

Materiales bidimensionales para optoelectrónica en el IR

Luis Vaquero Garzón

Máster en Ingeniería de Telecomunicación



MÁSTERES
DE LA UAM
2018 - 2019

Escuela Politécnica Superior

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR



TRABAJO FIN DE MÁSTER

Materiales bidimensionales para optoelectrónica en el IR

Máster Universitario en Ingeniería de Telecomunicación

Autor: Vaquero Garzón, Luis
Director: Castellanos Gómez, Andrés
Codirector: Frisenda, Riccardo
Ponente: López Buedo, Sergio

JUNIO 2019

MATERIALES BIDIMENSIONALES PARA OPTOELECTRÓNICA EN EL IR

AUTOR: Luis Vaquero Garzón
DIRECTOR: Andrés Castellanos Gómez
CODIRECTOR: Riccardo Frisenda
PONENTE: Sergio López Buedo



2D FOUNDRY
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
CSIC

Dpto. Tecnología Electrónica y de las Comunicaciones
Escuela Politécnica Superior
Universidad Autónoma de Madrid
JUNIO 2019

RESUMEN

En el presente Trabajo de Fin de Máster (TFM) se pretende profundizar sobre el uso de materiales semiconductores bidimensionales para fabricar fotodetectores capaces de trabajar en la banda del infrarrojo.

El material principal elegido es el fósforo negro. El fósforo negro es un material bidimensional del que se pueden obtener láminas atómicamente delgadas. Una de las características que lo hacen más interesante es que posee un *bandgap* directo pequeño (0.3eV) cuando se tienen varias capas de material, haciendo que sea un gran candidato para trabajar en la banda del infrarrojo. Además, cuenta con otras propiedades interesantes tanto mecánicas (escalabilidad, flexibilidad) como optoelectrónicas (amplio rango de detección).

En este trabajo se explicarán los métodos experimentales clave para el desarrollo del mismo. Estos métodos son la exfoliación de materiales bidimensionales, la caracterización del material mediante microscopía óptica y de fuerzas atómicas y mecánica. También se verá la fabricación de dispositivos basados en estos materiales bidimensionales y la caracterización optoelectrónica.

Una vez caracterizado el material y fabricado los dispositivos, se procederá a medir distintos dispositivos de fósforo negro. Primero se realiza un experimento para probar cuál es la vida útil de un dispositivo de fósforo negro que, como se verá, sufre de problemas de degradación en atmósferas no controladas. A raíz de esto último se probará algún método capaz de alargar su vida útil. Posteriormente, se medirán dispositivos de fósforo negro y, dado que los resultados obtenidos no son prometedores, se probará otro método de fabricar fotodetectores. Este método será el de utilizar como canal bidimensional un material conocido y estable como es el MoS₂ y usar el fósforo negro como material de fotodopaje para lograr llegar a la banda de infrarrojos.

Por último, se realizará un dispositivo sobre un sustrato flexible que será sometido a deformación uniaxial para así comprobar si sus características cambian o no cuando se le aplican varias tandas de deformaciones.

PALABRAS CLAVE

Transistor, Transistor de efecto campo, Sensor, Fotodetector, Fototransistor, Material bidimensional, Fósforo negro, Infrarrojo, Disulfuro de molibdeno, Telecomunicación, Fibra óptica.

ABSTRACT

The scope of the present Master's Thesis is to deepen the use of two-dimensional semiconductor materials to manufacture photodetectors capable of working in the infrared band.

The main material chosen is black phosphorus. Black phosphorus is a two-dimensional material from which atomically thin sheets can be obtained. One of the features that makes it more interesting is that it has a small direct *bandgap* (0.3eV) when you have several layers of material, making it a great candidate to work in the infrared band. In addition, it has other interesting properties, both mechanical (scalability, flexibility) and optoelectronic (long detection range).

In this thesis the fundamental experimental methods for its development will be explained. These methods are the exfoliation of two-dimensional materials, the characterization of the material by optical and atomic forces microscopy and mechanical characterization. We will also see the manufacture of devices based on these two-dimensional materials and optoelectronic characterization.

Once the material has been characterized and the devices manufactured, different black phosphorus devices will be measured. First, an experiment is carried out to test the useful life of a black phosphorus because it suffers from degradation problems in uncontrolled atmospheres and then, try if there is any method to extend its useful life. Later, black phosphorus devices will be measured another method of manufacturing photodetector will be tested because the results obtained are not promising. This method will use a known and stable material such as MoS₂ as a two-dimensional channel and use black phosphorus as a photodoping material to reach the infrared band.

Finally, a device will be made on a flexible substrate that will be subjected to uniaxial deformation in order to check whether its characteristics change or not when several sets of deformations are applied.

KEY WORDS

Transistor, Field-Effect Transistor, Sensor, Photodetector, Phototransistor, Two-dimensional material, Black phosphorus, Infrared, Molybdenum disulfide, Telecommunication, Fiber optic.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de este trabajo, Andrés y Riccardo, por todo su apoyo y ayuda durante estos meses. Este trabajo no hubiera sido posible sin ellos. También a la gente que ha estado a mi lado en el ICMM todos estos meses haciendo que mi estancia allí sea inolvidable.

Gracias a mi ponente, Sergio, por su apoyo siempre hacia este proyecto y la confianza que puso en mí al aceptar este rol.

Gracias a mis padres, mi hermana, familia cercana y, sobre todo, a mis abuelos. Va por vosotros.

Por último y no por ello menos importante, a mis amigos. Los de toda la vida, los del grado y las grandes personas que he tenido la suerte de conocer en este Máster. Gracias por cada momento compartido.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Contenido

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 MOTIVACIÓN	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.3 ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA.....	2
2 ESTADO DEL ARTE	3
2.1 FOTODETECTORES COMERCIALES EN EL IR	3
2.1.1 $In_{1-x}Ga_xAs$	4
2.1.2 Ge	4
2.1.3 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (térmicos).....	5
2.1.4 $All-Si$	5
2.2 MATERIALES BIDIMENSIONALES.....	7
2.2.1 <i>Fotodetectores basados en semiconductores bidimensionales en el espectro visible</i>	8
2.2.2 <i>Fotodetectores basados en semiconductores bidimensionales en el IR</i>	9
3 MÉTODOS EXPERIMENTALES	11
3.1 EXFOLIACIÓN MECÁNICA DE MATERIALES 2D	11
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MICROSCOPIA	13
3.2.1 <i>Microscopía óptica</i>	13
3.2.2 <i>Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)</i>	15
3.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	19
3.4 FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS BASADOS EN MATERIALES 2D.....	25
3.4.1 <i>Método de transferencia determinista</i>	25
3.5 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA	28
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1 DISPOSITIVOS RÍGIDOS.....	35
4.2 DISPOSITIVOS FLEXIBLES.....	45
5 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	49
5.1 CONCLUSIONES.....	49
5.2 TRABAJO FUTURO.....	50
REFERENCIAS	51
PUBLICACIONES	55

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2-1 ESQUEMA DE UN FET CUYO CANAL ES UN MATERIAL BIDIMENSIONAL, SUS ELECTRODOS SON DE ORO (Au) Y SU SUBSTRATO ES ÓXIDO DE SILICIO (SiO ₂).	8
FIGURA 2-2 ESTRUCTURA DE UNA MONOCAPA DE MoS ₂ ^[28]	9
FIGURA 2-3 ESTRUCTURA MONOCAPA DEL FÓSFORO NEGRO JUNTO A SUS DIRECCIONES CRISTALINAS: ZIG-ZAG (ZZ) Y ARMCHAIR (AC) ^[34]	10
FIGURA 3-1 ESQUEMA DEL PROCESO DE EXFOLIACIÓN A UNA CINTA ADHESIVA NITTO: A) SUSTRACCIÓN DE UN PEQUEÑO TROZO DE MATERIAL DE SU FORMA <i>BULK</i> . B) DEPOSICIÓN DEL TROZO DE MATERIAL BIDIMENSIONAL EN LA CINTA ADHESIVA NITTO. C) MATERIAL RE-EXFOLIADO A LO LARGO DE LA CINTA ADHESIVA.	11
FIGURA 3-2 ESQUEMA DEL PROCESO DE EXFOLIACIÓN DE NITTO A PDMS: A) DEPOSICIÓN DEL SELLO PDMS SOBRE UNA PARTE CON MATERIAL BIDIMENSIONAL SOBRE EL NITTO. B) RETIRADA DEL SELLO PDMS, QUEDANDO DEPOSITADO EN ÉL MÁS MATERIAL BIDIMENSIONAL EXFOLIADO.	12
FIGURA 3-3 MICROSCOPIO ÓPTICO UTILIZADO PARA ESTE TRABAJO CON LA CÁMARA DIGITAL ACOPLADA Y UN MONITOR PARA VER LA IMAGEN A TIEMPO REAL.	13
FIGURA 3-4 A) IMAGEN EN MODO TRANSMISIÓN DE UN COPO DE FÓSFORO NEGRO (bP) EN EL QUE SE PUEDEN DISTINGUIR PARTES CON DIFERENTE NÚMERO DE CAPAS. B) MISMO COPO QUE ENCONTRAMOS EN A), EN ESTE CASO EN MODO REFLEXIÓN. ..	14
FIGURA 3-5 A) ESQUEMA BÁSICO DEL FUNCIONAMIENTO DEL AFM. UN LÁSER INCIDE SOBRE EL CANTILÉVER QUE OSCILA A UNA CIERTA FRECUENCIA MIENTRAS RECORRE UNA MUESTRA Y REBOTA LOS RESULTADOS SOBRE UN FOTODETECTOR. B) GRÁFICA EXPLICATIVA DEL FUNCIONAMIENTO DE NO-CONTACTO DEL AFM, BASADO EN EL INCREMENTO O DISMINUCIÓN DE LA FRECUENCIA RESONANTE.....	15
FIGURA 3-6 AFM DE NANOMAGNETICS. EN LA FOTOGRAFÍA SITUADA EN LA PARTE SUPERIOR IZQUIERDA SE VE EL AFM AL COMPLETO SOBRE SU PLATAFORMA. EN LA IMAGEN INFERIOR IZQUIERDA SE MUESTRA EL AFM ABIERTO. EN LA IMAGEN SITUADA A LA DERECHA SE MUESTRA LA ABERTURA DEL AFM MÁS DE CERCA, DISTINGUIENDO EL CANTILÉVER Y LA BASE DONDE SE SITÚA UNA MUESTRA.	16
FIGURA 3-7 A) IMAGEN DE AFM DE UN SUBSTRATO DE SiO ₂ ANTES DE ELIMINAR EL FONDO. GRÁFICA DEL PERFIL DE UNA LÍNEA HORIZONTAL DE LA IMAGEN. B) IMAGEN DE AFM DEL SUBSTRATO DE SiO ₂ EN A) DESPUÉS DE ELIMINAR EL FONDO. GRÁFICA DEL PERFIL DE LA LÍNEA HORIZONTAL DE A) TRAS ELIMINAR EL FONDO. C) GRÁFICA DE RUIDO QUE SE VE EN B) AMPLIADA. D) HISTOGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DEL RUIDO EN C) Y SU APROXIMACIÓN GAUSSIANA.	17
FIGURA 3-8 A) IMAGEN DE UN COPO DE FÓSFORO NEGRO EN TRANSMISIÓN SOBRE PDMS. B) IMAGEN DEL MISMO COPO QUE EN A) EN REFLEXIÓN SOBRE UN SUBSTRATO DE SiO ₂ . C) IMAGEN DEL COPO EN A) Y B) REALIZADA A TRAVÉS DE LA TÉCNICA DE AFM.	18
FIGURA 3-9 CURVAS DE LA RELACIÓN ENTRE EL ESPESOR Y LA INTENSIDAD DE LOS CANALES A) ROJO B) VERDE Y C) AZUL NORMALIZADA A LA INTENSIDAD DEL SUBSTRATO PARA EL FÓSFORO NEGRO.....	18
FIGURA 3-10 A) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL PROCESO EMPLEADO PARA FABRICAR LAS MUESTRAS, DONDE LOS COPOS SE TRANSFIEREN A UN SUSTRATO ELASTÓMERO ESTIRADO. CUANDO SE LIBERA LA TENSIÓN, LOS COPOS SE SOMETEN A UNA COMPRESIÓN QUE PRODUCE ONDULACIONES CON UN CIERTO PERÍODO DEPENDIENTE DEL ESPESOR. B) IMAGEN DE MICROSCOPÍA ÓPTICA EN MODO DE TRANSMISIÓN DE UN COPO MULTICAPA DE FÓSFORO NEGRO DESPUÉS DE LIBERAR LA TENSIÓN SOBRE EL SUSTRATO, DONDE LAS ONDULACIONES SON (CASI) PARALELAS A LA DIRECCIÓN DE ZIG-ZAG (ZZ) QUE SE MUESTRA EN C). C) DEPENDENCIA ANGULAR DE LA TRANSMISIÓN ÓPTICA MEDIDA EN UN COPO DE FÓSFORO NEGRO NORMALIZADA A LA TRANSMISIÓN DEL SUSTRATO, VARIANDO EL ÁNGULO DE LA POLARIZACIÓN LINEAL Y DONDE CADA COLOR CORRESPONDE A LOS DIFERENTES CANALES (ROJO, VERDE Y AZUL). EL VALOR MÁXIMO CORRESPONDE A LA DIRECCIÓN ZZ Y EL MÍNIMO A LA DIRECCIÓN AC. D) HISTOGRAMA DE LA DIFERENCIA ENTRE EL ÁNGULO DE LA DIRECCIÓN ZZ Y LAS DIRECCIONES DE LAS ONDULACIONES PARA VARIAS MUESTRAS.	20
FIGURA 3-11 A) IMÁGENES DE MICROSCOPÍA ÓPTICA PARA ONDULACIONES CON DIFERENTES PERIODOS PARA 4 COPOS DE FÓSFORO NEGRO CON ESPESORES DISTINTOS. B) GRÁFICA DEL PERIODO FRENTE AL ESPESOR PARA VARIOS COPOS DE FÓSFORO NEGRO DE ESPESORES DIFERENTES, JUNTO A SUS BARRAS DE ERROR EN AMBOS EJES. LA LÍNEA CONTINUA MARCA LA APROXIMACIÓN LINEAL DE LOS RESULTADOS Y LAS LÍNEAS PUNTEADAS MARCAN LA INCERTIDUMBRE (CURVAS DE CONFIANZA DEL 95%).	22
FIGURA 3-12 A) PROCESO DE FORMACIÓN DE ARRUGAS EN AMBAS DIRECCIONES (ZZ Y AC) DE MANERA CONTROLADA. B) IMÁGENES ÓPTICAS DE UN COPO DE FÓSFORO NEGRO COMPRIMIDO DE LA FORMA VISTA EN A) EN LAS DOS DIRECCIONES. EL TAMAÑO DE LOS PERIODOS DEPENDERÁ DE LA DIRECCIÓN DONDE SE APLIQUE LA COMPRESIÓN. LAS FLECHAS AZULES Y ROJAS MARCAN LA DIRECCIÓN DE COMPRESIÓN PARA LAS DIRECCIONES AC Y ZZ RESPECTIVAMENTE. C) COMPARATIVA ENTRE EL PERIODO EN ZZ Y AC PARA 4 COPOS DIFERENTES.	23
FIGURA 3-13 COMPARACIÓN GRÁFICA ENTRE VALORES TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES DEL MÓDULO DE YOUNG (SÍMBOLOS) Y NUESTROS RESULTADOS (LÍNEAS HORIZONTALES) PARA AMBAS DIRECCIONES.	24

FIGURA 3-14 MONTAJE EXPERIMENTAL DESTINADO A LA TRANSFERENCIA DE COPOS DE MATERIAL BIDIMENSIONAL A UN SUBSTRATO. A) MONTAJE AL COMPLETO. B) MANIPULADOR XY CON BASE ROTATORIA PARA EL SUBSTRATO Y MANIPULADOR XYZ DONDE SE SITUÁ EL PDMS CON MATERIAL BIDIMENSIONAL.	26
FIGURA 3-15 FOTOGRAFÍAS DEL PROCESO DE TRANSFERENCIA DE UN COPO DE MATERIAL 2D TOMADAS EN EL MONTAJE EXPERIMENTAL DE TRANSFERENCIA. A) VISTA DEL SUBSTRATO. B) VISTA DEL SUBSTRATO ENFOCADO, CON EL PDMS Y EL COPO QUE SE QUIERE TRANSFERIR ENCIMA. C) VISTA DEL COPO Y DEL SUBSTRATO ENFOCADOS AL MISMO TIEMPO, POR LO QUE AMBOS SE ENCUENTRAN MUY CERCANOS. D) PDMS Y SUBSTRATO EN CONTACTO. E) PROCESO DE RETIRADA DEL PDMS, DONDE SE PUEDE VER QUE SE ESTÁ DESPEGANDO POR EL LADO DERECHO DE LA IMAGEN. F) PROCESO DE RETIRADA YA ENTRADO EN EL COPO. G) PROCESO DE RETIRADA ABANDONANDO EL COPO. H) EL PROCESO DE RETIRADA YA HA SALIDO DEL COPO. I) VISTA DEL COPO TRANSFERIDO SOBRE EL SUBSTRATO.	27
FIGURA 3-16 A) MONTAJE EXPERIMENTAL (ESTACIÓN DE PUNTAS) COMPLETO PARA LA MEDICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS. B) PUNTAS DE FUENTE (<i>SOURCE</i>) Y DRENADOR (<i>DRAIN</i>) SOBRE LOS ELECTRODOS DE UN DISPOSITIVO. C) MANIPULADORES CON PUNTAS Y DISPOSITIVO. ENTRADA PARA LA LUZ/FIBRA A LALENTE DE TUBO PARA PODER EXPONER EL DISPOSITIVO A ESTA LUZ.	29
FIGURA 3-17 CONJUNTO DE LEDs DE DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA.....	30
FIGURA 4-1 COPO DE FÓSFORO NEGRO TRANSFERIDO ENTRE DOS ELECTRODOS.....	31
FIGURA 4-2 CORRIENTE PARA EL VOLTAJE MÁXIMO DEL RANGO MEDIDO FRENTE A LOS DÍAS DE VIDA DEL DISPOSITIVO. B) RESPONSABILIDAD DEL DISPOSITIVO FRENTE A LOS DÍAS DE VIDA DEL DISPOSITIVO.	32
FIGURA 4-3 COPO DE FÓSFORO NEGRO TRANSFERIDO ENTRE DOS ELECTRODOS Y ENCAPSULADO MEDIANTE UNA CAPA DE NITRURO DE BORO (BN).....	33
FIGURA 4-4 CORRIENTE PARA EL VOLTAJE MÁXIMO DEL RANGO MEDIDO FRENTE A LOS DÍAS DE VIDA DEL DISPOSITIVO ENCAPSULADO. B) RESPONSABILIDAD DEL DISPOSITIVO FRENTE A LOS DÍAS DE VIDA DEL DISPOSITIVO ENCAPSULADO.	34
FIGURA 4-5 OBLEA DE ÓXIDO DE SILICIO (SiO_2) CON ELECTRODOS DE ORO SOBRE ELLA, JUNTO A UNA AMPLIACIÓN DE UNO DE ESTOS ELECTRODOS.....	35
FIGURA 4-6 PRIMER COPO MULTICAPA DE FÓSFORO NEGRO ENTRE LOS ELECTRODOS DE UN FET.....	36
FIGURA 4-7 A) GRÁFICA CORRIENTE FRENTE A VOLTAJE ($I_{SD}-V_{SD}$) DEL DISPOSITIVO. B) RESPUESTA DE ENCENDIDO Y APAGADO PARA UN LED DE 470 NM, DEL DISPOSITIVO.	36
FIGURA 4-8 A) GRÁFICA CORRIENTE FRENTE A VOLTAJE ($I_{SD}-V_{SD}$) DEL DISPOSITIVO CON <i>ANNEALING</i> HECHO. B) RESPUESTA DE ENCENDIDO Y APAGADO PARA UN LED DE 470 NM, PARA EL DISPOSITIVO CON <i>ANNEALING</i> HECHO.	37
FIGURA 4-9 SEGUNDO COPO MULTICAPA DE FÓSFORO NEGRO ENTRE LOS ELECTRODOS DE UN FET.....	38
FIGURA 4-10 A) GRÁFICA CORRIENTE FRENTE A VOLTAJE ($I_{SD}-V_{SD}$) PARA EL DISPOSITIVO EN TEMPERATURA AMBIENTE. B) GRÁFICA CORRIENTE FRENTE A VOLTAJE ($I_{SD}-V_{SD}$) PARA EL DISPOSITIVO MIENTRAS SE MANTIENE A UNA TEMPERATURA DE 80 °C DURANTE LAS MEDIDAS.....	38
FIGURA 4-11 A) Y B) RESPUESTA TEMPORAL DE CORRIENTE AL INCIDIR UNA LONGITUD DE ONDA DE 660 NM MODULADA A 2HZ Y CON UN VOLTAJE DE 0.2 V, A TEMPERATURA AMBIENTE Y 80 °C RESPECTIVAMENTE.	39
FIGURA 4-12 A) Y B) FFT DE LA RESPUESTA TEMPORAL DE LA CORRIENTE EN OSCURIDAD Y DE LA RESPUESTA A UNA LONGITUD DE ONDA DE 660 NM MODULADA A 2HZ, PARA TEMPERATURA AMBIENTE Y 80 °C RESPECTIVAMENTE. C) FFT DE LA RESPUESTA TEMPORAL DE LA CORRIENTE EN OSCURIDAD Y DE LA RESPUESTA A UNAS LONGITUDES DE ONDA DE 740, 850 Y 1050 NM MODULADAS A 2HZ A 80 °C.	40
FIGURA 4-13 SEGUNDO COPO MULTICAPA DE MoS_2 ENTRE LOS ELECTRODOS DE UN FET. B) COPO MULTICAPA DE FÓSFORO NEGRO SOBRE EL COPO DE MoS_2 VISTO EN A).....	41
FIGURA 4-14 A) Y B) RESPUESTAS DEL DISPOSITIVO CON MoS_2 Y DEL DISPOSITIVO CON FÓSFORO NEGRO ENCIMA DEL MoS_2 RESPECTIVAMENTE, PARA 4 POTENCIAS DISTINTAS DE UN LED DE 660 NM DE LONGITUD DE ONDA. C) COMPARATIVA DE LA FOTORRESPUESTA NORMALIZADA A LA POTENCIA PARA AMBOS DISPOSITIVOS.	42
FIGURA 4-15 A) Y B) RESPUESTA A LO LARGO DEL TIEMPO PARA EL RANGO DE LONGITUDES DE ONDA COMPRENDIDO ENTRE 500 - 1000 NM Y 1000 - 1750 NM RESPECTIVAMENTE, CON EL MISMO PERIODO PARA CADA LONGITUD DE ONDA, PARA EL DISPOSITIVO DE MoS_2	43
FIGURA 4-16 A) Y B) RESPUESTA A LO LARGO DEL TIEMPO PARA EL RANGO DE LONGITUDES DE ONDA COMPRENDIDO ENTRE 500 - 1000 NM Y 1000 - 2000 NM RESPECTIVAMENTE, CON EL MISMO PERIODO PARA CADA LONGITUD DE ONDA, PARA EL DISPOSITIVO DE MoS_2 CON FÓSFORO NEGRO.....	44
FIGURA 4-17 COMPARATIVA ENTRE LA FOTORRESPUESTA DEL DISPOSITIVO FABRICADO CON MoS_2 (AZUL) Y LA FOTORRESPUESTA DEL DISPOSITIVO FABRICADO CON FÓSFORO NEGRO ENCIMA DEL MoS_2 (ROJO).....	44
FIGURA 4-18 TIRA DE SUBSTRATO DE POLICARBONATO QUE CONTIENE CINCO PARES DE ELECTRODOS DE ORO EN SU INTERIOR. ...	45
FIGURA 4-19 COPO DE FÓSFORO NEGRO SOBRE UN COPO DE MoS_2 TRANSFERIDO EN EL CANAL DE UNO DE LOS ELECTRODOS CENTRALES DE LA TIRA DE POLICARBONATO DE LA FIGURA 4-18.	45
FIGURA 4-20 A) ESQUEMA CON LAS MEDIDAS TANTO DE LA SUPERFICIE CIRCULAR COMO DEL SUBSTRATO DE POLICARBONATO UTILIZADOS. ESTE ESQUEMA SE ACOMPAÑA CON LA FOTOGRAFÍA CORRESPONDIENTE A ESTE PASO. B) ESQUEMA DEL	

SEGUNDO PASO DONDE SE APLICA LA DEFORMACIÓN EN EL SUBSTRATO AL ACOPLARLO A LA SUPERFICIE CIRCULAR, PRODUCIENDO UN <i>STRAIN</i> = 3.46%. FOTOGRAFÍA DE ESTE PASO DONDE SE VE CÓMO SE APLICA LA DEFORMACIÓN.	46
FIGURA 4-21 A) GRÁFICA DE CORRIENTE FRENTE A VOLTAJE PARA DISTINTO NÚMERO DE DOBLECES APLICADAS SOBRE EL DISPOSITIVO. B) FOTORRESPUESTA SEGÚN EL NÚMERO DE DOBLECES APLICADAS, PARA VOLTAJE EN LOS EXTREMOS. C) RATIO DE RECTIFICACIÓN SEGÚN EL NÚMERO DE DOBLECES APLICADO. D) CORRIENTE MÁXIMA SEGÚN EL NÚMERO DE DOBLECES PARA LOS EXTREMOS DE VOLTAJE.....	47

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 RESUMEN DE LOS VALORES REPORTADOS EN LA LITERATURA, INDICANDO EL MÉTODO Y LAS CONDICIONES EN LAS QUE SE OBTIENEN.....	24
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

1 Introducción

1.1 Motivación

El aislamiento de unos nuevos materiales en el año 2004^[1], llamados materiales bidimensionales de van der Waals, abrió una nueva rama de investigación hacia nuevas aplicaciones en electrónica y optoelectrónica acompañadas de nuevos fenómenos físicos prácticamente inexplorados hasta la fecha. La novedad de estos materiales bidimensionales es que se obtienen a través de la exfoliación de materiales laminados, llegando a obtener capas de pocos átomos de espesor de dicho material. Estos materiales vienen acompañados de características muy atractivas dentro de la optoelectrónica como su fuerte interacción con la luz pese a su escala nanométrica, buena responsividad¹ y la capacidad de convertir la luz en señal eléctrica y viceversa. Además, otras características son destacables en otros campos: su flexibilidad dentro de la electrónica flexible y su transparencia para electrónica transparente.

En los últimos años se ha empezado a hablar del posible estancamiento de la ley de Moore en un futuro no demasiado lejano. Una de las ramas de investigación es la de utilizar estos materiales bidimensionales como forma de complementar al silicio a la hora de fabricar transistores^[2]. Dentro de la optoelectrónica son muy interesantes por otras características como su *bandgap* (diferencia existente entre las bandas de conducción y de valencia) y su fuerte interacción luz-materia que hace posible la fabricación de fotodetectores basados en estos materiales bidimensionales con valores superiores a semiconductores tradicionales en cuanto a responsividad y detectividad.

Con el foco más centrado en la banda infrarroja, donde se desarrollan las aplicaciones para telecomunicaciones (infrarrojo cercano, $\sim 1500\text{nm}$ que corresponde a una energía de 0.83 eV), es necesario encontrar dentro de estos semiconductores bidimensionales los que posean un *bandgap* más pequeño (menor a 1eV), ya que la mayor parte de los materiales bidimensionales estudiados hasta la fecha poseen un *bandgap* mayor (mayor a 1eV). La búsqueda de este *bandgap* más pequeño se debe a encontrar un fotodetector con mayor eficiencia mediante fotoconductividad. Con esto, se conseguirá llegar a longitudes de onda mayores mediante la energía mínima de ese *bandgap*, resultando así en responsabilidades mayores y, por lo tanto, mayor eficiencia.

El fósforo negro^[3] es un material bidimensional del que se pueden obtener capas atómicamente delgadas. Además, posee un *bandgap* directo bastante estrecho en su forma de varias capas, haciendo que sea un gran candidato como semiconductor en electrónica y optoelectrónica. Este *bandgap* estrecho lo hace capaz de absorber en el rango del infrarrojo, además de contar con otras propiedades interesantes tanto mecánicas como optoelectrónicas.

¹ Responsividad: Relación entre la señal de salida, fotocorriente, y la señal de entrada, potencia efectiva del LED.

1.2 Objetivos

En este Trabajo Fin de Máster, se llevará a cabo el estudio y construcción de fotodetectores basados en fósforo negro. Para este fin, será necesaria la caracterización de las propiedades de este semiconductor bidimensional como canal de los fotodetectores antes mencionados. Con esto, la intención es concluir si este material resulta definitivamente bueno para el desarrollo de fotodetectores en el infrarrojo o si, por el contrario, no merece la pena seguir utilizando este material para dicho fin.

Por otra parte, se pretende caracterizar también el material (sus propiedades mecánicas, como el módulo de Young que resulta una figura de mérito dentro de la fabricación de dispositivos flexibles) para la realización de dispositivos flexibles.

Además, se explorarán tantas características del material que puedan resultar interesantes como sean posibles.

Los principales retos de este trabajo será hacer frente a un material que resulta ruidoso y que se degrada con el paso del tiempo al encontrarse en atmósferas no controladas. Esto hará que sea más difícil ver la respuesta que tienen estos dispositivos ante la luz, además de hacer que el ritmo de trabajo tenga que ser rápido y, por lo tanto, muy eficaz en su desarrollo.

1.3 Organización de la memoria

La memoria consta de los siguientes capítulos:

- **Estado del arte:** esta sección repasará como se encuentra el panorama que afecta a este TFM hasta el momento, de forma abreviada y resumida, haciendo hincapié en los detectores en el IR comerciales y los materiales bidimensionales.
- **Métodos experimentales:** en este apartado se encontrarán los métodos y técnicas utilizados para el desarrollo de este TFM. Estos métodos permitirán crear dispositivos basados en materiales bidimensionales desde la fase de exfoliación de estos, hasta la caracterización de los dispositivos bajo distintas técnicas.
- **Resultados y discusión:** en esta sección se encontrarán los distintos dispositivos que se han fabricado con sus resultados y discusión de estos. Encontraremos dos grupos diferenciados: dispositivos rígidos y flexibles.
- **Conclusiones y trabajo futuro:** como último punto se verá la conclusión de este trabajo, así como el trabajo futuro que se puede desarrollar en este ámbito.

2 Estado del arte

2.1 Fotodetectores comerciales en el IR

Los fotodetectores mantienen una posición crítica dentro de los circuitos optoelectrónicos integrados, siendo dispositivos capaces de realizar detección de luz de una manera eficiente junto a su conversión a corriente eléctrica. Estos dispositivos han ido tomando mayor importancia, así como su investigación para seguir mejorando dicha eficiencia en la búsqueda de altas velocidades, mayor ancho de banda y disminución del ruido. Esta importancia se debe, entre otras cosas, al auge de este tipo de dispositivos en una amplia gama de aplicaciones dentro de distintos sectores como son el aeroespacial y militar, así como en una industria que goza de gran importancia en los últimos años como es la de las telecomunicaciones.

La fabricación de dispositivos capaces de detectar la luz en la banda del infrarrojo basados en silicio ha sido de gran importancia hasta este momento. Dentro de este grupo de fotodetectores cabe destacar los de tipo Schottky IR^[4], ya que se basan en una arquitectura simple, una baja corriente en ambiente de oscuridad, baja capacitancia parásita y una gran velocidad de respuesta. Por el contrario, por los materiales que se utilizan para su fabricación (siliciuros metálicos), su rendimiento se ha visto afectado debido en gran parte a su falta de transparencia y una baja conductividad eléctrica. Además, si sumamos que la ley de Moore puede empezar a estancarse en pocos años, se hace necesario la búsqueda de nuevos materiales para su fabricación y que permitan seguir reduciendo su escala.

Dentro de los fotodetectores podemos encontrar varios tipos:

- Fotorresistencia o resistencia dependiente de la luz (LDR, por sus siglas en inglés). Es una resistencia que puede ser controlada mediante la luz, variando el valor de resistencia que posee (disminuye al incrementar la luz incidente). Su funcionamiento básico se basa en que, al exponerse a la luz, los fotones absorbidos por el semiconductor producen electrones con una energía suficiente para saltar de la banda de valencia a la banda de conducción. Esto hace que los electrones que quedan libres conduzcan electricidad y reduce así la resistencia de un orden de megaohmios a unos cientos de ohmios.
- Fototransistor. Este dispositivo no deja de ser un transistor, entregando una señal en respuesta a otra señal de entrada. Pero, además, puede generar corriente gracias a la incidencia de luz. La gran ventaja de estos dispositivos es que, a la vez que permite la detección de luz, consigue amplificar la señal de entrada sin tener que usar otros dispositivos para este fin.
- Fotodiodos. Es otro dispositivo semiconductor que se forma mediante una unión PN y que produce corriente al convertir la luz que incide sobre él. Cuando los fotones son absorbidos por el diodo, se excita un electrón creando un hueco con carga positiva y generando así corriente. Las células solares son una gran superficie de fotodiodos.

Un fotodetector en la banda de infrarrojos trabaja principalmente en el rango de 1300-1550 nm y tiene que poseer ciertas especificaciones que, idealmente, serían: alta responsividad ($> 0.1 \text{ A/W}$), alta velocidad de detección, baja corriente en oscuridad que permitan tener un bajo consumo en reposo y bajo nivel de ruido y que se le apliquen voltajes bajos ($< 5 \text{ Vbias}$)^{[5][6]}. Además, otro criterio importante es que el fotodetector sea compatible con tecnologías CMOS ya que eso mejoraría drásticamente su escalabilidad.

El mecanismo que se usa mayoritariamente para un fotodetector es la fotoexcitación de portadores de carga desde la banda de valencia a la banda de conducción de un semiconductor. Dependiendo del material semiconductor, el valor del *bandgap* será distinto haciendo que el detector sea sensible a distintas longitudes de onda.

A continuación, se verán los materiales en que se basan los fotodetectores comerciales en el infrarrojo que son más comunes hasta el momento.

2.1.1 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$

Hasta el momento, se puede considerar este material como el más prometedor y comercializado dentro de los fotodetectores en la banda de telecomunicaciones. Este material tiene un *bandgap* moldeable de 850 a 3600 nm^[7], haciendo que sea válido dentro de un amplio rango de fotodetección en distintas aplicaciones. Estos dispositivos se han desarrollado con distintas tecnologías de fabricación como p-i-n (*p doped-intrinsic-n doped*), MSM (*metal-semiconductor-metal*) y APD (*avalanche photodetector*).

Durante estos años se ha llegado a responsabilidades mayores a 1 A/W ^[8], un gran ancho de banda de 100 GHz ^{[9][10]}, altas velocidades alrededor de los 50 Gb/s ^[11] y corrientes en oscuridad por debajo de 10 pA ^{[8][10]} en dispositivos de un tamaño aproximado de $40 \mu\text{m}$, haciendo que tenga un gran rendimiento en su conjunto. En contrapartida, nos encontramos con dos limitaciones importantes: hay dificultades para integrar estos dispositivos con la tecnología CMOS debido al desajuste que existe entre el material y el silicio, y con la escalabilidad nanométrica estos dispositivos convencionales se verán afectados en una pérdida de rendimiento considerable al reducir su área activa.

2.1.2 Ge

El Germanio (Ge) es otro material para sistemas de fotodetección dentro de la banda de las telecomunicaciones. Este material tiene un menor desajuste con el Silicio que el InGaAs, por lo que mejora en este aspecto, resolviendo así la incompatibilidad con las tecnologías CMOS^[12]. El Ge estaba llamado a reemplazar al InGaAs dentro del desarrollo de dispositivos ópticos de bajo coste, ya que cuenta con un rendimiento similar. Encontramos una alta responsividad alrededor de 1.76 A/W ^[13], ancho de banda superior a 30 GHz ^[14], velocidad de hasta 43 Gb/s ^[15] y corriente en oscuridad sobre los 0.2 pA ^[16].

Como ya sucedía con el InGaAs, encontramos las mismas tecnologías de fabricación con la diferencia de que con el Ge se llega hasta longitudes de onda que rondan los 1800 nm .

2.1.3 Hg_{1-x}Cd_xTe (térnicos)

Por sus propiedades, se considera al HgCdTe uno de los materiales más prometedores dentro de la fotodetección en el infrarrojo ya que cubre longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 25 μm . Este material se considera apto para la fotodetección en el infrarrojo por distintas razones^[17]:

- Tiene un *bandgap* ajustable. Esto se puede conseguir moldeando la composición de cada uno de sus elementos.
- Es un semiconductor con *bandgap* directo que posee una alta absorción de fotones hasta para una capa delgada.
- Su bajo desajuste con los substratos de CdZnTe aseguran un crecimiento de los cristales de alta calidad.
- Una permitividad dieléctrica moderada asegura poca capacitancia en el dispositivo y su coeficiente de expansión térmica asegura su estabilidad.

Estos dispositivos fotodetectores se usan sobre todo para la obtención de imágenes térmicas en el infrarrojo lejano ($> 8 \mu\text{m}$)^{[17][18]}. También encontramos estos dispositivos como fotodetectores de avalancha que trabajan en las longitudes de 1060, 1300 y 1550nm^[19], con responsividades de 13.1 A/W, corrientes en oscuridad de 66nA y una fotogranancia sobre 100 a temperatura ambiente^[17].

Por otro lado, este material tiene serios problemas para su producción en masa debido a los peligros tóxicos que acarrea. Otro de los problemas es su alto consumo, su integración con la tecnología CMOS y su alto coste asociado a la fabricación del substrato CdZnTe, además de su baja detectividad.

2.1.4 All-Si

El potencial de utilizar un sistema entero de silicio (conocido como All-Si) es su perfecta compatibilidad con la tecnología CMOS, permitiendo así abaratar costes en el proceso de desarrollo^[6]. Pero utilizar este sistema tiene una pega importante y es que la fotodetección está limitada por el silicio y su *bandgap* a 1100nm de longitud de onda^[20]. Existen diferentes técnicas de ingeniería que permiten manipular la estructura de bandas del silicio como MBA, SSA, IPE y TPA (*mid-bandgap absorption, surface-state absorption, internal photon emission y two-photon absorption*)^{[12][21]}, haciendo posible que la fotodetección llegue hasta los 1500nm de longitud de onda, a costa de perder en rendimiento frente a materiales vistos anteriormente.

En resumen, los fotodetectores que se han visto anteriormente tienen unas ciertas limitaciones que son importantes en la época actual, donde se requieren dispositivos que se adapten al avance de las nuevas tecnologías. Entre estas limitaciones cabe destacar:

- Precio: El elevado coste de fabricación en masa hacen que este sea un factor importante a la hora de seguir con su desarrollo.
- Rendimiento: Pese a tener una responsividad aceptable en el infrarrojo, siguen muy lejos de números como los que se pueden encontrar en los sensores que trabajan en la banda visible de la luz.
- Falta de flexibilidad y escalabilidad: Con la evolución de la tecnología en los últimos años se hace deseable que los sensores gocen de cierta flexibilidad ya que las tecnologías flexibles están en auge y parecen ser el futuro más inmediato, por lo que este tipo de sensores no son capaces de adaptarse a la demanda de estas nuevas tecnologías que además son cada vez más pequeñas.

2.2 Materiales bidimensionales

Cuando hace más de 70 años se predijo por un físico llamado Lev Landau que los cristales bidimensionales no podían existir al no ser termodinámicamente estables^[22], nadie pensaba que se podría descubrir un material como el grafeno. Éste se descubrió en 2004^[23], refutando toda teoría sobre estos materiales, mediante la exfoliación mecánica del grafito. La estructura resultante consiste en una red de átomos de carbono con forma hexagonal formando así una capa de espesor atómico. Esta capa se denomina bidimensional, ya que el espesor de la capa se ve ampliamente superada por las dimensiones en el plano.

La estructura reducida al plano del grafeno hace que este material sea realmente interesante por sus características como unas propiedades electrónicas y mecánicas muy buenas, conductividad térmica o su alta transmitancia óptica^{[24][25]}.

La existencia del grafeno abrió un nuevo camino de investigación a la comunidad científica sobre materiales de espesor atómico. Las fuerzas de van der Waals² en la interacción entre capas de estos materiales son débiles, haciendo que tengan estructuras de capas laminadas y que permiten aislar de una manera sencilla capas finas de dicho material.

Estos materiales bidimensionales gozan de propiedades muy interesantes, además de su espesor atómico. Algunas de estas otras propiedades son, entre otras, su transparencia óptica, su flexibilidad, altas movilidades de portador^[23] y ondas con densidad de carga y superconductividad.

El dispositivo electrónico más común a la hora de desarrollar un fotodetector, utilizando un material bidimensional, es el transistor de efecto campo (*Field-Effect Transistor, FET*). Los FET se componen de tres terminales llamados puerta, drenador y fuente (*gate, drain y source*) en el que, además, el canal será sustituido por el material bidimensional en detrimento del silicio, material dominante en las últimas décadas^[26]. El funcionamiento principal de un FET no deja de ser otro que el de un interruptor controlado por tensión, permitiendo o no que la corriente pase dependiendo del voltaje aplicado. En la Figura 2-1 se puede ver un esquema de este tipo de transistores.

² Fuerzas de van der Waals: Incluye atracciones entre átomos, moléculas y superficies, así como otras fuerzas intermoleculares. Se diferencian de los enlaces covalente e iónico en que son causados por correlaciones en las polarizaciones fluctuantes de partículas cercanas.

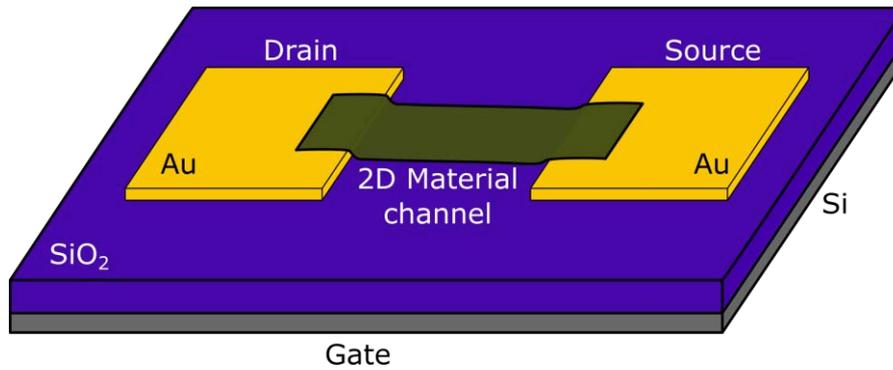


Figura 2-1 Esquema de un FET cuyo canal es un material bidimensional, sus electrodos son de oro (Au) y su sustrato es Óxido de Silicio (SiO₂).

Estos dispositivos se pueden dividir en tipo N (dopado de electrones) cuando el transistor conduce al recibir una tensión positiva en la puerta o tipo P, cuando lo que ocurre es que el transistor no conduce cuando se introduce una tensión positiva a través de la puerta.

2.2.1 Fotodetectores basados en semiconductores bidimensionales en el espectro visible

Otros materiales bidimensionales interesantes para fotodetección son los TMDCs (*transition metal dichalcogenide*) que, similares al grafeno, tienen una estructura de capas. Algunos de estos materiales son el MoS₂, GaS, WS₂, GaSe^[27]... Estos materiales poseen propiedades dependientes del número de capas que se haya exfoliado, teniendo un *bandgap* indirecto a directo según se va reduciendo este número de capas.

Los fotodetectores creados a partir de TMDCs suelen usar mecanismos fotovoltaicos o foto-termoeléctricos. Sus *bandgap* varían dependiendo del material y del número de capas y normalmente se encuentran en el rango de 1.2 – 1.8 eV. Esto hace que las longitudes de onda que pueden detectar estén entre el ultravioleta (UV) y el espectro visible, haciendo que estos materiales no sean óptimos para el infrarrojo, aunque en ciertas ocasiones lleguen al infrarrojo cercano (NIR).

Uno de los materiales más interesantes dentro de estos dicalcogenuros es el MoS₂^{[1][28][29]}, el cual se considera un gran competidor para el grafeno, incluso pudiendo complementarse a la hora de desarrollar aplicaciones que requieran de semiconductores transparentes y atómicamente delgados. Este material tiene un *bandgap* directo de 1.8 eV en su forma de monocapa, siendo normalmente utilizado como fotodetector en el rango de 450-700 nm aunque también se utiliza en otras aplicaciones como nanoelectrónica y energética solar^[30]. Podemos ver un esquema de su estructura en la Figura 2-2.

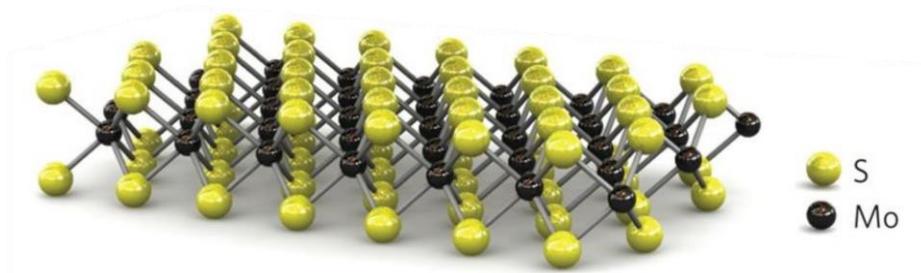


Figura 2-2 Estructura de una monocapa de MoS₂^[28].

2.2.2 Fotodetectores basados en semiconductores bidimensionales en el IR

Para el desarrollo de fotodetectores en el infrarrojo usando materiales bidimensionales se necesita que estos materiales posean un *bandgap* directo pequeño, permitiendo esto que lleguen a un rango mayor de detección.

En la subsección anterior se habló del MoS₂ y sus aplicaciones de fotodetección dentro del espectro visible, pero también existen algunos trabajos (todavía en discusión en la comunidad) en el que se demuestran detectores operando en el infrarrojo^[31]. La utilización de este material para la fotodetección en el infrarrojo resulta de gran interés, ya que es un material muy estudiado y que goza de una buena estabilidad y poco ruido de corriente en oscuridad.

Sin embargo, la investigación se sigue centrando en la búsqueda de materiales con un *bandgap* más pequeño y ahí es donde encontramos el fósforo negro (*black-phosphorus*, bP) como un gran candidato, sobre todo en su estructura de pocas capas^{[32][33]}.

Una de las características del fósforo negro es que comparte una estructura laminada similar a la del grafeno. Podemos ver esta estructura en la Figura 2-3. Este material posee un *bandgap* directo de 0.3eV hasta 2eV en su versión monocapa. Por lo tanto, el fósforo negro en su versión de pocas capas tendría un *bandgap* bastante más pequeño que los dicalcogenuros de metales de transición, pero mayor que el grafeno que carece de esta brecha entre bandas. Todo esto hace que el rango de detección sea mayor que el de los dicalcogenuros y se introduzca más en el infrarrojo.

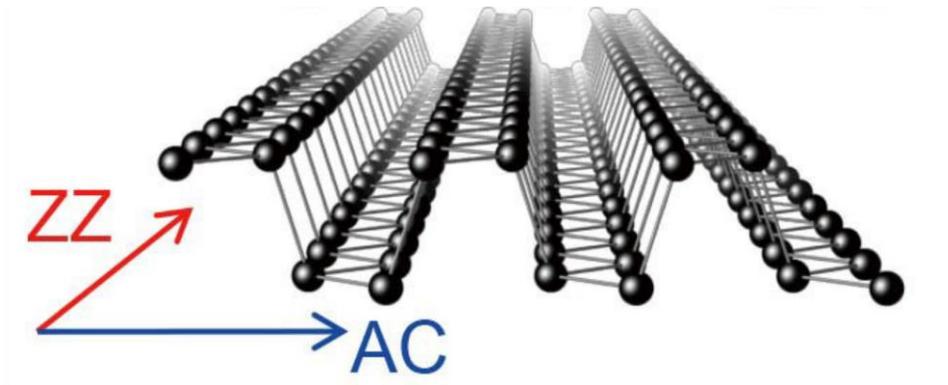


Figura 2-3 Estructura monocapa del fósforo negro junto a sus direcciones cristalinas: *Zig-Zag* (ZZ) y *ArmChair* (AC)^[34].

Sin embargo, el fósforo negro tiene un gran inconveniente y es su inestabilidad, haciendo que la ratio señal ruido se vea perjudicada frente a otros materiales, además de la degradación que sufre este material con el paso del tiempo expuesto en una atmósfera no controlada^{[35][36][37]}.

3 Métodos experimentales

3.1 Exfoliación mecánica de materiales 2D

Los materiales 2D se suelen encontrar en forma voluminosa del material, como una piedra de un mineral (que llamaremos a partir de ahora por el nombre que recibe en inglés, *bulk*). En el caso del fósforo negro en su formato *bulk*, es fácilmente separable ya que tiene una forma laminada muy delimitada. El proceso de exfoliación empieza con la sustracción de una lámina del material de su formato *bulk*, con su posterior deposición sobre la superficie de una cinta adhesiva (Nitto Tape SPV 224). A pesar de que solo se ha depositado una pequeña lámina del material, este se puede seguir considerando como *bulk*, ya que sigue conteniendo una gran cantidad de material. Por esta razón, el proceso de exfoliación continúa depositando otra parte de la cinta adhesiva donde se encuentra el material y despegando ambos adhesivos rápidamente. Este proceso se repite varias veces hasta conseguir que el material se haya distribuido en cristales con menos capas a través de una misma cinta adhesiva, o utilizar varias si es necesario. En la Figura 3-1 se puede ver un esquema de este proceso.

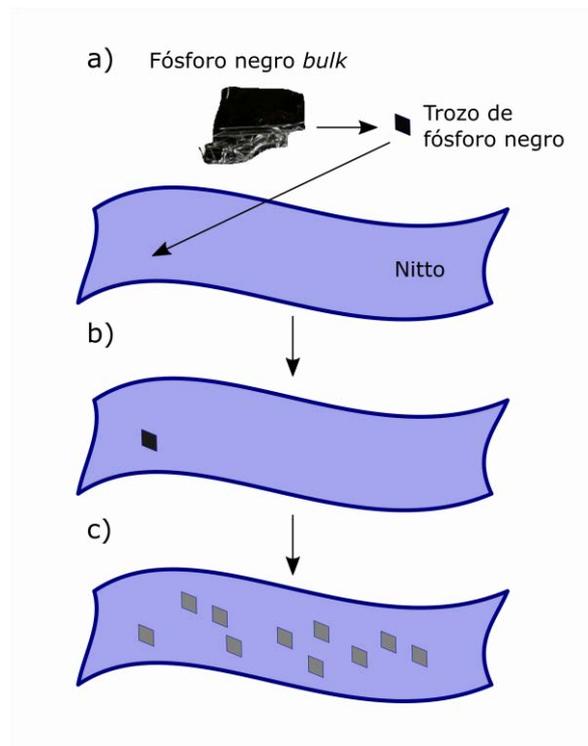


Figura 3-1 Esquema del proceso de exfoliación a una cinta adhesiva Nitto: a) Sustracción de un pequeño trozo de material de su forma *bulk*. b) Deposición del trozo de material bidimensional en la cinta adhesiva Nitto. c) Material re-exfoliado a lo largo de la cinta adhesiva.

Con el material re-exfoliado adecuadamente en la cinta adhesiva, se transfiere a un sello fabricado con un material fino, casi transparente y viscoelástico basado en un gel polidimetilsiloxano (PDMS, Gel-Film WF x4 6.0 mil de Gel-Pack). La parte del gel de este sello se encuentra entre dos capas protectoras, por lo que se remueve una de ellas y se deposita la parte del gel sobre los cristales de material depositados en la cinta adhesiva. Llegados a este punto se puede realizar una presión suave para evitar burbujas de aire entre el sello y el adhesivo. Posteriormente, hay que despegar el PDMS de la cinta adhesiva, retirándolo más rápido cuanto más material deseamos tener. Tras este último paso, el material queda en el PDMS un poco más exfoliado, consiguiendo un menor número de capas de material del que se encuentra en la cinta adhesiva. Con todo esto, ya se tiene material exfoliado y listo para la búsqueda de copos en un microscopio óptico. En la Figura 3-2 se puede ver un esquema de este segundo proceso.

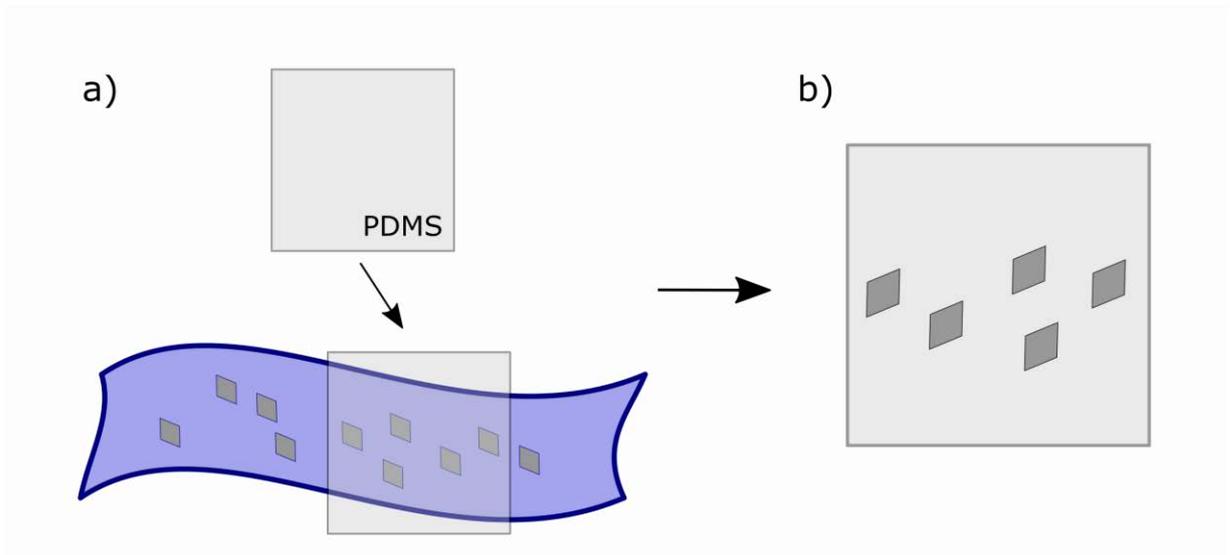


Figura 3-2 Esquema del proceso de exfoliación de Nitto a PDMS: a) Depósito del sello PDMS sobre una parte con material bidimensional sobre el Nitto. b) Retirada del sello PDMS, quedando depositado en él más material bidimensional exfoliado.

3.2 Caracterización de la microscopía

3.2.1 Microscopía óptica

Mediante la microscopía óptica se puede obtener una aproximación del espesor de un material bidimensional dado gracias a su color o, más bien, su falta de este debido a la transparencia del material. El microscopio utilizado es el que se muestra en la Figura 3-3 (Motic BA320 MET-T) y que emplea una cámara digital AM Scope (MU1803). Con esta cámara somos capaces de tomar imágenes de los copos de alta resolución en cada magnificación (5x, 10x, 20x, 50x, 100x) del microscopio, conociendo las dimensiones reales de los objetos microfotografiados en cada magnificación gracias a una calibración previa. La utilización de esta cámara permite también obtener la intensidad en los tres canales RGB (rojo, verde y azul) para un posterior procesamiento si hiciera falta.

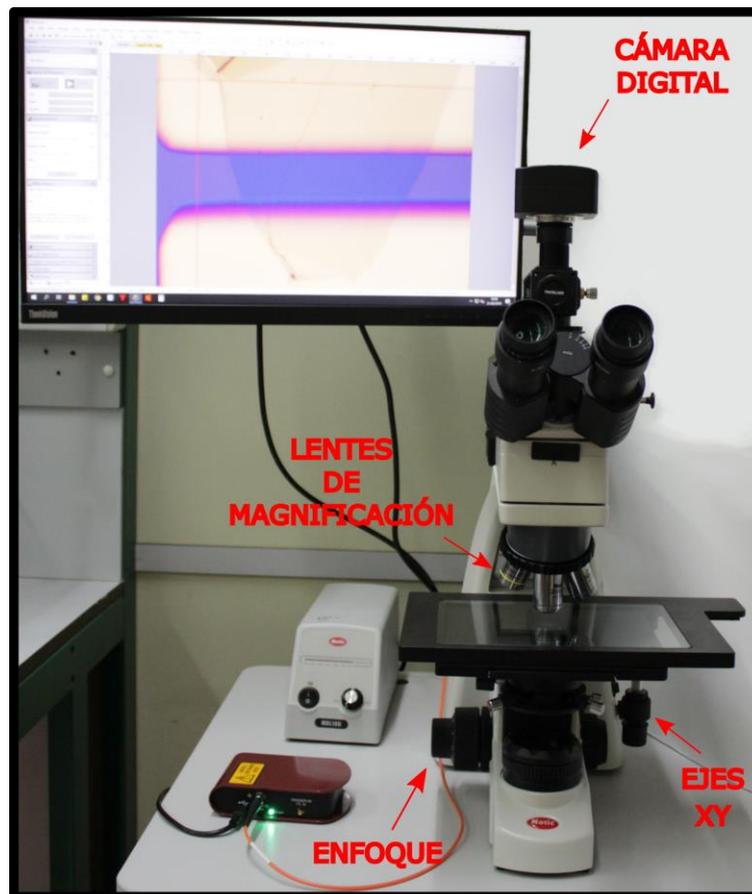


Figura 3-3 Microscopio óptico utilizado para este trabajo con la cámara digital acoplada y un monitor para ver la imagen a tiempo real.

El microscopio óptico puede trabajar en dos modos distintos, dependiendo de dónde se encuentre la fuente de luz:

- a) Transmisión: la fuente de luz se encuentra por debajo del vidrio donde se depositan las muestras, como los sellos con material bidimensional, dispositivos con sustratos transparentes, etc. Este será el modo que se utilice a la hora de estimar el espesor de un material debido a su transparencia óptica, ya que existirá un mejor contraste.
- b) Reflexión: en este modo, la fuente de luz se encuentra en la parte superior del vidrio donde se depositan las muestras. Aquí se podría estimar el espesor de un material en función de su color, aunque no resulta tan intuitivo como en el modo de transmisión. Esta luz en reflexión se utilizará más a la hora de ver muestras depositadas sobre materiales no transparentes, como es el caso del SiO_2 .

En la Figura 3-4 se pueden ver las fotografías correspondientes a un mismo copo en los dos modos anteriormente descritos, sobre el mismo sustrato.

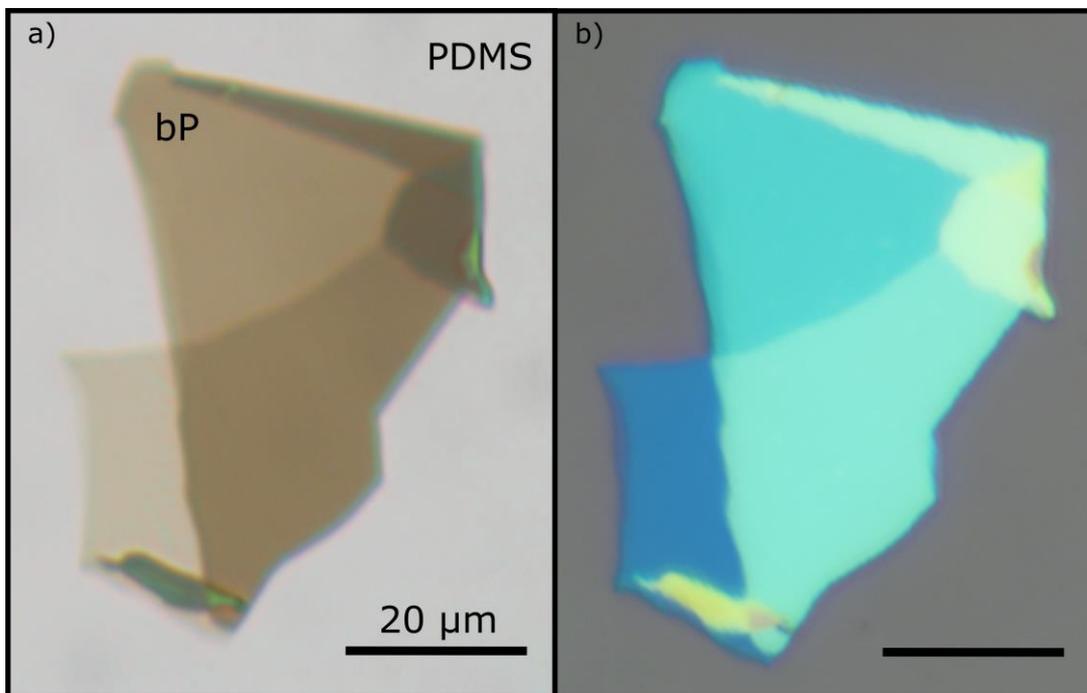


Figura 3-4 a) Imagen en modo transmisión de un copo de fósforo negro (bP) en el que se pueden distinguir partes con diferente número de capas. b) Mismo copo que encontramos en a), en este caso en modo reflexión.

3.2.2 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La microscopía de fuerzas atómicas, de ahora en adelante *AFM* por sus siglas en inglés (*Atomic Force Microscope*), fue inventada en 1986^[38] por la necesidad de conseguir imágenes de materiales no conductivos con resolución atómica. Por esto, el AFM se ha convertido en un instrumento de gran importancia en muchas áreas para la obtención de imágenes de nanopartículas, moléculas individuales, dispositivos semiconductores e incluso células vivas ya que, además, la muestra no requiere una preparación especial o trabajar en condiciones de vacío.

El AFM está compuesto por una micropalanca o *cantilever* en cuyo extremo se encuentra una punta que será la encargada de interactuar con la muestra. El funcionamiento básico del AFM es hacer incidir un láser sobre el *cantilever*, como se muestra en el panel a) de la Figura 3-5, que recorre la muestra escaneándola línea por línea. De este modo, cada vez que la punta oscile debido a la interacción con la muestra, el *cantilever* refleja el láser hacia un fotodetector haciendo que el software se encargue de generar una imagen con estos datos.

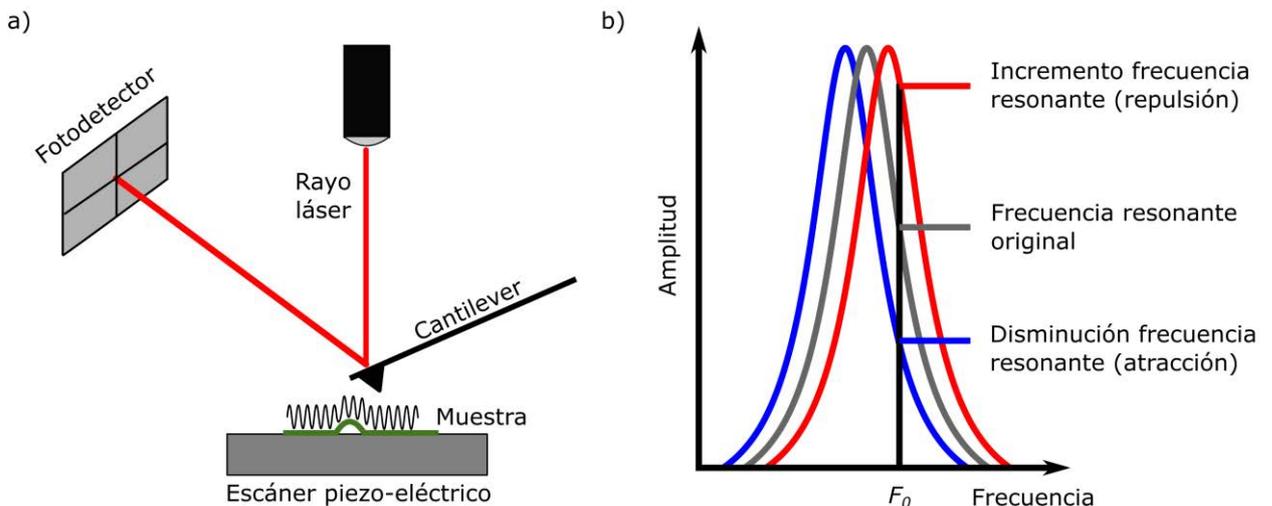


Figura 3-5 a) Esquema básico del funcionamiento del AFM. Un láser incide sobre el *cantiléver* que oscila a una cierta frecuencia mientras recorre una muestra y rebota los resultados sobre un fotodetector. b) Gráfica explicativa del funcionamiento de no-contacto del AFM, basado en el incremento o disminución de la frecuencia resonante.

El AFM es capaz de obtener imágenes de alta resolución debido a una eficiente combinación de actuación piezoeléctrica que se utiliza para impulsar con precisión la punta y un bucle de control de retroalimentación eficiente. El método más común de retroalimentación es el control PID (*Proportional, Integral and Derivative*), el cual es esencial para obtener imágenes de calidad, pero también es un punto difícil de controlar ya que debe ser ajustado por el usuario evitando sobre-oscilación y no existe una forma exacta de manejarlo. Este PID controla activamente el sistema para mantenerlo en el punto de ajuste generando una señal de error que es esencialmente la diferencia entre el punto de ajuste y el valor actual. Se puede considerar que el proporcional depende del error presente, la integral depende de la acumulación del error pasado y la derivada es la predicción del error futuro. Los resultados de cada uno de los controles se incorporan a una

suma ponderada, que luego ajusta la salida del circuito. Esta salida realimenta al circuito y así mantener el valor del punto de ajuste^[39].

Existen dos modos fundamentales de funcionamiento en el AFM: contacto y no contacto. Estos modos definen la curva de fuerzas de atracción y repulsión^[40]. En este trabajo, se ha tomado el modo de no contacto como modo de funcionamiento del AFM, que se basa en los cambios de frecuencia principal (Figura 3-5 b)) al paso por diferentes zonas de la muestra, evitando así dañar la muestra por el contacto.

El AFM utilizado para este trabajo es el ezAFM de la marca Nanomagnetics, el cual se puede ver en la Figura 3-6.

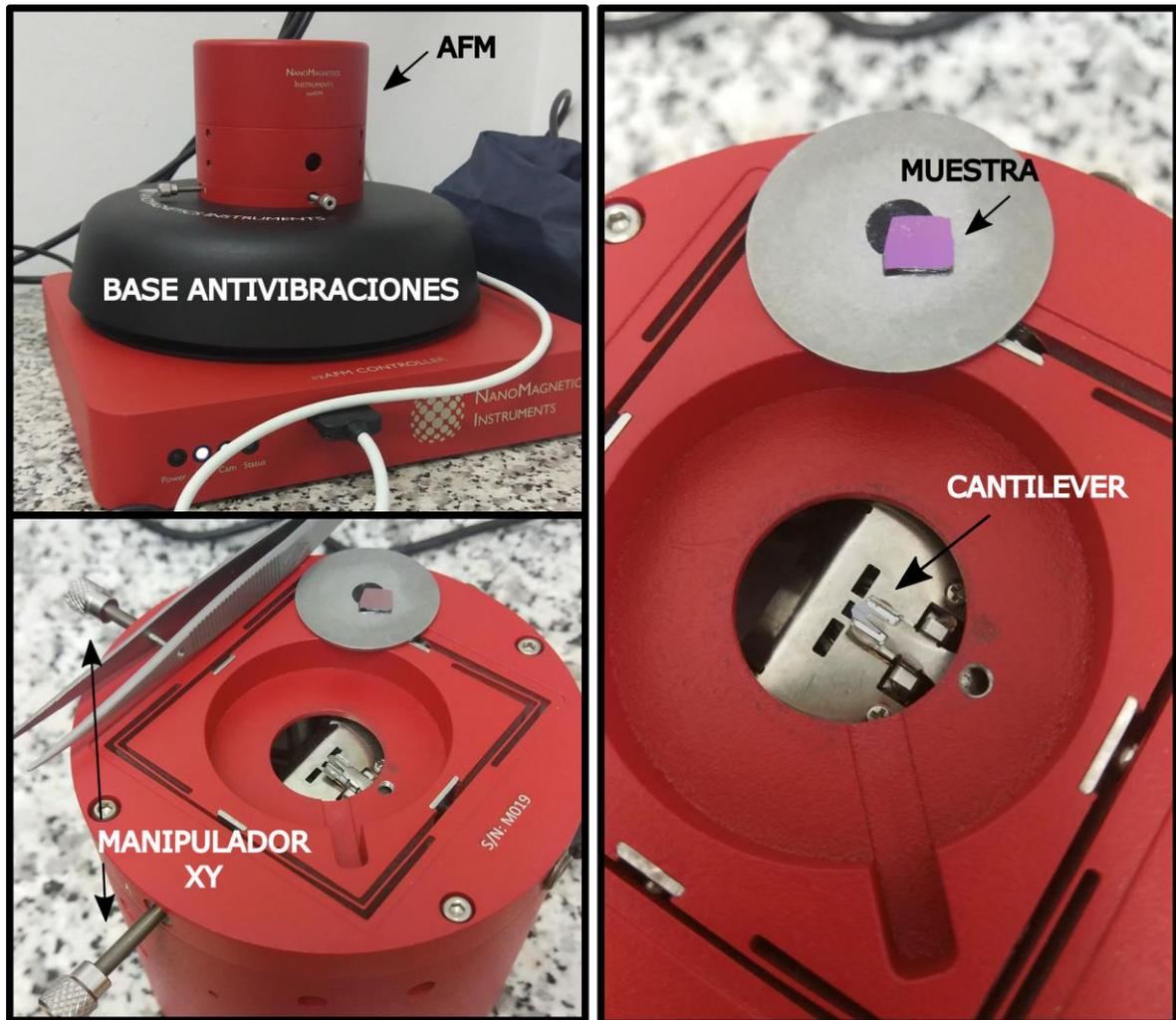


Figura 3-6 AFM de Nanomagnetics. En la fotografía situada en la parte superior izquierda se ve el AFM al completo sobre su plataforma. En la imagen inferior izquierda se muestra el AFM abierto. En la imagen situada a la derecha se muestra la abertura del AFM más de cerca, distinguiendo el cantilvér y la base donde se sitúa una muestra.

Como se introdujo anteriormente, obtener imágenes de buena calidad no es tarea sencilla debido a que hay que ajustar los parámetros PID, pero, además, existen otros factores a la hora de obtener buenas imágenes como es el ruido casual. Nos podemos encontrar con ruido termoeléctrico, que se puede intentar minimizar teniendo la sala a una temperatura constante a la hora de realizar los experimentos. Por otro lado, existen ruidos que no se pueden evitar, como el ruido blanco o el debido al desplazamiento de los piezoeléctricos del AFM. En la Figura 3-7 se muestra un experimento realizado sobre óxido de silicio (SiO_2) con la finalidad de caracterizar el ruido y posteriormente ser capaces de eliminar la mayor cantidad posible para obtener una imagen buena. Se ha elegido un fragmento de SiO_2 ya que se puede examinar una región amplia y lisa de forma que se tenga un área homogénea.

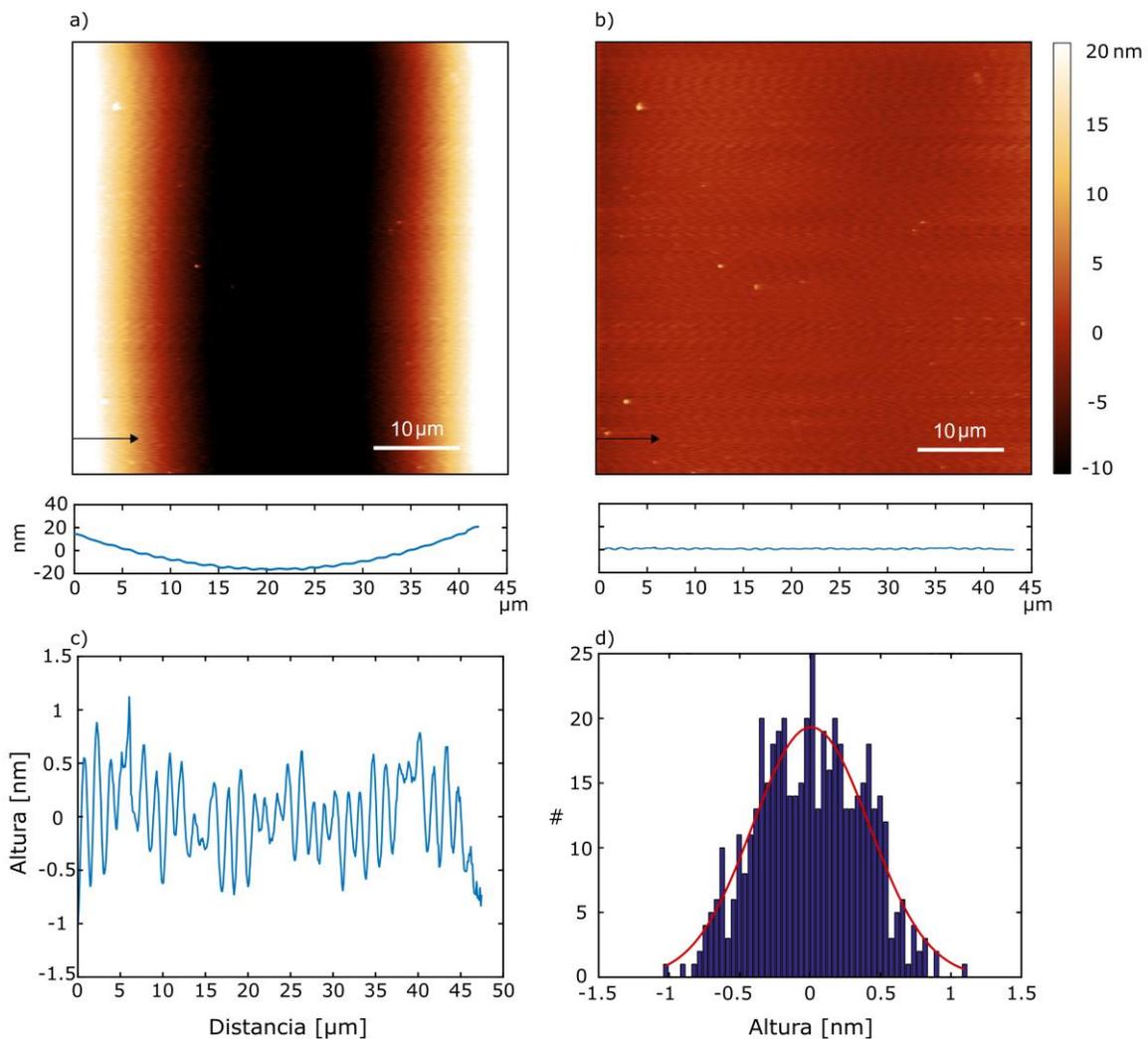


Figura 3-7 a) Imagen de AFM de un substrato de SiO_2 antes de eliminar el fondo. Gráfica del perfil de una línea horizontal de la imagen. b) Imagen de AFM del substrato de SiO_2 en a) después de eliminar el fondo. Gráfica del perfil de la línea horizontal de a) tras eliminar el fondo. c) Gráfica de ruido que se ve en b) ampliada. d) Histograma de distribución del ruido en c) y su aproximación gaussiana.

Como se puede ver en la figura anterior, es posible eliminar cierto ruido de fondo de la imagen, el causado en el movimiento de los ejes, y quedarnos con el ruido natural que nos introducirá una incertidumbre en las medidas que es inevitable. Este ruido se puede caracterizar mediante una gaussiana, por lo tanto, se puede decir que el ruido existente es ruido gaussiano.

En la Figura 3-8 se puede ver un copo de fósforo negro mediante microscopía óptica, en transmisión y reflexión, y mediante el método de AFM.

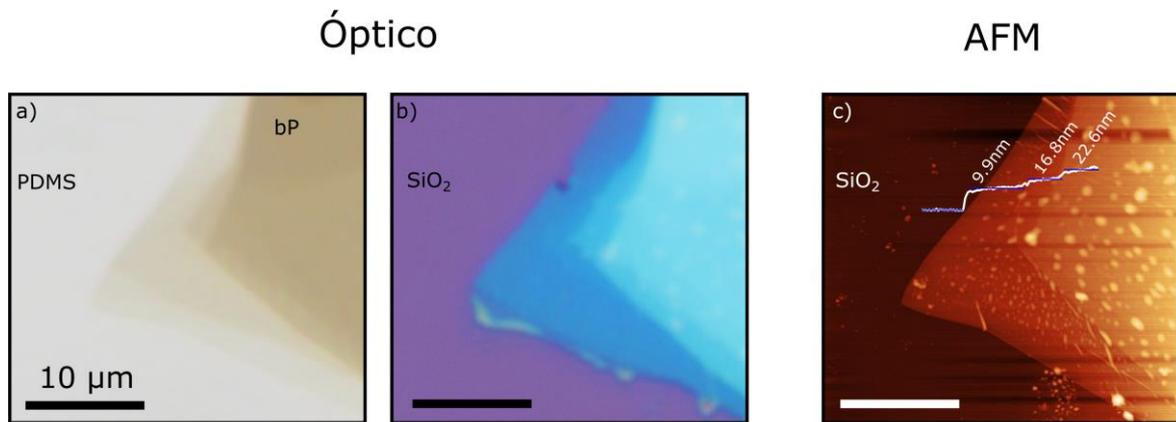


Figura 3-8 a) Imagen de un copo de fósforo negro en transmisión sobre PDMS. b) Imagen del mismo copo que en a) en reflexión sobre un sustrato de SiO₂. c) Imagen del copo en a) y b) realizada a través de la técnica de AFM.

Para el fósforo negro, material bajo estudio en este trabajo, no existen estudios previos que relacionen su color, en microscopía óptica, con su espesor. Por ello, se ha realizado un experimento que relaciona el espesor de un copo (medido mediante AFM, método que se vio anteriormente en este trabajo) con la intensidad de dicho copo en los tres canales RGB normalizada a la intensidad del sustrato, valores que se sacan a partir de las imágenes en transmisión de un copo, obteniendo así valores entre 0 y 1. En la Figura 3-9 se puede ver el resultado de este estudio para los tres canales, con una curva que aproxima la distribución polinomial que siguen los puntos, junto a unas curvas de confianza del 95%, obtenidas dando pesos a la muestras según su distancia a la curva aproximada de distribución.

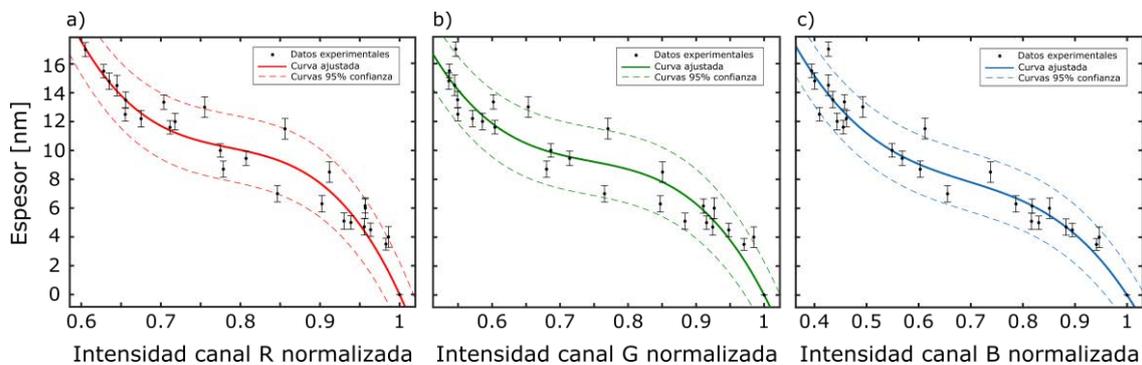


Figura 3-9 Curvas de la relación entre el espesor y la intensidad de los canales a) Rojo b) Verde y c) Azul normalizada a la intensidad del sustrato para el fósforo negro.

Como es inevitable, tendremos incertidumbre en las medidas tanto del espesor, como en la medida de la intensidad en los canales. Se ha podido comprobar que el error en el espesor, medido en cada muestra a través de su desviación estándar, es bastante más crítico que el error que se comete en la intensidad de los canales debido al ruido de las propias imágenes, medido también a través de la desviación estándar. Con todo esto, con las curvas de la Figura 3-9 podremos obtener el espesor de un copo a través de la intensidad de cada uno de los canales, lo que evita tener que medir con el AFM y reduce significativamente el tiempo que se dedica para sacar este tipo de datos. El resultado de espesor obtenido tendrá un error de ± 2 nm de espesor a lo sumo, aunque con la unión de las 3 curvas este error se ve reducido.

3.3 Caracterización mecánica

A la hora del diseño de una gran variedad de aplicaciones como electrónica flexible, sistemas nanomecánicos, sensores de tensión, etc. hay que tener en cuenta las propiedades mecánicas de los materiales, donde el módulo de Young³ tiene una importancia crucial para saber si un material es idóneo para una aplicación determinada.

Todo lo que se va a contar en esta sección está referido al artículo publicado durante la realización de este TFM. Este artículo se puede ver en la sección Publicaciones que se encuentra al final de este trabajo.

Los métodos convencionales para caracterizar mecánicamente un material son difíciles de implementar en nanomateriales anisotrópicos⁴ además de requerir otros pasos^{[41][42]} que pueden dañar el material al ser sensibles químicamente. Por esto, en esta sección se procede a caracterizar el módulo de Young mediante una técnica de pandeo (“*buckling*”) inducida^[43]. Este método nos permite además caracterizar el módulo de Young en cuestión de pocos minutos, reduciendo así la degradación inducida por el ambiente sobre el fósforo negro respecto a otros métodos en los que el material es expuesto durante largos periodos de tiempo.

Esta metodología consiste en transferir los copos de fósforo negro sobre un substrato elastómero (PDMS) que está previamente doblado. Una vez que se ha transferido los copos en el substrato, se libera el estrés de doblado que se ejerce sobre el substrato produciéndose así una compresión uniaxial del fósforo negro, surgiendo las arrugas sobre el material. Estas arrugas surgen de la competición entre la energía elástica de la lámina sometida a una compresión (para la que es energéticamente favorable pandearse) con la fuerte adhesión con el substrato. El compromiso entre ambas situaciones hace que la película se arrugue, siendo las arrugas sinusoidales con periodo bien definido (dependiendo solo de las propiedades mecánicas intrínsecas de la película y substrato). Este proceso se muestra en la Figura 3-10 a).

³ Módulo de Young: el módulo de Young o módulo de elasticidad longitudinal es un parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico, según la dirección en la que se aplica una fuerza.

⁴ Anisotropía: propiedad general de la materia según la cual cualidades como elasticidad, temperatura, conductividad, velocidad de propagación de la luz, etc. varían según la dirección en que son examinadas.

Con el material depositado sobre el PDMS, toca inspeccionar en el microscopio óptico copos de fósforo negro que hayan sufrido deformación. En el panel b) de la Figura 3-10 se puede observar un copo con algunas capas de espesor de fósforo negro en el que se han formado arrugas periódicas debidas a la interacción entre el copo y el sustrato.

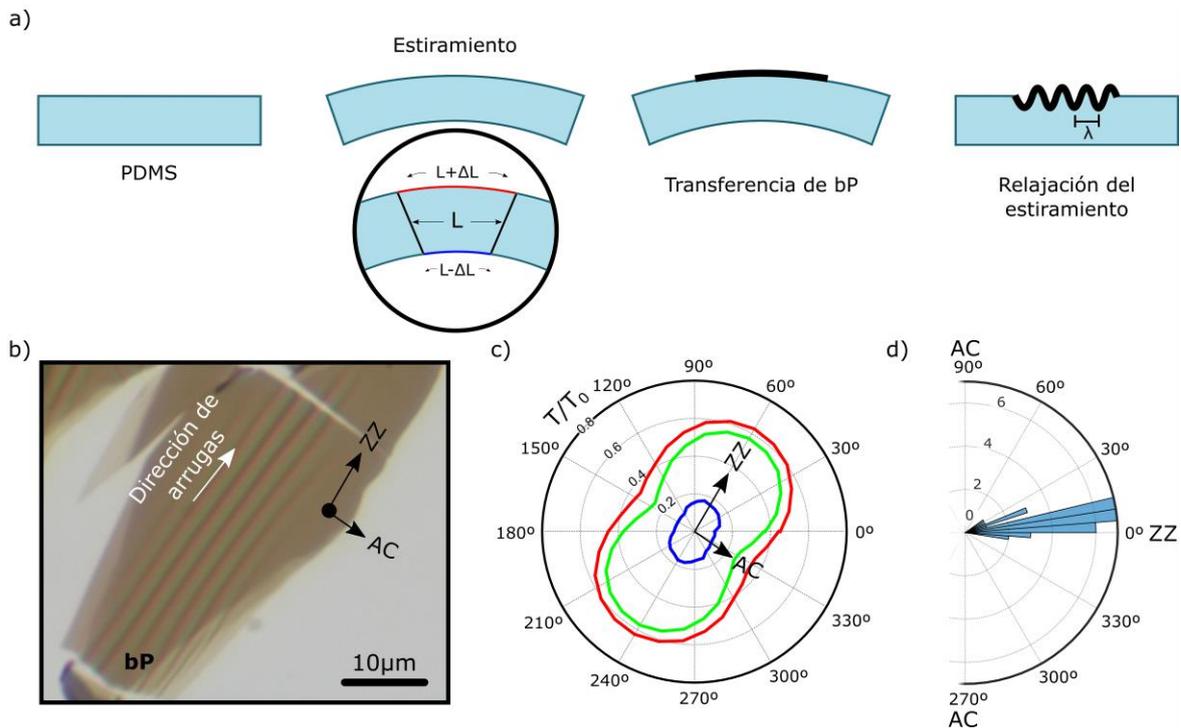


Figura 3-10 a) Diagrama esquemático del proceso empleado para fabricar las muestras, donde los copos se transfieren a un sustrato elastómero estirado. Cuando se libera la tensión, los copos se someten a una compresión que produce ondulaciones con un cierto período dependiente del espesor. b) Imagen de microscopía óptica en modo de transmisión de un copo multicapa de fósforo negro después de liberar la tensión sobre el sustrato, donde las ondulaciones son (casi) paralelas a la dirección de zig-zag (ZZ) que se muestra en c). c) Dependencia angular de la transmisión óptica medida en un copo de fósforo negro normalizada a la transmisión del sustrato, variando el ángulo de la polarización lineal y donde cada color corresponde a los diferentes canales (rojo, verde y azul). El valor máximo corresponde a la dirección ZZ y el mínimo a la dirección AC. d) Histograma de la diferencia entre el ángulo de la dirección ZZ y las direcciones de las ondulaciones para varias muestras.

Mediante un análisis de polarización lineal, efectuado durante la inspección con el microscopio óptico, se puede determinar fácilmente la dirección cristalina de los copos de material debido a su fuerte dicroísmo⁵. En el panel c) se muestra la dependencia de la transmitancia de los tres canales (RGB) calculada como la intensidad de la luz transmitida a través de un copo de fósforo negro dividido entre la intensidad transmitida a través del

⁵ Dicroísmo: Propiedad de un material que absorben distinta proporción de cada plano de polarización de un rayo luminoso tras la reflexión.

substrato, en función del ángulo entre la dirección del polarizador lineal y el eje horizontal (0° hace referencia a la polarización paralela al eje horizontal y 90° al eje vertical). La dependencia angular de la transmitancia se rige por la ley de Malus ($T \propto \cos^2(\theta + \delta\theta)$), como es de esperar en un material con fuerte dicroísmo lineal.

Como se puede apreciar, la transmitancia óptica del fósforo negro es mayor para luz polarizada linealmente a lo largo de la dirección *Zig-Zag* del cristal (de ahora en adelante ZZ). De los valores máximo y mínimo de transmitancia se puede deducir la dirección ZZ y *ArmChair* (de ahora en adelante AC), haciendo posible determinar la orientación relativa de las arrugas respecto ambas direcciones, como se muestra en el histograma del panel d), donde se aprecia que las arrugas tienden a alinearse paralelas a la dirección ZZ.

El módulo de Young del fósforo negro en la dirección AC se puede calcular a partir del método que se ha visto anteriormente, gracias a un análisis cuantitativo del periodo de las arrugas formadas en el fósforo negro. La relación lineal entre el periodo de las arrugas y el espesor del copo viene dada por la ecuación:

$$\lambda = 2\pi h \left[\frac{(1-\nu_s^2)E_f}{3(1-\nu_f^2)E_s} \right]^{1/3} \quad [1],$$

(donde h es el espesor, ν_s y ν_f son los ratios de Poisson del substrato y el copo y E_s y E_f son los módulos de Young del substrato y del copo respectivamente).

Gracias al conocimiento de varios de estos parámetros que encontramos en la teoría (ratios de Poisson del fósforo negro, $\nu_{f_AC} = 0.4$ y $\nu_{f_ZZ} = 0.93^{[44]}$ y del substrato, $\nu_s = 0.5^{[45]}$, módulo de Young del substrato, $E_s = 492 \pm 11 \text{ kPa}^{[46]}$) el módulo de Young en la dirección AC se puede determinar por la pendiente de la relación lineal entre periodo y espesor:

$$E_{bp-AC} = \frac{3(1-\nu_{f_AC}^2)E_s}{8\pi^3(1-\nu_s^2)} \left(\frac{\lambda}{t} \right)^3 \quad [2],$$

En la Figura 3-11 podemos encontrar ejemplos de distintos periodos de arrugas en copos de distintos espesores, así como un gráfico resumen del periodo de las arrugas para 22 copos analizados con distintos espesores (espesores entre 9 y 23 nm obtenidos mediante el análisis cuantitativo visto al final de la subsección 3.2) obteniendo una pendiente de 192 ± 9 y, por lo tanto, un módulo de Young $E_{bp_AC} = 35.1 \pm 6.3 \text{ GPa}$. Este método se ha realizado exclusivamente mediante microscopía óptica, por lo que los tiempos de exposición del fósforo negro al ambiente se reducen drásticamente.

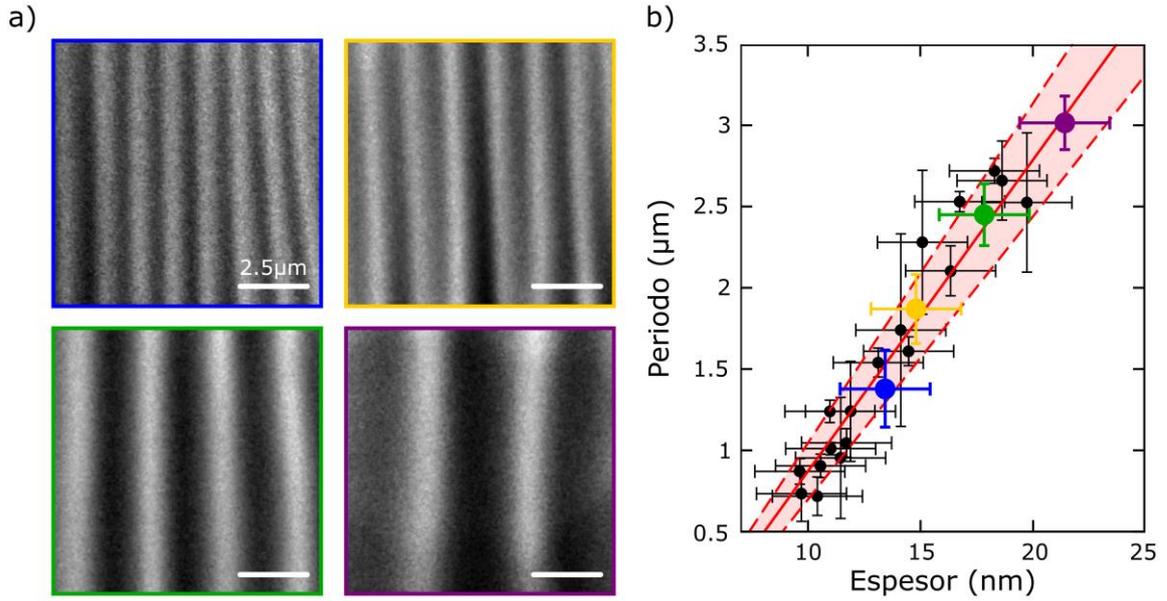


Figura 3-11 a) Imágenes de microscopía óptica para ondulaciones con diferentes periodos para 4 copos de fósforo negro con espesores distintos. b) Gráfica del periodo frente al espesor para varios copos de fósforo negro de espesores diferentes, junto a sus barras de error en ambos ejes. La línea continua marca la aproximación lineal de los resultados y las líneas punteadas marcan la incertidumbre (curvas de confianza del 95%).

Para poder realizar los cálculos del módulo de Young en la dirección ZZ debemos cambiar el método, dado que el fósforo negro se arruga preferentemente en la dirección AC. Ahora depositaremos copos de fósforo negro (relativamente grandes, $\sim 4000 \mu\text{m}^2$, y homogéneos) sobre sustrato, pero esta vez sin ejercer ninguna doblez sobre él. El método para calcular el espesor sigue siendo el mismo que en el apartado anterior. El cambio llega a la hora de producir las arrugas sobre el material, produciéndose ahora al ejercer tensión de compresión en el sustrato mediante dos vidrios para ambas direcciones, ZZ y AC. En el panel a) de la Figura 3-12 se ilustra un esquema de este proceso. Esto da como resultado dos periodos de ondulación distintos notablemente y casi perpendiculares entre ambas direcciones, como se puede apreciar en el panel b). Este proceso se realizó para 4 copos distintos y cuyo resumen se puede ver en el panel c), consiguiendo así una ratio entre periodos de $\lambda_{AC}/\lambda_{ZZ} = 1.39 \pm 0.15$ que, junto a la ecuación [2], nos permite obtener el módulo de Young en ZZ mediante:

$$E_{bp_ZZ} = \frac{(1-\nu_{f-ZZ}^2)}{(1-\nu_{f-AC}^2)} \cdot E_{bp_AC} \cdot \left(\frac{\lambda_{AC}}{\lambda_{ZZ}}\right)^3 \quad [3],$$

obteniendo $E_{bp_ZZ} = 93.3 \pm 21.8 \text{ GPa}$.

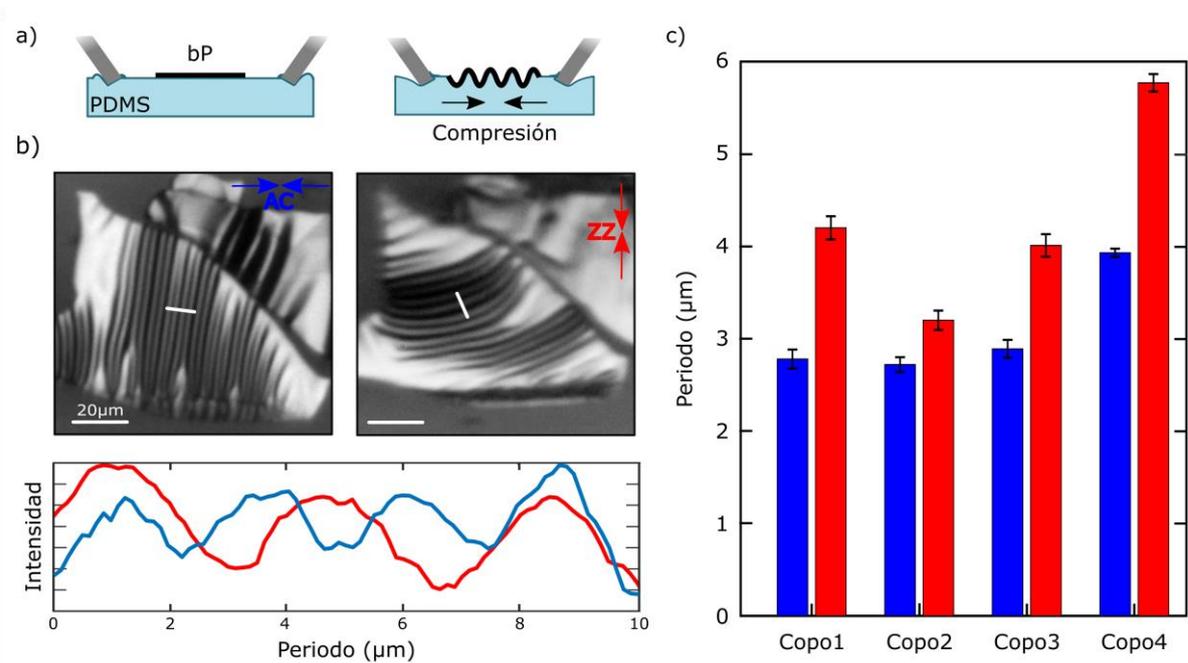


Figura 3-12 a) Proceso de formación de arrugas en ambas direcciones (ZZ y AC) de manera controlada. b) Imágenes ópticas de un copo de fósforo negro comprimido de la forma vista en a) en las dos direcciones. El tamaño de los periodos dependerá de la dirección donde se aplique la compresión. Las flechas azules y rojas marcan la dirección de compresión para las direcciones AC y ZZ respectivamente. c) Comparativa entre el periodo en ZZ y AC para 4 copos diferentes.

Tanto en la Tabla 1 como en la Figura 3-13 se puede observar un resumen entre los valores que reporta la literatura para distintos métodos, tanto teóricos como experimentales, y los resultados de nuestro experimento, que concuerdan bastante bien con los anteriores sobre todo en la dirección AC.

Por otro lado, se observa que el módulo de Young a lo largo de la dirección ZZ es mayor que la necesaria en AC, lo que resulta energéticamente favorable para que el fósforo negro se doble con menor esfuerzo sobre esa dirección AC y, por lo tanto, las arrugas se producen preferentemente y con mayor facilidad paralelas a la dirección ZZ.

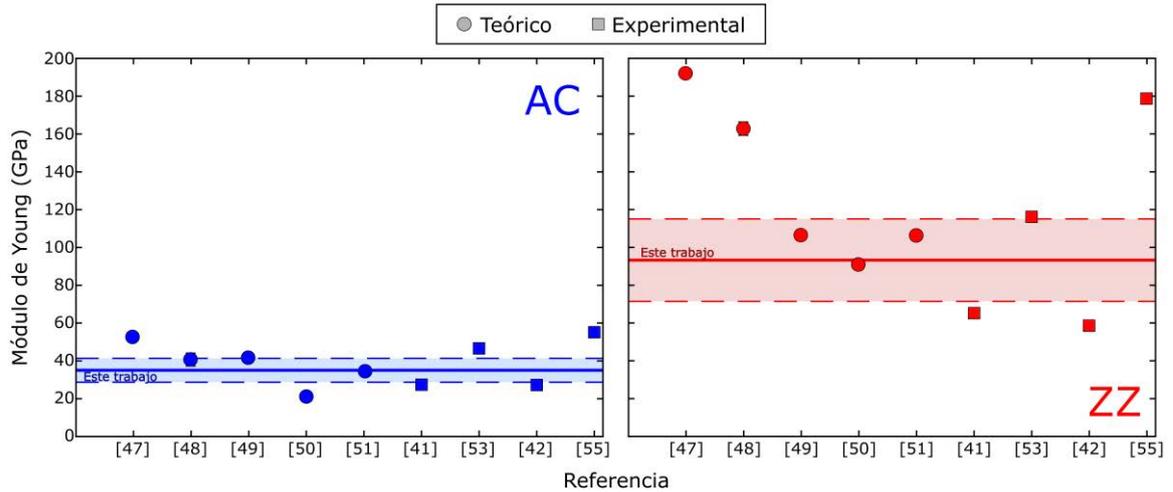


Figura 3-13 Comparación gráfica entre valores teóricos y experimentales del módulo de Young (símbolos) y nuestros resultados (líneas horizontales) para ambas direcciones.

Método y condiciones (ambiente, espesor)		E [GPa]		Ref.	
		AC	ZZ		
Teórico	Uniaxial deformation	41.3	106.4	[47]	
	DFT	37-44	159-166	[48]	
	PBE-Grimme	52.3	191.9	[49]	
	Molecular dynamics	21	91	[50]	
	Molecular dynamics	33.5	105.5	[51]	
Experimental	AFM indentation	Aire, 15-25 nm	27.2 ± 4.1	58.6 ± 11.7	[41]
	AFM indentation	Vacío, 4.30 nm	46 ± 10		[52]
	Nanomechanical resonators	Aire, 95 nm	46.5 ± 0.8	116.1 ± 1.9	[53]
	AFM indentation	Aire, 14-34 nm	89.7 ± 26.4 hasta 276 ± 32.4		[54]
	AFM indentation	Aire, 58-151 nm	27.38 ± 2.35	65.16 ± 4.45	[42]
	Ultrasound velocity	Aire, bulk	55.1	178.6	[55]
	Buckling-metrology	Aire, 9-23 nm	35.1 ± 6.3	93.3 ± 21.8	Este trabajo

Tabla 1 Resumen de los valores reportados en la literatura, indicando el método y las condiciones en las que se obtienen.

3.4 Fabricación de dispositivos basados en materiales 2D

En esta sección se va a desarrollar el proceso de fabricación de dispositivos basados en materiales bidimensionales. Para llegar a este punto, se hace necesario haber realizado el proceso de exfoliación mecánica de materiales bidimensionales visto en la sección 3.1.

Realizado este punto anterior, se procede a la búsqueda mediante microscopía óptica de un copo que sea de interés para cualquiera que sea su cometido (transferencia entre electrodos, realización de AFM sobre el copo, etc.) fijándose para ello en su espesor, que vendrá dado por su color, y su homogeneidad.

Una vez que se tiene un copo que cumpla con los requisitos seleccionado, se procede a la transferencia de este copo mediante un método de transferencia determinista^[56], que se verá a continuación. Para agilizar la búsqueda del copo elegido en el montaje experimental de transferencia, se pueden realizar marcas alrededor del mismo en el PDMS.

3.4.1 Método de transferencia determinista

El primer paso será montar el sello PDMS sobre un vidrio, que irá colocado en un manipulador XYZ. La parte de gel del PDMS quedará mirando hacia abajo. Por otro lado, se coloca el sustrato sobre un manipulador XY que además tiene una base rotatoria. Este montaje se puede ver en la Figura 3-14. Acoplado a la lente podemos encontrar una cámara, que irá conectada a un monitor permitiéndonos así visualizar todo el proceso.

Con todo lo necesario preparado, enfocaremos sobre el PDMS y habrá que buscar el copo que fue seleccionado anteriormente (las marcas cerca del copo serán de gran ayuda). Cuando se encuentra el copo, enfocaremos sobre el sustrato y fijaremos la parte en la que nos interesa transferir el copo de material bidimensional. Elegir esta zona donde transferir el material dependerá de factores como la forma que tiene el copo, si vale el copo entero o solo una cierta zona, si el sustrato cuenta con zonas más “sucias” que otras, etc.

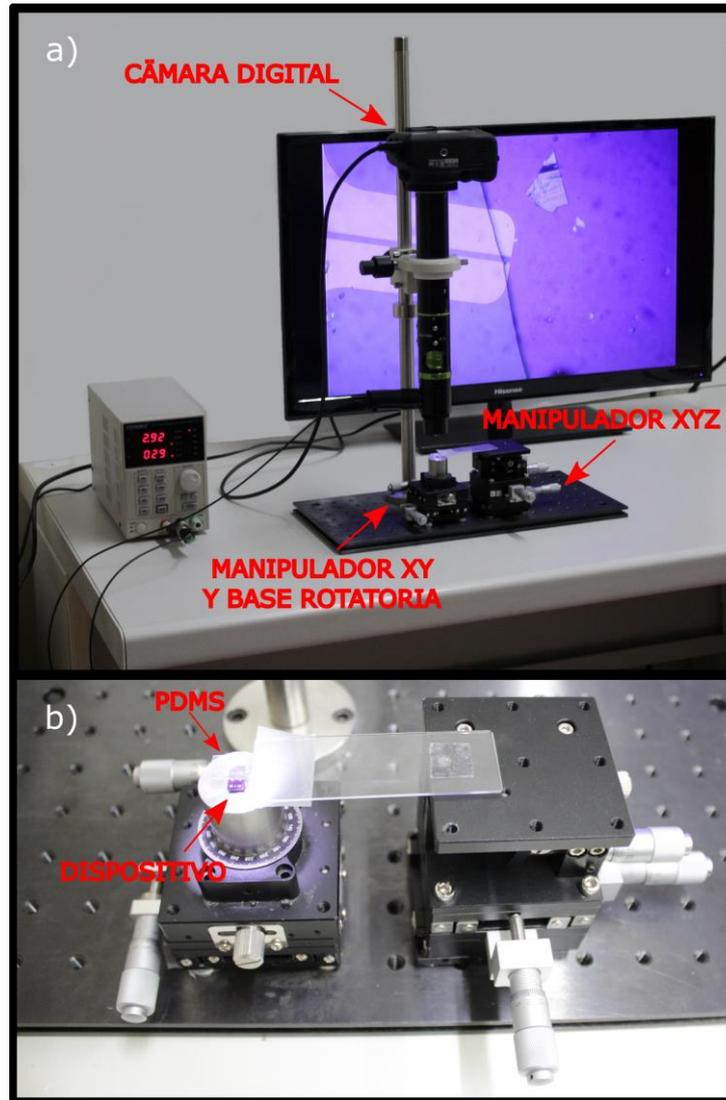


Figura 3-14 Montaje experimental destinado a la transferencia de copos de material bidimensional a un sustrato. a) Montaje al completo. b) Manipulador XY con base rotatoria para el sustrato y manipulador XYZ donde se sitúa el PDMS con material bidimensional.

Una vez que tenemos tanto el copo como el sustrato en las posiciones deseadas, se dejará enfocado el sustrato mientras bajamos el PDMS mediante el manipulador, hasta que seamos capaces de ver el copo medianamente bien para ser capaces de recolocar en caso de que se haya desalineado antes de que entren en contacto el PDMS con el sustrato y queden pegados. Seguimos bajando el PDMS hasta que, tanto sustrato como el copo, estén enfocados al mismo tiempo, momento en el que ambos empezarán a entrar en contacto y que se notará por un cambio de color. Para asegurarnos de que ambas partes están bien en contacto, podemos quitar zoom y alejar la imagen para ver un espacio más amplio del proceso y, en caso de que haya alguna burbuja o no se haya realizado correctamente el proceso, podemos hacer presión suavemente, con un bastoncillo de algodón, por ejemplo, y así conseguir que el contacto sea lo mejor posible.

Llegados a este punto, toca retirar el sello PDMS. Esta retirada puede ser rápida hasta encontrarnos cerca del copo, donde disminuirémos la velocidad para que se haga lentamente y que podemos controlar gracias a la naturaleza viscoelástica de la que goza el PDMS, llegando hasta una precisión mayor a $1 \mu\text{m/s}$. La parte de retirar el PDMS en la zona del copo es la más delicada y habrá que hacerla de la forma más cuidadosa posible para que se realice con éxito. En casos que sean más complicados se puede aplicar un pequeño truco que consiste en mover en el eje X la plataforma donde se encuentra el sustrato, aplicando así una tensión de cizalla que permite que el depósito del copo sobre el sustrato se haga con mayor facilidad. En la Figura 3-15 encontramos un resumen del proceso en forma de distintas fotografías.

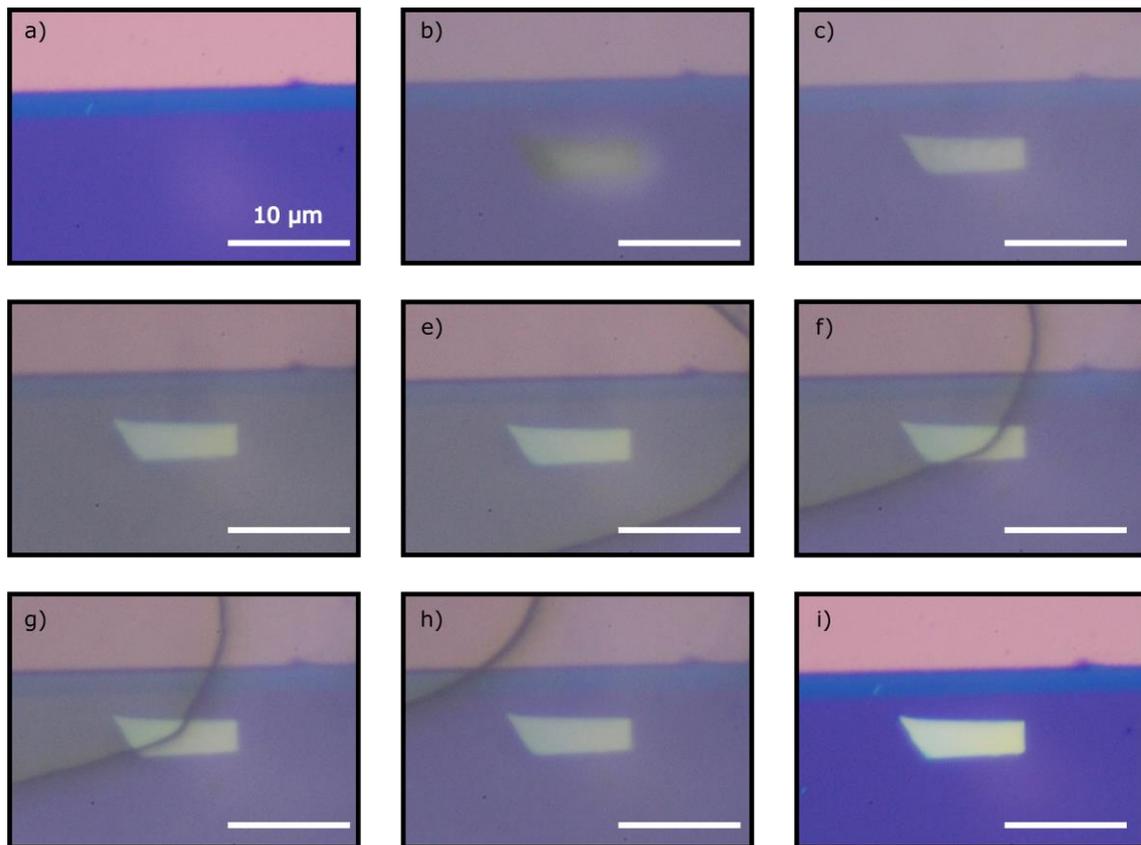


Figura 3-15 Fotografías del proceso de transferencia de un copo de material 2D tomadas en el montaje experimental de transferencia. a) Vista del sustrato. b) Vista del sustrato enfocado, con el PDMS y el copo que se quiere transferir encima. c) Vista del copo y del sustrato enfocados al mismo tiempo, por lo que ambos se encuentran muy cercanos. d) PDMS y sustrato en contacto. e) Proceso de retirada del PDMS, donde se puede ver que se está despegando por el lado derecho de la imagen. f) Proceso de retirada ya entrado en el copo. g) Proceso de retirada abandonando el copo. h) El proceso de retirada ya ha salido del copo. i) Vista del copo transferido sobre el sustrato.

3.5 Caracterización optoelectrónica

A través de este método podremos caracterizar los dispositivos fabricados tanto como un transistor de efecto campo (FET), como un fotodetector. El esquema de este tipo de dispositivo se puede encontrar en la Figura 2-1 vista en secciones anteriores.

El montaje experimental (llamado estación de puntas) para este método está compuesto por: una unidad de medición KEITHLEY 2450; fuentes de voltaje TENMA; cámara digital acoplada a una lente de zoom, que se conecta a un monitor; y tres manipuladores XYZ diseñados para que las puntas conectoras salientes del KEITHLEY (*drain* y *source*) y del TENMA (*gate*) queden dispuestas para su conexión con el dispositivo, que se encuentra sobre una base rotatoria. Esta estación de puntas se puede ver en la Figura 3-16.

Las fuentes de alimentación TENMA dan una corriente continua entre 0 y 60 voltios y, a través de su interconexión, se consigue un voltaje para la puerta de entre -60 y 60 voltios. Estas fuentes, aun pudiendo ser controladas manualmente, son controladas mediante scripts de MATLAB ya que hacen que las medidas sean más rápidas, cómodas y fiables.

La unidad KEITHLEY es la encargada de lanzar medidas “corriente vs voltaje” (IV) y “corriente vs tiempo” que nos van a permitir caracterizar nuestro dispositivo. Como ya pasaba con las fuentes de alimentación, el KEITHLEY será controlado mediante scripts de MATLAB por los mismos motivos.

Por otro lado, se dispone de una cámara digital (LapSun) acoplada a una lente de tubo que permite realizar zoom además de una pieza giratoria que permite enfocar gracias al movimiento del tubo. El tubo posee una entrada para acoplar una luz blanca o una fibra óptica, permitiendo así realizar medidas optoelectrónicas en este mismo montaje experimental. Todo este conjunto se encuentra conectado a un monitor que permite ver el dispositivo y así poder realizar las conexiones oportunas con mayor facilidad.

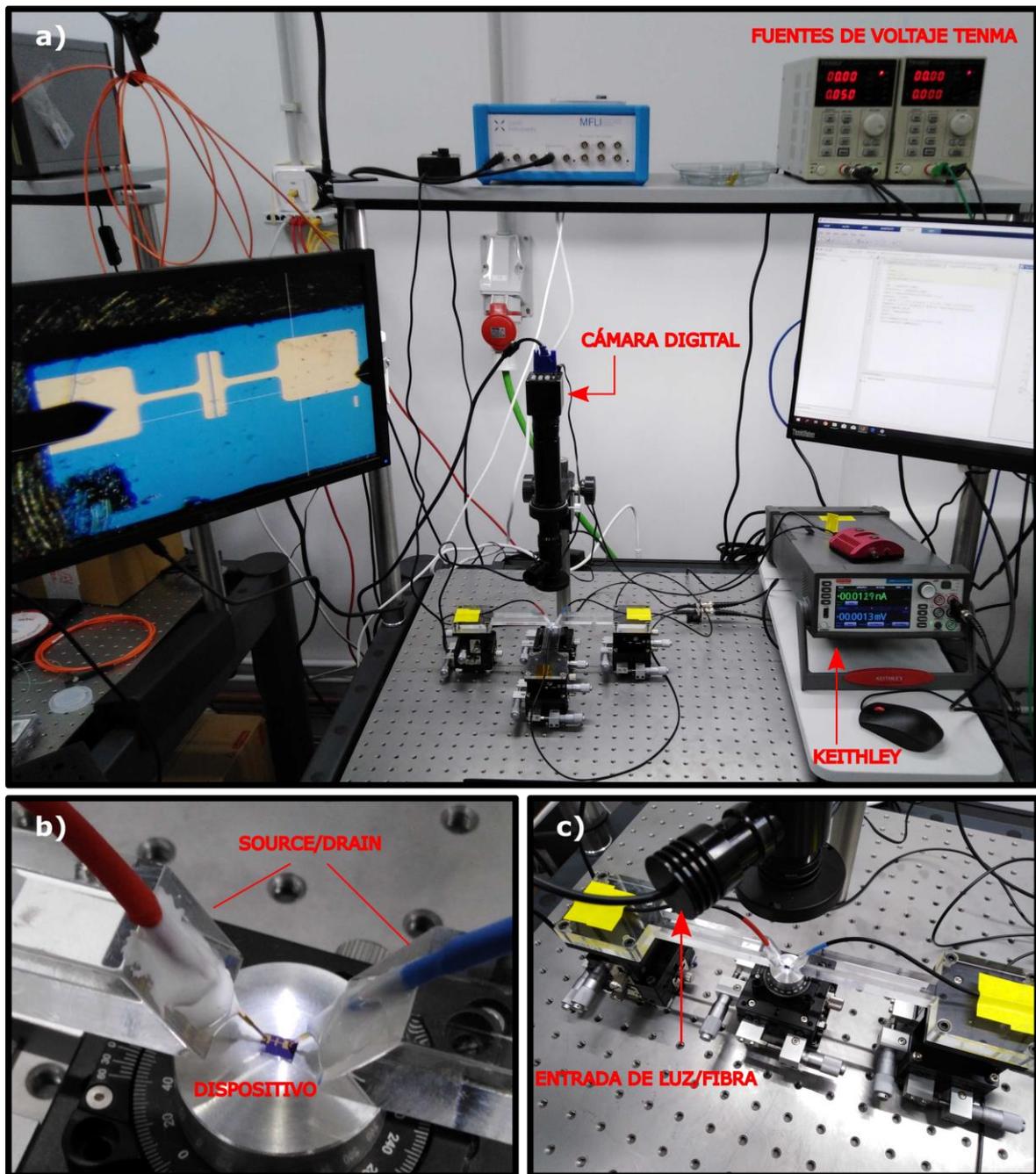


Figura 3-16 a) Montaje experimental (estación de puntas) completo para la medición y caracterización de los dispositivos. b) Puntas de fuente (*source*) y drenador (*drain*) sobre los electrodos de un dispositivo. c) Manipuladores con puntas y dispositivo. Entrada para la luz/fibra a la lente de tubo para poder exponer el dispositivo a esta luz.

Anteriormente ya se introdujo sobre el uso de la fibra óptica para medidas optoelectrónicas. Esta fibra va conectada a diodos emisores de luz (LED por sus siglas en inglés) de distintas longitudes de onda (470, 530, 595, 660, 740, 850 y 1050 nm. Figura 3-17), cuya potencia puede regularse manualmente o mediante una fuente de alimentación (voltaje hasta 5V máx.) y que además incluyen un conector coaxial que permite modular el LED mediante una señal y frecuencia generada a través de un generador de señales de THORLABS.

Por otro lado, también se dispone de una lámpara de xenón acoplada a un monocromador (BENTHAM) que es capaz de generar longitudes de onda entre 280 y 1100 nm en pasos de 1 nm. Por otro lado, para ser capaces de llegar a longitudes de onda mayores, se dispone de un láser blanco (FYLA SCT500) que mediante un monocromador casero (basado en un motor controlado por ordenador que rota una red de difracción), es capaz seleccionar la longitud de onda del espectro del láser blanco, llegando a longitudes de onda mucho mayores (hasta 2000-2100 nm). Este último láser es más complejo ya que necesita ser calibrado previamente para saber la relación entre el ángulo de rotación de la red de difracción y la longitud de onda.



Figura 3-17 Conjunto de LEDs de diferentes longitudes de onda.

Por otra parte, es necesario saber la potencia con la que incide cada longitud de onda sobre el dispositivo. Para ello se dispone de un medidor de potencias THORLABS con un sensor intercambiable (PM100D), para ajustar la medida de potencia a distintos rangos de longitudes de onda. Este medidor de potencias se configura internamente indicando la longitud de onda en la que se realizará la medida y ajustando a cero el sensor con la luz entorno en la que se realiza la medida para que esta sea la más realista posible.

4 Resultados y discusión

En esta sección se mostrarán los diferentes dispositivos fabricados, tanto en substratos rígidos como flexibles, acompañados de sus resultados. Estos dispositivos se fabricaron esencialmente de fósforo negro, aunque también se verán, debido a los resultados obtenidos, dispositivos cuyo canal será MoS_2 y encima de este material irá depositado el fósforo negro.

Como preámbulo de las secciones que se verán a continuación, se ha hecho un pequeño estudio sobre cómo afecta la degradación del fósforo negro en la vida de un fotodetector fabricado con este material. Este experimento se ha hecho ya que la degradación es uno de los grandes inconvenientes de este material y es necesario conocer cuál será la vida útil del dispositivo.

Lo primero que se ha hecho es fabricar un dispositivo de fósforo negro como canal entre los electrodos como se puede ver en la Figura 4-1. El copo elegido no es homogéneo y tiene varias capas distintas, pero entre los electrodos se ha transferido una parte homogénea de espesor.

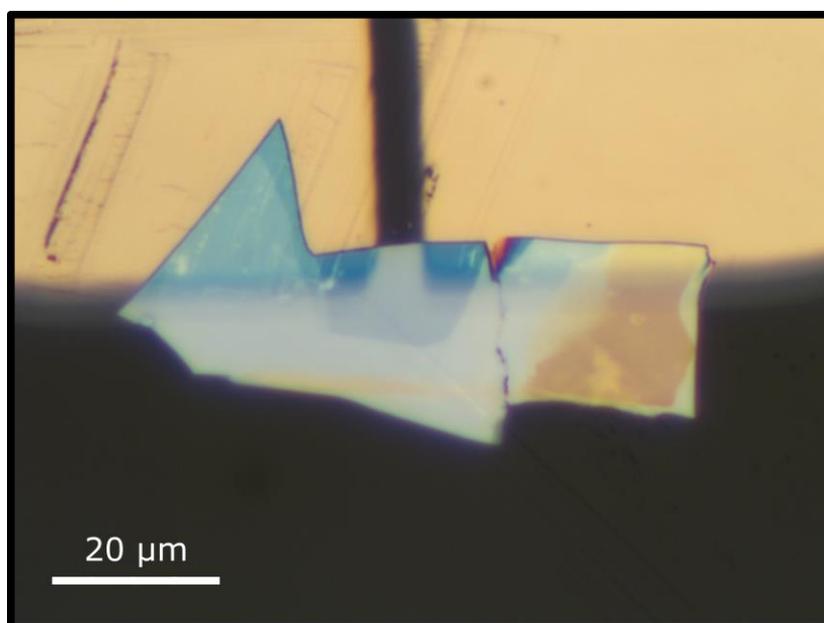


Figura 4-1 Copo de fósforo negro transferido entre dos electrodos.

Una vez se tiene el dispositivo fabricado, se realizan unas series de medidas durante varios días, hasta ver cuándo deja de funcionar el dispositivo si es que esto llega a ocurrir. En la Figura 4-2 se pueden ver los resultados que se han obtenido para este dispositivo.

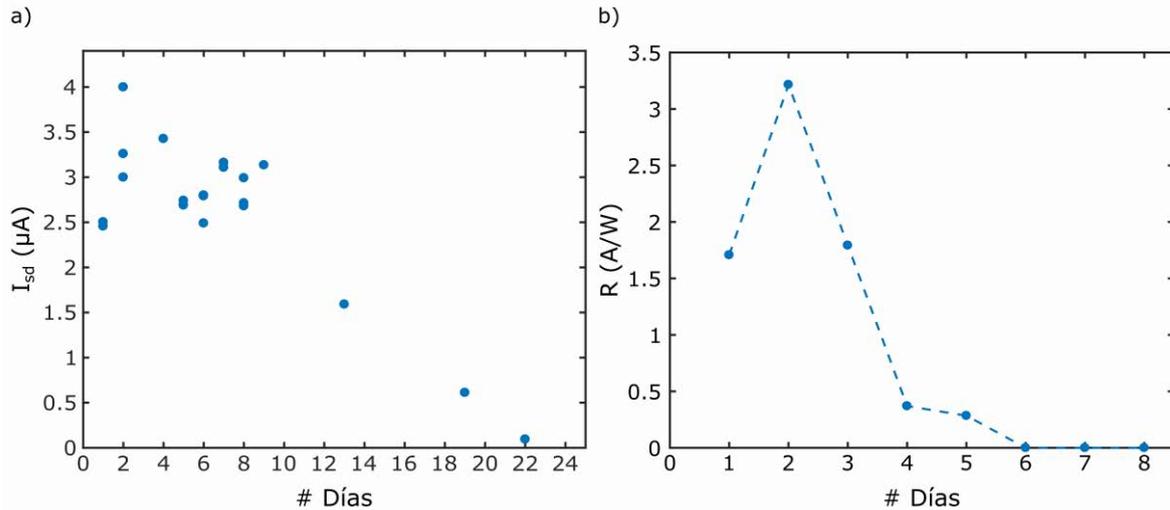


Figura 4-2 Corriente para el voltaje máximo del rango medido frente a los días de vida del dispositivo. b) Responsividad del dispositivo frente a los días de vida del dispositivo.

Se han elegido dos factores a la hora de determinar la “muerte” del dispositivo: corriente en oscuridad medida aplicando un voltaje de 0.1 V, como parámetro de un transistor y responsividad (mediante ecuaciones [4] y [5]) a 470 nm aplicando un voltaje de 0.1 V, como el parámetro de un fotodetector. En el panel a) de la Figura 4-2 se puede ver el resultado de la corriente en función de los días. Como se puede observar, la corriente se va reduciendo y pasados 22 días llega a un valor nulo por lo que, a partir de este momento, el dispositivo va a dejar de funcionar completamente.

En cuanto a la responsividad en función de los días, podemos encontrar su evolución en el panel b) de la Figura 4-2. En esta figura se puede observar que, pasado 6 días, nuestro dispositivo deja de funcionar completamente como un fotodetector. La fotorrespuesta mínima que se pudo medir fue de 10nA y la máxima de 113nA. Para conseguir 1 A/W de responsividad, es necesario una fotorrespuesta de al menos 35nA en este caso. La responsividad se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$R = \frac{I_{sd-iluminado} - I_{sd-oscuridad}}{P_{eff}} [A/W] \quad [4]$$

En esta ecuación, encontramos la fotocorriente que se obtiene (diferencia entre la corriente iluminando y sin iluminar) en el numerador y la potencia efectiva obtenida en el denominador, obtenida mediante la expresión:

$$P_{eff} = P_{in} \times \frac{A_{device}}{A_{fiber_spot}} \quad [5]$$

donde P_{in} es la potencia del láser medida sobre la muestra, A_{device} es el área del dispositivo (parte del material bidimensional que ocupa el canal) y A_{spot} es el área del spot del LED/láser (depende de la fibra óptica que se utilice). La responsividad se mide en $[A/W]$.

Como una posible solución para evitar la degradación del fósforo negro y alargar la vida del dispositivo, se encapsuló el fósforo negro con nitruro de boro. Se ha elegido este material ya que es un gran aislante y es más transparente cuanto más fina sea la capa que se obtiene. Este encapsulamiento se puede ver en la Figura 4-3.

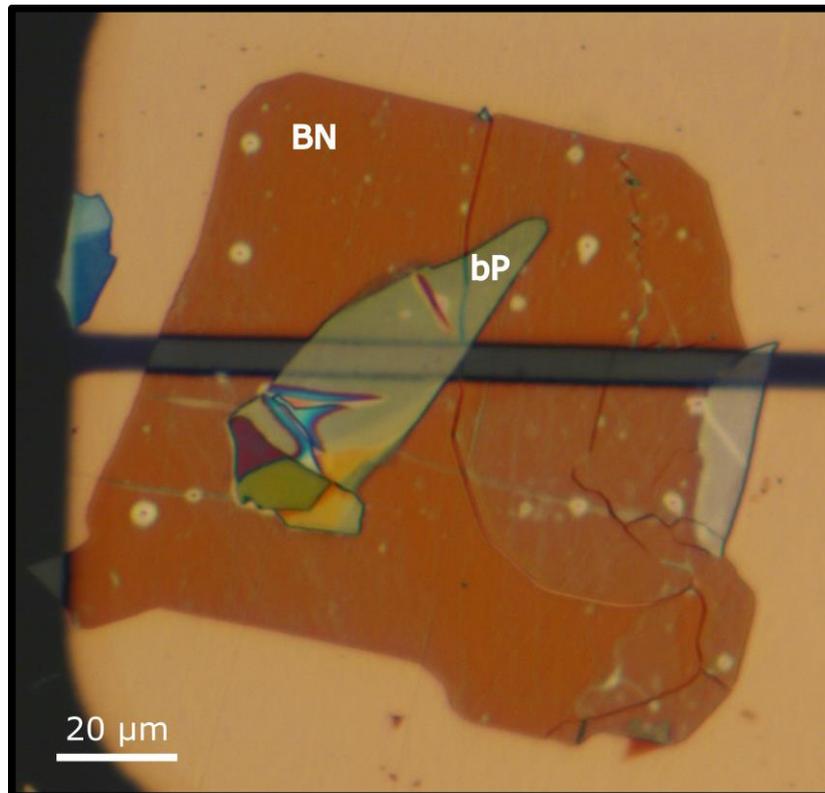


Figura 4-3 Copo de fósforo negro transferido entre dos electrodos y encapsulado mediante una capa de nitruro de boro (BN).

A continuación, en la Figura 4-4, se pueden ver los resultados de este dispositivo de fósforo negro encapsulado, de la misma forma que en el experimento anterior sin encapsular. Estos resultados nos ayudarán a la hora de determinar si el encapsulado tiene efecto alguno sobre nuestro dispositivo.

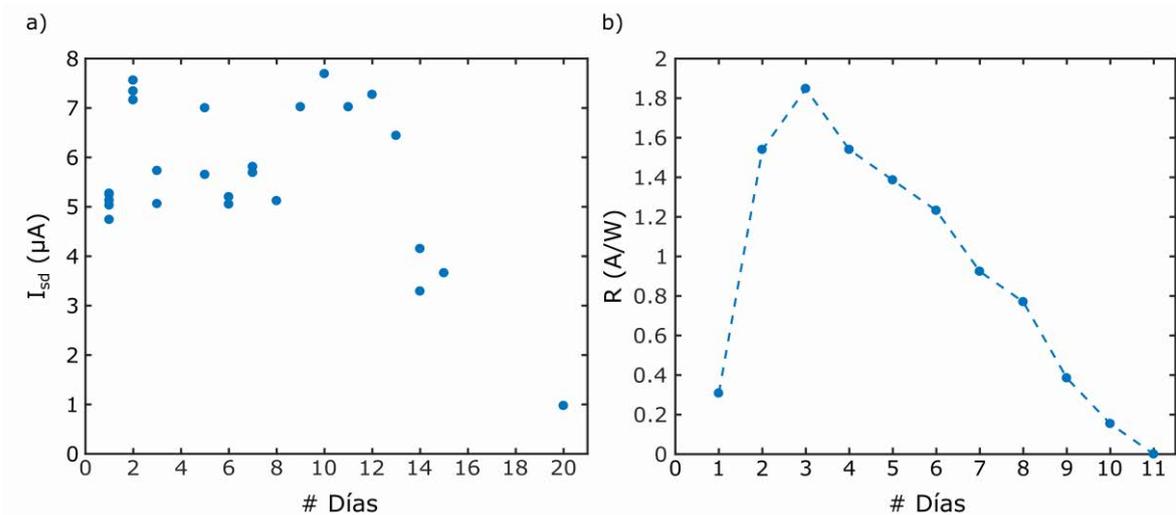


Figura 4-4 Corriente para el voltaje máximo del rango medido frente a los días de vida del dispositivo encapsulado. b) Responsividad del dispositivo frente a los días de vida del dispositivo encapsulado.

Como se puede observar, la vida del dispositivo como un transistor es prácticamente la misma en duración total, aunque parece que tarda algún día más en notarse los efectos de la degradación. Por otro lado, como fotodetector se puede observar como su responsividad aguanta el doble de días hasta llegar a cero. A la vista de estos resultados vemos que no es un método perfecto, ya que no se hace en una atmósfera controlada entre otras cosas, pero puede alargarse algo más la vida del dispositivo fotodetector. Seguramente la mejor solución sería realizar todos los pasos, tanto de fabricación como de medida, en atmósfera controlada.

Con estos resultados, los dispositivos que se fabrican en próximas subsecciones no irán encapsulados ya que aumenta el tiempo que hay que dedicar para ello. Por esta razón, las medidas se harán siempre lo antes posible, el primer o segundo día, para garantizar que las medidas sean lo más fiables posible.

4.1 Dispositivos rígidos

Los dispositivos que se van a ver dentro de esta subsección son fabricados con un sustrato de SiO_2 (óxido de silicio), material rígido que no podrá someterse a tensiones sin que se produzca una rotura. En la Figura 4-5 se puede ver una imagen de una oblea con varios electrodos de oro depositados encima de este tipo de sustrato.

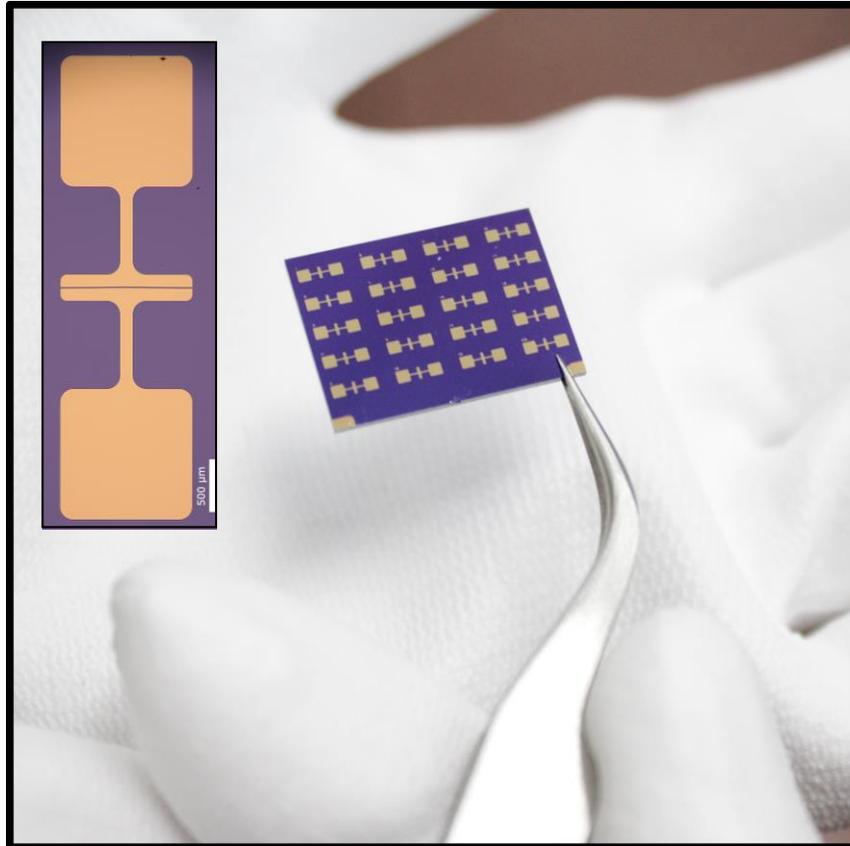


Figura 4-5 Oblea de óxido de silicio (SiO_2) con electrodos de oro sobre ella, junto a una ampliación de uno de estos electrodos.

Siguiendo la metodología de exfoliación (subsección 3.1) y transferencia (subsección 3.4.1), se procede a la fabricación de dispositivos. El primer dispositivo fabricado será el de un copo de fósforo negro en el canal entre dos de los electrodos como se muestra en la Figura 4-6.

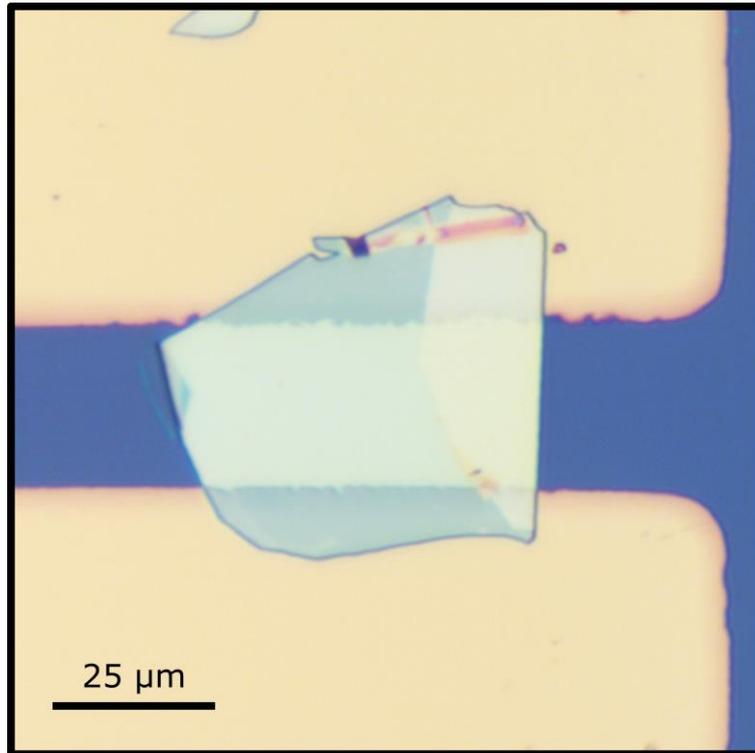


Figura 4-6 Primer copo multicapa de fósforo negro entre los electrodos de un FET.

Una vez tenemos el dispositivo fabricado, toca colocarlo en la estación de puntas que se vio en la subsección 3.5 y empezar a caracterizarlo. Las dos figuras más comunes para caracterizar estos dispositivos son las de “corriente vs voltaje”, como muestra la Figura 4-7 a) y “corriente vs tiempo”, como muestra la Figura 4-7 b).

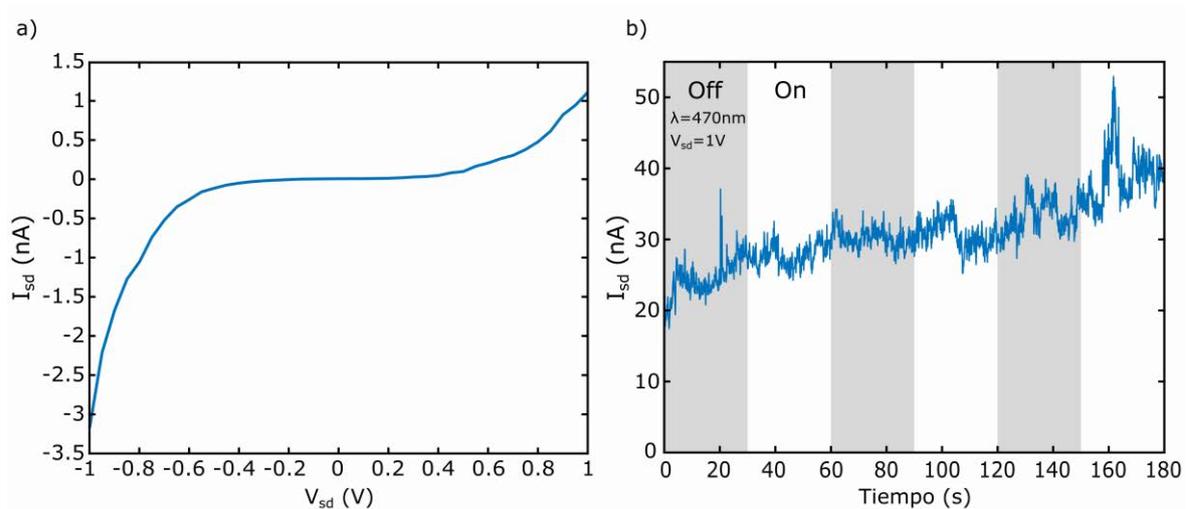


Figura 4-7 a) Gráfica corriente frente a voltaje (I_{sd} - V_{sd}) del dispositivo. b) Respuesta de encendido y apagado para un led de 470 nm, del dispositivo.

Como se puede ver en el panel a) de la figura anterior, la corriente aumenta un poco cuando se expone el copo a la luz, frente a la corriente en oscuridad. Por otro lado, la del panel b) deja en evidencia que el ruido que produce este material, comparado con la señal cuando está expuesta a cambios de On/Off de un led, es del mismo orden o mayor, teniendo una SNR baja que, por lo tanto, no hace que sea fácil o posible distinguir fotorrespuesta en la mayoría de las ocasiones. Todo esto lleva a que sea prácticamente imposible calcular la responsividad del dispositivo, siendo esta responsividad una figura de mérito importante en estos casos.

A veces, al hacer *annealing*⁶ a un dispositivo fabricado con un material bidimensional, sus propiedades mejoran, por lo que el siguiente paso para ver si se pueden obtener mejores resultados es recalentar el dispositivo durante unas pocas horas a una temperatura controlada alrededor de 80-100 °C. En la Figura 4-8 se pueden ver los mismos resultados anteriores, pero después de someter la muestra a este proceso.

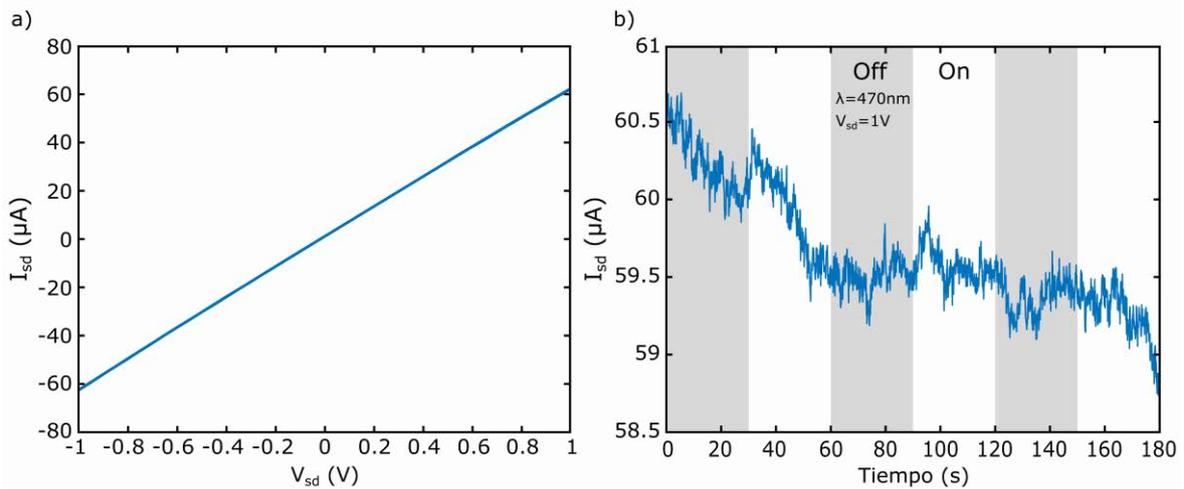


Figura 4-8 a) Gráfica corriente frente a voltaje (I_{sd} - V_{sd}) del dispositivo con *annealing* hecho. b) Respuesta de encendido y apagado para un led de 470 nm, para el dispositivo con *annealing* hecho.

Como se puede comprobar con estos resultados, la corriente en oscuridad en un mismo rango de voltaje crece varias órdenes de magnitud (hasta 4 veces) volviéndose más lineal y, aunque el dispositivo se vuelve más estable ya que la desviación del ruido es menor, éste no mejora su señal respecto al ruido entre otras cosas porque, al igual que la corriente en oscuridad, el ruido aumenta varios órdenes de magnitud, pero no así la fotorrespuesta. Por esto, la fotorrespuesta no podrá ser calculada como pasaba ya antes de aplicar el proceso de *annealing* al dispositivo.

A continuación, se muestra otro dispositivo de fósforo negro fabricado. En la Figura 4-9 se puede ver cómo queda el copo transferido entre los electrodos. En esta caracterización, se procede a comparar los resultados medidos en el dispositivo según está al fabricarlo, frente a los resultados medidos cuando el dispositivo está siendo sometido a una temperatura mayor de forma constante mientras duran las medidas.

⁶ *Annealing*: su traducción al español sería "recocido" y se refiere al tratamiento térmico al que se somete un material durante un tiempo determinado.

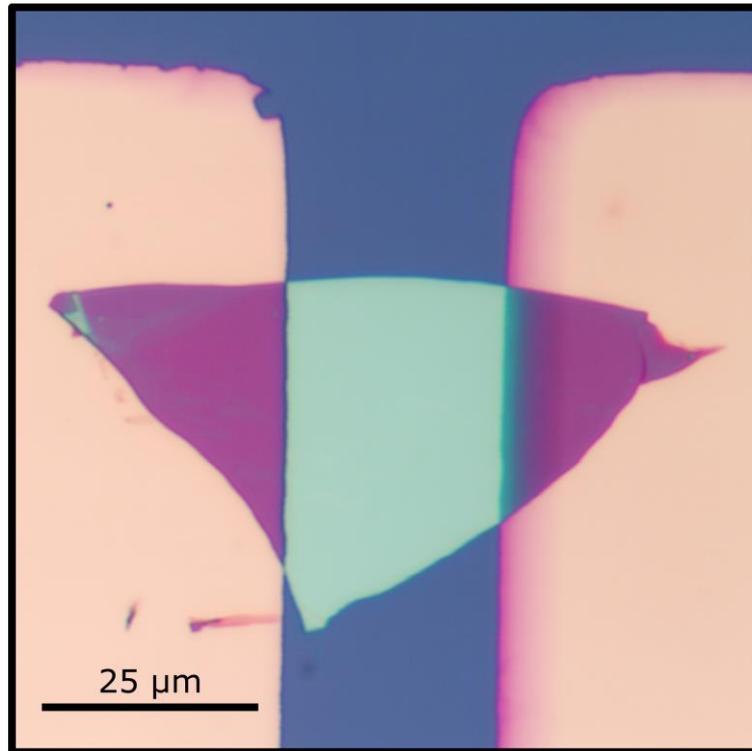


Figura 4-9 Segundo copo multicapa de fósforo negro entre los electrodos de un FET.

Como se observa en la Figura 4-10, la corriente en el mismo rango de voltaje aumenta en un orden de magnitud y se vuelve más lineal. Este resultado era de esperar ya que veíamos algo similar al hacer *annealing* sobre un dispositivo.

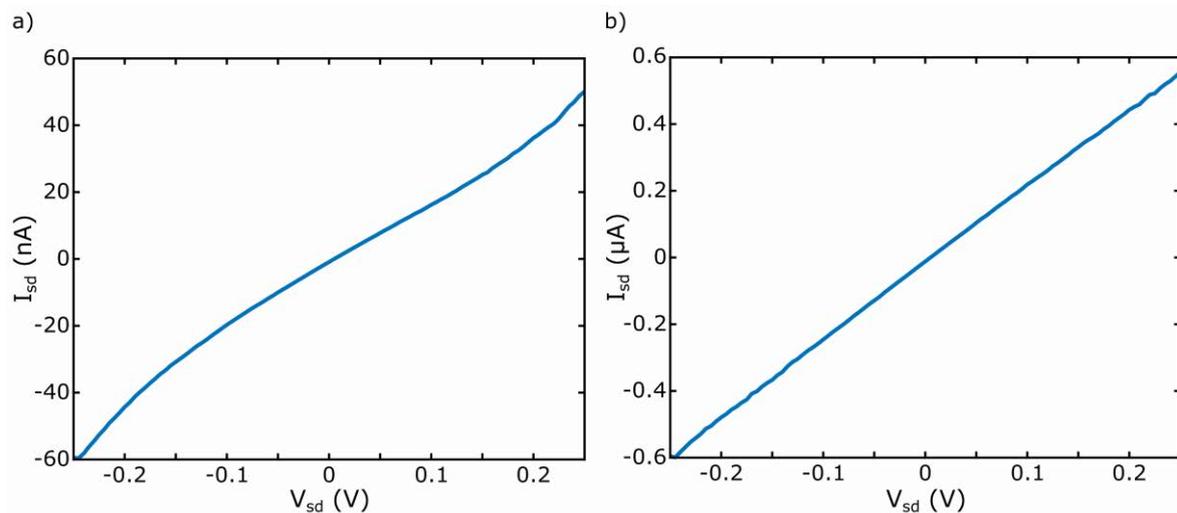


Figura 4-10 a) Gráfica corriente frente a voltaje (I_{sd} - V_{sd}) para el dispositivo en temperatura ambiente. b) Gráfica corriente frente a voltaje (I_{sd} - V_{sd}) para el dispositivo mientras se mantiene a una temperatura de 80 °C durante las medidas.

A continuación, se prueba otra metodología para ver la fotorrespuesta del dispositivo. En esta ocasión se modula la luz a una frecuencia determinada, 2Hz en nuestro caso ya que se encuentra lo suficientemente lejos del ruido rosa de bajas frecuencias ($1/f$) y del ruido eléctrico que encontramos en la mayoría de los dispositivos a 50 Hz. En la Figura 4-11 se puede ver esta modulación a temperatura ambiente (a) y con el dispositivo calentando a 80 °C, ambas con una longitud de onda de 660nm. Como se puede ver, a temperatura ambiente la modulación se distingue razonadamente bien, en cambio a 80 °C el aumento del ruido hace que se vea peor.

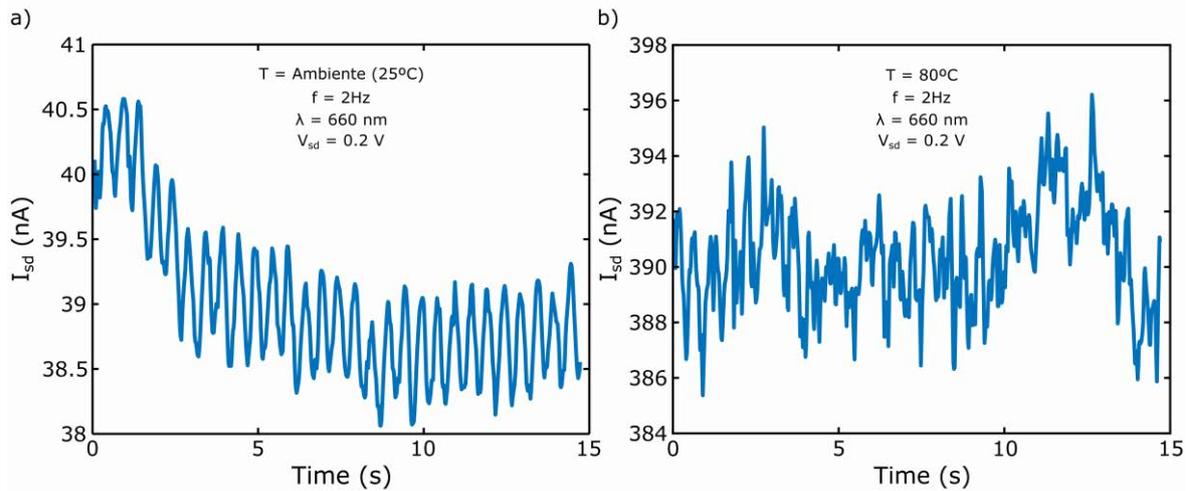


Figura 4-11 a) y b) Respuesta temporal de corriente al incidir una longitud de onda de 660 nm modulada a 2Hz y con un voltaje de 0.2 V, a temperatura ambiente y 80 °C respectivamente.

Una mejor forma de visualizar los resultados es mediante la FFT de la señal en el tiempo. Estos resultados se muestran en la Figura 4-12. En esta figura podemos ver cómo en temperatura ambiente (a) se ve un pico bastante pronunciado a 2 Hz, en relación con la fotocorriente producida por esta longitud de onda. Por otro lado, a 80 °C (b) vemos como la corriente en oscuridad aumenta, por lo que el ruido será mayor y una misma fotocorriente será más difícil de ver. Esto se puede ver ya que el pico a 2 Hz ya no sobresale tanto.

Estas medidas se realizaron para longitudes de onda mayores pero se obtuvieron peores resultados en temperatura ambiente (a 850nm ya no se distinguía señal de ruido), pero peor todavía a 80 °C como se puede ver en el panel c) de la Figura 4-12, donde no se atisba el pico de fotocorriente en ninguna de las longitudes de onda.

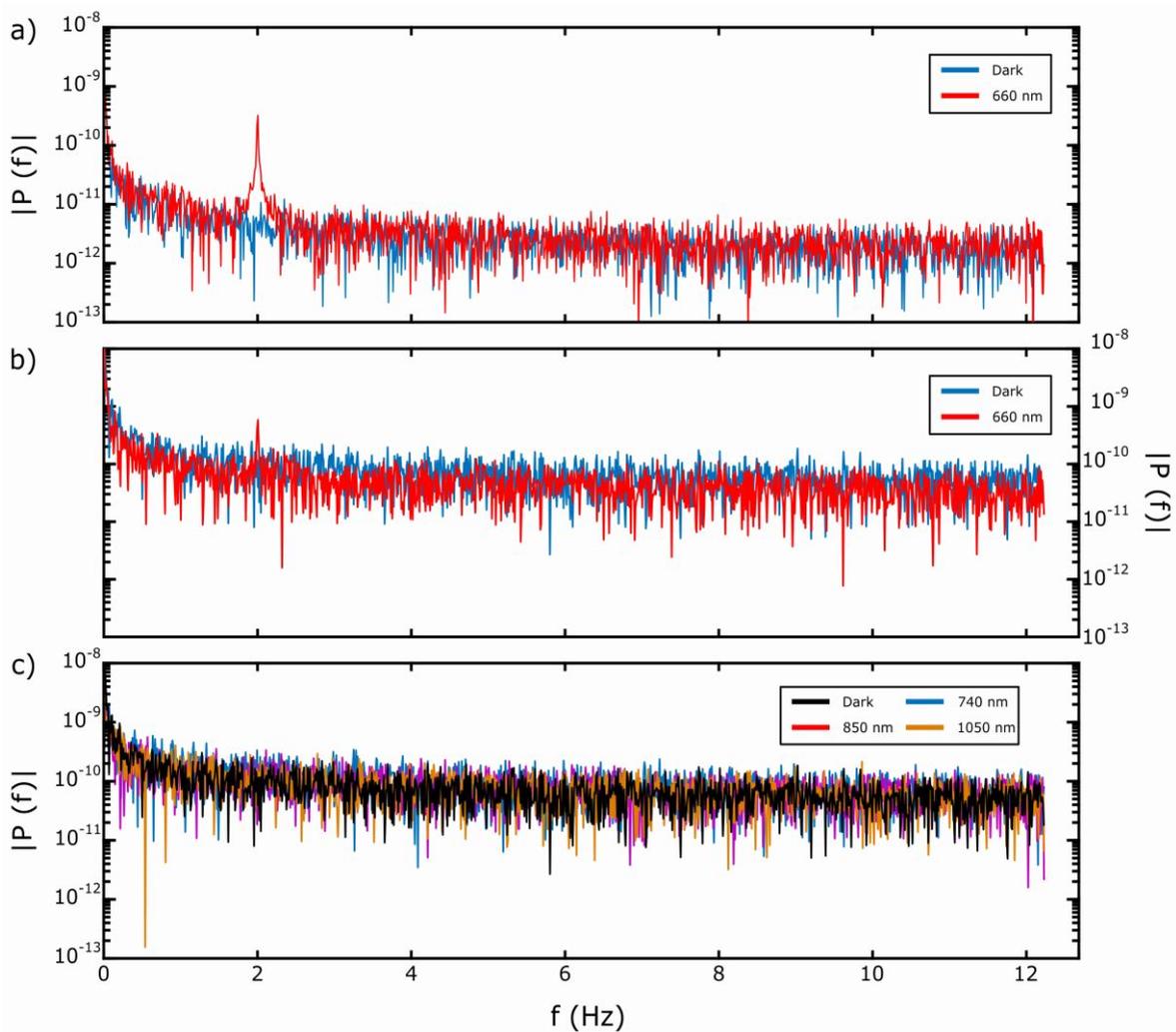


Figura 4-12 a) y b) FFT de la respuesta temporal de la corriente en oscuridad y de la respuesta a una longitud de onda de 660 nm modulada a 2Hz, para temperatura ambiente y 80 °C respectivamente. c) FFT de la respuesta temporal de la corriente en oscuridad y de la respuesta a unas longitudes de onda de 740, 850 y 1050 nm moduladas a 2Hz a 80 °C.

Viendo que los resultados obtenidos anteriormente no son buenos, se opta por realizar otro tipo de dispositivos. Éstos consisten en un copo de MoS₂ como canal del FET, y un copo de fósforo negro sobre el MoS₂, sin que este segundo material tenga ningún contacto directo con los electrodos. Con esto se quiere conseguir que el dispositivo sea estable gracias al MoS₂ y que absorba en el infrarrojo gracias al fósforo negro y su interacción con el MoS₂. En la Figura 4-13 se puede encontrar este dispositivo con los materiales transferidos entre los electrodos.

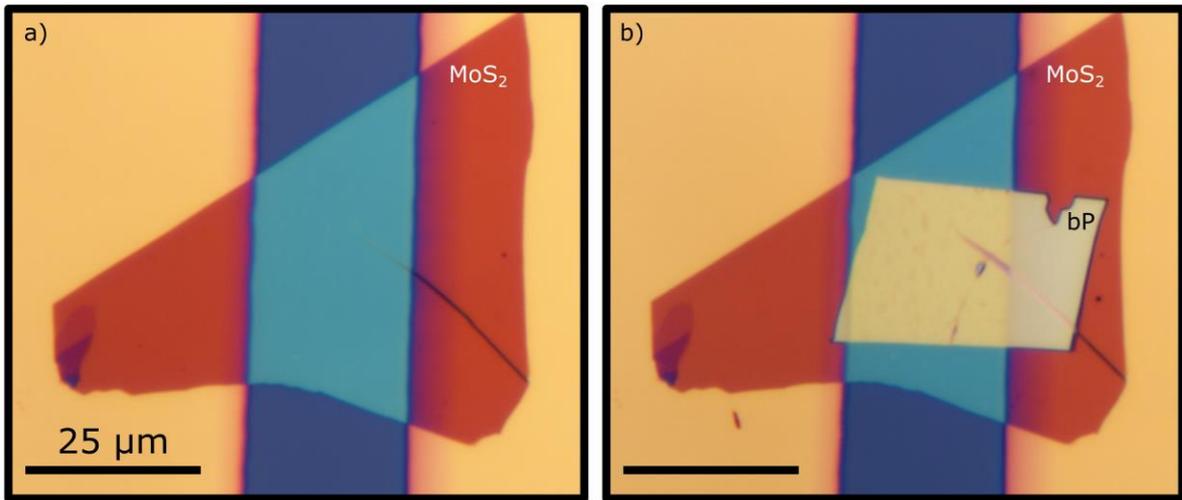


Figura 4-13 Segundo copo multicapa de MoS₂ entre los electrodos de un FET. b) Copo multicapa de fósforo negro sobre el copo de MoS₂ visto en a).

Para comparar ambos dispositivos, la primera medida que se realiza es la fotorrespuesta para 4 potencias distintas de un mismo LED fijo de 660 nm de longitud de onda. Estas medidas se encuentran en la Figura 4-14. Como era de esperar, por los resultados que se han ido obteniendo anteriormente, la respuesta del dispositivo que incluye fósforo negro es más ruidosa que la respuesta del dispositivo de MoS₂. En el panel c) de esta figura encontramos la comparativa de fotorrespuesta normalizada a la potencia, para ambos dispositivos. Esta fotorrespuesta normalizada es mayor para el dispositivo de MoS₂ cuando la potencia es baja, pero confluyen a un mismo punto cuando se alcanza la potencia máxima que da el LED. La fotorrespuesta normalizada es un acercamiento a la responsividad, pero se ha realizado así ya que la responsividad tiene sentido para comparar diferentes longitudes de onda a una misma potencia.

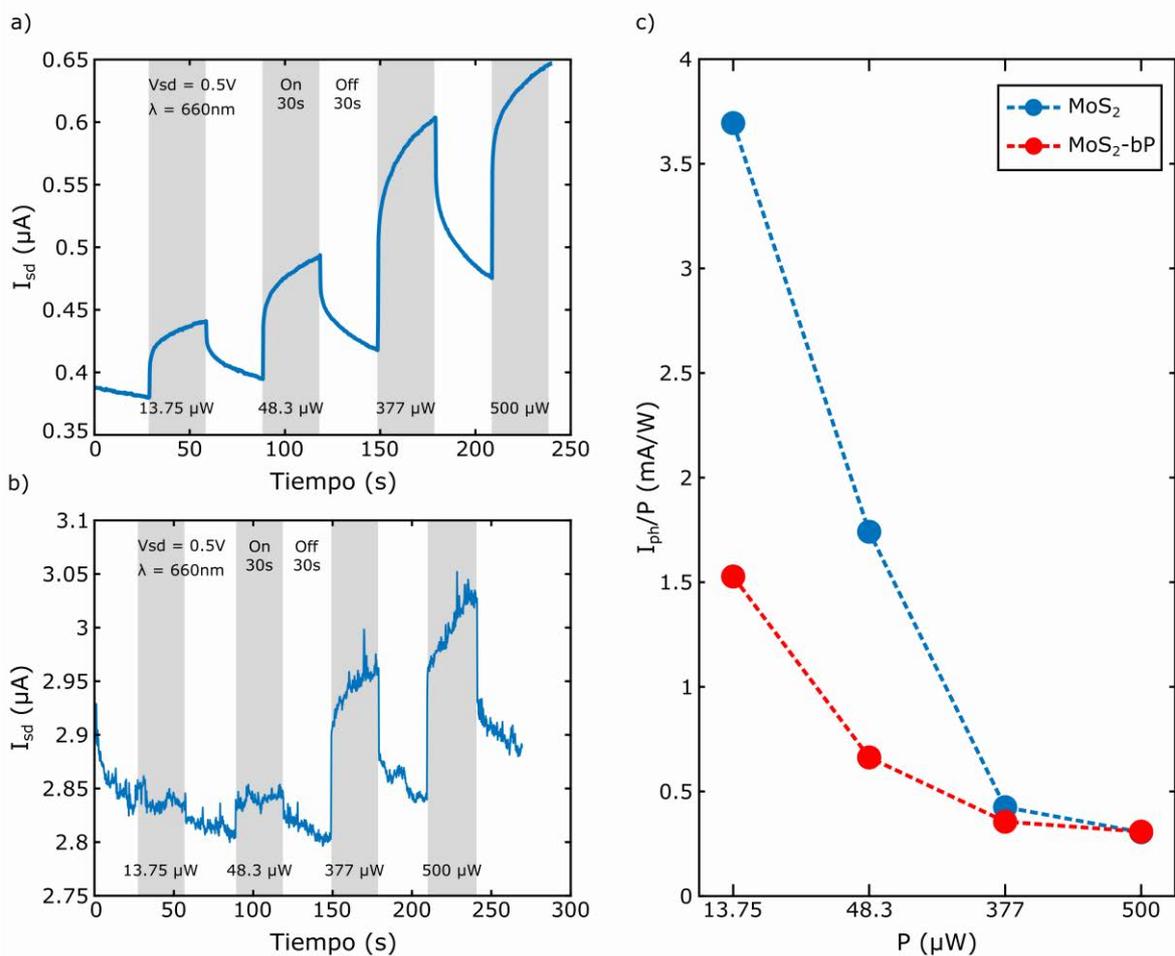


Figura 4-14 a) y b) Respuestas del dispositivo con MoS₂ y del dispositivo con fósforo negro encima del MoS₂ respectivamente, para 4 potencias distintas de un LED de 660 nm de longitud de onda. c) Comparativa de la fotorrespuesta normalizada a la potencia para ambos dispositivos.

Por otra parte, se ha realizado medidas de encendido y apagado (On-Off) en el tiempo, variando la longitud de onda por cada periodo temporal de 20 segundos (10 segundos On, 10 segundos Off) mediante el láser blanco FYLA SCT500. En la Figura 4-15 encontramos el resultado para el dispositivo fabricado únicamente con MoS₂, donde el panel a) refleja la respuesta en el rango 500 – 1000 nm y b) el rango 1000 – 1750 nm. Las medidas se realizan separando estos dos rangos ya que es necesario aplicar un filtro que elimine las longitudes de onda hasta 1000 nm y así evitar los armónicos en el segundo rango. La decisión de que el segundo rango llegue hasta 1750nm y no hasta 2000 se debe a que el dispositivo ya no mostraba ninguna respuesta. En la Figura 4-16 encontramos los mismos resultados anteriores para el dispositivo de MoS₂ + bP, donde esta vez el segundo rango si que lo encontramos de 1000 a 2000 nm.

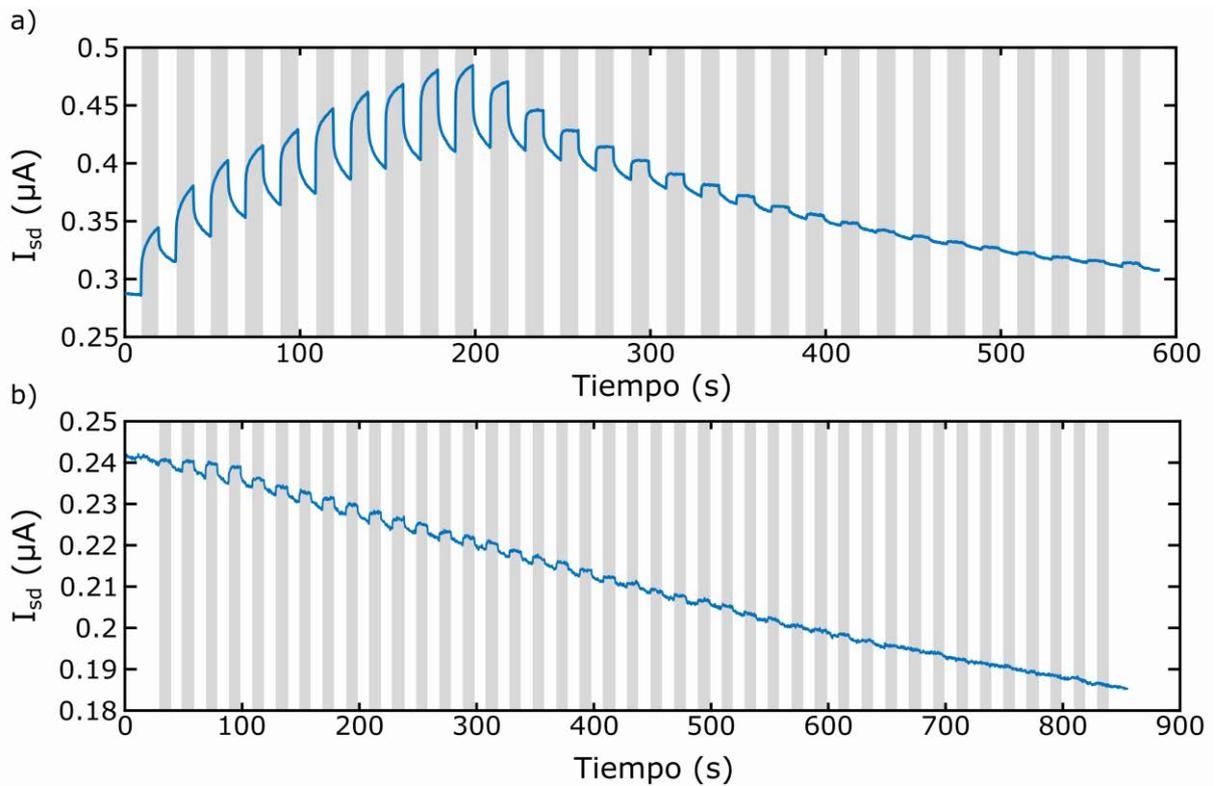


Figura 4-15 a) y b) Respuesta a lo largo del tiempo para el rango de longitudes de onda comprendido entre 500 - 1000 nm y 1000 – 1750 nm respectivamente, con el mismo periodo para cada longitud de onda, para el dispositivo de MoS₂.

Para el dispositivo de MoS₂ se obtiene un resultado en el que la fotorrespuesta llega a notarse hasta los 1500 – 1600 nm de longitud de onda. En cambio, para el dispositivo que lleva fósforo negro, nos encontramos con resultados distintos. En este caso, la respuesta del dispositivo llega hasta los 2000 nm de longitud de onda. Se puede afirmar que es debido al fósforo negro ya que en el caso del dispositivo con MoS₂ se ha comprobado que la respuesta desaparecía antes.

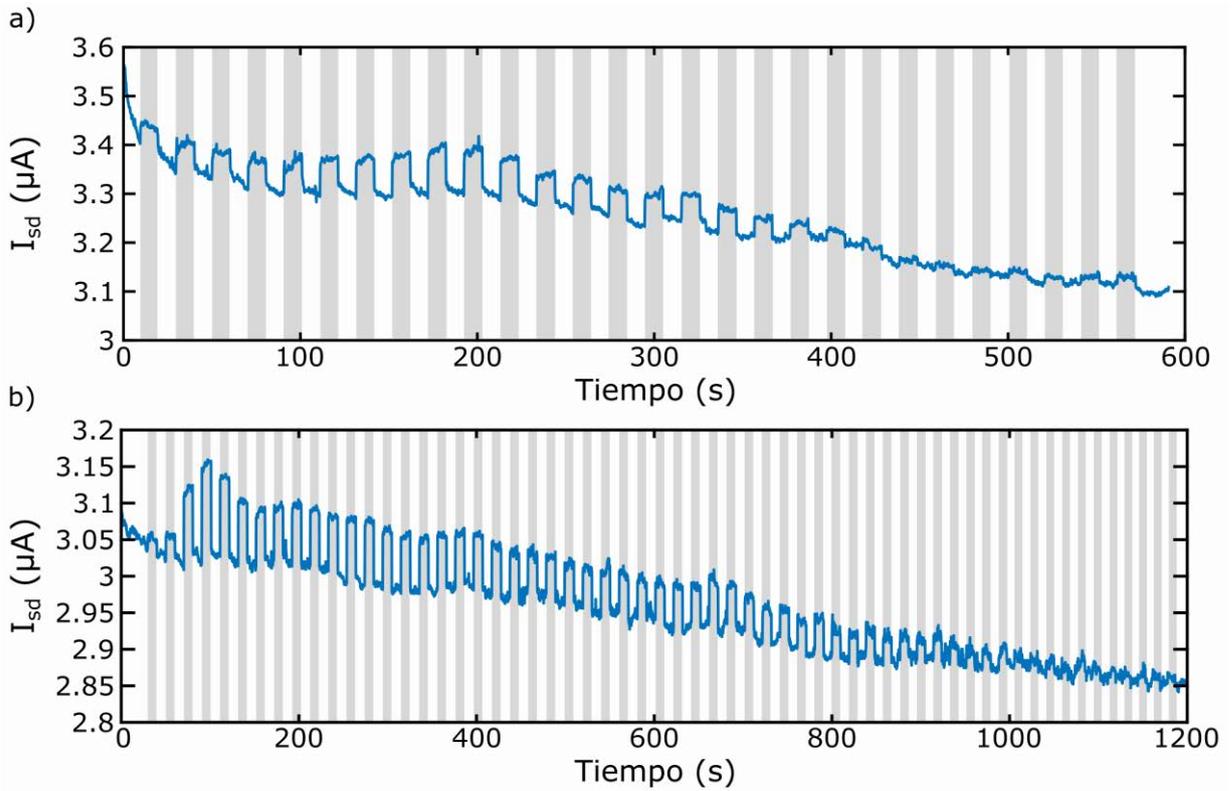


Figura 4-16 a) y b) Respuesta a lo largo del tiempo para el rango de longitudes de onda comprendido entre 500 - 1000 nm y 1000 – 2000 nm respectivamente, con el mismo periodo para cada longitud de onda, para el dispositivo de MoS₂ con fósforo negro.

En la Figura 4-17 se puede ver una comparativa entre la fotorrespuesta del dispositivo en sus dos fases, obteniendo ahora una mejora sustancial para longitudes de onda mayores en el espectro. A la vista de estos resultados es evidente que el fósforo negro ayuda al dispositivo a responder a longitudes de onda más lejanas en el espectro.

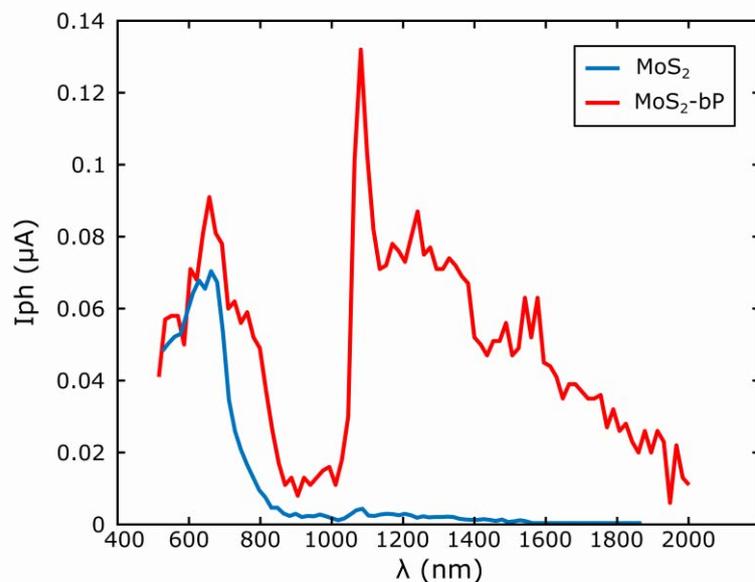


Figura 4-17 Comparativa entre la fotorrespuesta del dispositivo fabricado con MoS₂ (azul) y la fotorrespuesta del dispositivo fabricado con fósforo negro encima del MoS₂ (rojo).

4.2 Dispositivos flexibles

A diferencia de la subsección anterior, en esta subsección los sustratos utilizados para la fabricación de dispositivos será el policarbonato, ya que es un material flexible que puede ser sometido a tensiones de deformación. La tira de policarbonato con electrodos de oro que se va a utilizar se puede ver en la Figura 4-18.

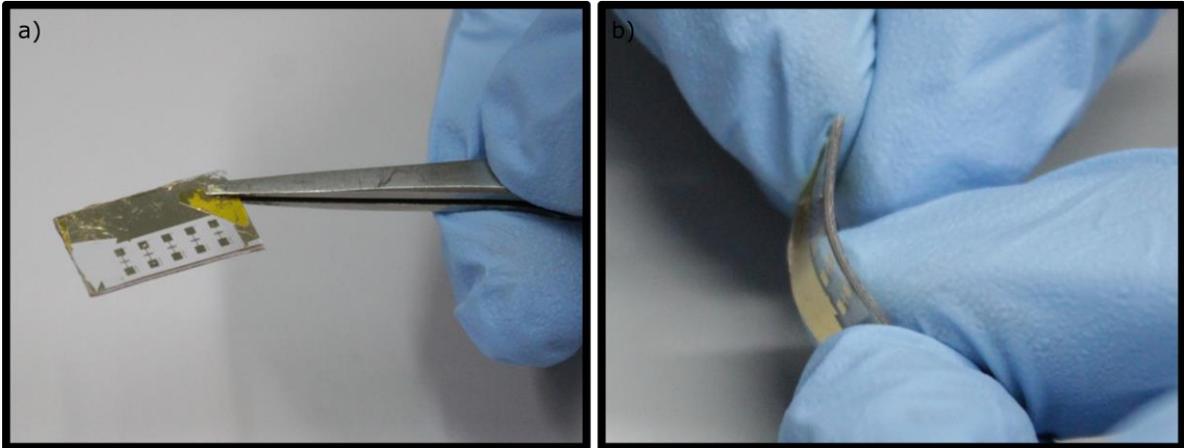


Figura 4-18 Tira de sustrato de policarbonato que contiene cinco pares de electrodos de oro en su interior.

Del experimento de los dispositivos rígidos podemos concluir que los mejores resultados los obtenemos poniendo un copo de fósforo negro sobre uno de MoS₂, sin que el primero esté en contacto con los electrodos. En la Figura 4-19 se puede ver una foto de estos copos transferidos al dispositivo.

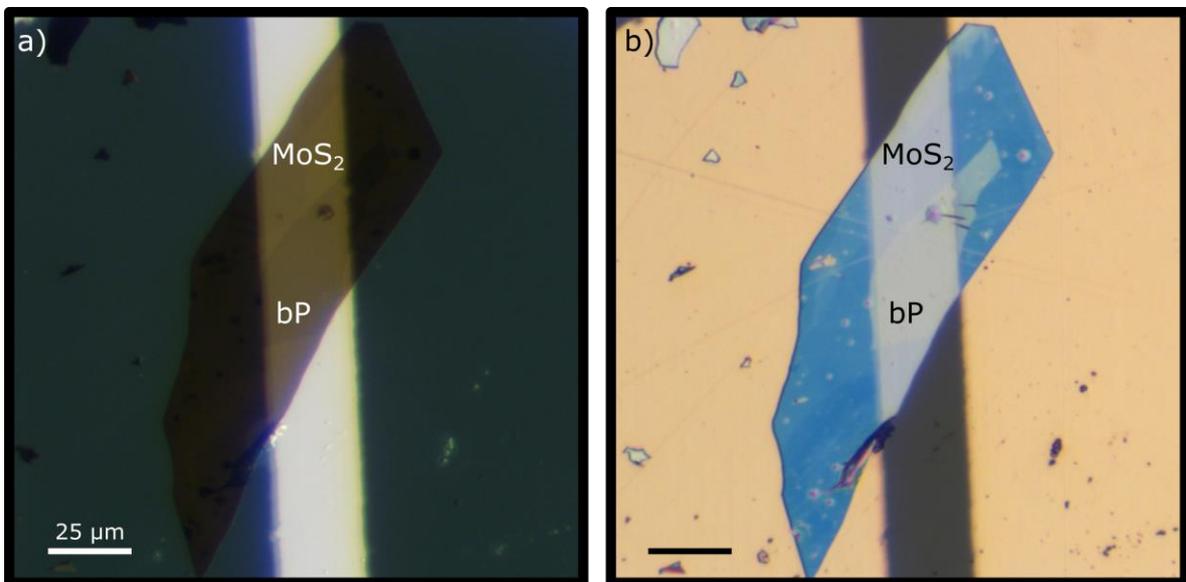


Figura 4-19 Copo de fósforo negro sobre un copo de MoS₂ transferido en el canal de uno de los electrodos centrales de la tira de policarbonato de la Figura 4-18.

Lo que se pretende comprobar en este punto es ver cómo cambia o no nuestro dispositivo al aplicarle una deformación. En la Figura 4-20 se puede ver un esquema y unas fotografías en el que se ve el método utilizado para deformar el sustrato en el que se encuentra el dispositivo fabricado.

El cálculo del “*strain*” se hace a partir de la ecuación [6], donde se relaciona la mitad del espesor del sustrato (r) con el radio de curvatura que se aplica (R):

$$\varepsilon = \frac{r}{R} \quad [6]$$

Este cálculo da como resultado un *strain* del 3.46% sobre el sustrato.

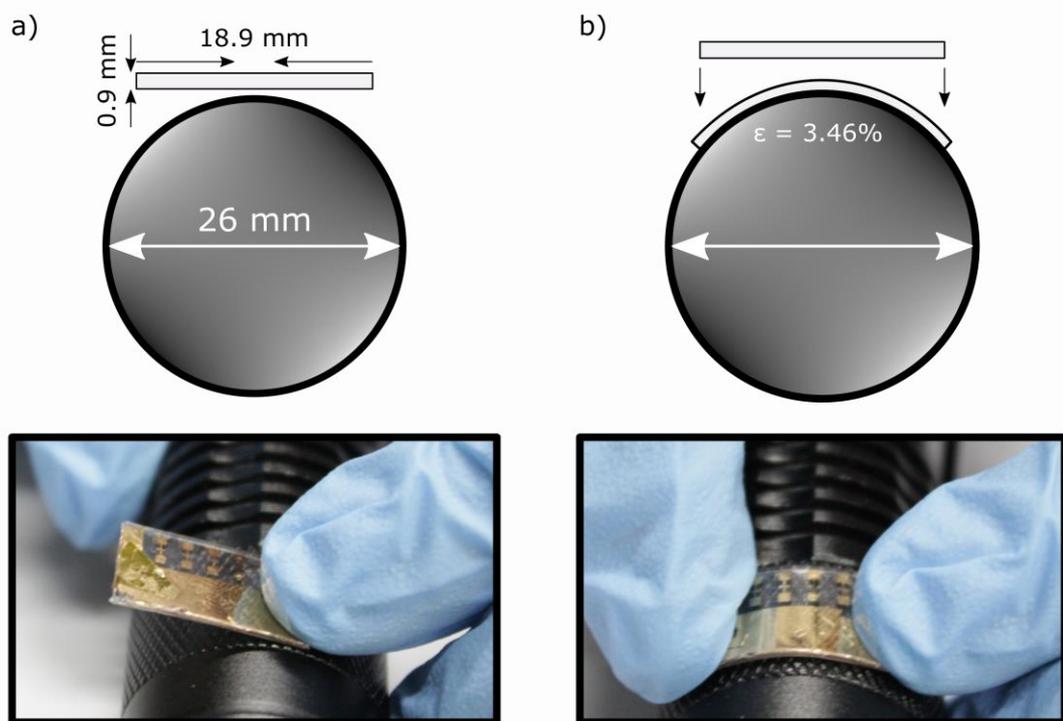


Figura 4-20 a) Esquema con las medidas tanto de la superficie circular como del sustrato de policarbonato utilizados. Este esquema se acompaña con la fotografía correspondiente a este paso. **b)** Esquema del segundo paso donde se aplica la deformación en el sustrato al acoplarlo a la superficie circular, produciendo un *strain* = 3.46%. Fotografía de este paso donde se ve cómo se aplica la deformación.

Para realizar este experimento se ha medido el dispositivo en varias fases: primero, se ha medido sin realizar ninguna doblez sobre el dispositivo y posteriormente se han realizado un diferente número de dobleces (cada número representa el total, es decir, cada número incluye el anterior), siendo estos 1, 2, 12 y 30.

En la Figura 4-21 se reúne un conjunto de resultados para este experimento. En el panel a) encontramos la gráfica de corriente frente a voltaje típica. En esta gráfica se puede ver cómo el dispositivo aumenta su corriente la primera vez que se dobla frente a la corriente que había antes de doblar, pero después baja cada vez más con cada grupo de dobleces adicionales. Esto puede interpretarse como que el dispositivo se empieza a resentir con el

aumento de veces que se aplica el doblado. Este resultado está altamente ligado al del panel d), ya que muestra la corriente máxima que se obtiene en cada extremo del intervalo de voltaje, en función del número de dobleces. En los paneles b) (fotorrespuesta) y c) (ratio entre corriente positiva y negativa) también se puede apreciar cómo el dispositivo empeora según aumenta el número de veces que se le aplica la deformación.

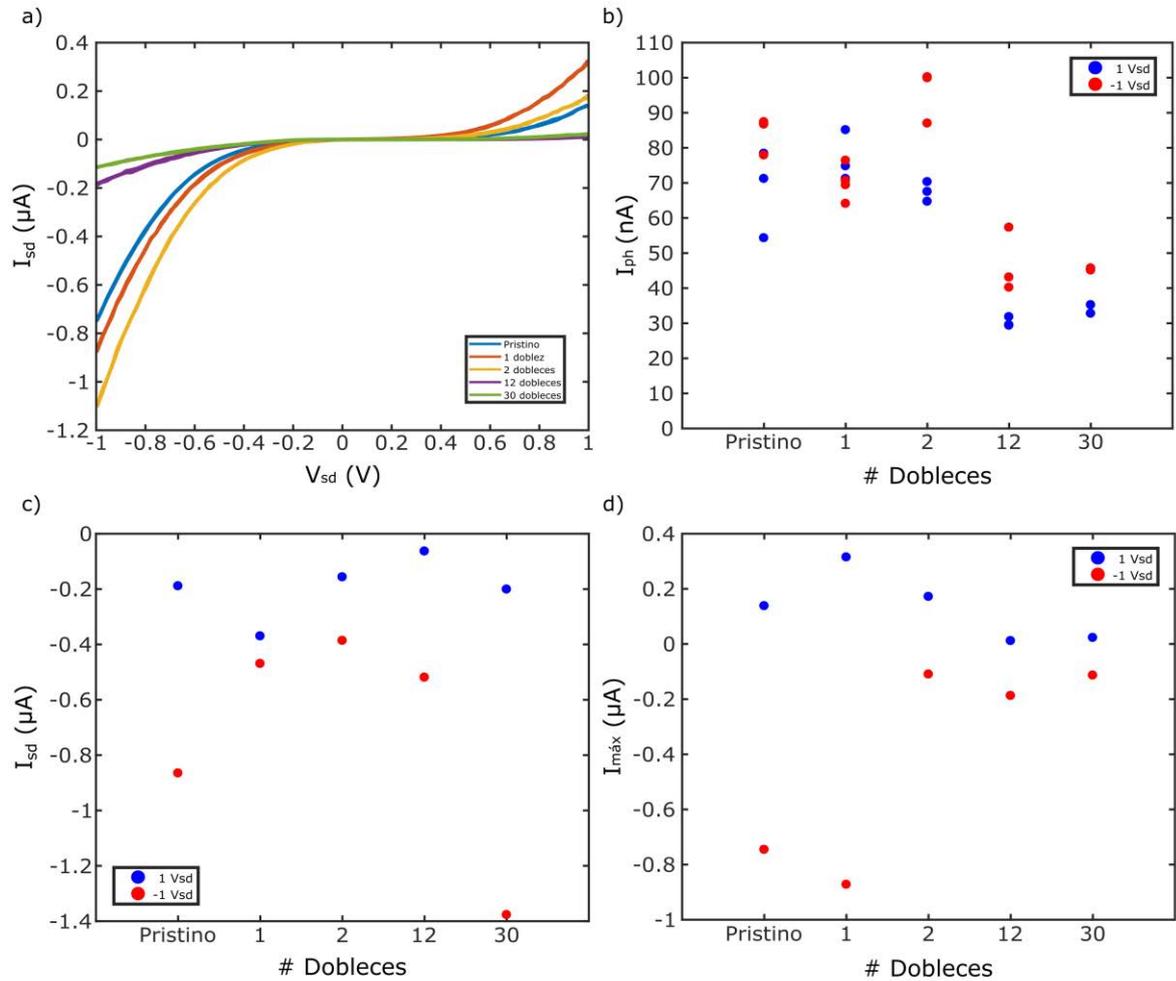


Figura 4-21 a) Gráfica de corriente frente a voltaje para distinto número de dobleces aplicadas sobre el dispositivo. b) Fotorrespuesta según el número de dobleces aplicadas, para voltaje en los extremos. c) Ratio de rectificación según el número de dobleces aplicado. d) Corriente máxima según el número de dobleces para los extremos de voltaje.

5 Conclusiones y trabajo futuro

5.1 Conclusiones

En este Trabajo Fin de Máster se ha estudiado el potencial de materiales semiconductores bidimensionales, en concreto el fósforo negro, para la realización de fotodetectores en SWIR (del inglés *Short-wavelength infrared*, 1400 ~ 3000 nm).

La elección del fósforo negro se debe al potencial que tiene teóricamente para ser un gran candidato, pero, como se ha ido comprobando a lo largo de este trabajo mediante su caracterización, por sí solo no logra cumplir sus expectativas. Los detectores fabricados con este material resultan ser muy ruidosos en sus medidas, lo que hace que su fotodetección sea bastante mala. Por otro lado, este material tiene otra desventaja como es la degradación que sufre en ambientes no controlados.

Para contrarrestar el problema de la degradación, se hicieron pruebas con dispositivos encapsulados con nitruro de boro. Este método alarga la vida del dispositivo siendo de gran ayuda para poder realizar un mayor número de medidas en el tiempo, pero no es una solución perfecta ni definitiva a este problema.

En cuanto a fotodetectores en el infrarrojo, se ha explorado la posibilidad de realizar una hetero estructura en la que el canal del dispositivo fuera de MoS₂ (material que se comporta muy bien) y utilizar el fósforo negro como material foto activo y así inducir un cierto fotodopaje. Como se ha podido ver, se han obtenido resultados muy positivos en este sentido, ya que se consigue alargar la fotodetección hasta los 2000 nm de longitud de onda con un dispositivo de MoS₂ con fósforo negro transferido encima. Por otro lado, las responsividades estimadas son de decenas de mA/W, por lo que aún está lejos de los fotodetectores comerciales. A pesar de esto, aún hay margen para mejorar este tipo de dispositivos, como se expondrá en la siguiente sección.

Por último, también se ha explorado la opción de fabricar dispositivos flexibles. Para la fabricación de estos dispositivos flexibles primero se caracterizó mecánicamente el material, surgiendo así un artículo científico que acompaña a este trabajo. Los dispositivos fabricados fueron resistentes a deformaciones uniaxiales, empeorando en cierto modo según el número de deformaciones iba aumentando cada vez más, pero sin que el dispositivo llegara a romperse y dejar de funcionar.

A la vista de estos resultados, podemos concluir que los objetivos principales han sido alcanzados con un buen grado de satisfacción.

5.2 Trabajo futuro

Para trabajos futuros sería interesante seguir buscando mejoras a la hora de usar el fósforo negro como material fotodopante de otro material bidimensional. También habría que buscar la manera de realizar todas las fases, tanto exfoliación como fabricación como caracterización, en una atmósfera controlada para así poder evitar la degradación que sufre el material y así comprobar si se puede sacar una mayor eficiencia. Esto tendría el inconveniente de que no se podría utilizar de forma comercial, por lo que otra línea de estudio podría ser formas de encapsulación más eficaces para evitar la degradación.

Otra línea de investigación interesante es la de usar este material en conjunto con el silicio, permitiendo así seguir escalando los dispositivos y que sean eficientes.

En cuanto a dispositivos flexibles, aún queda un gran margen de investigación sobre este tipo de dispositivos, buscando nuevos sustratos flexibles y métodos de aplicar deformaciones sobre los mismos.

Referencias

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–3, Jul. 2005.
- [2] H. N. Khan, D. A. Hounshell, and E. R. H. Fuchs, “Science and research policy at the end of Moore’s law,” *Nat. Electron.*, vol. 1, no. 1, pp. 14–21, 2018.
- [3] D. Warschauer, “Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 7, pp. 1853–1860, 1963.
- [4] P. Lv, X. Zhang, X. Zhang, W. Deng, and J. Jie, “High-Sensitivity and Fast-Response Graphene/Crystalline Silicon Schottky Junction-Based Near-IR Photodetectors,” *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 34, no. 10, pp. 1337–1339, 2013.
- [5] J. D. Schaub, R. Li, S. M. Csutak, and J. C. Campbell, “High-Speed Monolithic Silicon Photoreceivers on High Resistivity and SOI Substrates,” *J. Light. Technol.*, vol. 19, no. 2, p. 272, Feb. 2001.
- [6] M. Casalino, G. Coppola, M. Iodice, I. Rendina, and L. Sirleto, “Near-Infrared Sub-Bandgap All-Silicon Photodetectors: State of the Art and Perspectives,” *Sensors*, vol. 10, no. 12, pp. 10571–10600, 2010.
- [7] J. Kaniewski and J. Piotrowski, “InGaAs for infrared photodetectors. Physics and technology,” *Opto-electronics Rev.*, vol. 12, 2004.
- [8] Z. Sheng, L. Liu, J. Brouckaert, S. He, and D. Van Thourhout, “InGaAs PIN photodetectors integrated on silicon-on-insulator waveguides,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 2, pp. 1756–1761, Jan. 2010.
- [9] B. Onat, M. Gokkavas, E. Ozbay, E. P. Ata, E. Towe, and M. S. ünlü, “100-GHz resonant cavity enhanced Schottky photodiodes,” *Photonics Technol. Lett. IEEE*, vol. 10, pp. 707–709, 1998.
- [10] L. E. Tarof, D. G. Knight, K. E. Fox, C. J. Miner, N. Puetz, and H. B. Kim, “Planar InP/InGaAs avalanche photodetectors with partial charge sheet in device periphery,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 7, pp. 670–672, 1990.
- [11] M. Nada, H. Yokoyama, Y. Muramoto, T. Ishibashi, and H. Matsuzaki, “A 50-Gbit/s vertical illumination avalanche photodiode for 400-Gbit/s Ethernet systems,” *Opt. Express*, vol. 22, no. 12, p. 14681, 2014.
- [12] P. C. Eng, S. Song, and B. Ping, “State-of-the-art photodetectors for optoelectronic integration at telecommunication wavelength,” *Nanophotonics*, vol. 4, no. 3, pp. 277–302, 2015.
- [13] N. Harris, T. Baehr-Jones, A. E.-J. Lim, T. Y. Liow, G. Q. Lo, and M. Hochberg, “Noise Characterization of a Waveguide-Coupled MSM Photodetector Exceeding Unity Quantum Efficiency,” *J. Light. Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 23–27, Jan. 2013.
- [14] D. Feng *et al.*, “High-speed Ge photodetector monolithically integrated with large cross-section silicon-on-insulator waveguide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 26, pp. 15–18, 2009.
- [15] L. Virot *et al.*, “Germanium avalanche receiver for low power interconnects,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4957, 2014.
- [16] M. Beals *et al.*, “Process flow innovations for photonic device integration in CMOS,” *Proc SPIE*, vol. 6898, 2008.
- [17] P. Norton, “HgCdTe infrared detectors,” *Opto-electronics Rev.*, vol. 10, 2002.
- [18] C. T. Elliott, D. Day, and D. J. Wilson, “An integrating detector for serial scan thermal imaging,” *Infrared Phys.*, vol. 22, no. 1, pp. 31–42, 1982.

- [19] O. K. Wu *et al.*, “MBE-grown HgCdTe multi-layer heterojunction structures for high speed low-noise 1.3--1.6 μm avalanche photodetectors,” *J. Electron. Mater.*, vol. 26, no. 6, pp. 488–492, Jun. 1997.
- [20] A. Chatterjee, P. Mongkolkachit, B. Bhuvu, and A. Verma, “All Si-based optical interconnect for interchip signal transmission,” *Photonics Technol. Lett. IEEE*, vol. 15, pp. 1663–1665, 2003.
- [21] M.-K. Lee, C.-H. Chu, Y.-H. Wang, and S. M. Sze, “1.55- μm and infrared-band photoresponsivity of a Schottky barrier porous silicon photodetector,” *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 3, pp. 160–162, Feb. 2001.
- [22] L. P. Kadanoff, “More is the Same; Phase Transitions and Mean Field Theories,” *J. Stat. Phys.*, vol. 137, no. 5–6, pp. 777–797, Sep. 2009.
- [23] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [24] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, “Graphene photonics and optoelectronics,” *Nat. Photonics*, vol. 4, p. 611, Aug. 2010.
- [25] F. Xia, D. B. Farmer, Y. Lin, and P. Avouris, “Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Bandgap at Room Temperature,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 715–718, Feb. 2010.
- [26] S. E. Thompson and S. Parthasarathy, “Moore’s law: the future of Si microelectronics,” *Mater. today*, vol. 9, no. 6, pp. 20–25, 2006.
- [27] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nat. Chem.*, vol. 5, p. 263, Mar. 2013.
- [28] Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., and Kis A., “Single-layer MoS₂ transistors,” *Nat Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, Mar. 2011.
- [29] Z. Yin *et al.*, “Single-layer MoS₂ phototransistors,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 74–80, 2011.
- [30] O. Kozlova and V. Nelayev, “Electronic properties of two-dimensional MoS₂ investigated by ab initio simulation.”
- [31] Y. Xie *et al.*, “Room-Temperature Ultrabroadband Photodetection with MoS₂ by Electronic-Structure Engineering Strategy,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 50, p. 1804858, 2018.
- [32] L. Li *et al.*, “Black phosphorus field-effect transistors,” *Nat Nano*, vol. 9, no. 5, pp. 372–377, May 2014.
- [33] A. Castellanos-Gomez *et al.*, “Isolation and characterization of few-layer black phosphorus,” *2D Mater.*, vol. 1, no. 2, p. 25001, 2014.
- [34] S. Lee *et al.*, “Anisotropic in-plane thermal conductivity of black phosphorus nanoribbons at temperatures higher than 100 K,” *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 8573, Oct. 2015.
- [35] A. Favron *et al.*, “Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus,” *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 8, pp. 826–832, Aug. 2015.
- [36] Y. Huang *et al.*, “Interaction of Black Phosphorus with Oxygen and Water,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 22, pp. 8330–8339, Nov. 2016.
- [37] Q. Zhou, Q. Chen, Y. Tong, and J. Wang, “Light-Induced Ambient Degradation of Few-Layer Black Phosphorus: Mechanism and Protection,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 55, no. 38, pp. 11437–11441, Sep. 2016.
- [38] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, Mar. 1986.
- [39] T. I. (1999- 2019), “PID - TUTORIAL,” *PID - TUTORIAL*. [Online]. Available: <https://www.thorlabs.com/tutorials.cfm?tabID=5DFCA308-D07E-46C9-BAA0->

- 4DEF5C40C3E.
- [40] C.-C. Lai, J. Bell, and N. Motta, “Bovine Serum Albumin Adhesion Force Measurements Using an Atomic Force Microscopy,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 32, 2008.
 - [41] J. Liu *et al.*, “Mechanical and Electrical Anisotropy of Few-Layer Black Phosphorus,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 11, pp. 11362–11370, 2015.
 - [42] H. Chen, P. Huang, D. Guo, and G. Xie, “Anisotropic Mechanical Properties of Black Phosphorus Nanoribbons,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 51, pp. 29491–29497, 2016.
 - [43] C. M. Stafford *et al.*, “A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 8, pp. 545–550, Aug. 2004.
 - [44] J.-W. Jiang and H. S. Park, “Negative poisson’s ratio in single-layer black phosphorus,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4727, Aug. 2014.
 - [45] R. H. Pritchard, P. Lava, D. Debruyne, and E. M. Terentjev, “Precise determination of the Poisson ratio in soft materials with 2D digital image correlation,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 26, pp. 6037–6045, 2013.
 - [46] N. Iguñiz, R. Frisenda, R. Bratschitsch, and A. Castellanos-Gomez, “Revisiting the Buckling Metrology Method to Determine the Young’s Modulus of 2D Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 10, p. 1807150, 2019.
 - [47] J.-W. Jiang and H. S. Park, “Mechanical properties of single-layer black phosphorus,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 38, p. 385304, 2014.
 - [48] Q. Wei and X. Peng, “Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 25, 2014.
 - [49] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebègue, N. E. Christensen, and A. Svane, “Effect of van der Waals interactions on the structural and elastic properties of black phosphorus,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 3, 2012.
 - [50] Z.-D. Sha, Q.-X. Pei, Z. Ding, J.-W. Jiang, and Y.-W. Zhang, “Mechanical properties and fracture behavior of single-layer phosphorene at finite temperatures,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 39, p. 395303, Sep. 2015.
 - [51] Z. Yang, J. Zhao, and N. Wei, “Temperature-dependent mechanical properties of monolayer black phosphorus by molecular dynamics simulations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 2, p. 23107, 2015.
 - [52] M. Moreno-Moreno, G. Lopez-Polin, A. Castellanos-Gomez, C. Gomez-Navarro, and J. Gomez-Herrero, “Environmental effects in mechanical properties of few-layer black phosphorus,” *2D Mater.*, vol. 3, no. 3, p. 31007, 2016.
 - [53] Z. Wang *et al.*, “Resolving and Tuning Mechanical Anisotropy in Black Phosphorus via Nanomechanical Multimode Resonance Spectromicroscopy,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 9, pp. 5394–5400, 2016.
 - [54] J.-Y. Wang, Y. Li, Z.-Y. Zhan, T. Li, L. Zhen, and C.-Y. Xu, “Elastic properties of suspended black phosphorus nanosheets,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 1, p. 13104, 2016.
 - [55] K. Yasushi, H. Yoichi, K. Masaki, N. Teruo, and E. Shoichi, “Measurement of Ultrasound Velocity in the Single Crystal of Black Phosphorus up to 3.3 GPa Gas Pressure,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 60, no. 5, pp. 1612–1618, 1991.
 - [56] A. C.-G. and M. B. and R. M. and V. S. and L. J. and H. S. J. van der Z. and G. A. Steele, “Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping,” *2D Mater.*, vol. 1, no. 1, p. 11002, 2014.

Publicaciones

Durante el desarrollo de este TFM se ha desarrollado un artículo científico. Este artículo está basado en la caracterización que se puede ver en la subsección 3.3.

1. L. Vaquero-Garzon, R. Frisenda, and A. Castellanos-Gomez, “Anisotropic buckling of few-layer black phosphorus,” *Nanoscale*, p. , 2019.

