposa. Por tu compañía en esta etapa y en las que
faltan.*

Claudia

A mis padres.

IR y MI

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por todo el apoyo y cariño que siempre me han brindado; por sus enseñanzas, consejos y regaños, ya que sin ellos yo no podría haber realizado este proyecto.

A Claudia por toda la ayuda en la maestría y en la elaboración de esta tesis. Por su apoyo brindado y su amor incondicional y sobre todo la paciencia en este proyecto y cualquier cosa que se pusiera enfrente. Por brindarme su compañía y quererme como yo te quiero.

A mis hermanos: Federico, Uriel, Priscila, Pedro, Fátima, Verónica, Jovita, Adrián e Iván por todo su apoyo y lo que he aprendido de cada uno de ustedes.

Al Dr. Raúl por toda la amabilidad, paciencia, atenciones, enseñanza y esas pláticas de papers o personales o de cualquier tipo; en especial la libertad que me dio en este trabajo de tesis la cual me ayudo a poder enfrentar los problemas de distintas formas algunas equivocadas, pero confiando en mis decisiones; un especial agradecimiento por su amistad que me ha brindado todos estos años.

A todo el personal administrativo y técnico del IICO por las facilidades y la disposición que siempre nos brindaron.

Un especial agradecimiento al Dr. Camacho, Dr. Ortega, Dra. Amparo, Dra. Marcela Dr. Gustavo, Dr. Ángel Gabriel, Dra. Carmen Rodríguez, Dr. Luis Felipe y Dr. Alfonso por todo el material prestado, el uso de las instalaciones, los consejos y consultas que en todo momento tuvieron la amabilidad de compartir y el conocimiento que me transmitieron.

Agradezco al Prof. A. Dimoulas, Prof. A. Bugallo y al Prof. Chang-Hsiao Chen, por facilitar parte de las muestras utilizadas en este trabajo.

A todos mis amigos: Abraham, Adán, Adrián, Andrés, Carlos Ibarra, Charly, Caro, Dany, Daniel (Chikys), Esdras, Jasiel, José Luis (Bless), Luis, Miriam, Oliver, Tobi, Ulises, Valentín y a todas las personas que me brindaron su amistad.

A aquellas personas que influyeron de alguna forma para poder realizar este proyecto les agradezco muy sinceramente.

Agradezco a CONACYT por el apoyo otorgado durante mis estudios de maestría.

RESUMEN

Los dispositivos microelectrónicos y optoelectrónicos son un pilar fundamental para el desarrollo de la sociedad moderna. Esto está íntimamente ligado al estudio y fabricación de nuevos materiales semiconductores y que son la base para nuevas propuestas. Los semiconductores de gran envergadura son el Silicio, Germanio, GaAs, InAs, CdTe, AlAs, TiO₂, InSb, entre otros. Un nuevo tipo de materiales ha surgido en los últimos 5 años y son los denominados materiales bidimensionales (2D) los cuales están compuestos de dicalcogenuros de metales de transición, como los son MoS₂, MoSe₂, WSe₂, WS₂, etc; los cuales, por tener espesores con dimensiones de unas cuantas capas atómicas, presentan mucha flexibilidad mecánica y excelentes propiedades optoelectrónicas lo que permite poder integrarlos en las tecnologías existentes. Por tal motivo se deben estudiar sistemáticamente, tanto óptica- y eléctrica- mente.

En esta Tesis se reporta un estudio óptico de los materiales MoS₂, MoSe₂ y WSe₂, utilizando las siguientes técnicas experimentales: reflectancia y transmitancia, dispersión Raman, elipsometría, fotorreflectancia y micro-fotorreflectancia. Adicionalmente con el fin de tener un entendimiento fundamental de la estructura de bandas de estos materiales (tanto en bulto como en una capa molecular), se realizó un cálculo *ab initio* utilizando el software *Quantum Espresso*, el cual permite identificar las transiciones ópticas observadas en los datos experimentales.

ÍNDICE

Listado de Figuras	ix
Listado de tablas	xiii
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Materiales Bidimensionales (2D).....	2
1.2. Tecnología actual con materiales 2D	3
1.3. Contenido de la Tesis.....	5
CAPÍTULO II	7
PROPIEDADES ÓPTICAS DE SEMICONDUCTORES	7
2.1. Generalidades.....	8
2.1.1. Reflexión.....	9
2.1.2. Transmisión	10
2.1.3. Absorción.....	10
2.1.4. Dispersión.....	11
2.1.4.1. Dispersión Raman.....	11
2.2. Electrodinámica macroscópica.....	14
2.2.1. Ondas electromagnéticas en semiconductores	14
2.2.2. Mediciones cuantitativas para espectroscopias de semiconductores	16
2.2.2.1. Reflectancia	17
2.2.2.2. Transmitancia.....	18
2.2.2.3. Fotoluminiscencia	18
2.2.2.4. Elipsometría	19
2.2.2.5. Fotorreflectancia	20
2.3. Propiedades ópticas de materiales Bidimensionales	23
2.3.1. Dicalcogenuros de metales de Transición (TMDC's).....	27
2.3.1.1. Disulfuro de Molibdeno (MoS_2)	29
2.3.1.2. Diseleniuro de molibdeno (MoSe_2).....	31
2.3.1.3. Diseleniuro de Tungsteno (WSe_2).....	32
2.3.2. Síntesis de materiales bidimensionales.....	33

2.3.2.1.	Exfoliación Mecánica	33
2.3.2.2.	Deposición química de Vapor	36
2.3.2.3.	Epitaxia por haces moleculares	38
2.4.	Estructura de bandas	40
2.4.1.	Primera zona de Brillouin.....	40
2.5.	Aplicaciones Prácticas para Materiales 2D	43
CAPÍTULO III		44
Medición de las propiedades ópticas lineales de materiales Bidimensionales		44
3.1	Reflectancia y Transmitancia	46
3.2	Espectroscopia Raman	48
3.3	Fotoluminiscencia.....	50
3.4	Elipsometría	51
3.5	Fotorreflectancia	55
3.5.1	Micro Fotorreflectancia	57
CAPÍTULO IV		60
Resultados experimentales de la caracterización de semiconductores 2D y su análisis		60
4.1.	Estructura de Bandas.....	63
4.1.1	Bulto MoS ₂	64
4.1.2	Monocapa MoS ₂	65
4.1.3	Bulto MoS ₂	66
4.1.4	Monocapa MoSe ₂	67
4.1.5	Bulto WSe ₂	68
4.2.	Caracterización por espectroscopia Raman.....	69
4.2.1.	Sistema MoS ₂ /Al ₂ O ₃	69
4.2.2.	MoS ₂ /SiO ₂	72
4.2.3.	Sistema MoSe ₂	73
4.2.4.	Sistema WSe ₂ /AlN/SiO ₂	74
4.3.	Espectroscopia de reflectancia y transmitancia	77
4.4.	Espectroscopia de Fotorreflectancia	79
4.5.	Elipsometría	87
CAPÍTULO V		92
CONCLUSIONES.....		92

Apéndice A.....	97
Cálculo de Estructura de Bandas: Quantum Espresso (QE).....	97
Apéndice B.....	102
Modelado para los espectros de fotorreflectancia	¡Error! Marcador no definido.
Referencias	104

Listado de Figuras

<i>Figura 2.1 Diagrama esquemático mostrando los procesos ópticos ocurrientes dentro de un medio; Esto puede determinar la Reflectancia y Transmitancia del material [13].</i>	9
<i>Figura 2.2 Transiciones de energía para dispersión Raman.</i>	12
<i>Figura 2.3 Pico de PL en el gap fundamental, modos Raman de una muestra de CdMnTe en sustrato de GaAs. El diagrama muestra la gran diferencia de la intensidad de Raman con la fuerte señal de PL (Perkowitz, 1991) [17].</i>	12
<i>Figura 2.4 Espectro de Raman de Agua pura</i>	13
<i>Figura 2.5 Representación esquemática del efecto de fotorelectancia, mostrando los cambios foto-inducidos en la superficie.</i>	21
<i>Figura 2.6 Calculo de los Coeficientes de seraphin para diferentes tipos de interfaces, donde se ve que las formas de línea son muy diferentes y eso influye en las espectrometrías tales como PR, R y Elipsometría.</i>	22
<i>Figura 2.7 Enlaces típicos y sus fuerzas intermoleculares e interatómicas [26].</i>	26
<i>Figura 2.8 (a) Vista superficial del MoS₂, (c) Estructura de una tricapa de MoS₂ [28].</i>	28
<i>Figura 2.9 Energía de la brecha prohibida de capas delgadas de MoS₂ dada por la energía de Fotoluminiscencia (PL) desde N=1-6, la línea punteada representa la banda prohibida para el bulto de MoS₂ [19].</i>	30
<i>Figura 2.10 Proceso ilustrativo de la técnica de exfoliación mecánica con scotch tape para grafeno [38].</i>	36
<i>Figura 2.11 Diagrama esquemático del proceso de CVD para el crecimiento de películas delgadas de MoS₂, por la reacción de polvo de MoO₃ y de azufre.</i>	37
<i>Figura 2.12 Diagrama esquemático básico de las partes esenciales de un sistema de crecimiento de MBE.</i>	39
<i>Figura 2.13 Zona de Brillouin hexagonal de los TMDC's [46].</i>	42
<i>Figura 3.1 Diseño óptico del Espectrofotómetro Varian Cary [52].</i>	47
<i>Figura 3.2 Montaje experimental para la medición del coeficiente de transmisión.</i>	47
<i>Figura 3.3 Montaje experimental para la medición del coeficiente de reflexión.</i>	48
<i>Figura 3.4 Esquema del sistema Raman de la compañía WITec [53].</i>	49
<i>Figura 3.5 Arreglo utilizado para la caracterización de Fotoluminiscencia.</i>	50

Figura 3.6 Arreglo fundamental de un sistema de medición de Elipsometría. _____	52
Figura 3.7 funcionamiento de un modulador foto elástico. _____	54
Figura 3.8 Arreglo para la espectroscopia de Fotorelectancia. _____	55
Figura 3.9 Arreglo experimental para espectroscopia de Fotorreflectancia con un spot de unas cuantas micras. _____	58
Figura 4.1 Estructura de Bandas simplificada de MoS ₂ , mostrando de azul las 2 bandas de valencia más grande y la primera banda de conducción de color rojo. A y B son las transiciones de energía directas y E _g es el gap indirecto de MoS ₂ en bulto. _____	64
Figura 4.2 Estructura de bandas de una capa de MoS ₂ , obsérvese que hay un cambio significativo en la estructura de bandas cuando se deja solo una capa de MoS ₂ el sistema gana el carácter de la brecha prohibida directa en el punto K de la zona de Brillouin. _____	65
Figura 4.3 Estructura de Bandas simplificada de MoSe ₂ , mostrando de azul las 2 bandas de valencia más grande y la primera banda de conducción de color rojo. A y B son las transiciones directas y E _g es el gap indirecto de MoSe ₂ en bulto. _____	66
Figura 4.4 Estructura de bandas de una capa de MoSe ₂ , obsérvese que hay un cambio significativo en la estructura de bandas cuando se deja solo una capa de MoSe ₂ el sistema gana el carácter de la brecha prohibida directa en el punto K de la zona de Brillouin. _____	67
Figura 4.5 Estructura de Bandas simplificada de WSe ₂ , mostrando de azul las 2 bandas de valencia más grande y la primera banda de conducción de color rojo. A y B son las transiciones directas y E _g es el gap indirecto de WSe ₂ en bulto. _____	68
Figura 4.6 Espectros Raman de películas delgadas de MoS ₂ desde 1-3 capas. Las frecuencias E' _{2g} y A _{1g} son unidas con la línea sólida azul para poder comparar el pequeño desplazamiento que hay entre los espectros. Imágenes tomadas con el microscopio del ER _____	70
Figura 4.7 Desplazamientos atómicos para los dos modos Raman en una bicapa de MoS ₂ vista desde la dirección [1000] [58]. a) Modo vibracional A _{1g} b) Modo vibracional E' _{2g} . ____	71
Figura 4.8 Espectros Raman de varias hojuelas de MoS ₂ , desde 1 hasta varias capas hasta el material en bulto de miles de capas. _____	72
Figura 4.9 Espectros Raman de películas delgadas de MoSe ₂ desde 1-3 capas. Las frecuencias E' _{2g} y A _{1g} son unidas con la línea sólida azul para poder comparar el pequeño desplazamiento que hay entre los espectros. _____	74
Figura 4.10 Espectro Raman de tricapa de WSe ₂ , los modos de vibración A _{1g} y E' _{2g} se observan con una deconvolución del espectro para una mejor distinción entre ellos. _____	75
Figura 4.11 Espectros Raman de 1 capa hasta bulto. (a) Weijie Zhao et al [59]. (b) Philipp Tonndorf et al [60]. _____	76
Figura 4.12 Espectro de reflectancia y transmitancia para muestras de Monocapa (ML), Bicapa (BL) y Tricapa (TL) de MoS ₂ en el visible. _____	77

- Figura 4.13 Espectro de Reflectancia para muestras de Monocapa (ML), y Bicapa (BL) de MoSe₂ en el visible. _____ 78
- Figura 4.14 (a) Espectro de fotorreflectancia (FR) para 1 monocapa de MoS₂ crecida sobre zafiro. (b) Espectro de fotoluminiscencia (FL) para la misma muestra (línea verde), comparada con la salida del lock-in en el experimento de fotorreflectancia. Nótese que el pico de la FL está ligeramente desplazada hacia altas energía con respecto a la señal de FR. 80
- Figura 4.15 (a) Espectro de fotorreflectancia (FR) para 2 monocapas de MoS₂ crecida sobre zafiro. (b) Espectro de fotoluminiscencia (FL) para la misma muestra (línea verde), comparada con la salida del lock-in en el experimento de fotorreflectancia. Nótese que el pico de la FL está ligeramente desplazada hacia altas energía con respecto a la señal de FR. Se puede observar que la señal de FL tuvo que multiplicarse por un factor de 20 en comparación al caso de 1 monocapa para poder contrastarla con su espectro de FR (salida del lock-in, no normalizada). _____ 81
- Figura 4.16 (a) Espectro de fotorreflectancia (FR) para 3 monocapas de MoS₂ crecida sobre zafiro. (b) Espectro de fotoluminiscencia (FL) para la misma muestra (línea verde), comparada con la salida del lock-in en el experimento de fotorreflectancia. Nótese que el pico de la FL desaparece completamente del espectro debido al cambio de gap ya que para más de una capa es indirecto. _____ 82
- Figura 4.17 Espectros de FR para las tres muestras (mono-, bi-, tri, capas) desplazadas verticalmente entre sí con el fin de apreciar los corrimientos de los excitones A y B. Los espectros en puntos corresponden al sistema que usa un amplificador sensible a la fase (lock-in), mientras que los espectros en línea continua fueron medidos utilizando un sistema multicanal basado en un espectrógrafo con un dispositivo de carga acoplada (CCD). Nótese que los corrimientos son reales ya que en ambos casos se observan dichos corrimientos. _____ 82
- Figura 4.18 Espectros de Fotorreflectancia a temperatura ambiente con sus respectivas curvas de ajuste: (a) 1 monocapa (ML) de MoS₂, (b) 2 monocapas de MoS₂ y (c) 3 monocapas de MoS₂, todas estas crecidas por deposición de vapores químicos (CVD) sobre zafiro. El espectro en (d) se refiere al espectro de micro-fotorreflectancia de una hojuela (flake) de MoS₂ depositada sobre 300 nm de SiO₂ mediante la técnica de CVD. El espectro (e) se refiere a un experimento de micro-fotorreflectancia realizado sobre una área exfoliada por el método de cinta adhesiva. La expresión para todos los ajustes está dada por la ecuación 3.5 y los parámetros para los mejores ajustes se presentan en la tabla 4-3 _____ 85
- Figura 4.19 Espectros de micro-fotorreflectancia para (a) área exfoliada depositada sobre un sustrato de SiO₂ (300 nm)/Si. El tamaño de la mancha es de 200 micrómetros y (b) para una hojuela de MoS₂ obtenida por deposición de vapores químicos (CVD) sobre un sustrato de SiO₂ (300 nm)/Si. Con un tamaño de haz de luz de ~5 micrómetros. ____ 87
- Figura 4.20 Psi (Ψ) y Delta (Δ) de las muestras MoSe₂ y MoS₂ crecidas por CVD sobre zafiro ____ 89
- Figura 4.21 Respuesta óptica para películas delgadas de MoSe₂, crecidas por CVD; en rojo podemos ver la parte real de la función dieléctrica ϵ_1 y en puntos verdes la parte imaginaria ϵ_2 . _____ 90

<i>Figura 4.22 Respuesta óptica para películas delgadas de MoS₂, crecidas por CVD; en rojo podemos ver la parte real de la función dieléctrica ϵ_1 y en puntos verdes la parte imaginaria ϵ_2.</i>	90
<i>Figura 4.23 Comparación de las funciones dieléctricas para una capa de MoS₂ y una capa de MoSe₂.</i>	91
<i>Figura A.1 Archivo de entrada bs.in para el cálculo de la estructura de bandas</i>	98
<i>Figura A.2 Archivo de entrada bs.in para el cálculo de la estructura de bandas</i>	98
<i>Figura A.3 Portada del Software complementario PWgui.</i>	99
<i>Figura A.4 Interfaz del software XCrySDen.</i>	100
<i>Figura A.5 Interfaz de VNL.</i>	100

Listado de tablas

<i>Tabla 2-1 Características de la espectroscopia de Elipsometría [55].</i>	19
<i>Tabla 2-2 Principales Materiales 2D. Las Monocapas que presentan estabilidad a temperatura ambiente están en celdas grises, materiales que puedan presentar estabilidad en celdas anaranjadas, materiales inestables en aire pero pueden ser estables encapsulados o en ambiente inerte en celdas color rosa. Las celdas de color azul son materiales que han sido exitosamente exfoliados pero aún no han sido caracterizados y hay poca información acerca de estos. Otros materiales 2D como nitruros, carburos, que han sido o probablemente puedan ser exfoliados [6] [20] [21] [22] [23].</i>	24
<i>Tabla 2-3 Características y propiedades de algunos materiales 2D, estos nuevos materiales poseen gran variedad de propiedades debido a sus diferentes cualidades que se enlistan en la tabla.</i>	25
<i>Tabla 4-1 tabla con las muestras caracterizadas y la técnica que utilizaron.</i>	61
<i>Tabla 4-2 Tabulador de la dependencia del grosor del MoS₂/Al₂O₃ con la diferencia de frecuencia de los modos E'2g y A1g.</i>	71
<i>Tabla 4-3 Tabla de los valores obtenidos en los mejores ajustes de FR para las transiciones de energía.</i>	86
<i>Tabla 4-4 Parámetros obtenidos del modelo descrito en la ecuación 4.4 utilizado para obtener la función dieléctrica de los materiales MoS₂ y MoSe₂.</i>	89

Introducción



Materiales
bidimensionales (2D)

Tecnología actual
con materiales 2D

Contenido
de la Tesis

1.1. *Materiales Bidimensionales (2D)*

A mediados de la década de los 60's, Moore predijo que el número de transistores por área en circuitos integrados se duplicaría cada dos años por al menos durante 20 años. Sin embargo, recientemente se tiene evidencia que dicha tendencia se está acercando al límite de poder seguir fabricándose dispositivos cada vez más pequeños [1] [2] [3].

Una de las desventajas de la miniaturización radica en la excesiva potencia disipada por la densidad de corriente en las pistas que conforman los dispositivos. En este caso, se podía atribuir esto a la carga inherente de los electrones. Por lo tanto, esto conlleva a explorar la realización de operaciones lógicas con otro tipo de portador de información, como el spin del electrón o una partícula sin carga, como lo es el excitón, por mencionar algunos ejemplos. En particular, el excitón es una partícula compuesta por un electrón y un hueco en un semiconductor, que tiene carga cero, spin entero y su estabilidad se debe principalmente a la interacción Coulombiana entre el electrón y el hueco. Al ser una partícula con spin entero, es un bosón y por ende puede interactuar con otro tipo de bosón (*i.e.*, fotón) formando polaritones que ofrecen fenómenos asociados a la condensación y que abren una amplia variedad de aplicaciones de operaciones ultrarrápidas [4]. De entre los materiales que exhiben comportamiento excitónico a temperatura ambiente, se encuentran los materiales bidimensionales, como el Grafeno y los Dicalcogenuros con Metales de Transición (TMDC's, por sus siglas en ingles) [5].

Con el éxito al lograr separar el carbono en una sola capa (Grafeno) en 2004, [6] se ha despertado un gran interés por parte de la comunidad científica por nuevos materiales que se caracterizan por tener solo una capa de grosor, ya sea una capa de átomos o moléculas. Estos novedosos materiales permiten que los electrones tengan tiempos de conmutación más rápidos ya que se encuentran acotados en una sola capa de material, monocapas de este tipo de material como grafeno, Disulfuro de Molibdeno, Diseleniuro de Tungsteno, Disulfuro de Tungsteno, etc, son generalmente llamados materiales 2D [7].

1.2. Tecnología actual con materiales 2D

Algo que se pensaba imposible por muchos años, el aislamiento exitoso del Grafeno, llevó a una ardua investigación para físicos, ingenieros, químicos, incluso se renovó el interés en dispositivos electrónicos a base de carbón por investigadores de cualquier parte del mundo. Estos materiales pueden tener bastantes aplicaciones extraordinarias como sensores avanzados, celdas solares, dispositivos eléctricos semitransparentes y flexibles, baterías, etc., que serían más pequeños y rápidos que cualquier dispositivo usado en nuestra época, así que la ley de Moore podría extenderse unas décadas más.

Cabe añadir que todas estas grandiosas propiedades del grafeno es solo la punta del iceberg para toda una nueva revolución de materiales que pueden ser aislados en solo una capa; estos materiales han emergido como un grupo de materiales 2D como el Disulfuro de Molibdeno (MoS_2) y los otros miembros del grupo ya

INTRODUCCIÓN

mencionados. También estos materiales pueden ser una opción diferente para el campo de la electrónica ya que ha sido dominada por el Silicio y el Germanio [8].

El avance en los últimos años en la síntesis de los materiales 2D va más enfocado hacia dispositivos, aun así las herramientas con las que se caracterizan estos dispositivos tienen que ir avanzando debido a que las dimensiones de los materiales son bastante pequeñas ($\sim 10^{-9}$ m.).

Los primeros dispositivos 2D a base de grafeno se llevaron a cabo en 2004, contemporáneo al logro de aislar este material en una capa [6], el primer transistor de efecto de campo a base de grafeno (GFET) [9] y fue fabricado sobre 300 nm de SiO_2 para dar un mejor contraste a las capas del Grafeno. Las limitaciones de este transistor fueron básicamente la proporción en las corrientes de prendido y apagado (On/Off) es demasiado pequeña y aun así hay dispositivos que no requieren una gran proporción de estas corrientes. Al fabricar el primer GFET a base de grafeno se incrementó el interés por este tipo de tecnología basada en materiales 2D y se empezaron a crear GFETs con diferente estructura para minimizar las limitaciones como la proporción en las corrientes On/Off, o incluso hacer diferentes estructuras con otros miembros del grupo de los materiales 2D [10]; esto atrajo el interés de los materiales TMDC's ya que presentan ciertas ventajas respecto al grafeno para la creación de dispositivos debido a que una capa de MoS_2 presenta un ancho de banda directo en 1.8 eV, a diferencia del grafeno que no presenta banda prohibida y esto es esencial para los dispositivos; también tienen la ventaja de ser flexibles y transparentes para aplicaciones optoelectrónicas. El interés se intensificó cuando en 2010 se fabricó el primer FET en base a una monocapa de MoS_2 [11]; este tipo

de dispositivos han tenido un progreso sorprendente a pesar de que esta tecnología basada en materiales 2D no tiene mucho que empezó a desarrollarse.

1.3. Contenido de la Tesis

En este trabajo de Tesis hay dos objetivos principales, el primero es preparar las herramientas necesarias para poder caracterizar materiales bidimensionales, dejando estas herramientas disponibles para la caracterización de cualquier material o dispositivo en base a materiales 2D. También se quiere demostrar las aplicaciones que se les pueden dar a estos materiales. El segundo objetivo es entender el comportamiento de las propiedades ópticas cuando se presenta un cambio de dimensionalidad y como esto pueda ser clave para comprender la diferencia de este tipo de materiales 2D con el material de varias capas (bulto). En particular, proponemos que es de interés científico y tecnológico conocer el tipo correcto de dimensionalidad en las transiciones ópticas observadas en el rango de energía 1.5 eV a 2.1 eV, a temperatura ambiente; es decir, si existe una ionización parcial de los excitones al pasar de una monocapa a multicapas de MoS₂.

En el segundo capítulo se presentan las propiedades ópticas de los semiconductores, tales técnicas son necesarias para una buena comprensión de estos y también comprobar que en materiales 2D se presentan de igual forma las propiedades del material o si afecta su cambio de dimensionalidad.

Se tiene en el apartado 2.1 del segundo capítulo las generalidades de los semiconductores, el segundo apartado del capítulo 2 habla acerca del comportamiento de las ondas electromagnéticas en estructuras semiconductoras y

INTRODUCCIÓN

también se discutirá acerca de los materiales dicalcogenuros metales de transición y su síntesis; así como la diferencia de estas técnicas para conseguir grandes áreas de material delgado.

En el tercer capítulo se da un mejor panorama de las técnicas a utilizar para la caracterización del material delgado así como Raman, reflectancia, fotorreflectancia. Para fotorreflectancia se le da un enfoque específico para medir el cambio de dimensionalidad en muestras de Disulfuro de Molibdeno (MoS_2). El cambio en la estructura de bandas debido al número de capas, y así como aplicaciones prácticas para materiales 2D.

Para el cuarto capítulo se presentan los resultados de las diferentes estructuras semiconductoras caracterizadas y su análisis.

El último capítulo se lista las conclusiones de la Tesis, el trabajo a futuro sobre la dirección de la investigación que se desea seguir. En particular se presenta un análisis detallado de los ajustes en la forma de línea de la fotorreflectancia basado en el formalismo modificado desarrollado por *David Aspnes*, de las transiciones excitónicas y se propone a la FR como una herramienta para determinar el grado de calidad excitónica en esos materiales [12].

Propiedades ópticas de semiconductores

Generalidades

Electrodinámica
macroscópica

Propiedades ópticas de
materiales bidimensionales

Estructura de bandas

Aplicaciones prácticas
para materiales 2D

2.1. Generalidades

Los fotones con suficiente energía pueden excitar electrones desde las bandas de valencia hasta las bandas de conducción dando como resultado un espectro óptico, siendo una fuente de gran información de sus propiedades optoelectrónicas, entre otras.

El conocimiento de las propiedades ópticas de materiales semiconductores es fundamental para la investigación y el desarrollo de aplicaciones de dispositivos, como por ejemplo láseres, diodos emisores de luz y foto detectores; así como la base para la propuesta de nuevas ideas para la invención o desarrollo de nuevos dispositivos (*i.e.* pantallas flexibles).

Cuando un medio es iluminado con luz se llevan a cabo varios procesos, esencialmente una fracción de luz se transmite y el resto es reflejada; de estas ondas electromagnéticas (EM) unas pueden ser absorbidas o dispersadas, aunque otras pasan a través de todo el medio, como se puede ver en la Fig. 2.1.

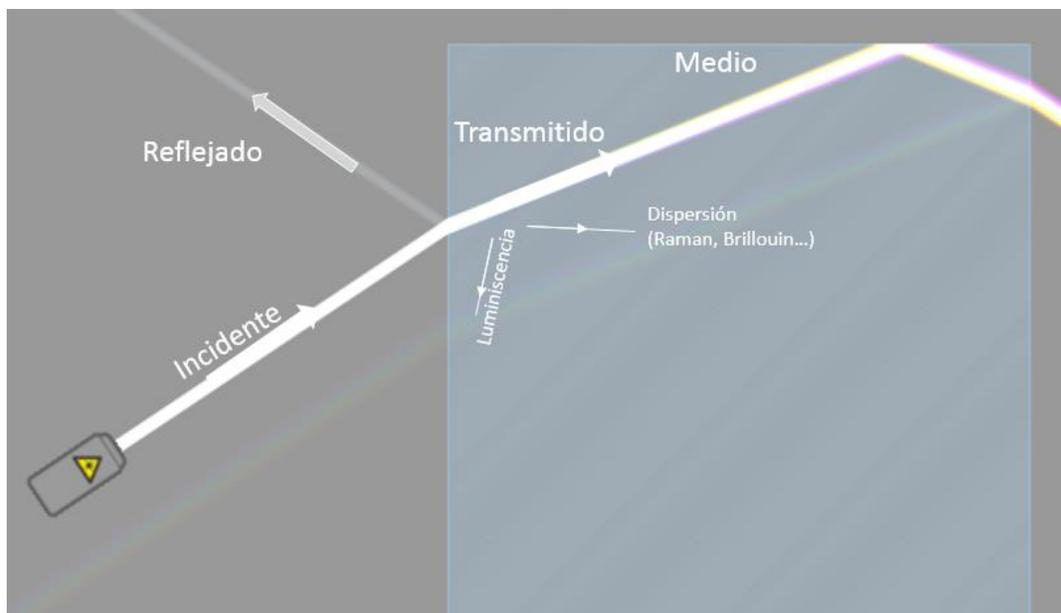


Figura 2.1 Diagrama esquemático mostrando los procesos ópticos ocurrientes dentro de un medio; Esto puede determinar la Reflectancia y Transmitancia del material [13].

En este apartado se describe estos procesos ópticos que claramente dependen de las propiedades ópticas de cada material.

2.1.1. Reflexión

La reflexión es uno de los procesos ópticos más notables. Esto se puede entender como básicamente ondas en movimiento que son capaces de ser reflejados por una interfaz entre dos medios y se puede establecer como: “la respuesta de la luz como consecuencia de algún cambio en el material, principalmente en regiones cercanas a las interfaces”. En el caso particular de la radiación espectral, la reflectividad es la fracción de radiación EM incidente reflejada por una superficie; esta mide la relación entre la amplitud del campo EM reflejado respecto al incidente.

La relación entre la amplitud de la onda reflejada y la onda incidente, o la cantidad de energía que se refleja se le conoce como reflectancia, más adelante se adentrara en el tema de la reflectancia que es diferente a reflexión y a reflectividad como ya se mencionaron.

2.1.2. *Transmisión*

La transmisión de la luz es la fracción de luz que puede pasar a través de los materiales. Dentro del material algunas de estas ondas EM pueden absorberse o dispersarse, mientras que el resto alcanza pasar sobre toda la muestra. El coeficiente de transmisión (transmitancia) describe la amplitud (o la intensidad) de una onda transmitida respecto a la onda incidente. Esto quedara detallado más adelante.

2.1.3. *Absorción*

Es el proceso por el cual la radiación electromagnética es captada por la materia, transfiriendo toda su energía a esta. En general todos los materiales absorben en algún rango de frecuencias. A nivel microscópico la absorción es el fenómeno por el cual la energía de un fotón es tomada por otra partícula: el fotón resulta absorbido convirtiéndose esta energía EM en:

- Calor
- Emisión de fotones (Fotoluminiscencia)
- Fonón (vibraciones en una red cristalina)
- Plasmón (Oscilación colectiva de electrones en un metal)

La absorción, junto con la reflexión, es uno de los procesos ópticos más notables porque se ven involucrados las interacciones de más bajo orden entre ondas electromagnéticas¹ y las excitaciones elementales dentro del medio (*i.e.*, fotones) [13].

2.1.4. *Dispersión*

Es un proceso físico donde alguna forma de radiación (luz, sonido, etc) son forzados a desviar su trayectoria por uno o varios objetos que pueden ser partículas, defectos en cristales, deformaciones en superficies, etc. Este fenómeno ocurre cuando el dispersador (obstaculo) es más pequeño que la longitud de onda de la luz, o de la onda sonora según sea el caso, las longitudes varían desde los nanómetros para ondas de luz hasta los centímetros o metros en el caso de ondas sonoras audibles. Al fenómeno de un haz de luz interactuando con partículas más pequeñas que su longitud de onda se le conoce como dispersión Rayleigh. La dispersión también puede referirse a una colisión entre moléculas, átomos, electrones, fotones y otros tipos de partículas, por ejemplo la dispersión de rayos x por unos átomos (Dispersión de Bragg).

2.1.4.1. *Dispersión Raman*

Al mismo tiempo que ocurre la dispersión Rayleigh se genera otro tipo de esparcimiento que es el de radiación pero con diferentes longitudes de onda,

¹ La dispersión de la luz implica dos interacciones de bajo orden, esto tiende a hacerla más débil, otro tipo de interacción de orden más alto son los procesos ópticos no lineales como generación de suma y diferencia de frecuencia, rectificación de frecuencia, efecto Kerr, entre otros. Por ejemplo la absorción multi-fotónica, que consiste en absorción simultanea de dos o más fotones.

mayores y menores a la longitud de onda del haz incidente este es el efecto Raman. De una gran cantidad de fotones esparcidos, unos pocos de ellos ceden energía a la molécula, haciendo que esta vaya a un estado virtual de energía por un corto tiempo, como se ve en la siguiente figura 2.2. La molécula se relaja de una manera instantánea a un estado vibracional y la emisión de un fotón con menor energía y una longitud mayor a la del láser [14] [15] [16].

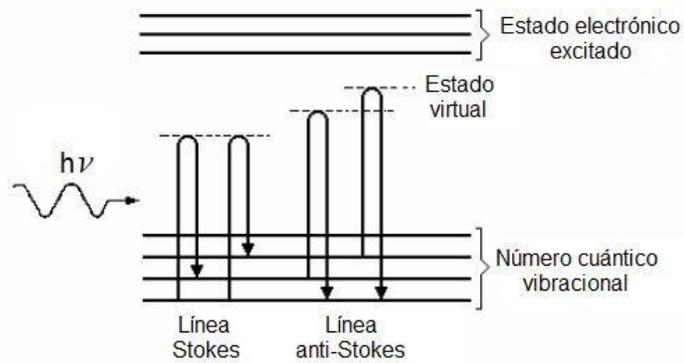


Figura 2.2 Transiciones de energía para dispersión Raman.

La técnica por medio de espectroscopia Raman puede ser aplicada en diferentes ramas de la ciencia como en química, biología, medicina, etc.

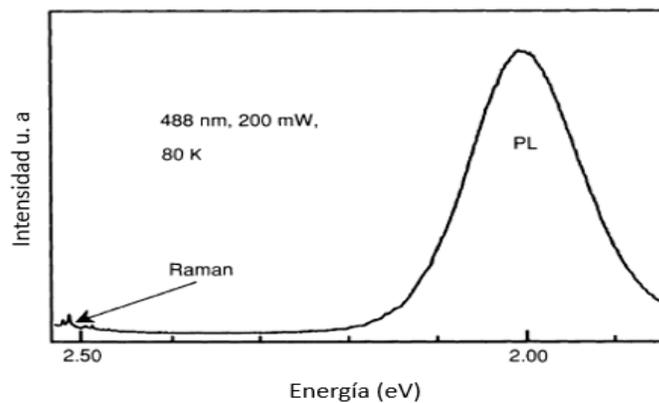


Figura 2.3 Pico de PL en el gap fundamental, modos Raman de una muestra de CdMnTe en sustrato de GaAs. El diagrama muestra la gran diferencia de la intensidad de Raman con la fuerte señal de PL (Perkowitz, 1991) [17].

Cualquier sistema de medición Raman tiene que tener en cuenta factores importantes para el diseño de los espectrómetros. El primero es que ya que la señal Raman es muy pequeña en comparación a otro tipo de dispersión como fotoluminiscencia (PL) como vemos en la figura 2.3, con esto se quiere dar a entender que la óptica requerida tiene que ser de muy buena calidad para filtrar algún pico indeseado y tener unos excelentes detectores para poder detectar la poca señal Raman. Otro es que la señal Raman está demasiado cerca de la frecuencia del láser de excitación, esto puede confundir los débiles picos de la señal con algún otro tipo de dispersión.

Un ejemplo para tener una noción de que es lo que se observa en un espectro Raman puede ser la molécula de H₂O, que muestra principalmente dos son debido a modos de vibración de los átomos.

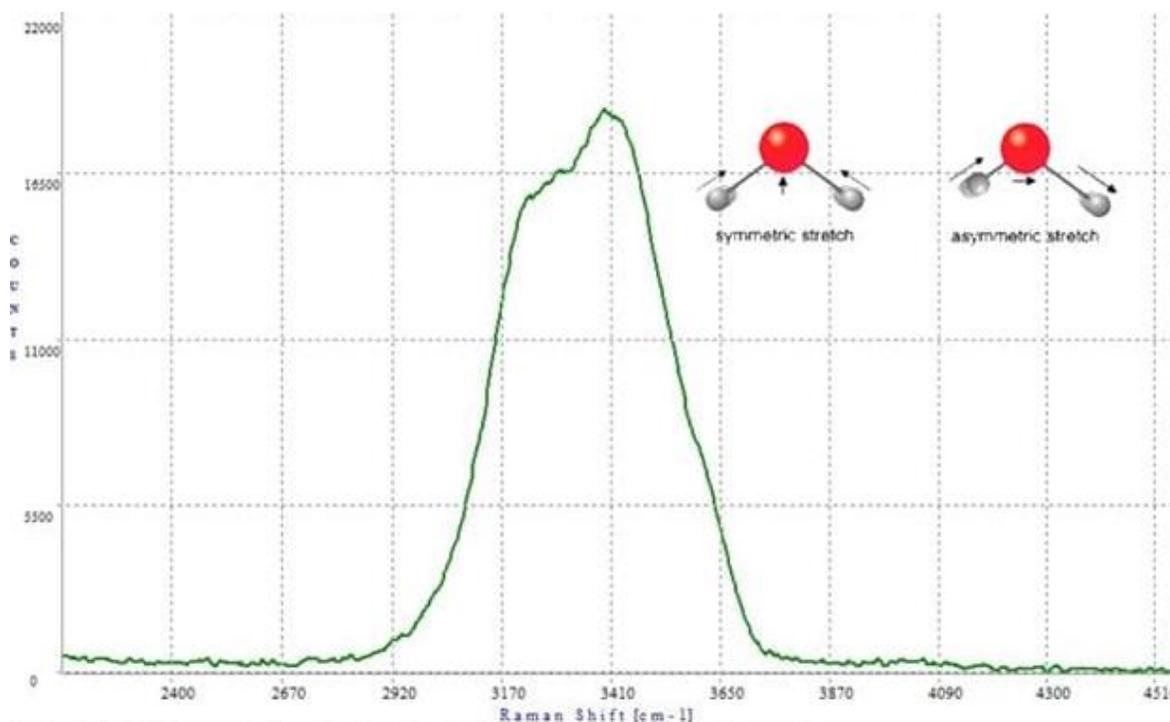


Figura 2.4 Espectro de Raman de Agua pura

Como se ve en la figura 2.4 hay dos modos muy prominentes que corresponden a las frecuencias de $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$, de $\sim 3410 \text{ cm}^{-1}$. Incluso se puede observar un hombro muy pequeño cerca de $\sim 3630 \text{ cm}^{-1}$. Esta información es característica del agua y permite conocer los modos predominantes y el tipo de enlace de la molécula.

Una ventaja adicional que se puede observar es que se puede observar espectros que corresponden a fotoluminiscencia con el mismo arreglo que se mide Raman, como en nuestro caso con las muestras de MoS_2 .

2.2. *Electrodinámica macroscópica*

Ha sido de interés considerable el comportamiento de ondas electromagnéticas cuando viajan a través de estructuras semiconductoras compuestas por elementos macro- o microscópicos. A continuación se presenta la interacción de la luz al presentarse una interfaz con una película delgada y la información que podemos obtener de este tipo de procesos con diferentes técnicas de medición que se explican en este capítulo como reflectancia, transmitancia, fotoluminiscencia y fotorreflectancia.

2.2.1. *Ondas electromagnéticas en semiconductores*

Antes de presentar el comportamiento de ondas en semiconductores, se presenta el comportamiento de estas ondas, que es relativamente sencillo, en el espacio libre comparado con las interacciones en sólidos que son más complicadas.

Las ecuaciones de Maxwell definen el comportamiento electromagnético básico. Sus soluciones en el espacio libre describen ondas transversales, compuestas de

campos magnéticos y eléctricos perpendiculares y oscilantes, viajando a la velocidad de la luz.

Las ecuaciones de Maxwell son:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.4)$$

donde \mathbf{H} es la intensidad del campo magnético, \mathbf{j} es la densidad de corriente, \mathbf{D} es el desplazamiento eléctrico, \mathbf{E} el campo eléctrico, \mathbf{B} el campo magnético, ρ la densidad de carga libre, t es tiempo, y ∇ es el operador gradiente, que en coordenadas cartesianas es $\hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z}$ [17].

Como en el espacio libre o en el vacío no hay densidad de cargas o flujo de corriente se simplifican las ecuaciones de Maxwell. En este apartado no se pondrá todo el formalismo, ya que en cualquier libro de electromagnetismo se puede encontrar [18]. Se quiere hacer un énfasis en la diferencia del comportamiento de las ondas EM en un sólido, ya que este contiene cargas libres móviles y cargas superficiales. Se pondrá especial detalle en las densidades de corrientes y de cargas, así como la polarización de las cargas superficiales ya que todas estas afectan a las ecuaciones de Maxwell, produciendo un comportamiento más complejo que en el espacio libre, con nuevas propiedades cuantitativas como el índice de refracción complejo, descrito como:

$$\tilde{n} = n + ik \quad (2.5)$$

donde la parte real de \tilde{n} está asociada a la velocidad de propagación de la onda, como lo es la definición del índice de refracción, el cociente de la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de luz en el medio². La parte imaginaria es un efecto que no aparece en el espacio libre, y corresponde al decaimiento del campo eléctrico en cuanto la onda va avanzando a través del material. Este fenómeno es conocido como el coeficiente de extinción y se representa con la letra k como vemos en la ecuación 2.5.

2.2.2. Mediciones cuantitativas para espectroscopias de semiconductores

El comportamiento de las ondas electromagnéticas en interfaces es determinado por las condiciones de frontera que se rigen por las ecuaciones de Maxwell. De estas es posible determinar la fracción de un haz de luz incidente que es reflejada en una interface entre dos materiales, reflectancia; y la fracción transmitida a través de la interface, transmitancia, como se puede ver en la figura 2.1.

Los coeficientes de Fresnel para reflectancia y transmitancia pueden derivarse a partir de las condiciones de frontera de las ecuaciones de Maxwell:

$$r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2}, \quad (2.6)$$

² En (2.5) $n = \frac{c}{v}$, donde c : la velocidad de la luz en el vacío. v : velocidad de la luz en el medio. n : índice de refracción del medio.

$$t = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2}, \quad (2.7)$$

donde E_i , E_r y E_t son los campos eléctricos incidente, reflejado y transmitido respectivamente, y \tilde{n}_1 y \tilde{n}_2 son los índices de refracción complejos para dos medios.

Lo que se observa en un arreglo experimental es la intensidad de la reflectancia o de la transmitancia que es proporcional al cuadrado de la amplitud de los coeficientes de Fresnel de r y t respectivamente, entonces $R \propto |r \cdot r^*| \propto |r^2|$ y $T \propto |t \cdot t^*| \propto |t^2|$

2.2.2.1. Reflectancia

La técnica de Reflectancia es utilizada para obtener la respuesta óptica de un material en función a su longitud de onda, esta técnica puede ser utilizada para muestras sólidas, líquidas o gaseosas, es una técnica no destructiva a menos que las muestras sean fotosensibles. Como experimentalmente se mide la intensidad de la reflectancia que se denota como R, está la podemos derivar de la ecuación 2.6 y tomando en cuenta que el medio \tilde{n}_1 es el aire se puede reescribir la siguiente ecuación:

$$r = \frac{1 - \tilde{n}_2}{1 + \tilde{n}_2}, \quad (2.8)$$

dado que la intensidad de la reflectancia es proporcional al cuadrado de los coeficientes de Fresnel obtenemos R de la siguiente forma:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k}{(n+1)^2 + k}, \quad (2.9)$$

donde n es el índice de refracción y k el coeficiente de extinción.

2.2.2.2. *Transmitancia*

La transmitancia óptica o coeficiente de transmisión se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz *atravesará* el cuerpo, según su transmitancia. El valor de la transmitancia óptica de un objeto se puede determinar según la siguiente expresión:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.10)$$

donde I es la cantidad de luz transmitida por la muestra e I_0 es la cantidad total de luz incidente.

2.2.2.3. *Fotoluminiscencia*

La siguiente técnica utilizada es fotoluminiscencia (PL, por su nombre en inglés, Photoluminescence). Esta técnica permite obtener información fundamental del material medido como la determinación del gap, niveles de impurezas y defectos, así como los efectos en la superficie y su estructura, incluso nos da información acerca del mecanismo de recombinación del material [19].

Esta técnica se basa en la detección de los fotones emitidos de manera espontánea por la muestra cuando se recombinan radiativamente pares electrón-hueco. La excitación de los pares es producida por un haz de luz láser cuya condición para producir el anterior fenómeno es que su energía sea mayor al gap de la región de interés en el material [54]

2.2.2.4. Elipsometría

La Elipsometría es una técnica de medición óptica que utiliza la luz reflejada de los materiales [19]. Lo que distingue a la Elipsometría de otras técnicas es que esta mide el cambio en la luz polarizada al reflejarse en la muestra. Como se muestra en la tabla 2-1 los valores medidos en Elipsometría son Ψ y Δ . Estos representan la razón de la amplitud Ψ y la diferencia de fase Δ entre las ondas de luz conocidas como ondas de luz polarizada tipo p y tipo s.

Medio de medición	Luz
Valores de medición	Ψ y Δ
Rango de medición	Uv/Vis/IR
Área de aplicación:	
<ul style="list-style-type: none"> • Semiconductores • Química • Óptica 	<p>Sustratos, películas delgadas, dieléctricos etc.</p> <p>Películas de polímero, proteínas, ADN, etc.</p> <p>Recubrimientos anti reflejantes, magneto óptica, etc.</p>
Monitoreo en Tiempo real	Epitaxia de haces moleculares, Deposición química de gases, crecimiento por fase líquida, etc.
Restricciones	<ol style="list-style-type: none"> 1. Las muestras tienen que tener superficies lo menos rugosas posibles 2. Mediciones no pueden ser a incidencia normal.

Tabla 2-1 Características de la espectroscopia de Elipsometría [19].

Como vemos en la tabla, la Elipsometría es llevada a cabo a un ángulo escogido donde la señal se máxima. Generalmente el ángulo elegido para la caracterización

de semiconductores es entre 70° - 80° pero puede variar dependiendo las aplicaciones.

Otra característica de la Elipsometría es que debido a la compleja interpretación de sus valores experimentales Ψ y Δ , implica la construcción de un modelo óptico para el análisis de datos; este análisis de datos nos puede proveer de bastante información de datos como el índice de refracción, el coeficiente de extinción, su función dieléctrica, o el grueso de las capas si hablamos de un material con películas delgadas depositadas.

En elipsometría predominan 3 tipos de técnicas para la medición de elipsometría los cuales son:

- Elipsometría Nula
- Elemento analizador rotante
- Elipsometría por polarización modulada

Todas estas técnicas de elipsometría consisten de una fuente de luz, un dispositivo que define cierta polarización antes de que la luz llega a alguna muestra y un dispositivo que analiza el tipo de luz reflejada; se pondrá énfasis en la elipsometría por polarización de luz modulada la cual será utilizada para la caracterización de las muestras y en el siguiente capítulo se detallara su funcionamiento.

2.2.2.5. Fotorreflectancia

La Fotorreflectancia (PR- Por sus siglas en inglés) es una técnica de espectroscopia conocida por tener una gran sensibilidad y ser un método no destructivo al ser una técnica libre de contactos [13]. El principio físico que describe a la PR se atribuye a

la diferencia en reflectancia inducida por la modulación del campo eléctrico superficial por un láser periódicamente recortado con una frecuencia dada. La energía de la fuente moduladora o de bombeo generalmente es más grande que la brecha prohibida del material semiconductor a estudiar. La espectroscopia de fotorreflectancia se puede resumir con la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_0 - R_1}{R_1}, \quad (2.11)$$

donde R_0 y R_1 son los coeficientes de la reflectancia, cuando el haz de bombeo está apagado y prendido respectivamente, haciendo que haya cambios foto inducidos en la superficie del semiconductor (ver figura 2.5).

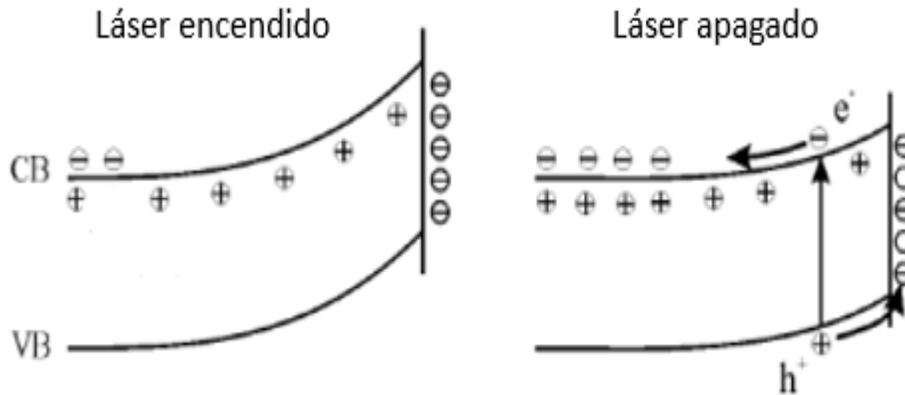


Figura 2.5 Representación esquemática del efecto de fotorreflectancia, mostrando los cambios foto-inducidos en la superficie.

La forma del espectro de PR se puede relacionar a la perturbación de la función dieléctrica expresada como:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\epsilon_1, \epsilon_2)\Delta\epsilon_1 + \beta(\epsilon_1, \epsilon_2)\Delta\epsilon_2, \quad (2.12)$$

donde en la ecuación mostrada vemos α y β que son conocidos como los coeficientes de Seraphin, y son definidos como [20]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \frac{dR}{d\varepsilon_2} \Delta\varepsilon_2 + \frac{1}{R} \frac{dR}{d\varepsilon_1} \Delta\varepsilon_1, \quad (2.13)$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta\varepsilon_2 + \beta \Delta\varepsilon_1, \quad (2.14)$$

en PR es importante la razón de α/β ya que nos dará el término dominador y se podrá aproximar la función; dos ejemplos ilustrativos son:

1. En una interfaz de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{aire}$, donde la razón de $\alpha/\beta \approx 0$, ya que el término de α es el dominante como vemos en la figura 2.6, es posible aproximar $\frac{\Delta R}{R} \approx \alpha \Delta\varepsilon_2$.
2. Ahora en una interfaz más compleja como $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{aire}$ ahora tenemos que $\alpha/\beta \geq 1$ ahora la parte real de la función dieléctrica es comparable o incluso más pequeña en algunos momentos que la parte imaginaria, esto hace que la forma del espectro en PR sea totalmente diferente.

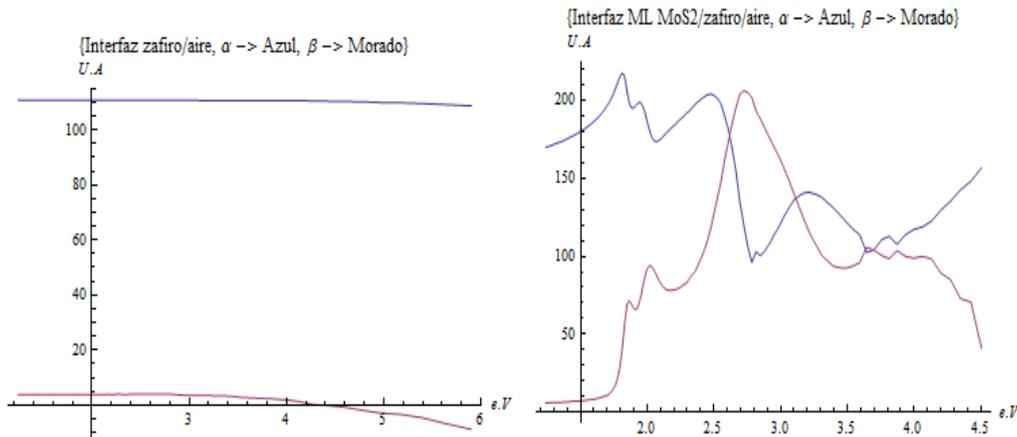


Figura 2.6 Calculo de los Coeficientes de seraphin para diferentes tipos de interfaces, donde se ve que las formas de línea son muy diferentes y eso influye en las espectrometrías tales como PR, R y Elipsometría.

2.3. Propiedades ópticas de materiales Bidimensionales

En este apartado se da un contexto básico acerca de la estructura, propiedades ópticas y eléctricas de los materiales Bidimensionales (2D), con más enfoque en Disulfuro de molibdeno (MoS_2), correlacionando sus propiedades ópticas con el número de capas de este material.

La atención hacia los materiales 2D ha ido en aumento en la última década ya que estos materiales van más allá del grafeno son un gran conjunto de materiales desde capas atómicas como el nitruro de boro hexagonal, hasta capas moleculares como los Dicalcogenuros de Metales de Transición (TMDC's: MoS_2 , WSe_2 , WS_2 , NbSe_2 , etc.), Óxidos Metales de Transición (TMO's, MoO_3 , WO_3 , LiCoO_2 , etc.) y más tipos como se ve en la tabla 2-2. Una de las mejores ventajas de estos materiales es la versatilidad de estos al poder juntar sus capas creando estructuras con diferentes propiedades ya que algunos materiales son metálicos, semiconductores, superconductores. Al lograr aislar este material en una sola capa se abrió una nueva ventana llena de posibilidades de aplicaciones para estos materiales bidimensionales y sus cualidades [21] .

PROPIEDADES ÓPTICAS DE SEMICONDUCTORES

Familia del grafeno	Grafeno	h-BN	BCN	Fluorografeno	Oxido de grafeno
2D Calcogenuros	MoS ₂ , MoSe ₂ , WS ₂ , WSe ₂	Dicalcogenuros semiconductores: MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂ , etc...		Dicalcogenuros Metálicos: NbSe ₂ , NbS ₂ , TaS ₂ , TiS ₂ , NiSe ₂ ...	
				Semiconductores en capas: GaSe, GaTe, InSe, Bi ₂ Se ₃ ...	
2D óxidos	Mica	MoO ₃ , WO ₃	Tipo Perovskita: LaNb ₂ O ₇ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , CaTaTiO ₁₀ ...		Hidróxidos
	Óxidos de Cu en capas	TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , etc...			Otros

Tabla 2-2 Principales Materiales 2D. Las Monocapas que presentan estabilidad a temperatura ambiente están en celdas grises, materiales que puedan presentar estabilidad en celdas anaranjadas, materiales inestables en aire pero pueden ser estables encapsulados o en ambiente inerte en celdas color rosa. Las celdas de color azul son materiales que han sido exitosamente exfoliados pero aún no han sido caracterizados y hay poca información acerca de estos. Otros materiales 2D como nitruros, carburos, que han sido o probablemente puedan ser exfoliados [6] [22] [23] [24] [25].

Estos materiales tienen un gran potencial para aplicaciones y no solo en la fabricación de dispositivos de un solo material, sino también el desarrollo para la creación de dispositivos basados en heteroestructuras, fabricados en paralelo con el desarrollo del grafeno y el MoS₂ que son los materiales más estudiados en la última década. Los dispositivos hechos por diferentes monocapas apiladas una sobre otra y así sucesivamente, presentarían materiales artificiales con propiedades ópticas únicas [26].

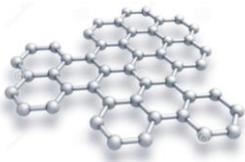
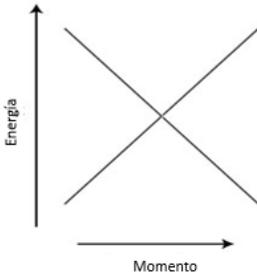
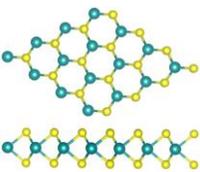
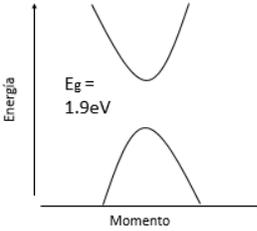
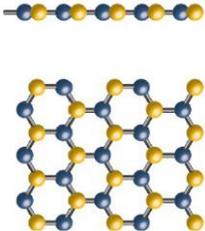
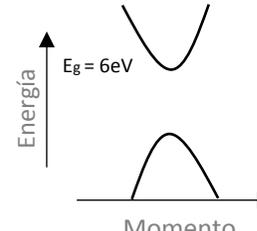
<p>GRAFENO</p>			<ul style="list-style-type: none"> • Dureza y flexibilidad • Transparente y ligera • Conductividad eléctrica y térmica
<p>MONOCAPA DE MOS_2</p>			<ul style="list-style-type: none"> • Brecha fundamental directa • Excelente para nano-electrónica • Fuerte luminiscencia
<p>h-BN</p>			<ul style="list-style-type: none"> • Excelente Dieléctrico • Buen sustrato para otros materiales 2D

Tabla 2-3 Características y propiedades de algunos materiales 2D, estos nuevos materiales poseen gran variedad de propiedades debido a sus diferentes cualidades que se enlistan en la tabla.

La propiedad fundamental y característica de estos materiales está en sus enlaces interatómicos que son fuertes debido a los enlaces covalentes y sus enlaces débiles intermoleculares o interatómicos en el caso del grafeno que son debido a las fuerzas van der Waals (VDW) [27]. Como vemos en la figura 2.7 las fuerzas de atracción y

repulsión para distintos rangos de las típicas fuerzas intermoleculares e intramoleculares.

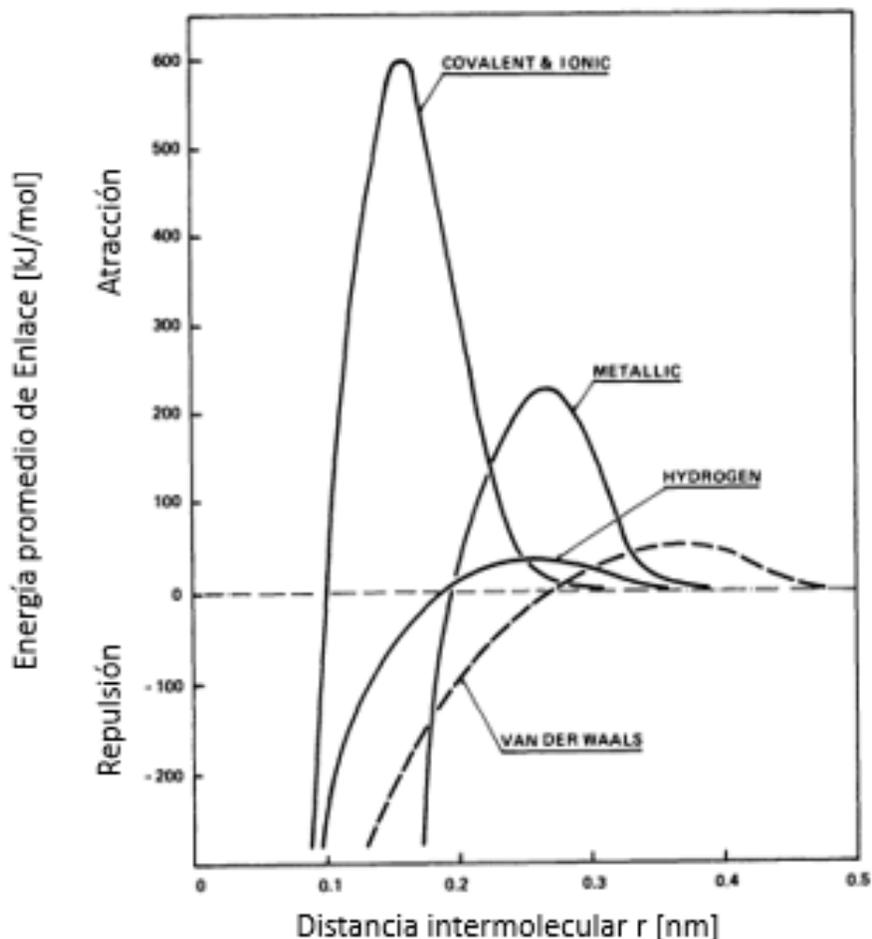


Figura 2.7 Enlaces típicos y sus fuerzas intermoleculares e interatómicas [28].

Las fuerzas Van Der Waals son interacciones entre entidades moleculares distintas, pueden ser de repulsión o atracción. Estas se deben a la interacción de enlaces o a la formación de iones o grupos iónicos entre sí o con moléculas neutras. Las atracciones consideradas en las fuerzas Van Der Waals son: Dipolo-Dipolo, Dipolo inducido, Dipolo inducido- Dipolo inducido [28].

Como se puede observar en la figura 2.7 lo que permite la separación de las capas en los materiales 2D son los fuertes enlaces covalentes interatómicos y los

débiles enlaces VDW entre capas moleculares ya que entre más distantes están las capas, estas interacciones de atracción van disminuyendo permitiendo así su separación, así también para la creación de heteroestructuras depositar capas de algún cristal 2D tendrá las fuerzas de atracción de Van der Walls para preservar su estructura como lo demostraron S.J Haigh et al,2012 [29].

2.3.1. Dicalcogenuros de metales de Transición (TMDC's)

En este apartado nos enfocamos a los materiales TMDC's que han tenido un gran interés gracias a que las propiedades del grafeno son similares para unas cuantas capas de este tipo de materiales, como la dureza, la flexibilidad, transparencia por mencionar algunas. El descubrimiento e investigación de estos materiales ha existido desde mucho tiempo atrás, por ejemplo el uso del MoS₂ era para fines industriales como lubricante, para procesado de refinación del petróleo, y otras cosas más en la época de la revolución industrial.

En esta última década las investigaciones de los Dicalcogenuros Metales de Transición han revelado importantes propiedades para unas cuantas capas de este tipo de materiales:

- Una monocapa de TMDCs es semiconductor al tener un cambio en su brecha prohibida de indirecta a directa.
- Fuerte luminiscencia.
- Es posible controlar las transiciones de energía vía el número de capas
- Debido a sus débiles fuerzas de enlace entre capas, es económico y fácil su síntesis vía exfoliación mecánica.

- La estructura de una monocapa no tiene centro de inversión, esto permite a los portadores de carga tener un nuevo grado de libertad “valleytronics”³ [30].

Los TMDC's son un tipo de materiales que tienen la formula MX_2 , donde M es un metal de transición y X es un Calcogeno (S, Se o Te). En cada lámina molecular hay una capa atómica de metal rodeada entre dos capas atómicas de calcogenos y cada átomo metálico está rodeado por seis átomos de calcogenuros como se ve en la figura 2.8.

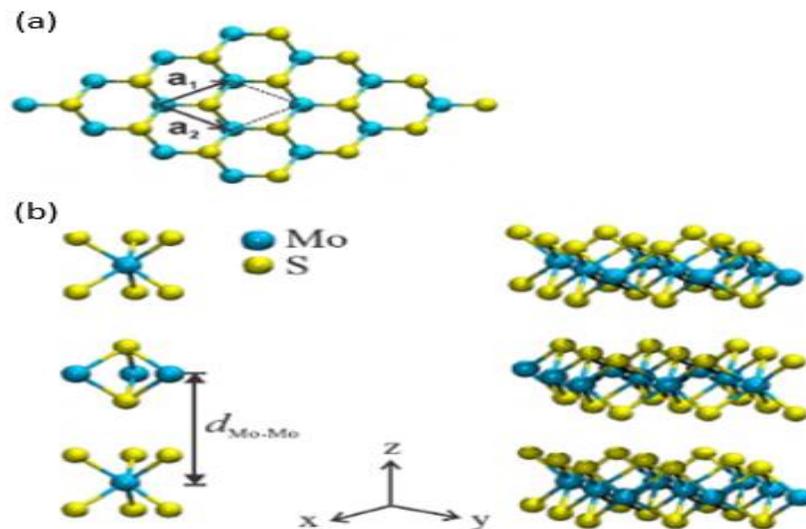


Figura 2.8 (a) Vista superficial del MoS₂, (c) Estructura de una tricapa de MoS₂ [31].

La familia de los TMDC's han ofrecido una nueva perspectiva en el desarrollo de nano-dispositivos, con grandes propiedades eléctricas y ópticas. Un aspecto interesante, bastante prometedor ya que se pueden crear heteroestructuras

³ Los portadores de carga en semiconductores se encuentran en mínimos de banda que son conocidos como valles. La absorción óptica, la movilidad del portador, la masa efectiva y el momento dependen del valle donde se encuentre el portador. Por lo tanto, el control de la polarización del valle podría proporcionar una capacidad de procesos ópticos y electrónicos en semiconductores de una nueva manera.

combinando diferentes materiales 2D aprovechando estas propiedades las heteroestructuras seguirán siendo flexibles, transparentes, delgadas ($\sim 10^{-9}$), y tomando en cuenta que hay varios materiales 2D y estos tienen diferentes propiedades, las combinaciones son inimaginables para la creación de dispositivos de todo tipo hechos de unas cuantas capas de materiales 2D. Por ejemplo se puede aprovechar sus propiedades cuánticas para la creación de dispositivos como “spintronics” y “valleytronics”, por ejemplo crear switches cuánticos aprovechando el spin del electrón o el valle donde se encuentran los portadores de carga con luz circularmente polarizada [32].

Es lógico pensar que para niveles industriales aún falta más desarrollo e investigación de más materiales bidimensionales que puedan abrir el paso a la producción a gran escala a bajo costo, pero de una u otra forma algún tipo de estos materiales lo conseguirá.

2.3.1.1. Disulfuro de Molibdeno (MoS_2)

En la Tabla 2-3 se describió brevemente algunas propiedades del MoS_2 . En este apartado ampliaremos la información acerca de este material, tales como su naturaleza, su abundancia en la Tierra, sus características, etc. El mineral molibdenita es sulfuro de molibdeno MoS_2 , su nombre proviene del griego molybdos que hace referencia a algo de plomo, después el termino se restringió solo al material. Tiene estructura cristalina hexagonal pero en forma de bulto puede ser granular; su color es gris metálico parecido al grafito. De hecho suele ser confundido con grafito es un mineral blando que da una sensación resbalosa, esto hace que sirva como lubricante en la industria. La molibdenita puede encontrarse en depósitos

minerales a altas temperaturas. Los depósitos más importantes se encuentran en E.U.A y México [33].

El Material en bulto de MoS_2 está compuesto por capas y cada capa está compuesta por dos capas atómicas de dos calcogenuros, en este caso sulfuro y entre ellas una capa atómica de un metal que en este caso es molibdeno, pero lo particular es que entre capas las interacciones son débiles (debido a las fuerzas Van Der Walls) en comparación a los enlaces covalentes que hay en las uniones S-Mo-S. Entonces debido a la débil interacción es posible la separación de estas hasta tener desde 1 a N capas como lo demostró Novoselov y Geim en 2004 [6] [22].

En 2010 Heinz y Mak lograron caracterizar una sola capa de MoS_2 , usando el mismo método de exfoliación que utilizó Novoselov para el grafeno; encontraron un relación entre el número de capas y el cambio de la Brecha prohibida del material como se visualiza en la Fig. 2.4. Incluso demostraron que una capa de MoS_2 fue el primer material 2D que es un fuerte emisor de luz [21].

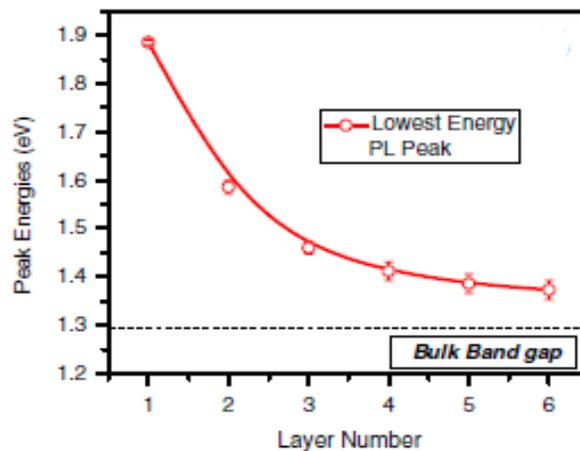


Figura 2.9 Energía de la brecha prohibida de capas delgadas de MoS_2 dada por la energía de Fotoluminiscencia (PL) desde $N=1-6$, la línea punteada representa la banda prohibida para el bulto de MoS_2 [21].

Otros métodos para sintetizar una y varias capas de MoS_2 o de cualquier TMDC's ha sido la deposición química de vapor (CVD por sus siglas en ingles), y Epitaxia por haces moleculares (MBE). Estas técnicas se detallaran más adelante.

Tal vez el MoS_2 sea uno de los materiales más prometedores para aplicaciones y fabricación de dispositivos ya que tiene bastantes propiedades que son óptimas para la optoelectrónica como ya se ha mencionado, este es uno de los materiales con el que más se trabajó ya que se sintetizo una muestra vía exfoliación mecánica, además se caracterizó este material en diferentes sustratos con diferentes técnicas de crecimiento.

2.3.1.2. Diseleniuro de molibdeno (MoSe_2)

El buen panorama que se abrió con los materiales 2D (grafeno, monocapa de MoS_2 , h-BN, etc...) ocasionó que se empezaran a buscar diferentes materiales que tuvieran mejores y complementarias propiedades para aplicaciones fotovoltaicas o de otro tipo. Como el MoSe_2 que es bastante similar al MoS_2 en estructura y en color gris metálico. Debido que pertenecen al mismo grupo de los TMDC's también es posible su exfoliación para la caracterización de material delgado MoSe_2 .

El material delgado puede obtenerse por exfoliación en pequeños granos de material [34] o sintetizarlo mediante deposición química de vapor (CVD) [35] y por epitaxia de haces moleculares (MBE) [36].

El MoSe_2 tiene diferentes propiedades sobre el MoS_2 que lo hacen un mejor candidato para otros tipos de aplicaciones como conversión de energía usando el

espectro solar, dispositivos fotoquímicos debido a que su brecha prohibida esta en 1.55 eV. También para dispositivos electrónicos como FETs a base de MoS₂ y MoSe₂, para MoSe₂ muestra una proporción I_{on}/I_{off}^4 mucho mayor que la que se presenta para MoS₂ [11].

Una desventaja para este tipo de TMDC's es que el MoS₂ se puede encontrar en forma natural en el planeta y abunda en ciertas partes del planeta como se mencionó en el apartado pasado, pero las técnicas de sintetizado para los dos materiales ya se han desarrollado en los últimos años, pudiendo crecer cristales de gran tamaño por deposición química de vapor a presión atmosférica (APCVD).

2.3.1.3. Diseleniuro de Tungsteno (WSe₂)

El Diseleniuro de tungsteno también presenta diferentes propiedades tanto como a MoS₂ y a MoSe₂, pero al igual que los demás miembros de la familia de TMDC's tiene algunas características similares como el cambio de brecha prohibida de indirecta a directa para monocapa, tiene estructura hexagonal, cada átomo de tungsteno está rodeado por seis de selenio en forma piramidal, el color del WSe₂ es un poco más oscuro comparado con los otros TMDC's. Al tener diferentes propiedades lo hace mejor para algunas aplicaciones así como no óptimo para algunas otras.

⁴ Cuando un transistor es usado como interruptor debe estar o "apagado"(OFF) o totalmente "encendido"(ON.- conduciendo) , una proporción pequeña puede causar transiciones de salida lentas e imprácticas, mientras que una proporción grande $\sim 10^6$ puede mejorar la velocidad y minimizar fugas

La brecha prohibida para una monocapa de WSe_2 se presenta en 1.7 eV cuando para el material en bulto es de 1 eV. Las aplicaciones también difieren debido a las diferentes propiedades de este miembro de los TMDC's.

Una diferencia entre los dispositivos a base de MoS_2 y los dispositivos a base de WSe_2 , puede ser la electroluminiscencia que presentan, ya que para WSe_2 por su buena calidad óptica, permite la electroluminiscencia con 1000 veces menos corriente que MoS_2 [37].

2.3.2. *Síntesis de materiales bidimensionales*

En este apartado presentaremos las técnicas con las que fueron crecidas las muestras que nosotros caracterizamos tales como exfoliación mecánica, deposición química de vapor a presión atmosférica (APCVD por sus siglas en ingles), Epitaxia por haces moleculares (MBE).

2.3.2.1. *Exfoliación Mecánica*

El primer método descrito, es la exfoliación mecánica, esta presenta ciertas ventajas como la facilidad y lo económico de poder extraer capas de grafeno del grafito, la versatilidad ya que esta técnica se puede aplicar como en nuestro caso para sintetizar capas de MoS_2 no solo de grafeno, incluso de cualquier otro material del tipo de capas aprovechando las débiles interacciones de Van Der Walls y desventajas como la principal y la mayor limitante de esta técnica que es el tamaño de las hojuelas (Flakes) de unas cuantas capas que va alrededor de unos 10 micrómetros. Esto hace que este método no pueda ser mudado a la industria, pero

es bastante útil para algún experimento en laboratorios, incluso como una comparación para muestras sintetizadas químicamente como presentamos en nuestro caso.

La técnica consiste en separar las capas del material usando cinta adhesiva Scotch tape. Para poder observar unas cuantas capas se necesita depositar el material en un sustrato, generalmente una oblea de Silicio (Si) con aproximadamente 300 nm de óxido de silicio (SiO_2) para que el material pueda ser identificado y examinado con un microscopio óptico con al menos un objetivo de 100x para poder identificar el contraste entre el material delgado y el sustrato, ya que a simple vista el material puede parecer invisible.

Los materiales que generalmente se necesitan para esta técnica se enlistan a continuación:

- Scotch Tape
- Material a exfoliar (Molibdenita en nuestro caso)
- Sustrato arbitrario (SiO_2/Si en nuestro caso con un espesor de 330 nm para SiO_2)
- Pinzas para muestra
- Bisturí para clivar o fragmentar oblea
- Acceso a un microscopio

El primer paso antes de la exfoliación es preparar el material y el sustrato, es de importancia aclarar que todos los procedimientos se llevaron a cabo en un cuarto limpio ya que el polvo se puede adherir a la cinta o al material e interferir o crear

defectos en las láminas del material exfoliado, el sustrato se cliva para tener una área considerable donde poner el componente a examinar y no desperdiciar toda la oblea para futuras exfoliaciones. Lo siguiente es limpiar el sustrato para eliminar algún residuo de grasa o polvo que se haya adherido a este; se puede realizar un baño ultrasónico por algunos minutos en agua desionizada y secándola con flujo de nitrógeno.

Después de contar con la muestra limpia, lo siguiente por hacer es recortar un pedazo de cinta scotch tape aproximadamente de 5 centímetros y separar la parte con pegamento y colocarla en un lugar limpio con suficiente espacio. Enseguida tomar con las pinzas un pedazo pequeño (~ 1 mm) de material MoS₂, colocarlo en la cinta adhesiva, después se procede a hacer varios pliegues con la cinta adhesiva, esto para que el material se vaya esparciendo por los dos lados de la cinta y así desprendiéndose de sus capas, hasta tener el material esparcido sobre la mayoría de la cinta. Por último haciendo un buen tacto en el sustrato depositamos todo el material sobre este, teniendo así distintos espesores de material para su análisis.

Este método fue utilizado para la síntesis de monocapas o material delgado de MoS₂, debido a su versatilidad, simplicidad, eficiencia, control y reproducibilidad; para una mejor comprensión vemos la siguiente figura 2.10 con los pasos básicos a seguir.

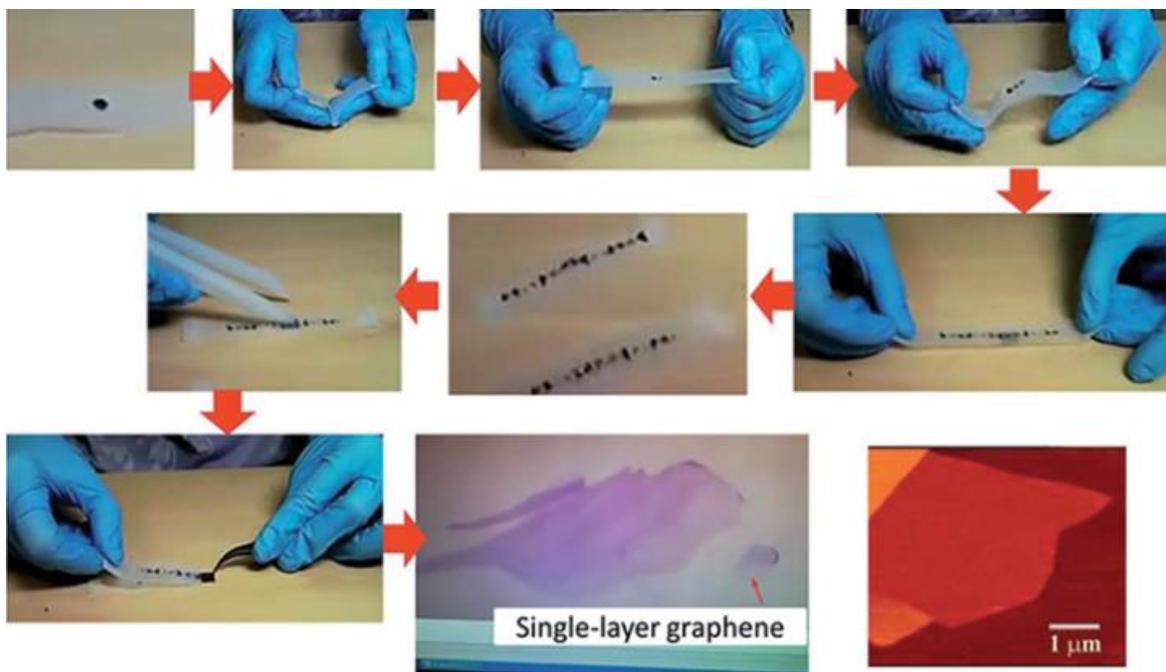


Figura 2.10 Proceso ilustrativo de la técnica de exfoliación mecánica con scotch tape para grafeno [38].

2.3.2.2. Deposición química de Vapor

La síntesis de materiales es un proceso esencial para varias ciencias, como física, química, biología, etc. La deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) es un proceso químico usado para la creación de material de alta calidad.

La técnica de CVD consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de película delgada como se ve en la figura 2.11. También hay distintos procesos CVD que involucran plasma, iones, fotones, filamentos calientes, para mejorar e incrementar la deposición o variar la temperatura de deposición. La síntesis vía CVD para películas delgadas tiene muchas ventajas aparte de que un gran número de materiales puede ser depositado con gran pureza. Una de sus principales ventajas

es que la película que se forma es bastante homogénea a diferencia de las técnicas de erosión catódica (sputtering) y evaporación.

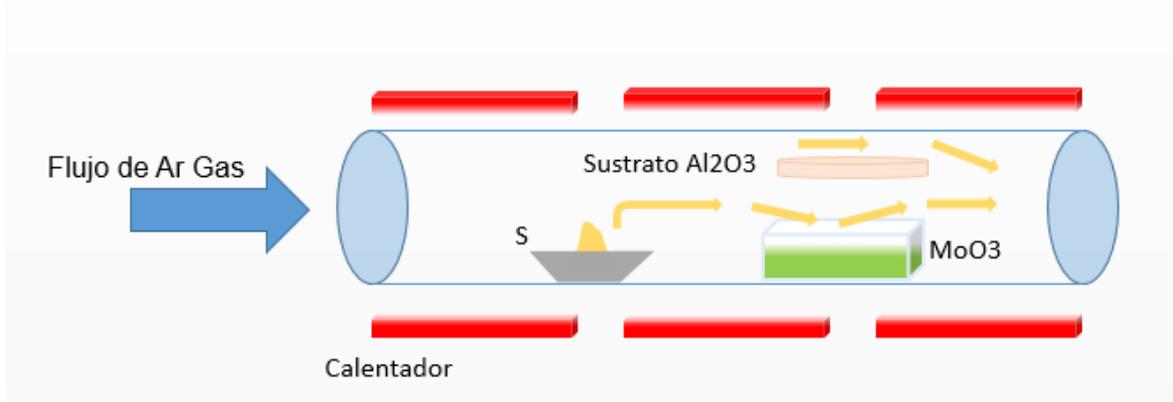


Figura 2.11 Diagrama esquemático del proceso de CVD para el crecimiento de películas delgadas de MoS₂, por la reacción de polvo de MoO₃ y de azufre.

Así como la técnica presenta grandiosas ventajas, esta también presenta grandes limitaciones. La principal desventaja recae en los materiales a recombinar, ya que estos deben ser muy volátiles. Estos materiales incluso pueden ser muy tóxicos (NiCO₄), explosivos (B₂H₆), o corrosivos (SiCl₄). La otra gran desventaja que presenta, son las altas temperaturas que generalmente se usan para depositar las películas. Esto pone ciertas limitantes para el tipo de sustrato a utilizar.

Los procesos de CVD pueden ser categorizados de acuerdo a las condiciones del proceso como:

- APCVD.- procesos de CVD a presión atmosférica
- LPCVD.- Procesos de CVD a presiones sub-atmosféricas
- UHCVD.- Procesos de CVD a ultra alto vacío

Para LPCVD y UHCVD las presiones reducidas tienden a reducir reacciones no deseadas en fase gaseosa y mejorar la uniformidad de la película.

Al igual que las técnicas de LPCVD y UHCVD, la técnica de CVD a presión atmosférica también presenta ventajas la principal es que debido a que se hace a presión atmosférica hay un bajo costo en el sistema ya que no necesita un equipo que requiera una cámara de vacío y la estructura para esta. Otra ventaja es la gran uniformidad de área que se logra debido al control de la temperatura y el flujo de gas [39].

Esta técnica de crecimiento fue utilizada en 5 de las muestras que caracterizamos que veremos más adelante en el capítulo 4 de la presente Tesis.

2.3.2.3. Epitaxia por haces moleculares

Epitaxia por haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés) es una técnica versátil para el crecimiento de estructuras delgadas generalmente de semiconductores pero pueden ser de metales o aislantes [40]. Lo que distingue a la técnica MBE de otras técnicas de deposición es el control preciso de los flujos de los haces moleculares, a través de simples obturadores mecánicos que permiten interrumpir el flujo de los haces (*i.e* parar y empezar una deposición o un dopaje abruptamente). Otra ventaja única sobre otras técnicas de crecimiento son las condiciones de crecimiento que son en un ambiente de ultra alto vacío ($\sim 10^{-8}$ - 10^{-12}), esto puede permitir controlar el crecimiento *in situ* por medio de un diagnóstico como difracción de electrones reflejados de alta energía (en inglés Reflection High Energy

Electron Diffraction - RHEED) o Elipsometría; estas técnicas facilitan el control y análisis para la fabricación de estructuras sofisticadas [41].

Los elementos esenciales de un sistema MBE se muestran en la figura 2.12 la uniformidad en el ancho o en el espesor de las películas depende de los flujos de los haces moleculares y también de la configuración entre el sustrato y la geometría de las fuentes de haces [40].

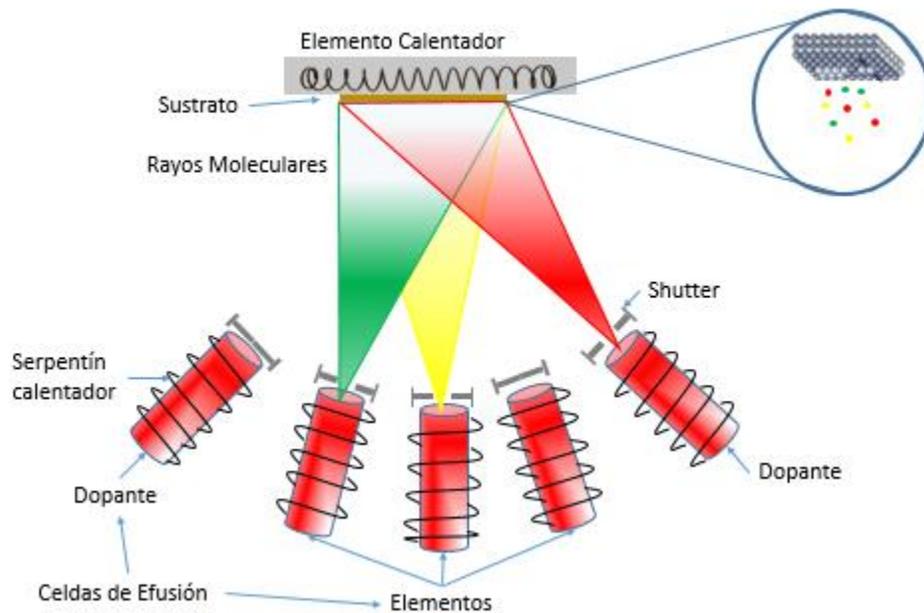


Figura 2.12 Diagrama esquemático básico de las partes esenciales de un sistema de crecimiento de MBE.

La deposición del material sobre un sustrato por medio de MBE puede ser de dos tipos, ya sea un crecimiento homoepitaxial, que se refiere a la deposición del mismo material que el sustrato, o crecimiento heteroepitaxial, en cuyo caso es una composición diferente a la capa actual del cristal [42].

Al comparar los tres métodos de síntesis con que se crecieron las muestras que caracterizamos podemos concluir que tanto CVD como MBE son técnicas de crecimiento con gran complejidad y los materiales crecidos son de una muy alta calidad; sin embargo los dos métodos son bastante costosos, siendo MBE más costoso que CVD pero comparado con la técnica de exfoliación mecánica los dos cuentan con métodos de producción de alto costo. En cuanto al área producida APCVD y MBE han conseguido crear monocapas de MoS₂ y de MoSe₂ respectivamente de gran área (~ 1- 2 cm.) [35] [36]. En cambio con la exfoliación mecánica se ha mejorado la técnica, sin embargo las capas de mayor área que se sintetizan, son aún mucho más pequeñas y en menor densidad [43].

2.4. Estructura de bandas

Para poder entender y asignar la respuesta óptica de los materiales 2D descritos en esta tesis, es necesario tener un entendimiento relativamente claro de la forma de la estructura de bandas en el espacio \vec{k} o espacio recíproco⁵ de dichos materiales. Dichos materiales presentan estructura hexagonal tanto en bulto como en pocas capas (ver figura 2.13, tanto la red real como la zona de Brillouin de ambas: bulto y monocapa).

2.4.1. Primera zona de Brillouin

Una red es una distribución periódica regular de puntos en el espacio, y una estructura cristalina se forma de una base de átomos de forma idéntica en

⁵ El espacio recíproco es el resultado de aplicar un análisis de Fourier sobre una función (red periódica), así como de sus propiedades de simetría debido a su periodicidad.

composición, distribución y orientación, ubicada en cada uno de los puntos de la red. Se asocia a toda estructura cristalina la red cristalina en el espacio real y la red recíproca en el espacio de las \vec{K} o en el espacio recíproco.

Debido a que la energía de un material es medida en el espacio recíproco, la estructura de bandas es necesario calcularla en un pequeño volumen de la red recíproca en la que se encuentren todas las propiedades del cristal, este pequeño volumen se llama la primera zona de Brillouin y es diferente para cada estructura cristalina. Es importante destacar que dentro de esta zona se pueden describir todos los estados electrónicos diferentes que existen en el cristal, así como todas sus propiedades en base a la estructura de bandas definida sólo aquí [44] [45].

La estructura de bandas se acostumbra calcularla a lo largo de ciertas líneas dentro de la primera zona de Brillouin que unen los llamados puntos de alta simetría.

Existe mucho trabajo reportado en la literatura relacionado con los cálculos de estructura de bandas, donde los ejemplos clásicos son aquellos reportados por Chelikowsky y Cohen [13]. En la propuesta que se realiza del cálculo de la estructura de bandas, utilizan diferentes métodos de cálculo y cómputo, entre los cuales están la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés), método de amarre fuerte (utiliza un conjunto aproximado de funciones de onda basándose en la superposición de funciones de onda), pseudopotenciales, etc.

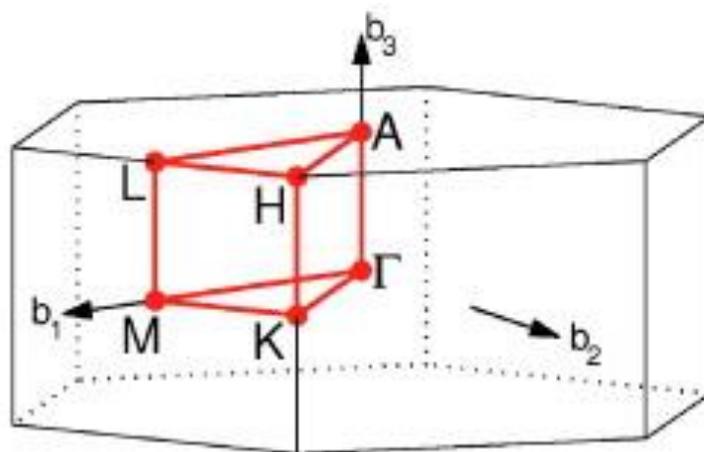


Figura 2.13 Zona de Brillouin hexagonal de los TMDC's [46].

En relación a esto, recientemente se ha utilizado con mucho éxito una herramienta computacional de acceso libre llamada *QUANTUM ESPRESSO* [47], el cual tiene la capacidad de realizar los cálculos de densidad de estados y relaciones de dispersión (Energía vs \vec{k}) a partir de primeros principios (por ejemplo, en el caso de la funcional de la densidad) ⁶.

⁶ Es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica.

2.5. Aplicaciones Prácticas para Materiales 2D

En este apartado se enlistan a continuación las aplicaciones más relevantes y más recientes. En lo posible, se dan las referencias para que el lector interesado las consulte.

- I. Primer microprocesador a base de MoS_2 de 1 bit [48]. El procesador es el circuito integrado central más complejo de un sistema informático.
- II. Puntos cuánticos de MoS_2 para la purificación de agua [49]. Membranas con nanoporos en una capa de MoS_2 para la desalinización del agua.
- III. MoS_2 como electrodos para aplicaciones en supercapacitores [50].
- IV. Fotodetectores de alto desempeño de Heteroestructuras de $\text{SnSe}_2/\text{MoS}_2$ [51].
- V. Fabricación de baterías basadas en Litio [52].
- VI. Fotodetectores basados en MoS_2 con respuesta espectral de 445 nm – 2700nm [53].
- VII. Fabricación de nano antenas [54].
- VIII. Generación de energía electrocatalítica [55]. Proceso mediante oxidación o reducción mediante la transferencia directa de electrones.
- IX. Regeneración de piel y terapia en tumores usando nano láminas de MoS_2 [56].
- X. Diseño y fabricación de moduladores ópticos [57].
- XI. Materiales magneto-ópticos 2D [58].

Medición de las propiedades ópticas lineales de materiales bidimensionales

Reflectancia y Transmitancia

Espectroscopia Raman

Fotoluminiscencia

Elipsometría

Fotorreflectancia

El estudio de la materia condensada depende de una gran variedad de técnicas experimentales. Unas de las técnicas de las que más se puede obtener información son las que utilizan radiación electromagnética. En relación a esto, las longitudes de onda del espectro de radiación electromagnética, desde ultravioleta, visible y cercano infrarrojo son óptimas para el estudio de semiconductores [17]. Por ejemplo para estudiar la red cristalina de un material a través de sus vibraciones (fonones) a través de un haz de luz láser (Efecto Raman).

En el contexto general de estudio de las propiedades de los materiales, son varias las técnicas de caracterización. Cada una de ellas tiene sus ventajas y sus desventajas; por ejemplo ciertas técnicas que miden resistencia o densidad de portadores de carga, corriente, etc; pero necesitan contactos físicamente colocados sobre la muestra. Esto genera tiempo de preparación de los contactos sobre la muestra, alterar el material y otro tipo de proceso, como el sistema de medición que se utiliza en este tipo de casos. Algunas técnicas de caracterización que no necesitan contactos físicos pero sí la preparación de la muestra, como lo requiere microscopia de transmisión de electrones (TEM por sus siglas en inglés) [17]. Las técnicas de caracterización que hemos escogido para nuestras muestras tienen la ventaja de no generar daño a la muestra al ser medidas sin contacto alguno, esto permite la reproducibilidad de la medición al no alterar el estado de la muestra, además de la reutilización de las muestras.

Espectroscopias como Raman, Elipsometría, Reflectancia, Fotoluminiscencia, Fotorreflectancia, son técnicas que hemos escogido para nuestro análisis de

estructuras semiconductoras bidimensionales por varias razones: Todas son medidas en función de la longitud de onda de una fuente estable de radiación electromagnética, pudiendo probar las características intrínsecas y extrínsecas de los materiales; por ejemplo, su respuesta óptica cambia con respecto al número de capas de los materiales TMDC's, impurezas y defectos. Las cinco técnicas escogidas cubren el rango del visible de 400 nm a 800 nm; ya que es el rango deseado y el rango que se debe estudiar debido a que las propiedades presentadas por estos materiales tienen una respuesta óptica grande en el rango de .3 micras a .9 micras, esto es lo que los hace muy llamativos para aplicaciones optoelectrónicas.

3.1 Reflectancia y Transmitancia

La primera técnica que se describe es reflectancia junto con la de transmitancia. Nuestras caracterizaciones fueron llevadas a cabo por medio de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Varian Cary 5E.

El sistema óptico del espectrofotómetro Varian Cary 5E, cuenta con dos fuentes Deuterio o Xenón (UV-Vis) y Tungsteno (NIR) que abarcan el espectro ultra violeta, visible y el cercano infrarrojo, cuenta con un doble Monocromador que permite filtrar los armónicos del espectro al pasar por el segundo Monocromador. También cuenta con diferentes detectores que cubren el mismo rango que se desea medir, el espectrofotómetro tiene un rango de 175 nm a 3300 nm (0.376 – 7.08 eV).

MEDICION DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS LINEALES DE MATERIALES 2D

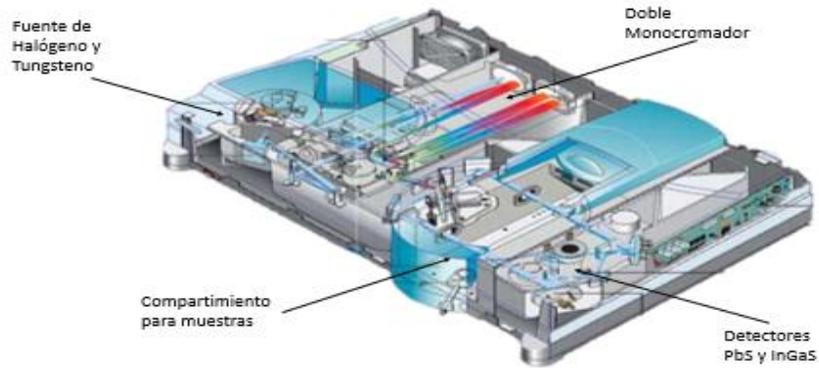


Figura 3.1 Diseño óptico del Espectrofotómetro Varian Cary [59].

Las caracterizaciones de las muestras fueron medidas a temperatura ambiente y a incidencia normal. Los montajes que se utilizaron para estas mediciones se muestran a continuación en la figura 3.2 y la figura 3.3, el espectrofotómetro utilizado cuenta con un set de arreglos ópticos para las mediciones de reflectancia, transmitancia y absorbancia como se ven en las figuras mencionadas, respectivamente.

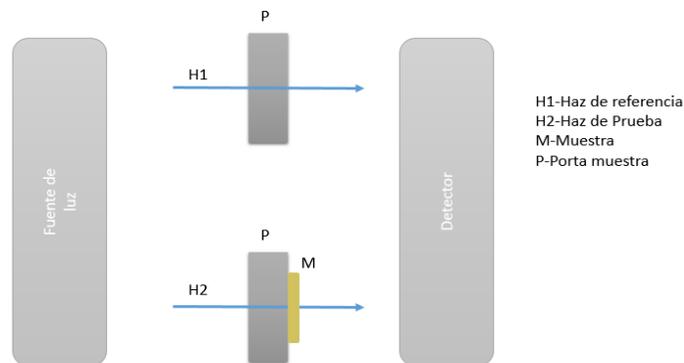


Figura 3.2 Montaje experimental para la medición del coeficiente de transmisión.

Como se observa en la figura 3.2 se tomó la medición de transmitancia en el camino óptico H2 donde se coloca la muestra en el compartimiento, es importante

mencionar que primero se realizó una medición sin colocar la muestra para normalizar la lectura de los datos (línea base). En cuanto a las mediciones de reflectancia, se utilizó el accesorio de reflectancia especular absoluta “VW” del espectrofotómetro, llamado así porque los caminos ópticos del haz de referencia y el de prueba forman una V y una W respectivamente como se ve en la figura 3.3.

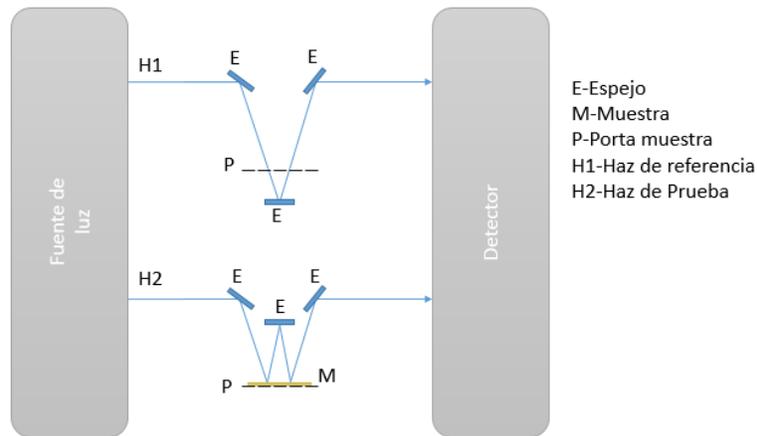


Figura 3.3 Montaje experimental para la medición del coeficiente de reflexión.

De la misma forma que en transmitancia se realizó primero una medición de línea de base para normalizar los espectros, a diferencia de transmitancia para esta medición se debe de colocar un espejo enfrente como se observa en el haz de referencia H1, después se desmonta el espejo de la del haz de prueba H2 y se pone en frente de la muestra como se ve en la figura 3.3 creando una W con el haz de prueba; de ahí su nombre VW.

3.2 Espectroscopia Raman

Como segunda técnica de caracterización hemos escogido la espectroscopia Raman ya que permite una rápida evaluación acerca del material. Un solo espectro

puede proveernos de bastante información acerca de cualquier material como impurezas, calidad del material o estrés, entre otras.

El arreglo utilizado para nuestras mediciones de Raman es mostrado en la figura 3.4, el sistema utilizado es un “ALPHA 300R- CONFOCAL RAMAN IMAGING” de la compañía WITec, la ventaja de usar un sistema comercial es que ya se han tomado en cuenta todo tipo de factores que pueden afectar a las mediciones como mencionamos antes en este apartado, y tiene desarrolladas técnicas que ayudan a el análisis y caracterización como un mapeo completo en 2D.

- U1 Posicionador XY
- U2 Plataforma de escaneo
- U3 Torreta y objetivos de microscopio (10x,50x y 100x)
- U6 Binoculares con cámara ocular
- U8 Acoplador de fibra para detector
- U9 Varillas de empuje
- U10 Filtro para Láser
- U11 Acoplador para láser
- U14 Microscopio con motor a pasos en plataforma Z
- M7 Diafragma
- M9 Torreta
- M10 Beamsplitter
- E1 Fibra óptica Multi-Modo
- E2 Fibra óptica Mono-Modo
- E3 Láser
- E4 Espectrómetro

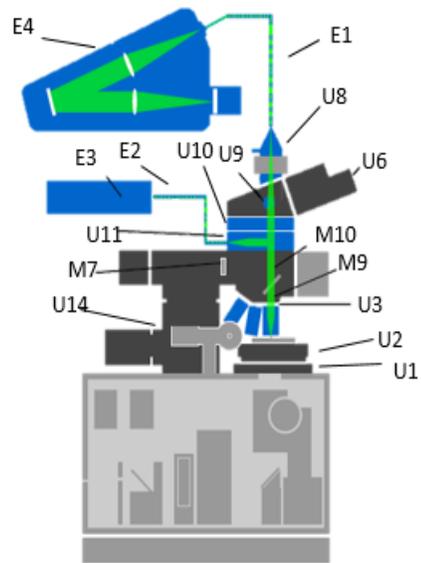


Figura 3.4 Esquema del sistema Raman de la compañía WITec [60].

La combinación de esta técnica con alguna otra como PL o FR, pueden ser capaces de permitir una evaluación rápida del material o incluso para explorar nuevos materiales.

3.3 Fotoluminiscencia

La siguiente técnica utilizada es fotoluminiscencia a continuación detallamos el sistema como se ve en la figura 3.5.

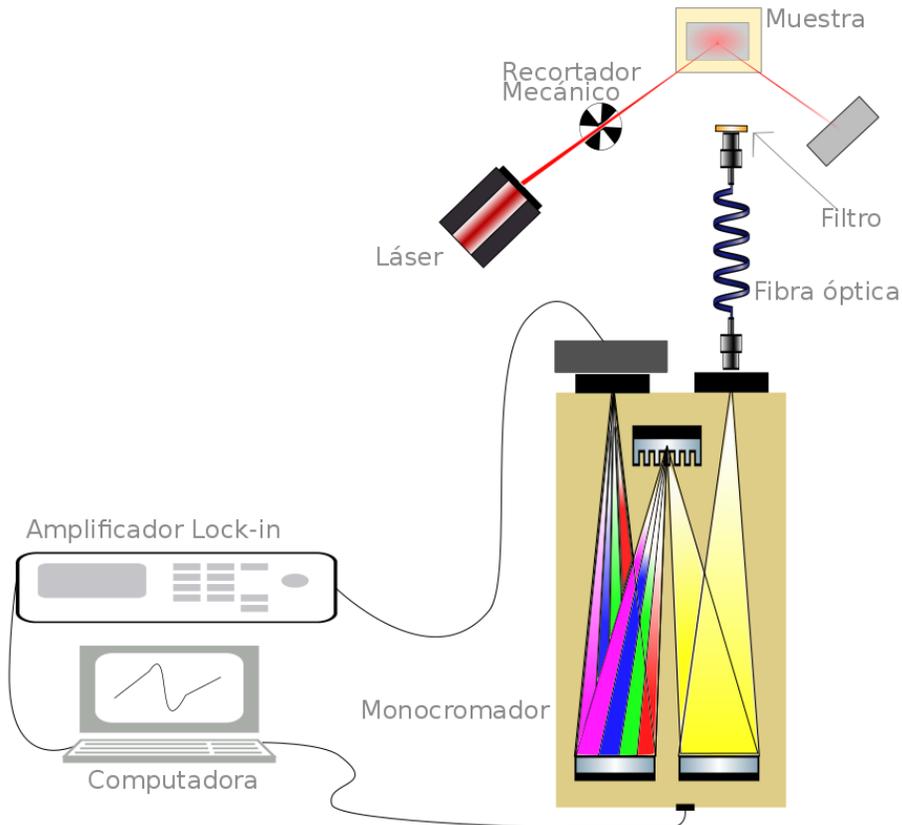


Figura 3.5 Arreglo utilizado para la caracterización de Fotoluminiscencia.

La configuración del sistema de PL es bastante modesta comparada con las demás técnicas ya que consiste básicamente de una fuente de luz monocromática (Láser), en nuestro caso se utilizó un diodo laser montado en un TCLDM9 de Thorlabs junto con el controlador del diodo y de temperatura; el diodo laser es modulado mediante un recortador mecánico y este sirve de referencia para un Amplificador Lock-In, que

en nuestro caso fue un SR510 de la compañía “Stanford Research Systems”, este sirve para filtrar las frecuencias que sean diferentes a la de la modulación del láser.

El láser es enfocado a la muestra y este es dispersado, colocando un filtro de corte mayor a la longitud de onda del láser aseguramos que la radiación de onda del láser no interfiera en la señal de PL, el filtro es colocado en la entrada de una fibra óptica “ocean optics” monomodo como se ve en el arreglo en la figura 3.5, la luz es llevada a través de la fibra hacia un Monocromador para hacer un barrido en longitud de onda, el Monocromador utilizado fue un “SpectraPro 2500i de ACTON RESEARCH CORPORATION” a la salida del Monocromador se coloca un foto tubo multiplicador (PMT) con una fuente KEITHLEY de alto voltaje, la señal eléctrica del PMT es llevada hacia la entrada del Lock-In como se puede ver en el arreglo mostrado.

Por último la señal es tomada del Lock-in vía GPIB por una computadora que controla el Monocromador y la adquisición de datos del Amplificador, todo esto se lleva a cabo mediante programación con LabView de la empresa National Instruments que es un Software especializado para la creación de este tipo de sistemas de medición y para muchas otras cosas.

3.4 Elipsometría

El elipsómetro usado para la caracterización de algunas de nuestras muestras fue un elipsómetro comercial UVISEL de la compañía HORIBA con un rango de 190 nm a 2100 nm.

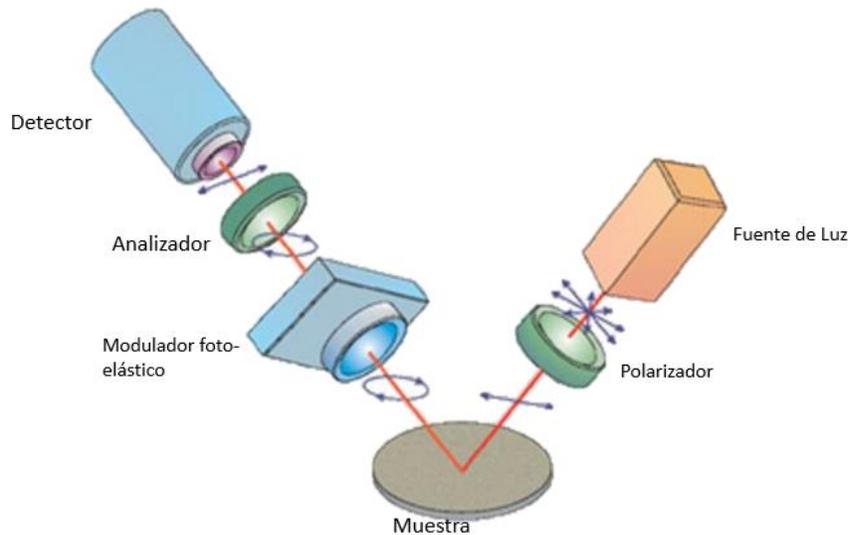


Figura 3.6 Arreglo fundamental de un sistema de medición de Elipsometría.

Como se hizo mención en el capítulo II en el apartado de elipsometría, se utilizó un elipsómetro por modulación de polarización como se ve en la figura 3.6, que presenta ciertas ventajas con respecto a otros tipos de técnica para la medición de elipsometría como la rapidez de adquisición, esto debido a la presencia de un modulador foto-elástico (PEM, por sus siglas en inglés) cuya adquisición es cerca a los 50 KHz; este tipo de elipsómetro debido a que es un ejemplar comercial de la compañía Horiba podemos asumir que los resultados son altamente confiables ya que debe haber alta calidad en los sistemas ópticos y electrónicos que utiliza.

Las partes esenciales de este elipsómetro son las siguientes:

- **Fuente de luz:** La típica fuente de luz de los elipsómetros Horiba es una lámpara de Xenon de 75 Watts con un rango espectral desde el cercano infrarrojo al ultravioleta.

- **Fibra óptica:** se utilizan dos tipos de fibra óptica y estas son usadas para acoplar el haz de luz de la salida de la fuente de luz a la entrada del polarizador y de la salida del analizador a la entrada del monocromador. Generalmente cuentan con 1 mm de diámetro del core y los dos tipos son para cubrir el rango espectral con fibras UV de 190 nm a 880 nm y fibras para rango extendido de 190 a 2100 nm.
- **Polarizador:** Define el estado de polarización antes de que el haz de luz interaccione con la muestra.
- **Modulador Foto-elastico:** El modulador usado en la EE de Horiba se basa en el efecto foto-elastico: estrés es aplicado en una barra de silicio y sus propiedades ópticas son alteradas; en un estado de equilibrio la barra de silicio muestra solo un índice de refracción al aplicar un estrés mono axial esta presenta dos índices de refracción (birrefringente). El estrés aplicado es regulado con un voltaje como se ve en la figura 3.7 el control que presenta el PEM permite una adquisición rápida y con gran exactitud.

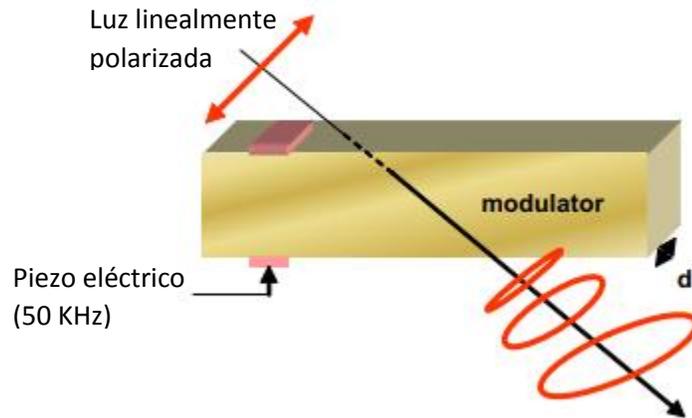


Figura 3.7 funcionamiento de un modulator foto elástico.

- **Analizador:** Es similar al polarizador solo que está localizado justo después de la muestra y del PEM.
- **Monocromador:** El monocromador separa la luz en varios componentes justo antes de llegar al detector.
- **Detector:** Básicamente se compone de fotomultiplicadores para el rango UV/Vis y un detector de InGaAs para el rango de NIR .

La interfaz de adquisición simplemente cuanta con un goniómetro y un visor para alinear la muestra, el software se encarga de controlar los polarizadores, el PEM, filtros y la fuente de luz así también como los detectores.

3.5 Fotorreflectancia

La técnica de fotorreflectancia fue a la que se le dedico más tiempo y se puso más énfasis a sus resultados de las muestras medidas crecidas por CVD o sintetizadas vía exfoliación mecánica, se presentan a continuación los arreglos utilizados para PR y μ -PR.

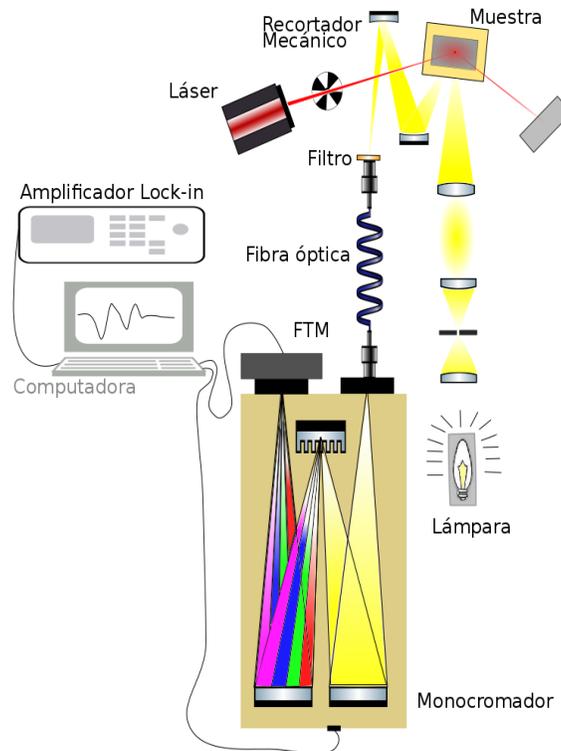


Figura 3.8 Arreglo para la espectroscopia de Fotorreflectancia.

Nuestro arreglo óptico puede verse en la figura 3.8, consiste en enfocar luz blanca que llamaremos “haz de prueba” sobre la muestra, este haz de prueba proviene de una lámpara de tungsteno de 75 W, que es colimado con un par de lentes y un 55nergí para conseguir un spot cercano a medio milímetro al enfocar en la muestra

cómo se puede ver en la figura 3.8, combinado con un monocromador “SpectraPro 2500i de ACTON RESEARCH CORPORATION” a la salida del Monocromador se coloca un foto tubo multiplicador (PMT) con una fuente KEITHLEY de alto voltaje, simultáneamente se hace incidir el haz de bombeo, sobre el spot del haz de prueba, el láser se hace pasar por un recortador mecánico para así tener este haz de bombeo a una determinada frecuencia; esto sirve para obtener una sincronización entre los dos haces y así poder detectar los pequeños cambios de la reflectancia al usar un amplificador lock-in.

La señal de luz que obtiene el PMT se convierte en una señal eléctrica que es detectada por un multímetro “KEITHLEY; 199 SYSTEM DMM/SCANNER”, esta misma es conectada a la entrada del lock-in que está en sincronía con el recortador mecánico, para así poder medir dos componentes de la señal de prueba, una al momento de que la reflectividad esta perturbada por el haz de bombeo (láser) modulando el campo eléctrico superficial y la segunda es cuando se interrumpe la señal debido al recortador mecánico. La forma de línea de PR puede ajustarse calculando la función dieléctrica en los puntos críticos conocidos con la función de Aspnes [61]:

$$\frac{\Delta R}{R} = Re[\sum_{j=1}^p A_j e^{i\theta_j} (E - E_j + i\Gamma_j)^{-m_j}], \quad (3.5)$$

donde p representa el número de espectros a ser ajustados, E es la energía del fotón incidente, E_j es la energía transición, A_j , θ_j , Γ_j son la amplitud, la fase y el parámetro de ensanchamiento debido a impurezas, del espectro j -esimo respectivamente. El parámetro m_j dependerá del orden de la derivada y de su

dimensionalidad, este último parámetro es muy importante ya que con un análisis en el espacio recíproco se puede comprobar la dimensionalidad de los excitones, aportando así nuevo conocimiento para la caracterización de materiales 2D, en especial MoS₂.

3.5.1 Micro Fotorreflectancia

Se diseñó e implementó un sistema capaz de adquirir los espectros de reflectancia, fotorreflectancia para hojuelas de MoS₂ sobre una oblea de SiO₂ en un spot micrométrico. El arreglo óptico se muestra en la figura 3.9, físicamente se desea hacer lo mismo que en el arreglo de la figura 3.8 que es medir los cambios de reflectancia cuando el haz de bombeo excita y cuando no, haciendo que haya cambios foto inducidos en la superficie del semiconductor que en este caso se encuentra disperso en el sustrato.

El camino óptico para el arreglo de micro-fotorreflectancia cambia un poco ya que se necesitan más elementos ópticos como BS, DBS, cámara, etc. La primera parte del sistema que se propuso reside en colocar el haz de prueba (lámpara de 75 W tungsteno) que emite un espectro ancho con varias longitudes de onda que van desde 430 nm – 790 nm enfocando con un espejo cilíndrico en la entrada de un Monocromador (SPEX 50M) con foco de 50 cm, a la salida del Monocromador se encuentran dos espejos que sirven para colimar el haz de luz, este es dirigido a un espejo dicróico (DBS, en inglés Dichroic beam splitter) diseñado para reflejar cierta longitud de onda, y transmitir un buen rango de longitudes de onda del haz de prueba, pasando por un par de divisores de haz (BS- Beam splitter) que como dice su nombre divide la luz en dos haces, bloqueando los haces que son desviados y

enfocando en la muestra vía un objetivo de microscopio cuya magnificación y NA son escogidos en base al tamaño de las hojuelas del material a caracterizar. El haz de prueba es reflejado por la muestra dirigiéndolo otra vez al par de BS ahora como van en sentido contrario se dirigen hacia el otro lado hacia la cámara donde se muestra el foco del haz de prueba sobre la muestra, y el otro camino con una lente que se enfoca en el detector. El camino óptico del haz de bombeo como se puede ver en el arreglo mostrado es reflejado con el DBS hacia el par de BS enfocando de igual manera en la muestra, el haz de bombeo es modulado con un recortador mecánico que está en sincronía a una determinada frecuencia con el Lock-In.

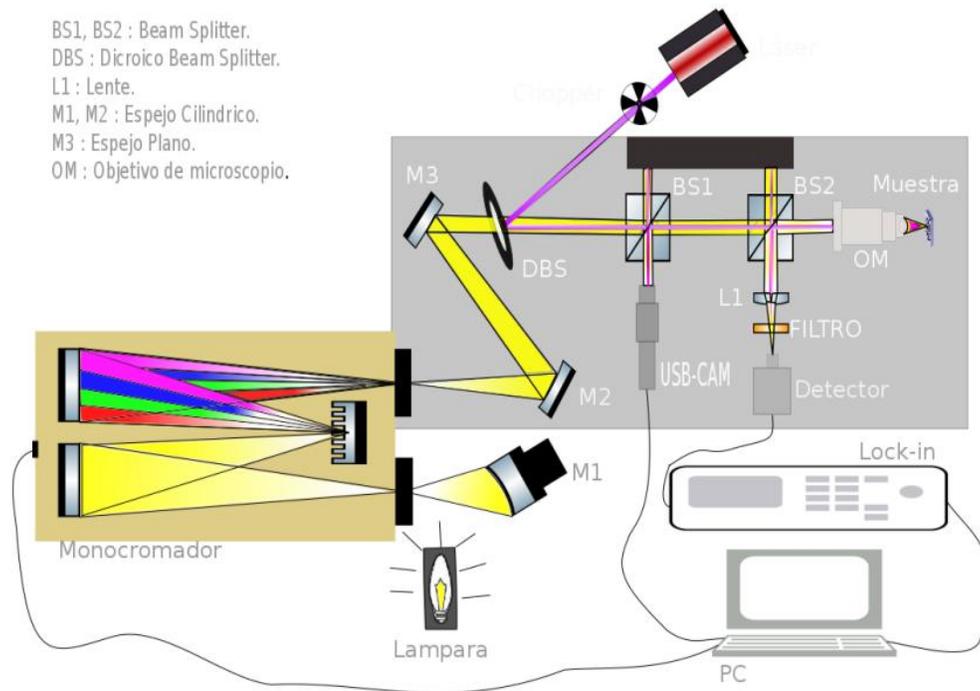


Figura 3.9 Arreglo experimental para espectroscopia de Fotorreflectancia con un spot de unas cuantas micras.

La señal detectada es llevada a un multímetro y la entrada del amplificador Lock-In, para así poder medir las dos componentes de la reflectancia como en el arreglo descrito líneas arriba.

Resultados experimentales de la caracterización de semiconductores 2D y análisis

Estructura de bandas

Caracterización por espectroscopia Raman

Espectroscopia de Reflectancia

Espectroscopia de Fotorreflectancia

Espectroscopia de Elipsometrías

En este capítulo presentamos la descripción de los materiales TMDC's medidos con las técnicas descritas en el capítulo anterior junto con sus modelados teóricos de los espectros medidos para las caracterizaciones; así como la información que se obtiene al correlacionar los espectros de los materiales con diferente número de capas y con las diferentes técnicas de crecimiento. Cabe mencionar que se hace más énfasis en MoS₂. En la siguiente tabla se hace un resumen de las técnicas usadas de las respectivas muestras.

# de muestra	Descripción de muestra	Tipo de síntesis	Raman	R	PL	PR	Elipsometría
S1	Monocapa de MoS ₂ /Al ₂ O ₃	APCVD*	•	•	•	•	•
S2	Bicapa de MoS ₂ /Al ₂ O ₃	APCVD	•	•	•	•	•
S3	Tricapa de MoS ₂ /Al ₂ O ₃	APCVD	•	•	•	•	•
S4	Monocapa de MoSe ₂ /Al ₂ O ₃	APCVD	•	•			•
S5	Bicapa de MoSe ₂ /Al ₂ O ₃	APCVD	•	•			•
S6	Tricapa de MoSe ₂ /Al ₂ O ₃	MBE ⁺	•	•			
S7	Tricapa de WSe ₂ /Al ₂ O ₃	MBE	•	•			
S8	MoS ₂	Exfoliación mecánica	•			•	
S9	Hojuelas de MoS ₂ /SiO ₂	APCVD	•		•	•	

Tabla 4-1 tabla con las muestras caracterizadas y la técnica que utilizaron.

* Atmospheric pressure chemical vapor deposition, por sus siglas en ingles.

+ Molecular beam epitaxy, por sus siglas en ingles.

Hay varias técnicas y métodos para identificar el número de monocapas en los materiales TMDC's, el cual es el primer paso y el más importante de cualquier caracterización. Por ejemplo al exfoliar material pueden quedar hojuelas partidas o empalmadas unas sobre otras. Las espectroscopias, tales como micro-Raman o micro-PL, son técnicas convenientes y adecuadas para identificar el número de

capas en dichos materiales, ya que éstas presentan cambios característicos dependiendo el número de monocapas; específicamente la separación de picos característicos en los modos Raman y la intensidad relativa de la señal de PL, respectivamente. Este capítulo se dividirá en el tipo de técnica utilizada presentando los resultados de esta para cada una de las muestras. En el capítulo 4.1 se presentará la caracterización por medio de Raman así como la correlación del número de capas y los cambios presentados en el espectro.

En el capítulo 4.2 presentamos la reflectancia a incidencia normal para una, dos y tres capas de MoS_2 ; así también para una y dos capas de MoSe_2 todas estas sobre sustrato de zafiro hexagonal (Al_2O_3). Se presentan también los espectros para tricapas de WSe_2 y MoSe_2 sobre sustratos de Nitruro de Aluminio (AlN) con un espesor de alrededor de unos 200 nm. Se propone un modelo matemático de 3 capas para ajustar los datos experimentales y obtener la respuesta óptica del material delgado mediante el software WVASE. Algunas muestras se omitieron para este tipo de caracterización ya que el tamaño de la mancha del haz de luz de prueba es de unos cuantos cm y no obtendríamos los valores reales para hojuelas o material exfoliado de MoS_2 (unas cuantas μm de dimensiones laterales).

La espectroscopia de fotorreflectancia se realizó a temperatura ambiente y será discutido en el capítulo 4.3. En dicho apartado presentamos los espectros obtenidos únicamente de MoS_2 , esto debido a que los excitones que se presentan en los TMDc's de la forma MX_2 , donde X es Selenio y M es algún calcogenuros entre Molibdeno o Tungsteno, están fuera del rango de nuestro fototubo-multiplicador, siendo esto un obstáculo para la detección de estas transiciones en este momento.

Se aprovecha además, el arreglo óptico de FR con el fin de poder medir cualitativamente el espectro de FL.

Finalmente presentamos la última técnica utilizada que es Elipsometría Espectroscópica (EE), que nos permite observar la respuesta óptica y conocer la función dieléctrica de nuestro material delgado omitiendo las aportaciones del sustrato. De igual forma que en reflectancia se propone un modelo matemático de 3 capas para hacer un ajuste óptimo para los datos experimentales en el caso de EE.

4.1. Estructura de Bandas

En este trabajo, como primer paso, nos dimos la tarea de calcular la estructura de bandas de nuestros materiales tanto en modo bulto como en monocapa. Dichos cálculos están en gran acuerdo con lo publicado recientemente en la literatura, dándonos la pauta para poder entender de donde provienen las transiciones observadas en los espectros de Reflectancia, Fotorreflectancia, Elipsometría y Fotoluminiscencia.

4.1.1 Bulto MoS_2

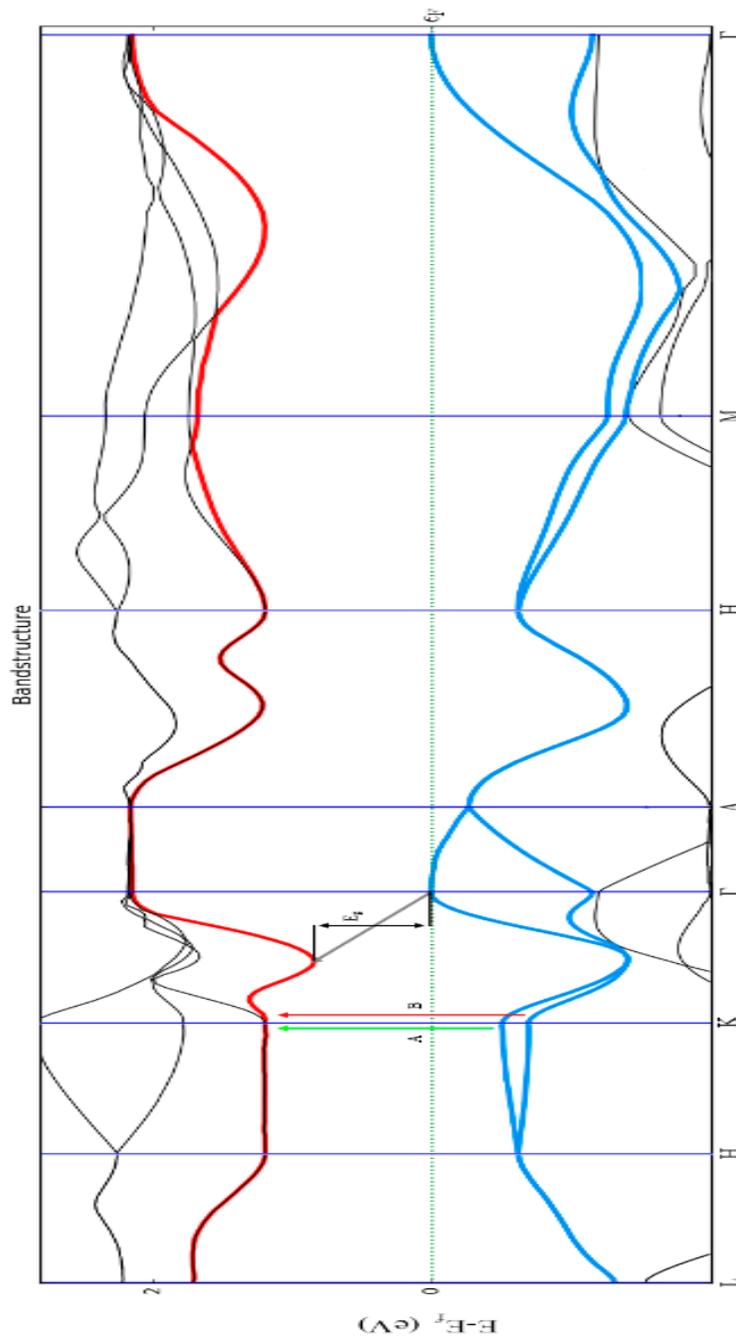


Figura 4.1 Estructura de Bandas simplificada de MoS_2 , mostrando de azul las 2 bandas de valencia más grande y la primera banda de conducción de color rojo. A y B son las transiciones de Energía directas y E_g es el gap indirecto de MoS_2 en bulto.

4.1.2 Monocapa MoS₂

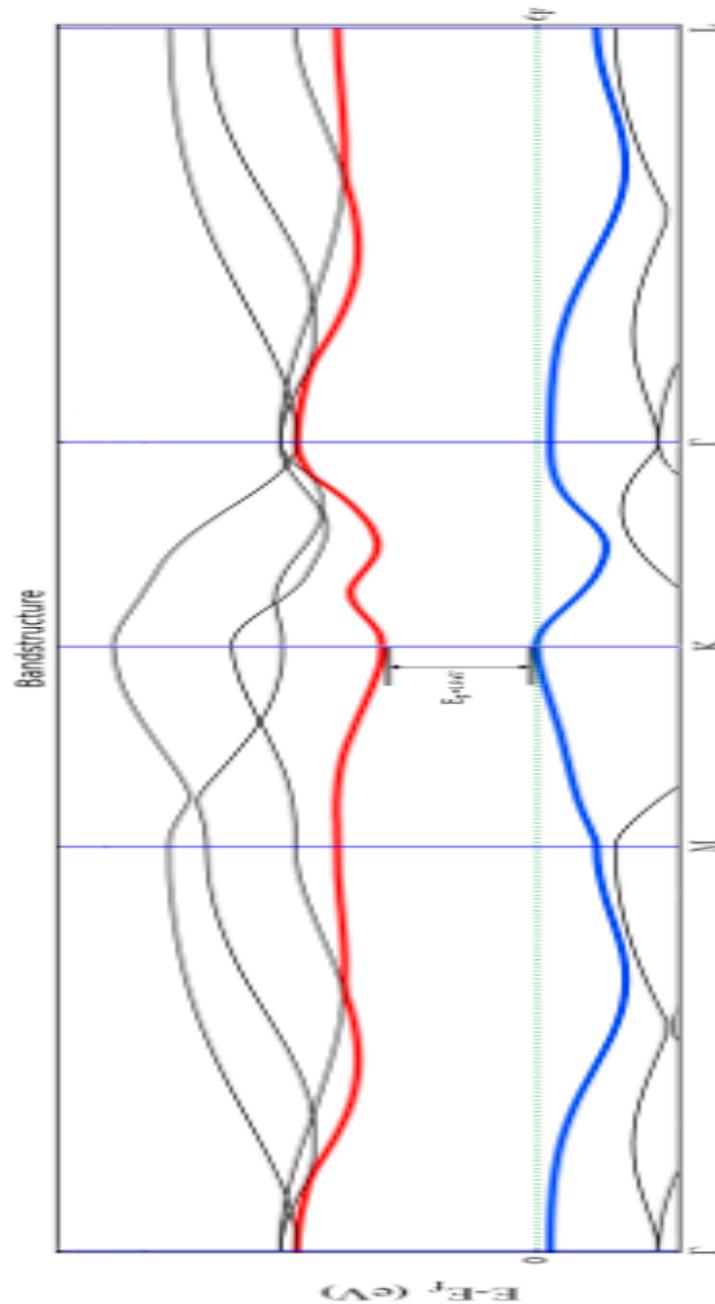


Figura 4.2 Estructura de bandas de una capa de MoS₂, obsérvese que hay un cambio significativo en la estructura de bandas cuando se deja solo una capa de MoS₂ el sistema gana el carácter de la brecha prohibida directa en el punto K de la zona de Brillouin.

4.1.3 Bulto MoS_2

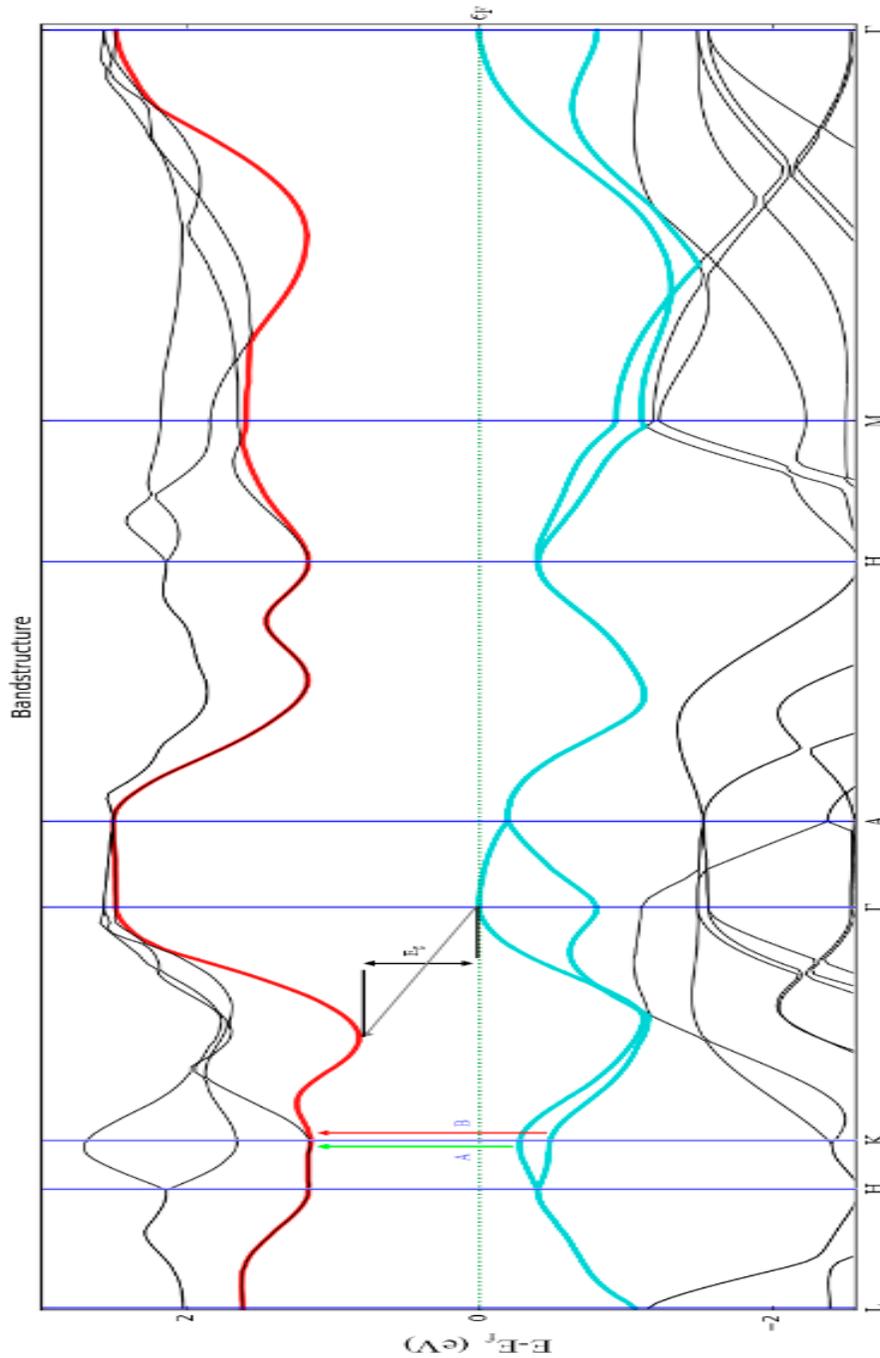


Figura 4.3 Estructura de Bandas simplificada de MoSe_2 , mostrando de azul las 2 bandas de valencia más grande y la primera banda de conducción de color rojo. A y B son las transiciones directas y E_g es el gap indirecto de MoSe_2 en bulto.

4.1.4 Monocapa MoSe₂

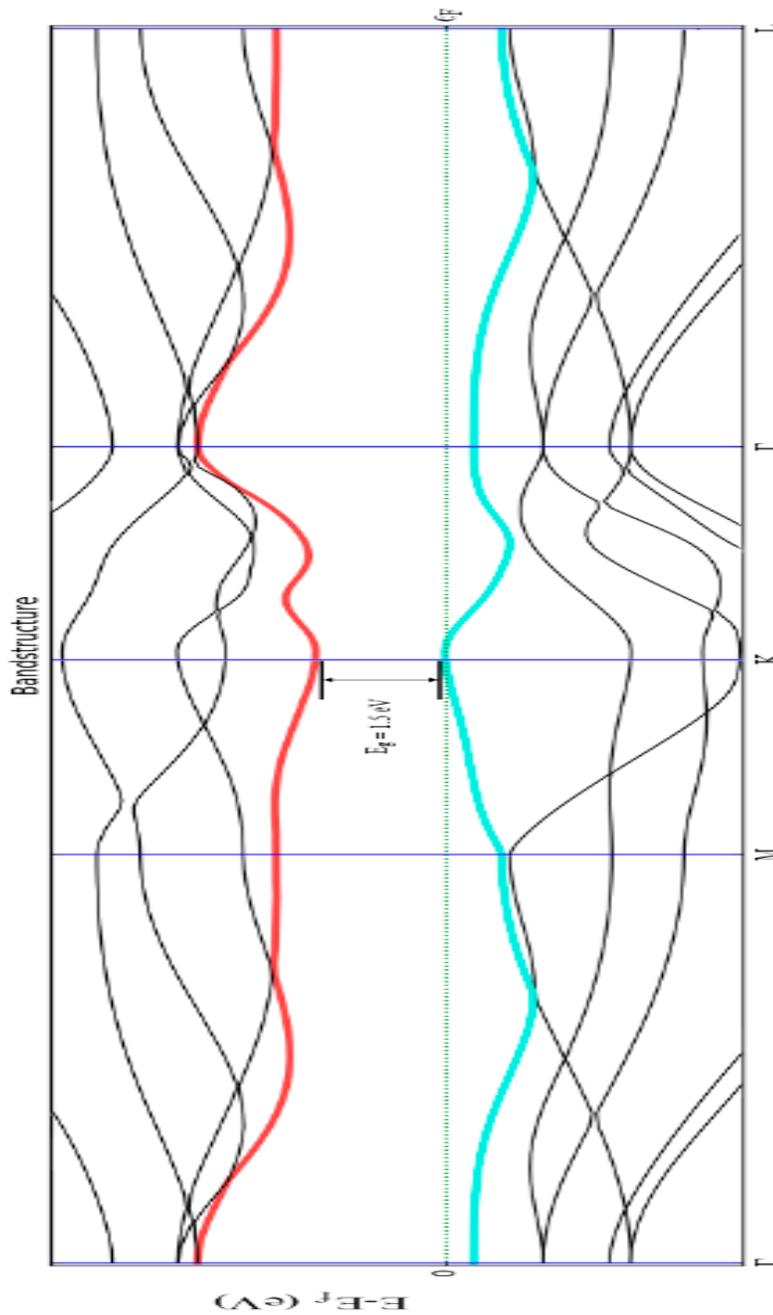


Figura 4.4 Estructura de bandas de una capa de MoSe₂, obsérvese que hay un cambio significativo en la estructura de bandas cuando se deja solo una capa de MoSe₂ el sistema gana el carácter de la brecha prohibida directa en el punto K de la zona de Brillouin.

4.1.5 Bulto Wse_2

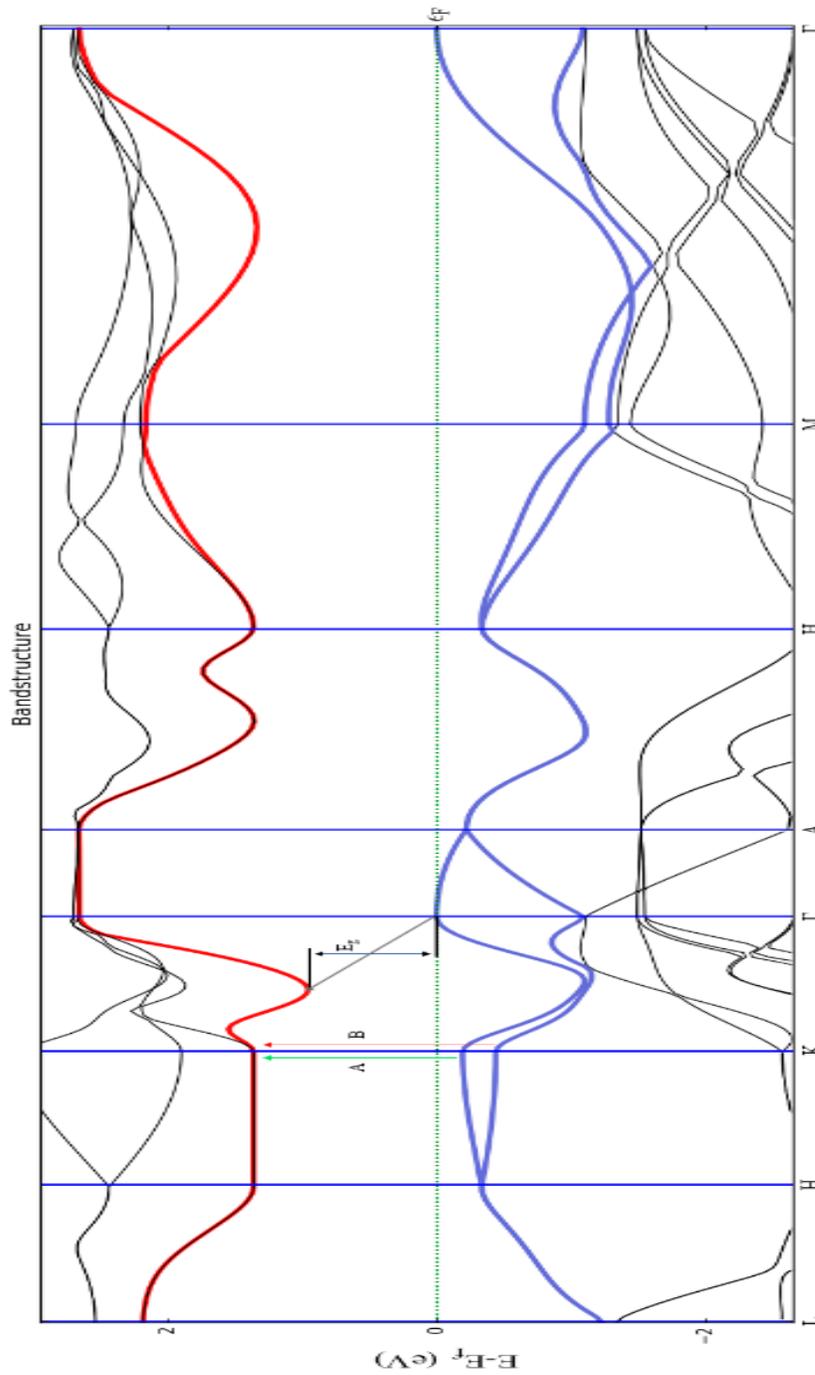


Figura 4.5 Estructura de Bandas simplificada de Wse_2 , mostrando de azul las 2 bandas de valencia más grande y la primera banda de conducción de color rojo. A y B son las transiciones directas y E_g es el gap indirecto de Wse_2 en bulto.

Con estos cálculos presentados de estructura de bandas podemos observar que hay transiciones de energía en puntos de alta simetría como K y Γ directos e indirectos respectivamente, estas transiciones son peculiares ya que al calcular ahora la estructura de banda para una sola capa molecular la separación de las bandas en el punto K de la zona de Brillouin desaparece y se alinean el valle de la banda de conducción con el punto más alto de la banda de valencia convirtiéndose en un material con brecha prohibida directa; contrastando con dos o más capas del mismo material. Este cambio se puede observar en los materiales TMDC's; aquí presentamos solo MoS₂, MoSe₂ y WSe₂, ya que fueron los materiales con los cuales se trabajaron, pudiendo así correlacionar sus espectros de otras caracterizaciones con sus respectiva estructura de bandas (bulto y una sola capa).

4.2. Caracterización por espectroscopia Raman

La primera caracterización que se realizó a todas las muestras fue la espectroscopia Raman (ER). Como se mencionó en el capítulo anterior una de las ventajas que aprovechamos de esta espectroscopia es la fácil y rápida identificación de los materiales.

4.2.1. Sistema MoS₂/Al₂O₃

Los siguientes espectros fueron medidos a temperatura ambiente con un lente objetivo de 100x y las muestras fueron crecidas sobre zafiro por la técnica de APCVD. El interés de medir espectroscopia Raman a las muestras es debido a que existen dos modos de vibraciones que están relacionados con el número de capas moleculares del Disulfuro de Molibdeno, estos modos son el E'_{2g} y el A_{1g} : el modo

E'_{2g} decrece en frecuencia y el modo A_{1g} tiene un incremento en frecuencia al incrementar el número de capas.

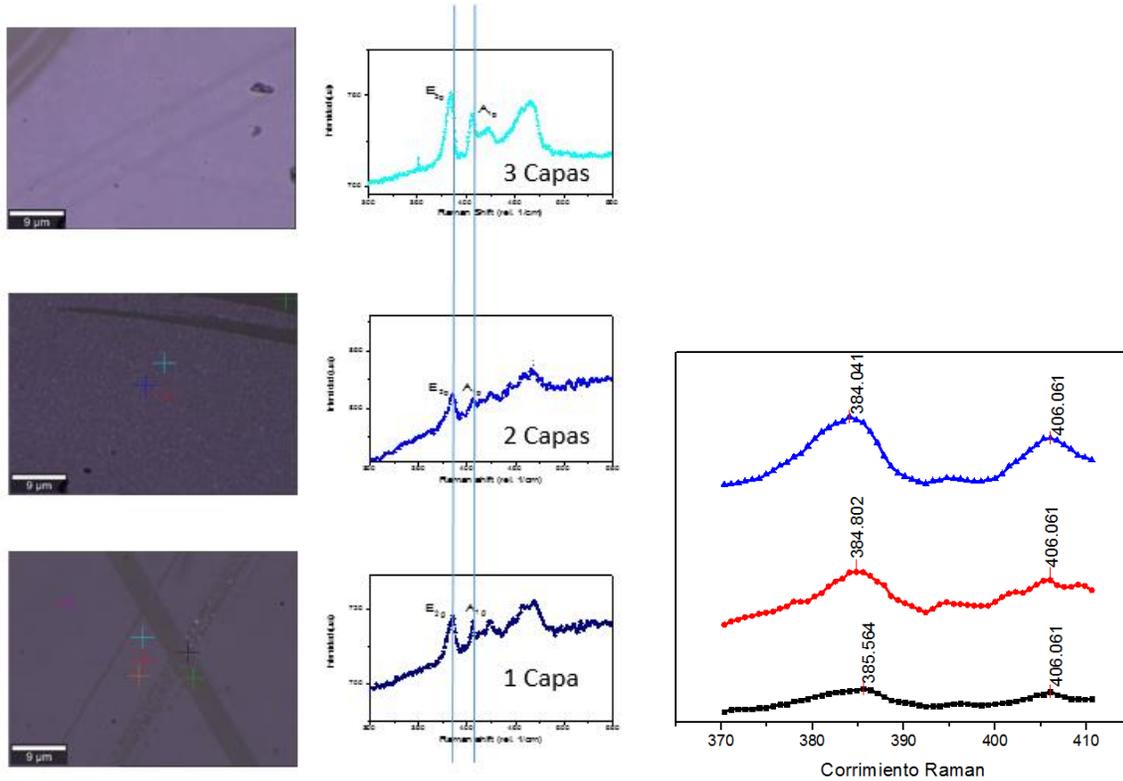


Figura 4.6 Espectros Raman de películas delgadas de MoS_2 desde 1-3 capas. Las frecuencias E'_{2g} y A_{1g} son unidas con la línea sólida azul para poder comparar el pequeño desplazamiento que hay entre los espectros. Imágenes tomadas con el microscopio del ER

Como podemos observar en la figura 4.6 hay un cambio estructural al aumentar el número de capas y la separación entre los modos va en aumento. Los modos de vibración de los 2 fonones (ver figura 4.7) a los que corresponde la dependencia del número de capas son:

- El Fonón E'_{2g} corresponde a una fuerte vibración en el plano con una frecuencia de 386 cm^{-1} para monocapa de MoS_2 .

- El Fonón A_{1g} es debido a un modo de vibración fuera de plano y muestra un pico espectral en 405 cm^{-1} .

Al incrementar el número de capas estas frecuencias van mostrando un desplazamiento. En el caso del modo E'_{2g} hay un corrimiento hacia el rojo (bajas frecuencias) y para el A_{1g} hay un corrimiento hacia el azul (altas frecuencias). De modo que después de cierto número de capas (~ 5 capas) los valores se acercan a los vistos en material de bulto.

Es interesante comparar los valores medidos para estas muestras con los dos modos reportados en la literatura: obtenidos están en el rango de los valores reportados que concuerda con los valores estimados en la caracterización [62] [35].

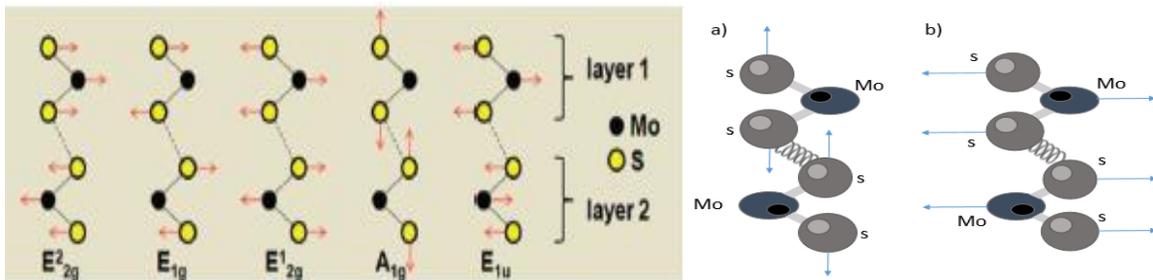


Figura 4.7 Desplazamientos atómicos para los dos modos Raman en una bicapa de MoS_2 vista desde la dirección $[1000]$ [62]. a) Modo vibracional A_{1g} b) Modo vibracional E'_{2g} .

La diferencia de frecuencias entre los modos para diferente número de capas se puede usar como una manera indirecta de medir el grosor del material y conveniente para hacer un diagnóstico rápido y saber el ancho de alguna película de MoS_2 (tabla 4-2).

Número de capa	Modo E'_{2g} (cm^{-1})	Modo A_{1g} (cm^{-1})	Δ de los modos
Monocapa	385.6	406.06	20.5
Bicapa	384.8	406.06	21.2
Tricapa	384.04	406.06	22

Tabla 4-2 Tabulador de la dependencia del grosor del $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con la diferencia de frecuencia de los modos E'_{2g} y A_{1g} .

4.2.2. $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$

Las muestras de disulfuro de molibdeno que se presentan en este apartado presentan diferente tipo de síntesis, diferente tipo de sustrato y estos cambios se pueden observar en el espectro Raman que se mostrará; estas muestras fueron medidas a temperatura ambiente con un lente objetivo 100x propio del sistema de Espectrómetro Raman y los modos a analizar son los mismos que en el apartado anterior.

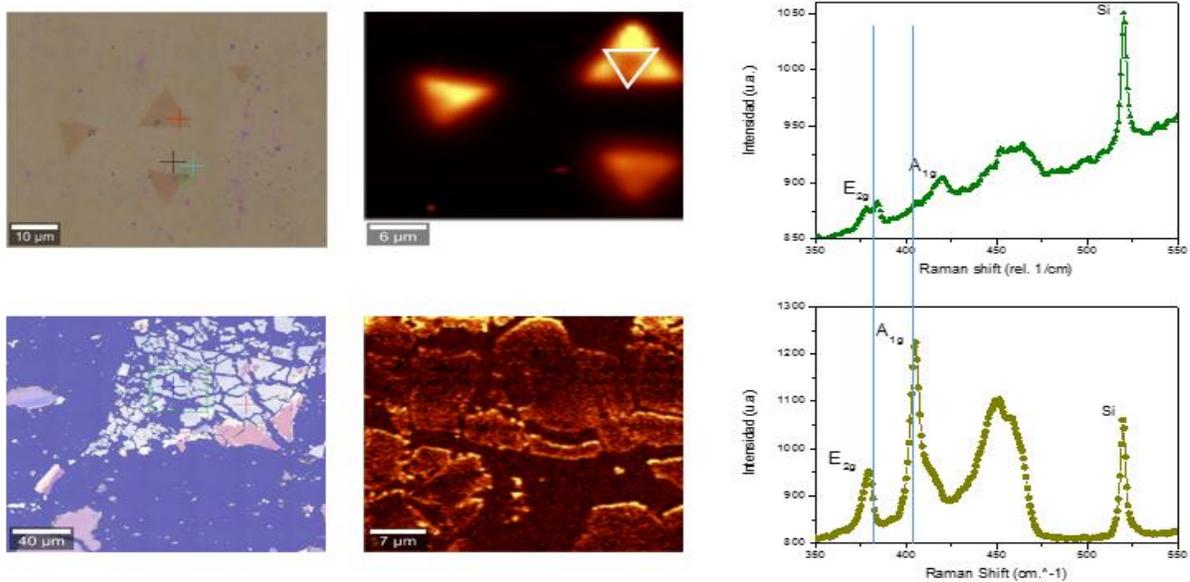


Figura 4.8 Espectros Raman de varias hojuelas de MoS_2 , desde 1 hasta varias capas hasta el material en bulto de miles de capas.

En la figura 4.8 presentamos un mapeo espacio-frecuencia de resonancia asociadas a las hojuelas de MoS_2 con una de frecuencia a 405 cm^{-1} característico para una monocapa de MoS_2 , lo que nos permite poder ubicar fácilmente el material delgado en caso de síntesis por exfoliación mecánica o en el caso monocapas crecidas por CVD (parte superior figura 4.8). Se puede observar en el mapeo, dos

monocapas (una sobre la otra) en la hojuela superior derecha indicada por el contorno blanco. Esto es posible gracias a un mapeo de frecuencia ya que al tener dos hojuelas una sobre otra es difícil poder distinguir las por el microscopio como en la imagen debido al poco contraste que hay entre ellas.

4.2.3. Sistema $MoSe_2$

Para este apartado presentamos los espectros para una capa, dos capas y tres capas de Diseleniuro de Molibdeno, medidos a temperatura ambiente y con un objetivo de microscopio de 100x. Dos de estas muestras (monocapa y bicapa) son crecidas sobre Al_2O_3 , la muestra de tricapa esta crecida por la técnica de epitaxia por haces moleculares sobre 200 nm de AlN depositadas sobre un sustrato de Silicio.

Los modos de vibración a observar son los mismos ya vistos en el apartado anterior (A_{1g} y E'_{2g}) pero ubicados en diferente frecuencia. En la muestra de $MoSe_2$ para una capa, las resonancias fonónicas se localizan en 240.6 cm^{-1} y 287.5 cm^{-1} , respectivamente como se ven en la siguiente figura 4.9. Al incrementar el número de capas la frecuencia del modo Raman A_{1g} va decreciendo (corrimiento al azul); y el modo E'_{2g} presenta un ligero corrimiento al rojo.

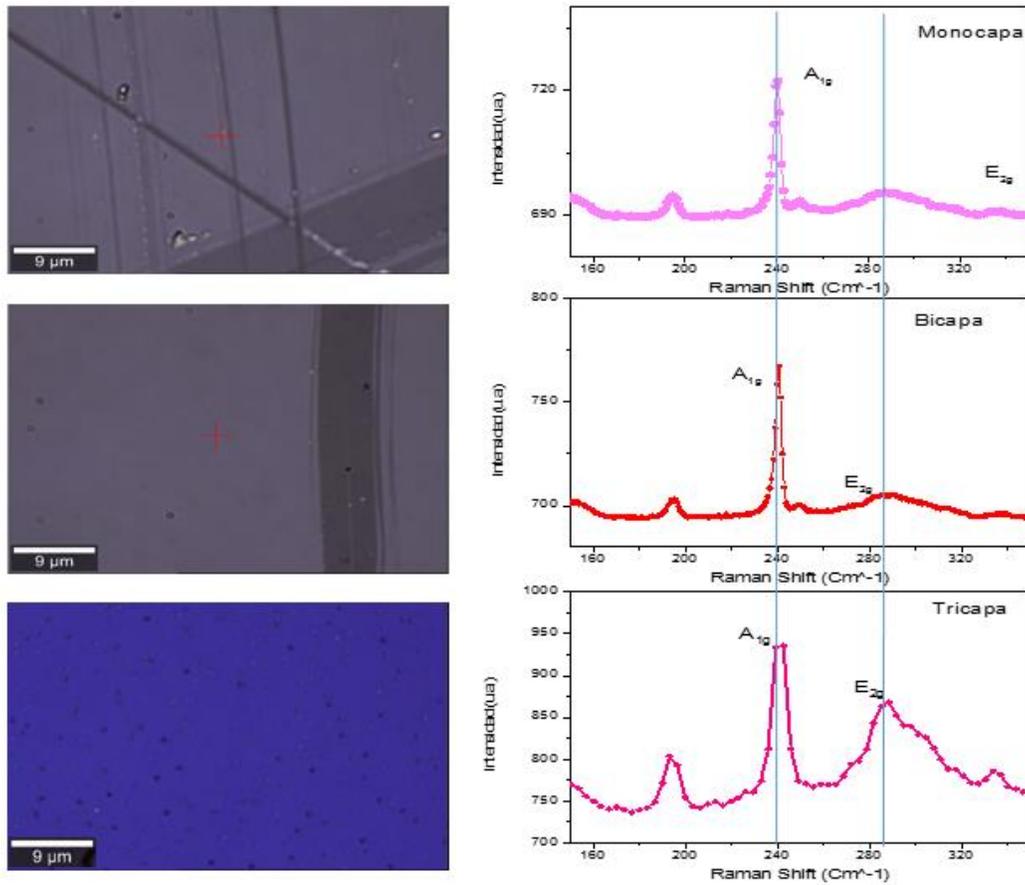


Figura 4.9 Espectros Raman de películas delgadas de MoSe_2 desde 1-3 capas. Las frecuencias E'_{2g} y A_{1g} son unidas con la línea sólida azul para poder comparar el pequeño desplazamiento que hay entre los espectros.

En la figura 4.9 se puede observar un fenómeno similar al ya visto para MoS_2 , en donde el cambio estructural que presentan los materiales 2D es muy importante ya que en este tipo de espectrometrías es un indicador del grueso y número de capas que presentan el material.

4.2.4. Sistema $\text{WSe}_2/\text{AlN}/\text{SiO}_2$

Esta última muestra medida es crecida por medio de MBE sobre 200 nm de AlN en un sustrato de Si (111), es medida a temperatura ambiente, de igual forma que los otros materiales TMDCs cuentan con dos modos de vibración (A_{1g} y E'_{2g}) que están relacionados con el grueso del material.

Se presenta tricapa de Diseleniuro de Tungsteno, debido a que solo se cuenta con una muestra no hay forma de poder compararla con otras muestras de diferente grosor o número de capas, aun así se puede comparar con diversos artículos que presentan espectroscopia Raman de WSe_2 para varias capas para poder confirmar que tenemos tres capas de WSe_2 [36].

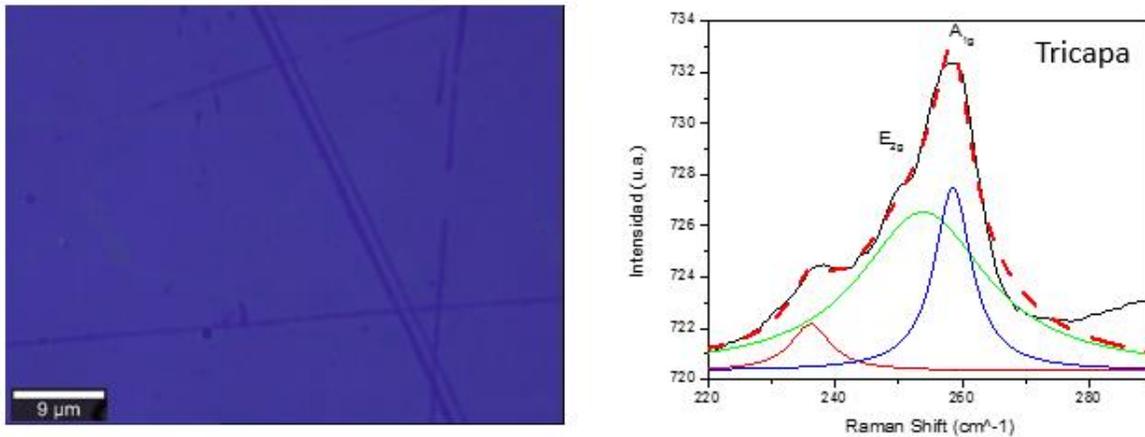


Figura 4.10 Espectro Raman de tricapa de WSe_2 , los modos de vibración A_{1g} y E'_{2g} se observan con una deconvolución del espectro para una mejor distinción entre ellos.

Como se puede ver en la figura 4.10, la poca separación entre los modos de vibración hace que la técnica utilizada en los casos pasados no sea la ideal para calcular el espesor del material y/o el número de capas de este; aun así comparando con un solo modo de vibración, podemos observar que sigue existiendo un corrimiento en las frecuencias al comparar como ya se mencionó con mediciones reportadas de espectroscopia Raman de WSe_2 .

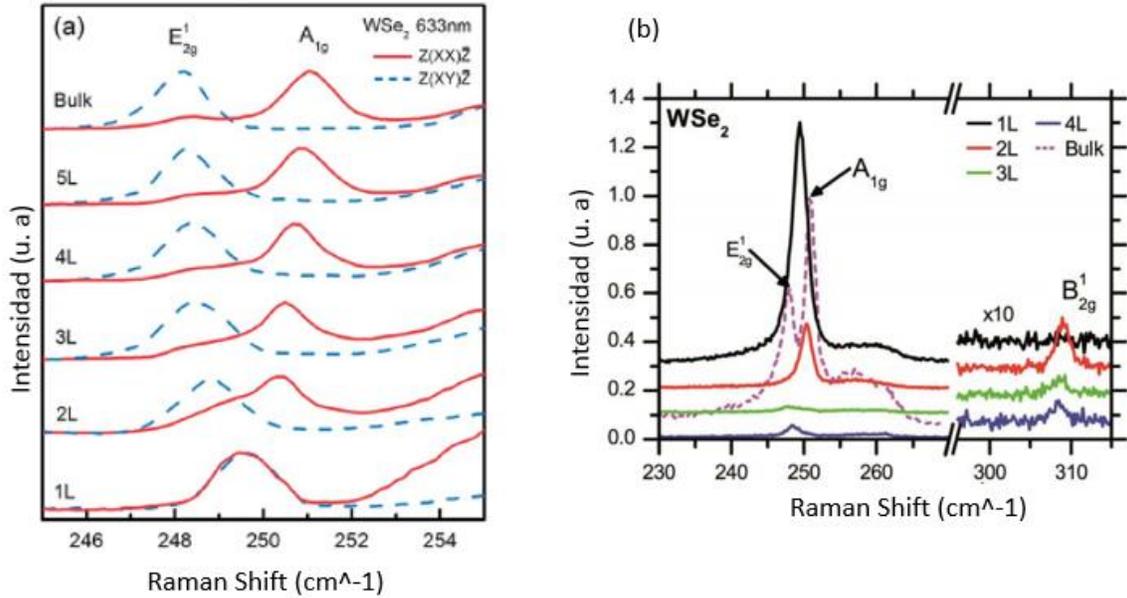


Figura 4.11 Espectros Raman de 1 capa hasta bulto. (a) Weijie Zhao et al [63]. (b) Philipp Tonndorf et al [64].

Comparando el espectro obtenido de tricapa de diseleniuro de tungsteno con diferentes artículos, donde se presenta espectros Raman para diferentes capas de WSe₂ como se ve en la figura 4.11, podemos observar que los modos A'_{1g} y E'_{2g} se presentan cerca de la frecuencia de 250 cm⁻¹, a diferencia de nuestra medición que presentan una mayor diferencia ya que el modo A'_{1g} se presenta alrededor de los 260 cm⁻¹ mientras que el modo de vibración E'_{2g} si está cerca de los 250 cm⁻¹, este cambio en frecuencia del modo A'_{1g} puede atribuirse a el efecto producido por el parámetro de Gruneisen. El sentido físico de este parámetro puede ser atribuido a la deformación inducida por la dilatación térmica de un cristal al enfriarse después del crecimiento. Cuando esta fuerza actua sobre los átomos del cristal moviéndolos de su posición de equilibrio, esto puede cambiar las frecuencias de los fonones al cambiar el volumen del cristal [65]. Este detalle no se analiza en este trabajo.

4.3. Espectroscopia de reflectancia y transmitancia

Las muestras a las que se les realizó la medición de reflectancia y transmitancia son aquellas que se les crecieron una capa o varias capas uniformemente sobre todo el sustrato, ya que para las muestras como la exfoliada o la que presenta hojuelas de MoS₂, es poco probable obtener una respuesta óptica del material. Esto debido a la limitación de que el spot de luz del espectrofotómetro es de algunos centímetros cuadrados.

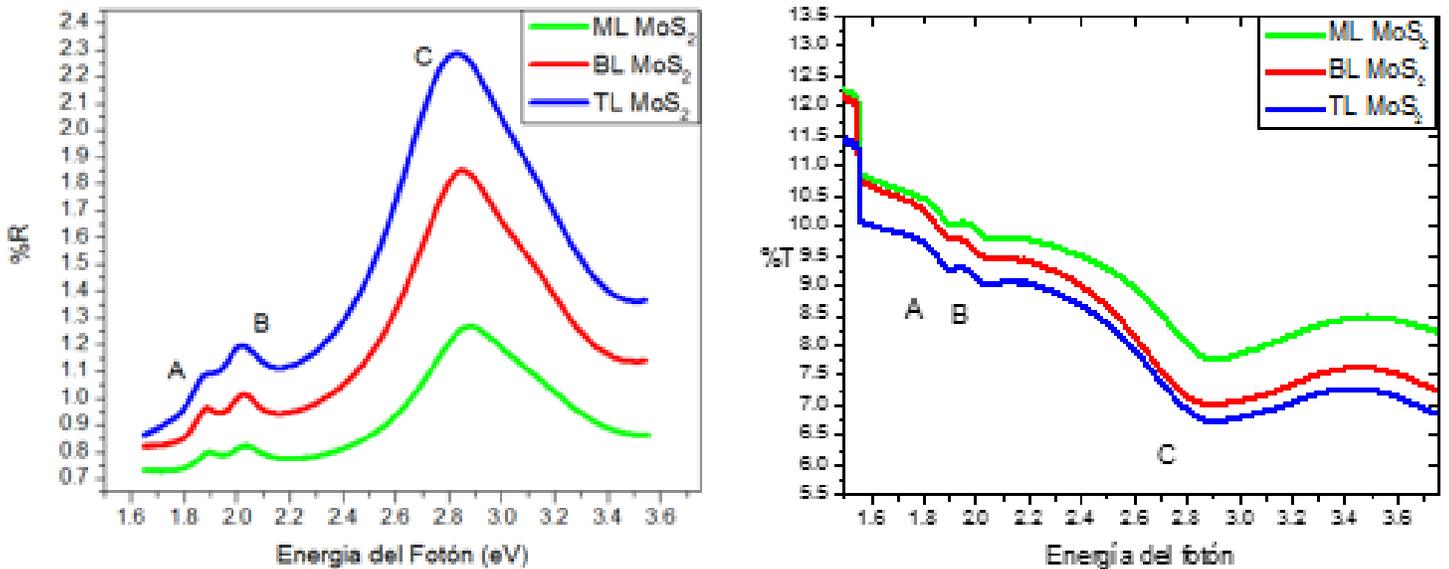


Figura 4.12 Espectro de reflectancia y transmitancia para muestras de Monocapa (ML), Bicapa (BL) y Tricapa (TL) de MoS₂ en el visible.

En la figura 4.12 se muestra la caracterización de las muestras de MoS₂/Al₂O₃ para monocapa, bicapa y tricapa. Se pueden observar en la figura tres transiciones de energía con las letras A, B y C con picos ocurrientes en las energías de ~1.90 eV, ~2.05 eV y ~2.8 eV, los picos A y B corresponden a la absorción óptica debido a la transiciones directas en el punto K de la zona de Brillouin y están asociados con la generación de excitones (ver figura 4.1).

Estos resultados son interesantes ya que la respuesta óptica de una capa o pocas de MoS₂ es fácilmente observable y vemos que consiste o al menos hay correspondencia en un ligero desplazamiento para varias capas como se observó en los espectros de Raman.

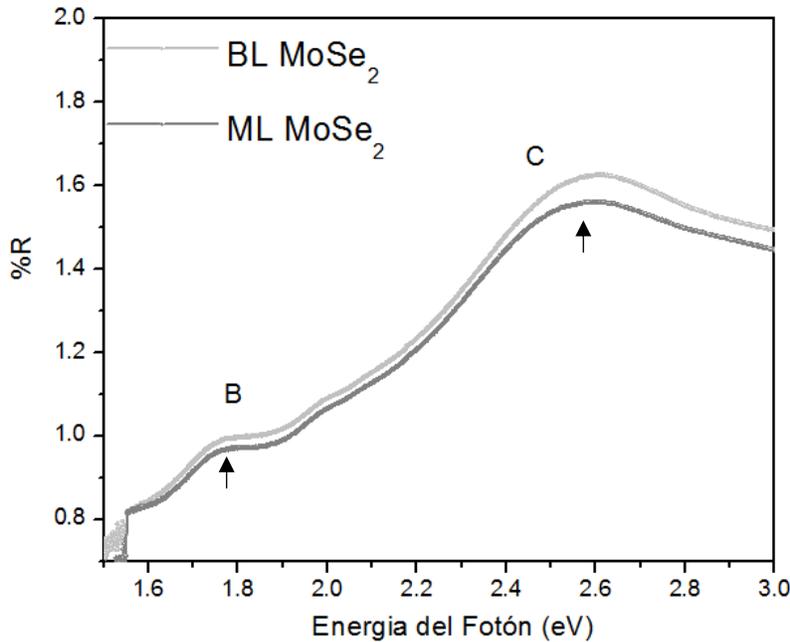


Figura 4.13 Espectro de Reflectancia para muestras de Monocapa (ML), y Bicapa (BL) de MoSe₂ en el visible.

En la figura 4.13 podemos observar 2 curvas prominentes de MoSe₂ con las letras B y C que corresponden de igual forma que para el material de MoS₂ a transiciones de energía en el punto *K* de la zona de Brillouin para el excitón B con una energía de 1.8 eV. Para el excitón C también corresponde a una absorción de energía pero a través de \overline{KT} de igual forma que MoS₂ ya que su estructura es muy parecida tanto molecular como en su estructura de bandas con un pico de energía en 2.6 eV. Al compararlas con su estructura de bandas como se ve en capítulo 4, podemos ver las transiciones de los 3 excitones que se muestran en el espectro de MoSe₂ y MoS₂ en el espectro de MoSe₂ no se aprecia el excitón A que se encuentra en 1.6 eV

según lo reportado ya por distintos investigadores y por el cálculo hecho de su estructura de bandas; esto se debe al cambio de lámpara del instrumento (Varian Cary) ya que se encuentra justo en la longitud de onda del cambio de lámpara. En la figura 4.13 se puede observar ese cambio abrupto en la reflectancia justo en la energía de 1.6 eV. Un fenómeno interesante es el desplazamiento del excitón C conforme el número de capas aumenta como se muestra para MoS₂ y MoSe₂ esto puede servir como una forma rápida para saber el número de capas del material; como ya se mencionó haciendo una comparación a la espectroscopia Raman.

4.4. Espectroscopia de Fotorreflectancia

La caracterización por modulación de campo eléctrico se realizó a temperatura ambiente para todas las muestras de MoS₂. Como se mencionó en el capítulo anterior el método utiliza un monocromador para realizar el barrido en longitud de onda con una longitud de onda inicial y una final con pasos de hasta 5 Armstrongs. Debido a que las energías de los excitones A y B para MoS₂ se encuentran alrededor de 1.9 eV (650 nm) y 2.05 eV (600 nm), la longitud de onda inicial se fijó en 570 nm y la onda final en 700 nm con pasos de 5 Armstrongs. Se utilizó un haz de bombeo con una longitud de onda de 405 nm cuya energía está por encima de las dos transiciones que se desean medir. Cabe mencionar que la estabilidad en temperatura del haz de bombeo (diodo laser) es alta ya que se puede regular con un control termoeléctrico hasta variaciones de +- 0.1 grados Centígrados.

En el caso de las mediciones de monocapa y bicapa se tomó ventaja del mismo arreglo óptico de fotorreflectancia para una medición cualitativa de la

Fotoluminiscencia (FL). En la figura 4.14 se muestra la caracterización por medio de FR y FL de una capa de MoS₂ sobre un sustrato de zafiro a temperatura ambiente con un haz de bombeo recortado mecánicamente una frecuencia de 150 Hz. Podemos observar los excitones A y B, así como el espectro de luminiscencia justo en 1.9 eV, que indica el gap de energía directo.

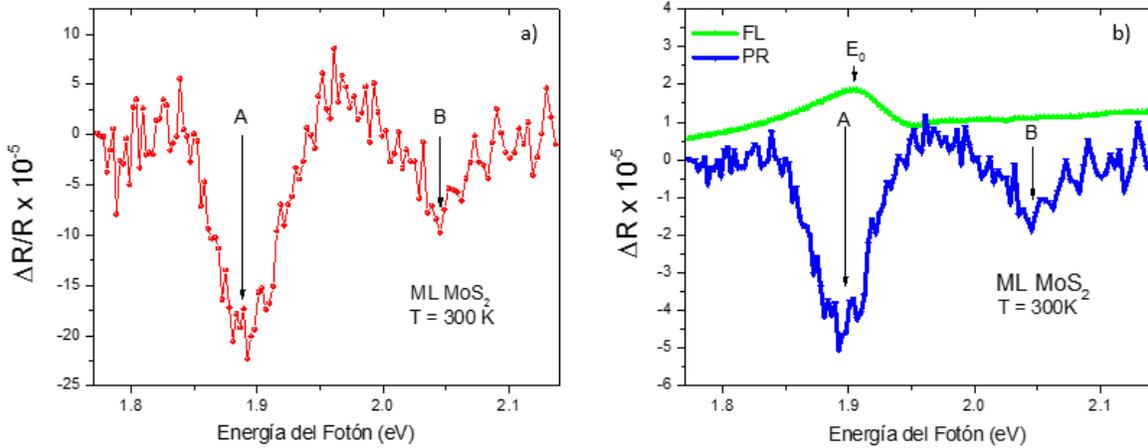


Figura 4.14 (a) Espectro de fotorreflectancia (FR) para 1 monocapa de MoS₂ crecida sobre zafiro. (b) Espectro de fotoluminiscencia (FL) para la misma muestra (línea verde), comparada con la salida del lock-in en el experimento de fotorreflectancia. Nótese que el pico de la FL está ligeramente desplazada hacia altas energías con respecto a la señal de FR.

La figura 4.15 muestra el espectro de FR para una bicapa de MoS₂ sobre un sustrato de zafiro. En comparación con el caso para una capa de MoS₂ hay dos puntos importantes por mencionar: el primero es que el espectro de FL es significativamente más pequeño para el caso de la bicapa. El otro punto es que la señal de FR cambia notablemente, mostrando un pequeño corrimiento hacia menores energías y hay una magnificación en los excitones tanto para el A como para el excitón B. Esto es consistente con la misma tendencia reportada cuando se estudia la transición de la respuesta óptica de monocapa a bulto [21].

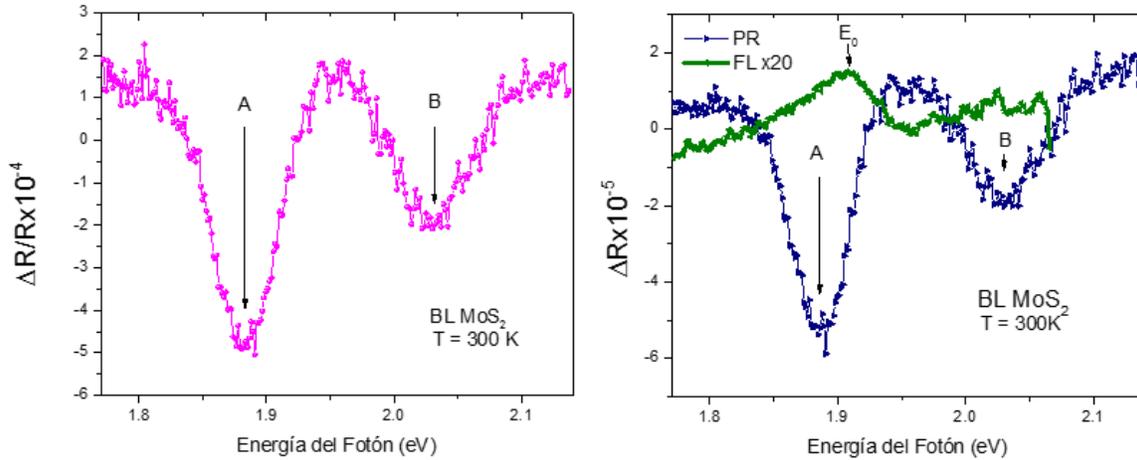


Figura 4.15 (a) Espectro de fotorreflectancia (FR) para 2 monocapa de MoS₂ crecida sobre zafiro. (b) Espectro de fotoluminiscencia (FL) para la misma muestra (línea verde), comparada con la salida del lock-in en el experimento de fotorreflectancia. Nótese que el pico de la FL está ligeramente desplazada hacia altas energía con respecto a la señal de FR. Se puede observar que la señal de FL tuvo que multiplicarse por un factor de 20 en comparación al caso de 1 monocapa para poder contrastarla con su espectro de FR (salida del lock-in, no normalizada).

La última muestra sobre zafiro presenta 3 capas de MoS₂. En la siguiente imagen podemos apreciar de nueva cuenta los dos excitones A y B. Aunque su señal de FR sea más pequeños que los correspondientes al caso de la bicapa, presenta con un cambio de fase del espectro comparado con los dos espectros. También se observa como existe aún el corrimiento hacia energías menores [21]. Para tres capas de MoS₂ la señal de fotoluminiscencia se extingue totalmente concordando con el cambio de gap de directo para monocapa a indirecto para dos o más capas [21].

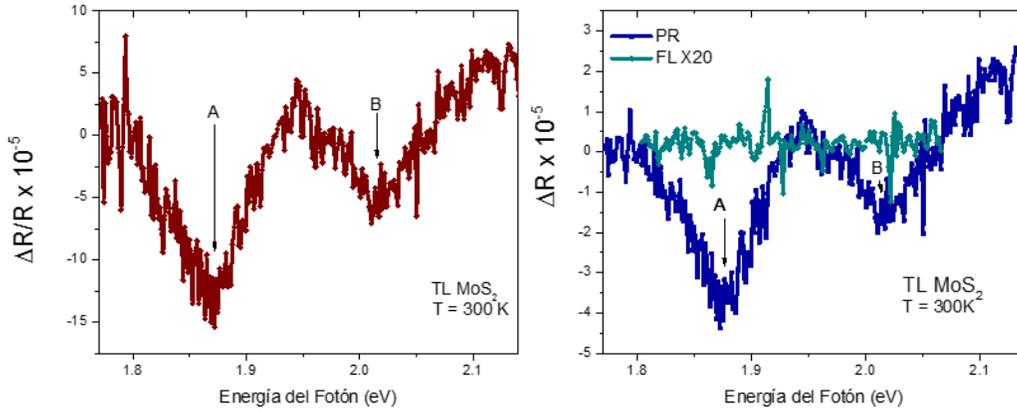


Figura 4.16 (a) Espectro de fotorreflectancia (FR) para 3 monocapas de MoS₂ crecida sobre zafiro. (b) Espectro de fotoluminiscencia (FL) para la misma muestra (línea verde), comparada con la salida del lock-in en el experimento de fotorreflectancia. Nótese que el pico de la FL desaparece completamente del espectro debido al cambio de gap ya que para más de una capa es indirecto.

Para poder apreciar mejor los corrimientos mencionados en los párrafos anteriores presentamos en la siguiente figura 17 los 3 espectros de FR desplazados verticalmente con el fin de poder apreciar dicho corrimiento. También presentamos la comparación entre dos sistemas de medición de Fotorreflectancia, para reafirmar los resultados y poder concluir acerca de la naturaleza de los excitones, acerca de su fase y su forma de línea.

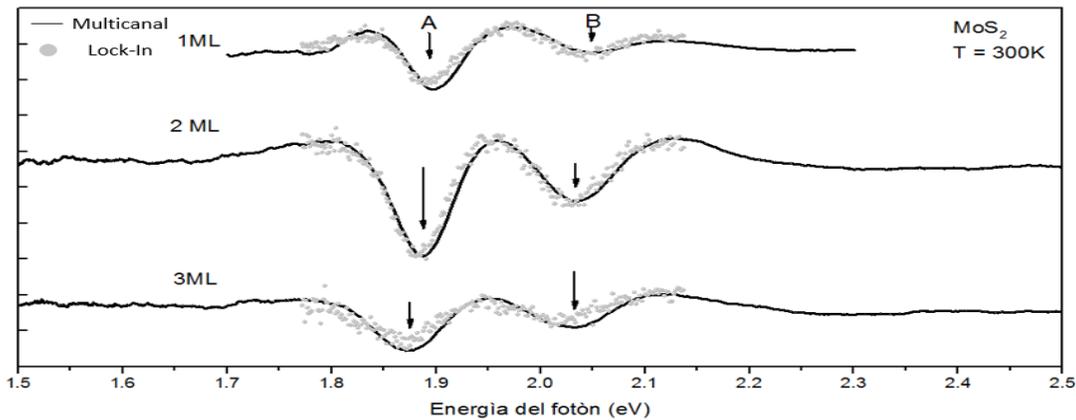
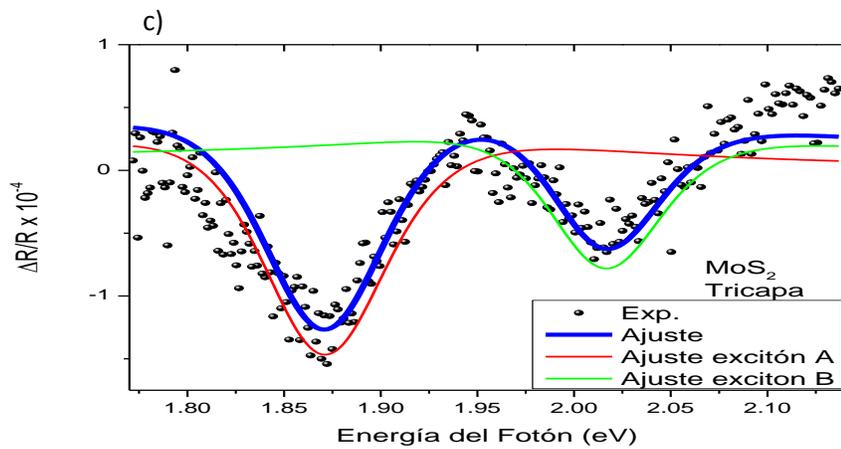
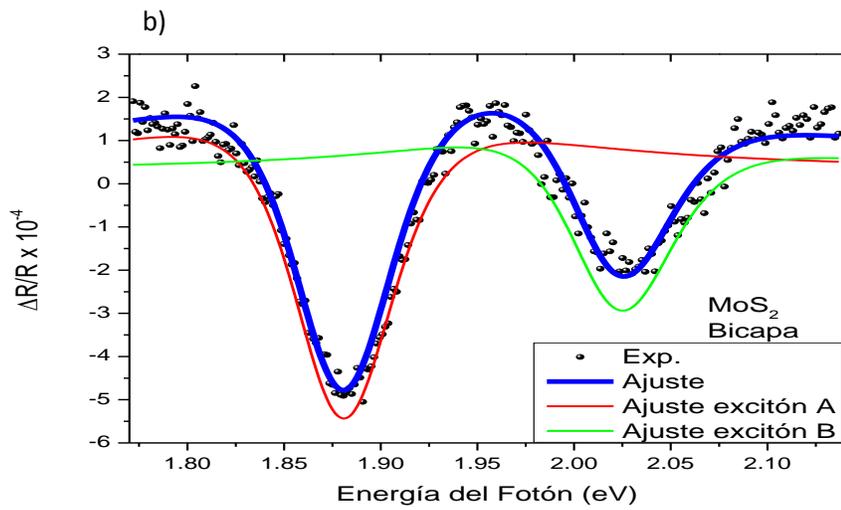
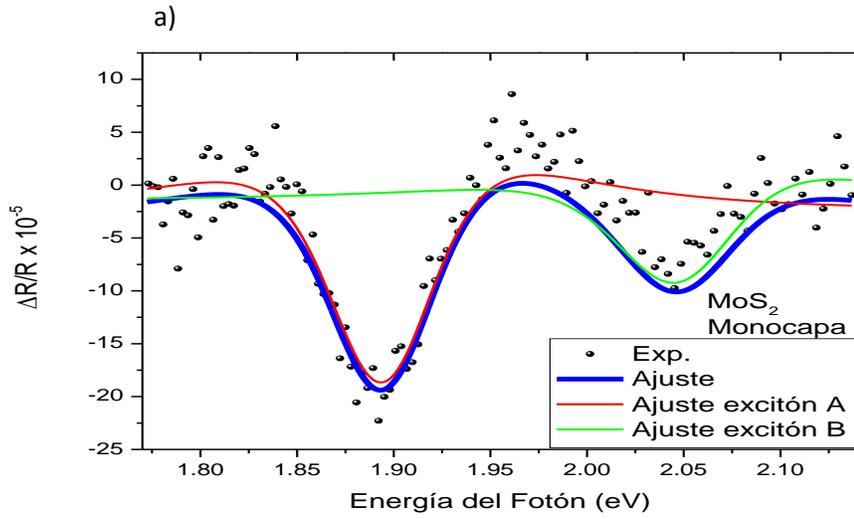


Figura 4.17 Espectros de FR para las tres muestras (mono-, bi-, tri, capas) desplazadas verticalmente entre sí con el fin de apreciar los corrimientos de los excitones A y B. Los espectros en puntos corresponden al sistema que usa un amplificador sensible a la fase (lock-in), mientras que los espectros en línea continua fueron medidos utilizando un sistema multicanal basado en un espectrógrafo con un dispositivo de carga acoplada (CCD). Nótese que los corrimientos son reales ya que en ambos casos se observan dichos corrimientos.

En la figura 4.17 arriba mostrada podemos observar y reafirmar características de los espectros de MoS₂ que al observarse en dos tipos de espectroscopias de fotorreflectancia con un principio físico igual que es la modulación de campo pero con un proceso de medición totalmente diferente en óptica y en la detección de la señal; el sistema óptico multicanal no utiliza amplificador lock-in, fototubo o monocromador a cambio utiliza un espectrómetro comercial y la señal es captado por un arreglo CCD, la resolución puede ser menor que un arreglo convencional del tipo Lock-In pero a diferencia de este una medición puede ser tomada en segundos. Observando la comparación podemos ver que la forma de línea para una, dos o tres capas de MoS₂ es correcta para cada una de ellas ya que presentan ciertas diferencias en magnitud y en orientación, estas diferencias pueden deberse a la naturaleza y al tipo de dimensionalidad que presenten los excitones.

Resultados experimentales de la caracterización de semiconductores 2D



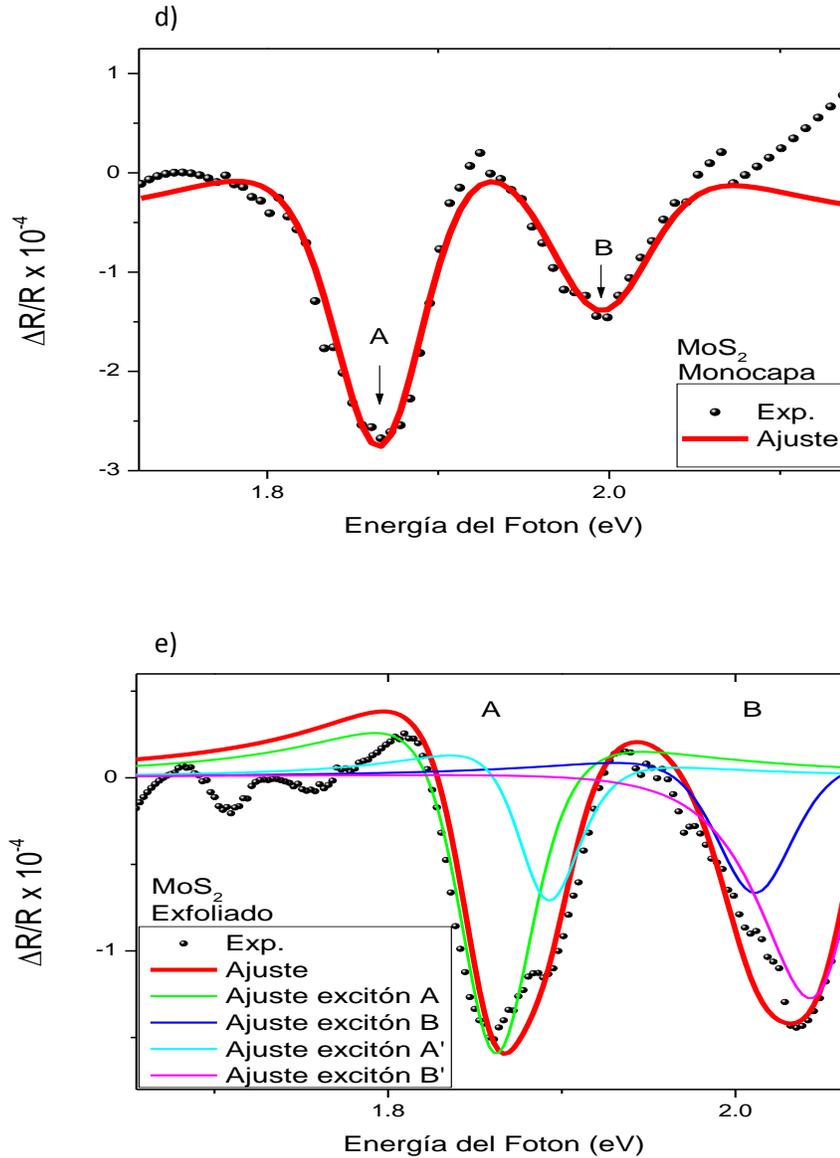


Figura 4.18 Espectros de Fotorreflectancia a temperatura ambiente con sus respectivas curvas de ajuste: (a) 1 monocapa (ML) de MoS₂, (b) 2 monocapas de MoS₂ y (c) 3 monocapas de MoS₂, todas estas crecidas por deposición de vapores químicos (CVD) sobre zafiro. El espectro en (d) se refiere al espectro de micro-fotorreflectancia de una hojuela (flake) de MoS₂ depositada sobre 300 nm de SiO₂ mediante la técnica de CVD. El espectro (e) se refiere a un experimento de micro-fotorreflectancia realizado sobre una área exfoliada por el método de cinta adhesiva. La expresión para todos los ajustes está dada por la ecuación 3.5 y los parámetros para los mejores ajustes se presentan en la tabla 4-3

Como se mencionó en el capítulo 3 en el apartado de la técnica de fotorreflectancia la forma de línea de FR se puede ajustar calculando la función dieléctrica con la función de Aspnes (ver ecuación 3.5); así del análisis hecho de FR y la comparación con otro sistema se llevaron a cabo, ajustes teóricos de la forma de línea de FR. En la figura 4.18 se muestran los resultados para monocapa, bicapa y tricapa de MoS₂, la línea azul representa la línea ajustada con la ecuación de *David Aspnes*, comparando el espectro de FR con los espectros de R, las transiciones que vemos como la línea verde y la línea roja corresponderían a los excitones A y B en el punto K de la zona de Brillouin como se observa en la figura 4.1 en el apartado de la estructura de bandas. También se presentan en una tabla los valores utilizados para los ajustes.

Muestra MoS ₂	m ₀	E _g (eV)	E' _g (eV)	A [x10 ⁻⁷]	A' [x10 ⁻⁷]	Γ (meV)	Γ' (meV)	β (rad)	β' (rad)
Monocapa	2.5	1.895	2.05	1.81	1.125	0.066	0.073	- 0.87	-1.05
Bicapa	2	1.88	2.022	16.1	9.53	0.053	0.054	0.052	0.17
Tricapa	2	1.87	2.015	6.58	3.17	0.067	0.06	0.052	0.087
Monocapa/ SiO₂	2.5	1.867	1.999	2.63	1.68	0.066	0.073	-0.87	-1.04

Tabla 4-3 Tabla de los valores obtenidos en los mejores ajustes de FR para las transiciones de energía.

Por último se presentan los espectros obtenidos por el arreglo de microfotorreflectancia. Como ya se indicó en el capítulo anterior el tamaño de la mancha

de luz es de aproximadamente 5 micras para el objetivo de 100x, y de unas 200 micras para el objetivo de 40x que se emplearon.

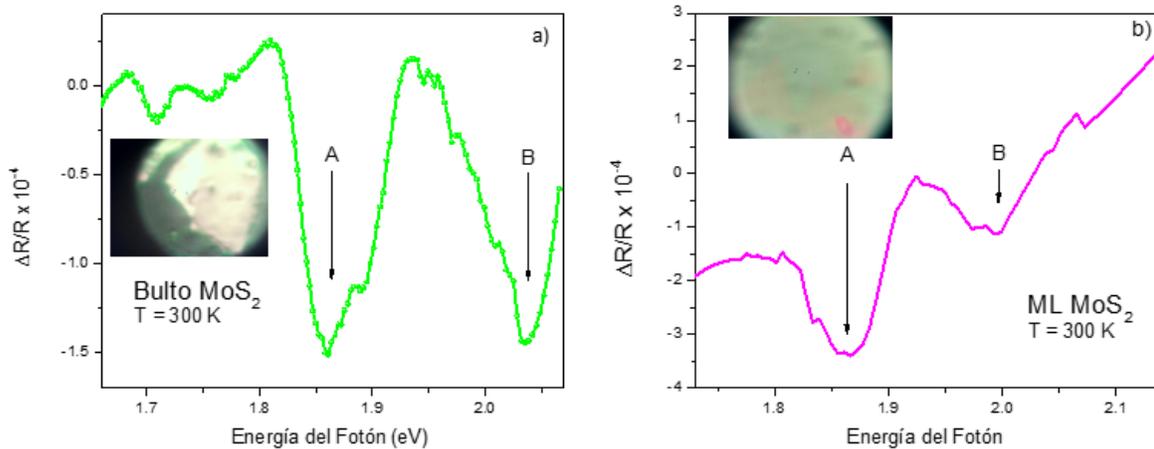


Figura 4.19 Espectros de micro-fotorreflectancia para (a) área exfoliada depositada sobre un sustrato de SiO₂ (330 nm)/Si. El tamaño de la mancha es de 200 micrómetros y (b) para una hojuela de MoS₂ obtenida por deposición de vapores químicos (CVD) sobre un sustrato de SiO₂ (300 nm)/Si. Con un tamaño de haz de luz de ~5 micrómetros.

4.5. Elipsometría

En este último apartado se presentan los resultados de mediciones de elipsometría espectroscópica para las muestras chinas. El espectrómetro empleado utiliza un modulador foto-elástico como se muestra en la figura 3.6. En las figuras 4.20 se muestran los datos obtenidos para los ángulos Psi y Delta medidos a un ángulo de incidencia fijo de 70 grados para las muestras S1, S2, S3, S4 y S5 respectivamente.

Resultados experimentales de la caracterización de semiconductores 2D

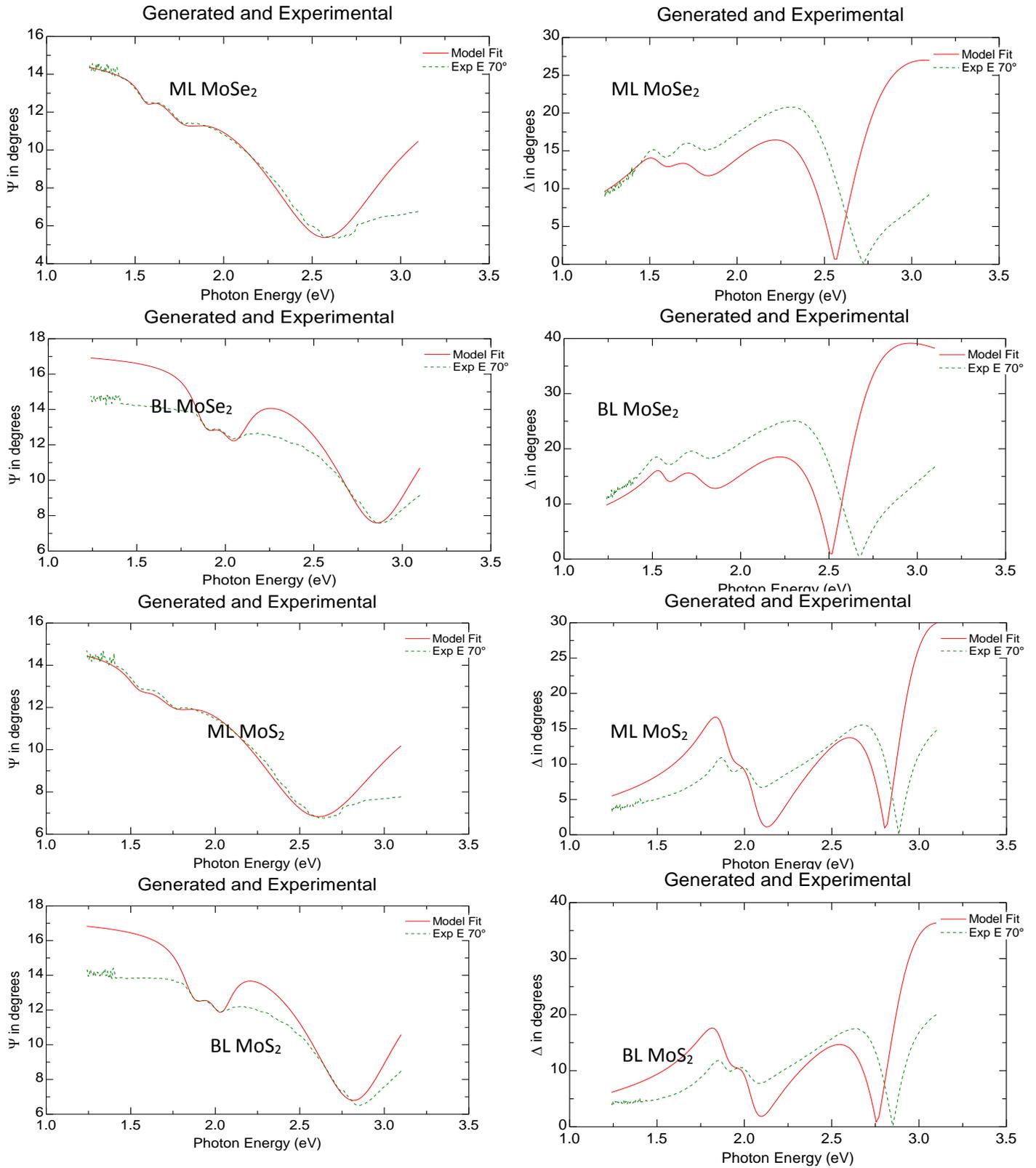


Figura 4.20 Psi (Ψ) y Delta (Δ) de las muestras MoSe_2 y MoS_2 crecidas por CVD sobre zafiro

Resultados experimentales de la caracterización de semiconductores 2D

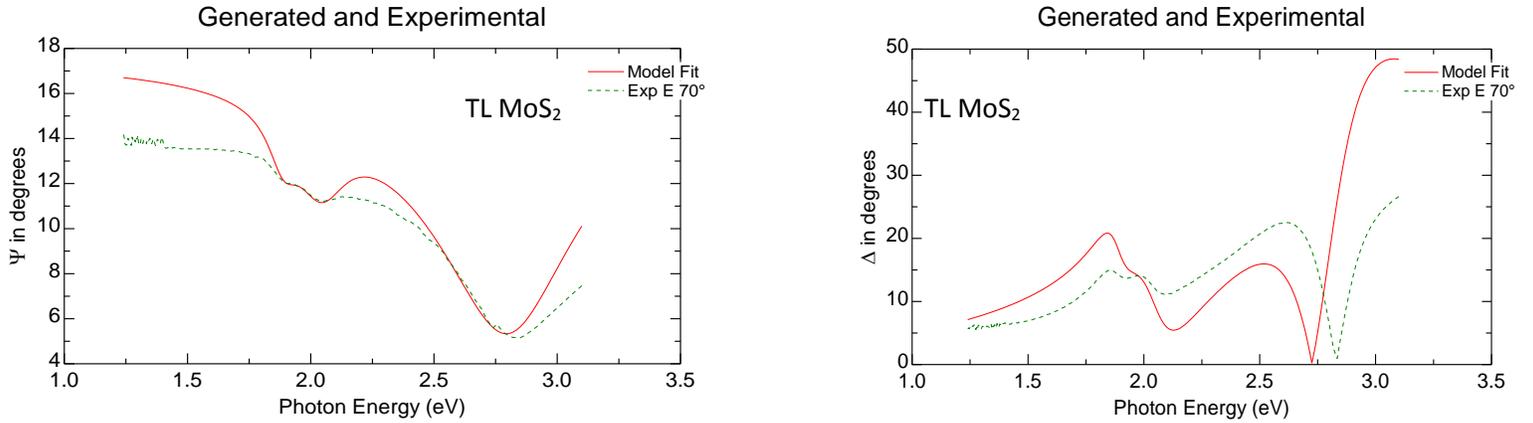


Figura 4.21 Continuación Psi (Ψ) y Delta (Δ) de las muestras $MoSe_2$ y MoS_2 crecidas por CVD sobre zafiro

A partir de dichos resultados se modela la función dieléctrica como sigue:

$$\varepsilon(E) = \sum_k^N \frac{A_k}{E_k^2 - E^2 - iB_k E} \quad (4.4)$$

para el k-esimo oscilador, A_k es la amplitud, E_k es el centro de energía y B_k es el ancho de cada oscilador, añadiendo como parámetro de ajuste el espesor d . Los parámetros de las lorentzianas utilizadas, así como los resultados del espesor d se presentan en la tabla 4-4.

Muestra	Espesor "d" (nm)	Amp1	En1	Br1	Amp2	En2	Br2	Amp3	En3	Br3
ML MoS2	0.709	15.1	1.89	0.177	16.93	2.05	0.21	39.72	2.87	0.66
BL MoS2	1.45	7.44	1.88	0.18	8.36	2.04	0.21	22.23	2.86	0.74
TL MoS2	2.74	4.26	1.88	0.178	7.65	2.04	0.24	19.85	2.86	0.77
ML MoSe2	1.57	2.14	1.54	0.2	3.21	1.77	0.2	14.03	2.63	0.97
BL MoSe2	1.48	3.26	1.56	0.1	5.18	1.77	0.28	24.24	2.61	1

Tabla 4-4 Parámetros obtenidos del modelo descrito en la ecuación 4.4 utilizado para obtener la función dieléctrica de los materiales MoS_2 y $MoSe_2$.

Finalmente las funciones dieléctricas se presentan en la siguiente figura 4.21. Se hace notar que no se trabajaron más estos datos de elipsometría y su análisis detallado se deja para trabajo a futuro.

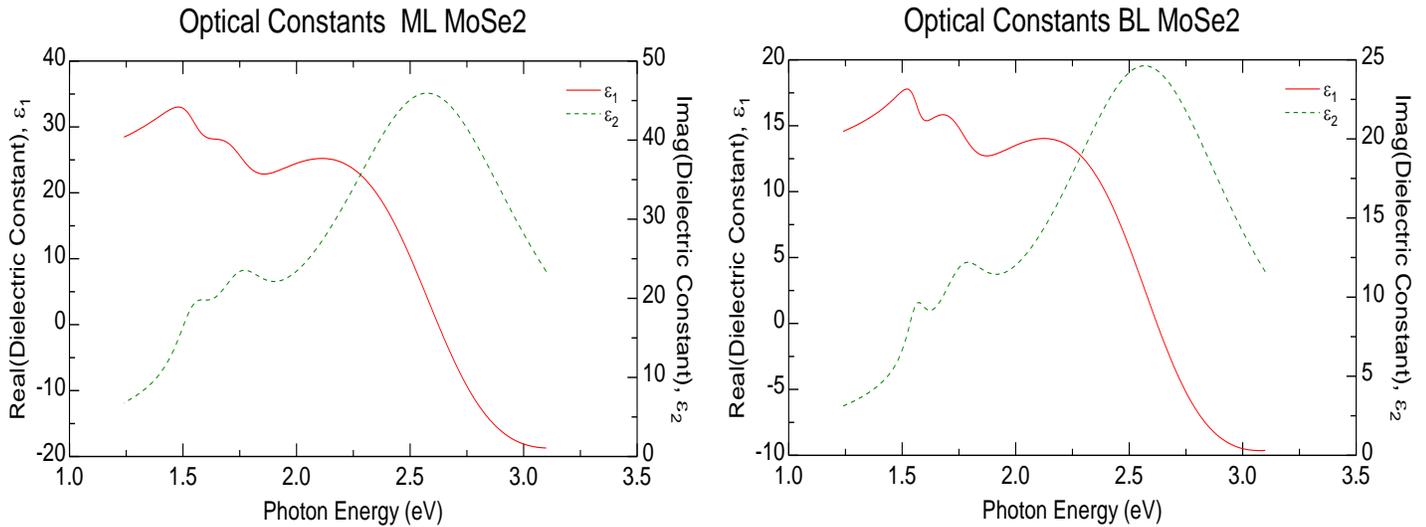


Figura 4.212 Respuesta óptica para películas delgadas de MoSe₂, crecidas por CVD; en rojo podemos ver la parte real de la función dieléctrica ϵ_1 y en puntos verdes la parte imaginaria ϵ_2 .

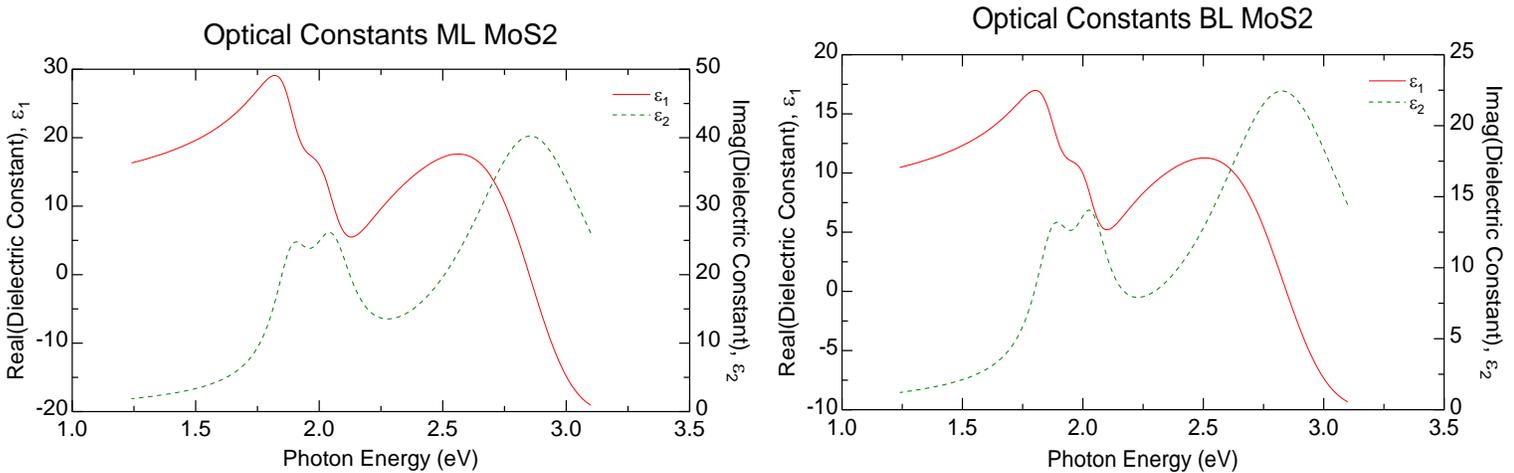


Figura 4.23 Respuesta óptica para películas delgadas de MoS₂, crecidas por CVD; en rojo podemos ver la parte real de la función dieléctrica ϵ_1 y en puntos verdes la parte imaginaria ϵ_2 .

Por ejemplo, en la figura 4.22 se compara la función dieléctrica obtenida para una monocapa de MoS₂ en este trabajo con la reportada por *Aspnes et al.* Medido en una muestra similar se ve que no hay una buena concordancia con nuestros

resultados. Una razón de ellos puede ser debido a que en el modelo de la referencia dicha utilizan un modelo diferente que toma en cuenta la interacción luz materia en un nivel cuántico; para MoSe₂ podemos ver en la figura 4.24 que el modelo se acerca más a los datos experimentales que en MoS₂ usando un modelo parecido, al comparar con lo ya reportado por Tony Heinz et al. Vemos una gran similitud en las funciones dieléctricas para MoSe₂ tanto en forma de línea como en amplitud, a diferencia de los comparado con una monocapa de MoS₂ [66] [67].

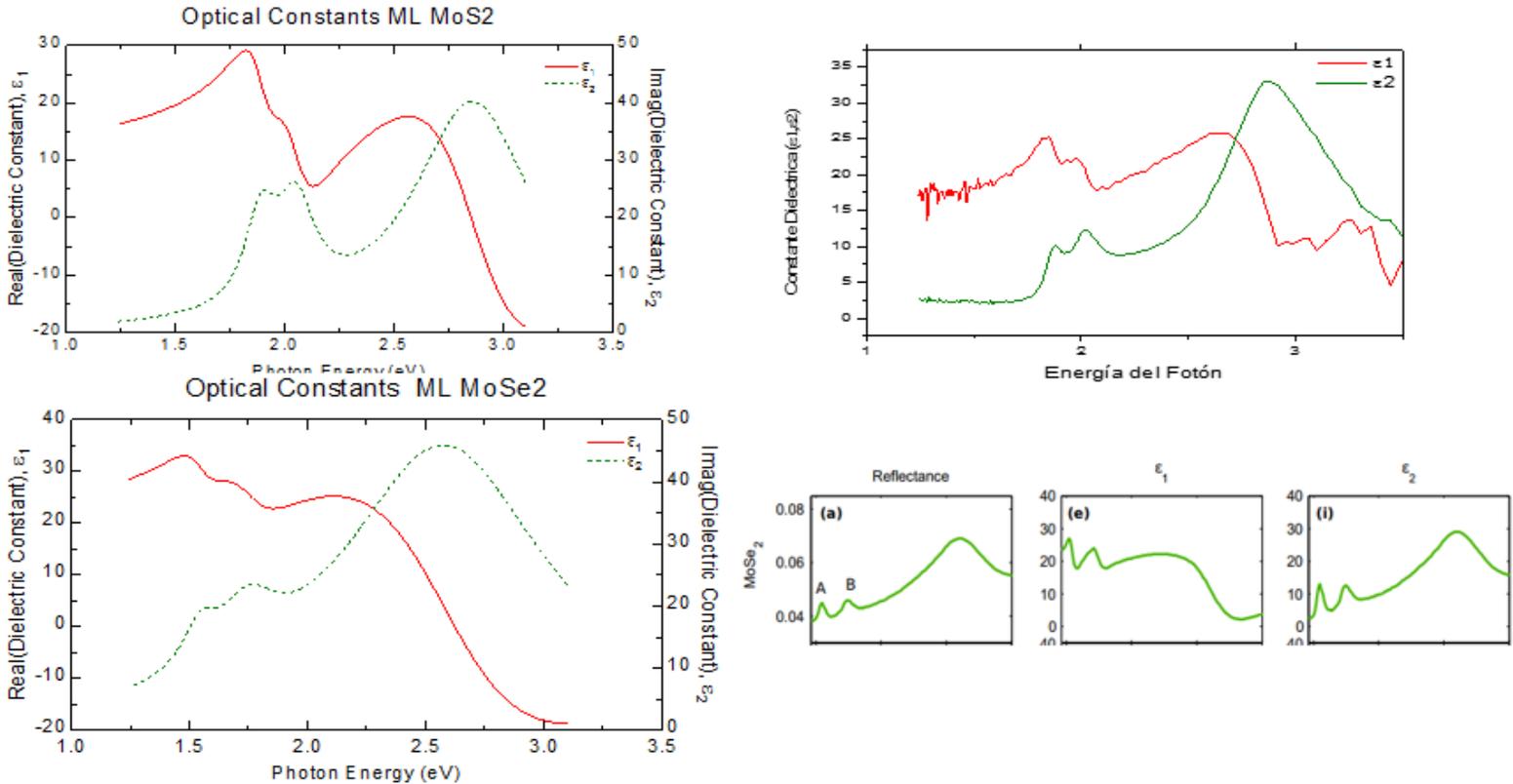


Figura 4.224 Comparación de las funciones dieléctricas para una capa de MoS₂ y una capa de MoSe₂.



Conclusiones

Conclusión

En este trabajo se reporta por vez primera en el instituto un estudio detallado de la respuesta óptica lineal para algunos materiales bidimensionales que están teniendo un auge creciente en ciencia básica y aplicada. Para los experimentos ópticos se emplearon las técnicas de Reflectancia, Elipsometría, Fotorreflectancia y Fotoluminiscencia, siendo la fotorreflectancia el punto central de este trabajo. Los materiales bidimensionales que pertenecen a la familia de los Dicalcogenuros de metales de transición (TMDC's, por sus siglas en inglés) fueron MoS₂, MoSe₂ y WSe₂. En particular las películas de los TMDC's fueron obtenidas de 4 formas:

- APCVD: sintetizadas sobre sustratos de zafiro utilizando un reactor de crecimiento por deposición de vapores químicos a presión atmosférica.
- CVD: sintetizadas sobre SiO₂.
- Exfoliación Mecánica: el método tradicional de decapamiento por capas utilizando una cinta adhesiva depositando el material sobre sustratos de SiO₂ (330 nm) / Si.
- Epitaxia por haces moleculares: Crecimiento epitaxial de WSe₂ y MoSe₂ sobre una capa colchón de AlN (200 nm) en sustratos de Silicio.

Los resultados más relevantes de este trabajo se pueden listar como sigue:

1. Se implementaron los arreglos de fotorreflectancia y microfotorreflectancia para las muestras de MoS₂ a temperatura ambiente.
2. Se midieron y analizaron espectros de fotorreflectancia a nivel macro y micro y se compararon con su fotoluminiscencia.

Conclusión

3. Se introdujo el software de licencia libre *QUANTUM ESPRESSO* con el fin de poder tener una herramienta analítica que nos permitiera comprender la estructura de bandas de cualquier material, en particular los TMDC's en sus dos versiones monocapa y bulto. En estos dos últimos casos se obtuvo excelente acuerdo con lo reportado recientemente. Este hecho refuerza la capacidad para poder realizar investigación más detallada de estos materiales sujetos a diferentes aplicaciones (temperatura, deformaciones elásticas, aplicaciones de campos eléctricos y magnéticos, interacción con moléculas, etc.).
4. Se hizo usos extensivos de la espectroscopia Raman de los modos de vibración típicos asociados a los materiales 2D mencionados. En particular se propone que para el caso de las muestras crecidas por MBE puede existir una deformación elástica de las películas de tres monocapas de grosor y que se deben estudiar a profundidad considerando el parámetro de Gruneisen. Esto se cree que existe debido al desacople de red entre el AlN (fase hexagonal) y las monocapas de WSe₂. Nótese que para el caso de MoSe₂/AlN/Si no se nota un cambio significativo en la posición de los modos vibraciones.
5. Se correlacionaron las mediciones de fotorreflectancia medidos con el sistema basado en lock-in con un sistema desarrollado en el mismo laboratorio pero basado con un sistema multicanal. Las formas de línea fueron similares, la posición de los excitones A y B fueron consistentes; así como su amplitud.

Conclusión

6. Para el caso de las muestras obtenidas por exfoliación mecánica, los espectros de micro-fotorreflectancia permitirán identificar con cierto detalle la presencia de áreas con diferente grosor (i.e., multicapas). Esto será posible una vez teniendo el sistema de fotorreflectancia en su máxima resolución; es decir, obtener áreas con dimensiones laterales tanto para el haz de prueba como el haz de bombeo de alrededor de 2 micrómetros o menos.
7. Se obtuvo la función dieléctrica para las muestras crecidas sobre zafiro, comprobando las 3 transiciones de energía que se presentan en su respectiva estructura de bandas; así también se propone usar un modelo distinto para mejorar el ajuste. Así también con un modelo de 3 capas se calculó los diferentes espesores para las muestras S1-S5; corroborando si lo estudiado con las diferentes técnicas de caracterización.

Finalmente se espera que este trabajo motive el desarrollo de espectroscopias más sofisticadas que permitan entender la estructura electrónica de nuevos materiales bidimensionales.

Conclusión

Apéndice A

Cálculo de Estructura de Bandas: Quantum Espresso (QE)

Dentro de este Apéndice se explican los pasos para poder obtener la estructura de bandas de algunos de los materiales usados en esta tesis empleando el software QE. El procedimiento general consta principalmente de lo siguiente: se muestran los archivos de entrada para la estructura de bandas solo para monocapa y bulto de MoS₂. Nota. Para el cálculo de estructura de bandas es necesario calcular el campo coherente (scf, por sus siglas en ingles self-consistent field); esto es un método iterativo (usando aproximaciones) que consiste en un Hamiltoniano para resolver la ecuación de Schrödinger. Así también como la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés). Utilizando esto, QE fácilmente puede mapear la estructura de bandas, *Energía vs \vec{K}* a lo largo de los segmentos en el espacio recíproco (zona de Brillouin).

ANEXO A QUANTUM ESPRESSO

```

bs2.in (~/espresso-5.4.0/WORK/Ex2_MoS2) - gedit
bs2.in x
&CONTROL
    calculation = 'bands' ,
    outdir = './' ,
    pseudo_dir = './' ,
    prefix = 'mos2' ,
    verbosity = 'high' ,
    tstress = .false. ,
    tprnfor = .false. ,
/
&SYSTEM
   ibrav = 4,
    celldm(1) = 5.9722904441d0,
    celldm(3) = 3.8903303379d0,
    nat = 6,
    ntyp = 2,
    ecutwfc = 30 ,
    ecutrho = 120 ,
    nbnd = 39,
    input_dft = 'PBE' ,
/
&ELECTRONS
    conv_thr = 1d-08 ,
    mixing_mode = 'plain' ,
    mixing_beta = 0.7d0 ,
    diagonalization = 'david' ,
/
ATOMIC_SPECIES
Mo 95.94000 Mo.pbe-spn-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
S 32.06500 S.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
Mo 0.3333333333d0 0.6666666667d0 0.2500000000d0
Mo 0.6666666667d0 0.3333333333d0 0.7500000000d0
S 0.3333333333d0 0.6666666667d0 0.5210000000d0
S 0.6666666667d0 0.3333333333d0 0.1210000000d0
S 0.3333333333d0 0.6666666667d0 0.8790000000d0
S 0.6666666667d0 0.3333333333d0 0.3790000000d0
K_POINTS crystal_b
8
0 0.50 0.50 30 IL
0.3333 0.3333 0.50 30 IH
0.3333 0.3333 0 30 IK
0 0 0 30 IG
0 0 0.50 30 IA
0.3333 0.3333 0.50 30 IH
0 0.50 0 30 IM
0 0 0 30 IG

```

Figura A.1 Archivo de entrada bs.in para el cálculo de la estructura de bandas

```

bs.in (~/espresso-5.4.0/WORK/Ex_mos2_ML) - gedit
bs.in x
&CONTROL
    calculation = 'bands' ,
    outdir = './' ,
    pseudo_dir = './' ,
    prefix = 'mos2' ,
    verbosity = 'high' ,
    tstress = .false. ,
    tprnfor = .false. ,
/
&SYSTEM
   ibrav = 4,
    celldm(1) = 5.9722904441d0,
    celldm(3) = 3.8903303379d0,
    nat = 3,
    ntyp = 2,
    ecutwfc = 30 ,
    ecutrho = 120 ,
    nbnd = 30,
    input_dft = 'PBE' ,
/
&ELECTRONS
    conv_thr = 1d-08 ,
    mixing_mode = 'plain' ,
    mixing_beta = 0.7d0 ,
    diagonalization = 'david' ,
/
ATOMIC_SPECIES
Mo 95.94000 Mo.pbe-spn-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
S 32.06500 S.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
Mo 0.3333333333d0 0.6666666667d0 0.2500000000d0
S 0.6666666667d0 0.3333333333d0 0.1210000000d0
S 0.6666666667d0 0.3333333333d0 0.3790000000d0
K_POINTS crystal_b
5
0 0 0 30 IG
0 0.50 0 30 IM
0.3333 0.3333 0 30 IK
0 0 0 30 IG
0 0.50 0.50 30 IL

```

Figura A.2 Archivo de entrada bs.in para el cálculo de la estructura de bandas

Al tener los archivos de entrada lo siguiente es correr los cálculos. Esto puede ser usando el ejecutable de QE por medio del comando de QE `pw.x` y nombrando un archivo de salida "X".out, que es el archivo que se puede leer que contiene la información de la estructura de bandas.

```
C:\Users\Daniel>pw.x < bs.in > bs.out
```

Los cálculos también se pueden obtener usando una interfaz un poco más amigable y explicativa la cual es PWgui como su nombre lo indica es un interfaz gráfica para QE que soporta varios módulos de QE como `pw.x`, `bands.x`, `dos.x`, etc, los cuales son los utilizados para este trabajo. Esta interfaz también permite la extensión del programa XCrySDen para la visualización de estructuras atómicas.

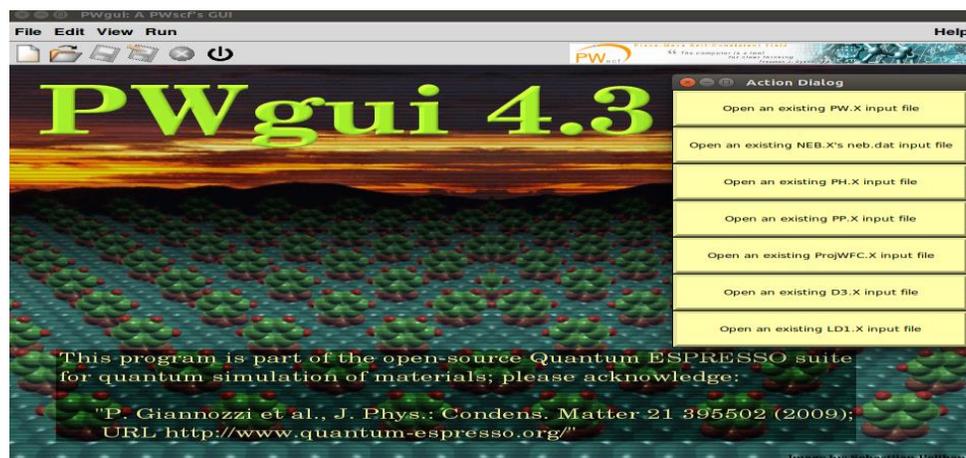


Figura A.3 Portada del Software complementario PWgui.

El programa XCrySDen también nos apoya en la visualización de la zona de Brillouin y en trazar la ruta en los puntos del espacio recíproco para el cálculo de la estructura de bandas.

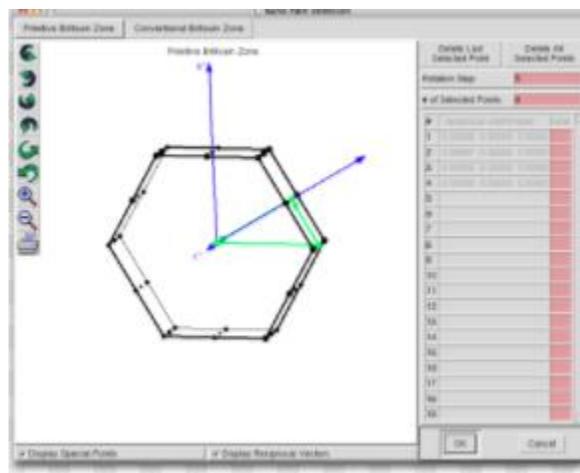


Figura A.4 Interfaz del software XCrySDen.

Por último, ya que contamos con la información calculada ahora utilizamos el software VNL (Virtual Nano Lab) para poder analizar y visualizar la información de una forma más rápida y directa, este software es opcional ya que el software de QE cuenta con un módulo de visualización llamado GNUplot donde permite modificar y editar las gráficas que muestra.

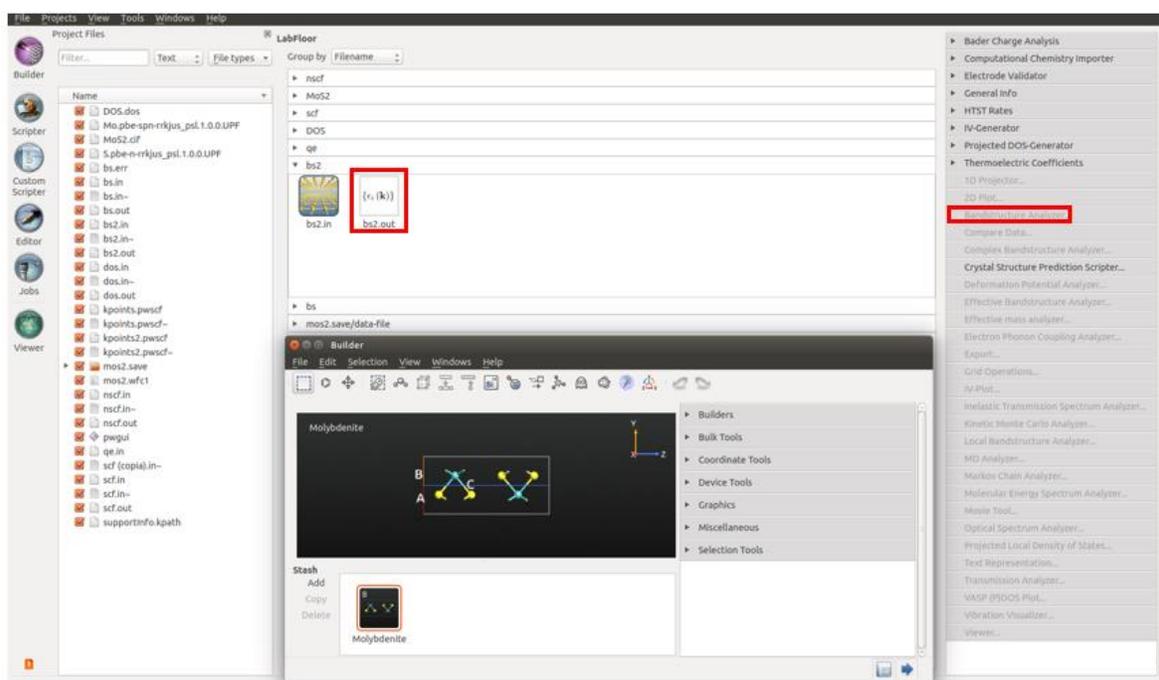


Figura A.5 Interfaz de VNL.

Podemos observar en la ventana principal del Software que se muestran todos los archivos contenidos en el proyecto; se pueden observar en la parte izquierda los archivos de entrada (scf.in, dos.in, nscf.in, bs.in, etc.), los archivos de salida, los pseudopotenciales entre otros utilizados para los cálculos realizados. En recuadros rojos están tanto el archivo de salida de la estructura de bandas, como al analizador que muestra las gráficas como las mostramos en el capítulo II en la sección de estructura de bandas.

Apéndice B

Código del programa empleado en el modelado para los espectros de fotorreflectancia.

Dentro de este apéndice se detalla el código diseñado en la plataforma de Mathematica para obtener los ajustes de los espectros medidos que se muestran en el capítulo IV en la sección de fotorreflectancia. En el código se detallan los principales parámetros de ajuste, de acuerdo a la ecuación 3.5 empleada como modelo teórico, así como los valores empleados al evaluar el ajuste.

MODELADO PARA TRANSICIONES DE ENERGIA DE MOS2

```
Mos2exp = Import ["Mos2mth_BL.dat", "table" ];
```

```
ListPlot[Mos2exp];  
L = Length[Mos2exp];
```

Fit

```
E0 = 1.88;  
 $\Gamma_0 = 0.053$ ;  
A0 = 0.0000137/8.5;  
 $\beta_0 = (3*\text{Pi})/180$ ;  
m0 = 2;
```

```
E1 = 2.022;  
A1 = 0.0000162/17 ;  
 $\Gamma_1 = 0.0541$ ;  
 $\beta_1 = (10*\text{Pi})/180$ ;
```

```
Fit1 = Table[0, {n,1,L}];  
Do [Fit1[[n]] = (A0*Exp[I* $\beta_0$ ])/((Mos2exp[[n,1]]-E0 - I* $\Gamma_0$ )m0),{n,1,L}];  
Fit1;
```

```
ListPlot[Re[Fit1],PlotRange→ All,Joined → True];
```

ANEXO B Modelado para los espectros de fotorreflectancia

```
Fit2 = Table[0, {k,1,L}];
Do [Fit2[[k]] = (A1*Exp[I*β1])/((Mos2exp[[k,1]]-E1 - I*Γ1)m0),{k,1,L}];
Fit2;

ListPlot[Re[Fit2], PlotRange -> All, Joined -> True];

ListPlot[{Re[Fit1], Re[Fit2], Mos2exp}, PlotRange -> All];
eV = Mos2exp[[All, 1]];

fit1 = Re[Fit1] + .00003;
fit2 = Re[Fit2] + .00003;
fit12 = fit1 + fit2;

Length[eV]

data = Thread[{eV, fit1}];
data2 = Thread[{eV, fit2}];
data3 = Thread[{eV, fit12}];
alldata = Thread[{eV, fit12, fit1, fit2}];

ListPlot[{Mos2exp, data3}, PlotRange -> All];
Export ["FitBL.dat", alldata, "Table"]
```

Referencias

- [1] K. Kuhn, "Considerations for Ultimate CMOS Scaling," *IEEE Trans. Electron Devices*, 2012.
- [2] Track, Elie, N. Forbes Strawn y G. , «The End of Moore's Law,» *COMPUTING IN SCIENCE & ENGINEERING*, vol. 19(2), nº 4, 2017.
- [3] Wong, N. Thomas, H. Theis y P. S., «The End of Moore's Law: A New Beginning for Information Technology,» *COMPUTING IN SCIENCE*, vol. 19, 2017.
- [4] S.Manzeli, D.Ovchinnikov, D.Pasquier, O. Yazyev y A. Kis, «2D transition metal dichalcogenides,» *Nature Reviews Materials*, vol. 2, 2017.
- [5] Warburton y R. J., «Optoelectronics: Electronics lightens up,» *Nature Physics*, vol. 4, pp. 676-677, 2008.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva y S. V. Dubonos, «Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in,» *nature*, vol. 438, 2005.
- [7] P. Ajayan, P. Kim y K. Banerjee, «Two-dimensional van der Waals materials,» *Physics Today*, vol. 69, 2016.
- [8] Pantellides y S.Zollner, *Silicon-Germanium Carbon Alloys: Growth, Properties and Applications*, CRC Press, 2002.
- [9] K.S.Novoselov, A.K.Geim, V.Morozov, D.Jiang, Y. Zhang, S.V.Dubonos y A.A.Firsov, «Electric field effect in atomically thin carbon films,» *science*, vol. 306, nº 5696, pp. 666-669, 2004.
- [10] H. G., J. Y., X.Cui, N.Petrone, H. C., S. M. y T. Taniguchi, «Flexible and transparent MoS₂ field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures,» *ACS nano*, vol. 7, nº 9, pp. 7931-7936, 2013.
- [11] B.Radisavljevic, A.Radenovic, J.Brivio, V. I. y A. Kis, «Single-layer MoS₂ transistors,» *Nature nanotechnology*, vol. 6, nº 3, pp. 147-150, 2011.
- [12] S. Ghosh y H. T. Grahn, «Photoreflectance line shape of excitonic transitions analyzed with a redefined set of fitting parameters,» *Journal of applied physics*, vol. 90, nº 1, pp. 500-502, 2001.
- [13] Y. U. Peter y M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*, Springer, 2010.

Referencias

- [14] X.Zhang, X.F.Qiao, W.Shi, B. J., S. D. y T. P. H., «Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material,» *Chemical Society Reviews*, vol. 44, nº 9, pp. 2757-2785, 2015.
- [15] P.Tonndorf, R.Schmidt, P.Böttger, X.Zhang, J.Börner, A.Liebig y S. M. de Vasconcellos, «Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂,» *Optics express*, vol. 21, nº 4, pp. 4908-4916, 2013.
- [16] M. V. Jorge, S. B. R. Y. y F. R. Claudio, «La Espectroscopia Raman molecular y su aplicación ambiental,» *Conciencia Tecnológica*, 2003.
- [17] S. Perkowitz, *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, San Diego, CA : Academic Press, 1993.
- [18] A. Zangwill, *Modern electrodynamics*, Cambridge University Press, 2013.
- [19] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications.*, John Wiley & Sons., 2007.
- [20] Z. X. L., D. Helman, B. Lax y A. C. F., «Photoreflectance and the Seraphin coefficients in quantum well structures,» *International Society for Optics and Photonics.*, 1988.
- [21] F.K.Mak, C.Lee, J.Hone, J.Shan y F. T., «Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor,» *Physical review letters*, vol. 1053, nº 13, p. 136805, 2010.
- [22] A. K. Geim y I. V. Grigorieva, «Van der Waals heterostructures,» *arXiv preprint arXiv*, vol. 1307, p. 6718, 2013.
- [23] K. S. Novoselov, D. Jiang, S. F., J. T. Booth, V. V. Khotkevich, V. S. Morozov y A. K. Geim, «Two-dimensional atomic crystals,» *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, nº 30, pp. 10451-10453, 2005.
- [24] R. Mas-Balleste, C. Gomez-Navarro, J. Gomez-Herrero y F. Zamora, «2D materials: to graphene and beyond,» *Nanoscale*, vol. 3, pp. 20-30, 2011.
- [25] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez y E. Johnston-Halperin, «Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene,» *ACS nano*, vol. 7, nº 4, pp. 2898-2926, 2013.
- [26] T. Georgiou, R. Jalil, B. D. Belle, L. Britnell, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov y L. Eaves, «Vertical field-effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics,» *Nature nanotechnology*, vol. 8, nº 2, pp. 100-103, 2013.
- [27] L. H. Lee, *Fundamentals of adhesion*, Springer Science & Business Media., 2013.
- [28] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, 2015.

Referencias

- [29] S. J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil, S. Romani, L. Britnell, D. C. Elias y R. Gorbachev, «Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices,» *Nature Materials*, 2012.
- [30] K. F. Mak, K. He, J. Shan y T. F. Heinz, «Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity,» *Nature nanotechnology*, vol. 7, nº 8, pp. 494-498, 2012.
- [31] J. E. Padilha, H. Peelaers, A. Janotti y C. G. Van de Walle, «Nature and evolution of the band-edge states in MoS₂: From monolayer to bulk.,» *Physical Review B*, vol. 90, nº 20, p. 205420, 2014.
- [32] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao y X. Cui, «Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping,» *Nature nanotechnology*, vol. 7, nº 8, pp. 490-493, 2012.
- [33] D. M. Considine y G. D. Considine, Van Nostrand Reinhold encyclopedia of chemistry, 1984.
- [34] X. Lu, M. I. B. Utama, J. Lin, X. Gong, J. Zhang, Y. Zhao y W. Zhou, «Large-area synthesis of monolayer and few-layer MoSe₂ films on SiO₂ substrate,» *Nano letters*, vol. 14, nº 5, pp. 2419-2425, 2014.
- [35] K. I. Lin, C. Y. J. B. Y. Wang, Y. C. Cheng y C. H. Chen, «Photoreflectance study of the near-band-edge transitions of chemical vapor deposition-grown mono-and few-layer MoS₂ films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 119, nº 11, p. 115703, 2016.
- [36] E. Xenogiannopoulou, P. Tsipas, K. E. Aretouli, D. Tsoutsou, S. A. Giamini, C. Bazioti y I. P. Radu, «High-quality, large-area MoSe₂ and MoSe₂/Bi₂Se₃ heterostructures on AlN (0001)/Si (111) substrates by molecular beam epitaxy,» *Nanoscale*, vol. 7, nº 17, pp. 7896-7905., 2015.
- [37] J. S. Ross, P. Klement, A. M. Jones, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus y D. H. Cobden, «Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe₂ pn junctions,» *Nature nanotechnology*, vol. 9, nº 4, pp. 268-272, 2014.
- [38] M. a. Z. S. Yi, «A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene.,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. A 3, nº 22, pp. 11700-11715, 2015.
- [39] L. & M. P. Woods, Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition and Jet Vapor Deposition of CdTe for High Efficiency Thin Film PV Devices: Final Technical Report, CO (US): National Renewable Energy Lab, 2002.
- [40] M. A. & S. H. Herman, Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status (Vol. 7), Springer Science & Business Media, 2012.
- [41] J. V. G. FERNÁNDEZ, *ESPECTROSCOPÍAS ÓPTICAS Y SU APLICACIÓN PARA EL ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS*, San Luis Potosi : UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ TESIS DOCTORAL , 2015.

Referencias

- [42] M. De La Mata, X. Zhou, F. Furtmayr, J. Teubert, S. Gradečak, M. Eickhoff y J. Arbiol, «A review of MBE grown 0D, 1D and 2D quantum structures in a nanowire,» *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, nº 28, pp. 4300-4312, 2013.
- [43] E. N. M. C. CORONADO MIRALLES, «Método y sistema de exfoliación micromecánica por vía seca de materiales laminares.». España 08 09 2014.
- [44] M. E. C. Jasso, Estructura de bandas del Si y del SiO₂, Queretaro : TESIS DE MAESTRIA, 2004.
- [45] Y. G. Loaiza, Estructura de bandas en un cristal fotónico, Medellín: TESIS DE GRADO, 2011.
- [46] S. C. WahyuSetyawana, «High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools,» *Computational Materials Science*, vol. 49, nº 2, pp. 299-312, 2010.
- [47] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni y A. Dal Corso, «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials.,» *ournal of physics: Condensed matter*, vol. 21, nº 39, 2009.
- [48] S. Wachter, D. K. Polyushkin, O. Bethge y T. Mueller, «A microprocessor based on a two-dimensional semiconductor,» *Nature Communications*, vol. 8, 2017.
- [49] X. Meng, Z. Li, H. Zeng, J. Chen y Z. Zhang, «MoS₂ quantum dots-interspersed Bi₂WO₆ heterostructures for visible light-induced detoxification and disinfection,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 210, pp. 160-172, 2017.
- [50] Z. Wu, L. Xie, Y. Xiao y D. Wang, «Silver wrapped MoS₂ hybrid electrode materials for high-performance supercapacitor,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 708, pp. 763-768, 2017.
- [51] X. Zhou, N. Zhou, C. Li, H. Song, Q. Zhang, X. Hu y J. Xiong, «Vertical heterostructures based on SnSe₂/MoS₂ for high performance photodetectors,» *2D Materials*, vol. 4, nº 2, 2017.
- [52] Q. Pan, F. Zheng, X. Ou, C. Yang, X. Xiong y M. Liu, «MoS₂ encapsulated SnO₂-SnS/C nanosheets as a high performance anode material for lithium ion batteries,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 316, pp. 393-400, 2017.
- [53] S. Wang, H. Yu, H. Zhang, A. Wang, M. Zhao, Y. Chen y J. Wang, «Broadband few-layer MoS₂ saturable absorbers,» *Advanced materials*, vol. 26, nº 21, pp. 3538-3544, 2014.
- [54] Y. Yang, *Tunable emission from two-dimensional semiconductor with platelet optical antennas (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology)*, 2015.
- [55] H. Tao, Y. Gao, N. Talreja, F. Guo, J. Texter, C. Yan y Z. Sun, «Two-dimensional nanosheets for electrocatalysis in energy generation and conversion,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, nº 17, pp. 7257-7284, 2017.

Referencias

- [56] X. Wang, T. Li, H. Ma, D. Zhai, C. Jiang, J. Chang, J. Wang y C. Wu, «A 3D-printed scaffold with MoS₂ nanosheets for tumor therapy and tissue regeneration,» *NPG ASIA MATERIALS*, vol. 9, 2017.
- [57] X. Wu, S. Yu, H. Yang, W. Li, X. Liu y L. Tong, «Effective transfer of micron-size graphene to microfibers for photonic applications.,» vol. 96, nº 1114-1119, 2016.
- [58] C. Y. Yang, K. C. Chiu, S. J. Chang, X. Q. Zhang, J. Y. Liang, C. S. Chung y Y. H. Lee, «Phase-driven magneto-electrical characteristics of single-layer MoS₂,» *Nanoscale*, vol. 8, nº 10, pp. 5627-5633, 2016.
- [59] I. 2. © Agilent Technologies, *Cary 100/300/4000/5000/6000i/7000 Spectrophotometers*, Australia , 2016.
- [60] W. W. I. u. T. GmbH, *WITec Control Scanning and Data Acquisition Software*, Germany, 2007.
- [61] D. E. Aspnes, «Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance,» *Surface Science*, vol. 37, pp. 418-442, 1973.
- [62] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone y S. Ryu, «Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂,» *ACS nano*, vol. 4, nº 5, 2010.
- [63] W. Zhao, Z. Ghorannevis, K. K. Amara, J. R. Pang, M. Toh, X. Zhang y G. Eda, «Lattice dynamics in mono- and few-layer sheets of WS₂ and WSe₂,» *Nanoscale*, vol. 5, nº 20, 2013.
- [64] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig y S. M. de Vasconcellos, «Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂,» *Optics express*, vol. 21, nº 4, pp. 4908-4916, 2013.
- [65] Y. Ding y B. Xiao, «Thermal expansion tensors, Grüneisen parameters and phonon velocities of bulk MT₂ (M= W and Mo; T= S and Se) from first principles calculations.,» *RSC Advances*, vol. 5, nº 24, pp. 18391-18400, 2015.
- [66] Y. Yu, Y. Yu, Y. Cai, W. Li, A. Gurarslan, H. Peelaers y L. Cao, «Exciton-dominated dielectric function of atomically thin MoS₂ films.,» *Scientific reports*, vol. 5, 2015.
- [67] Y. Li, A. Chernikov, X. Zhang, A. Rigosi, H. M. Hill, A. M. van der Zande y T. F. Heinz, «Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂,» *Physical Review B*, vol. 90, nº 20, 2014.
- [68] T. & K. J. Mozume, «Photoluminescence and photoreflectance study of InGaAs/AlAsSb quantum wells grown by molecular-beam epitaxy.,» *Journal of applied physics*, vol. 95, nº 3, pp. 1050-1055, 2004.