

Propiedades electrónicas de dicalcogenuros de metales de transición y sus modificaciones a partir de dopaje químico

Monografía de grado para optar al título de:
Pregrado en Física

Santiago Valencia Ibáñez

Dirigido por Paula Giraldo Gallo



Universidad de los Andes
Departamento de Física
Grupo de Materiales Cuánticos
Bogotá, Colombia
Julio de 2020

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a la profesora Paula Giraldo, la directora de este proyecto, por toda su orientación, ayuda y enseñanzas durante más de dos años. También agradezco a todos los miembros del Grupo de Materiales Cuánticos del Departamento de Física de la Universidad de los Andes por los valiosos espacios de discusión que abrieron para este trabajo. En especial agradezco a Diana Jiménez por acompañarme en el desarrollo de todo el proyecto y a José Danilo Salcedo por ser un consejero y estar siempre dispuesto a ayudar en los aspectos técnicos del mismo. Agradezco a la profesora Yenny Hernández por introducirme al método de exfoliación mecánica y por proveer los sustratos sobre los que se depositaron todos los cristales utilizados en este trabajo. Además, extendiendo mis agradecimientos a César Talero, Jorge Guzmán, Luis Carlos Gómez, Jhon Restrepo, Jhonny Turizo y Robinson Moreno por el apoyo técnico que prestaron en los laboratorios de Física para que este proyecto culminara exitosamente. Igualmente, agradezco a Laura López del Departamento de Química de la Universidad de los Andes por su apoyo en las medidas de espectroscopía Raman y a Juan Camilo Orozco del Centro de Microscopía MicroCore de la Universidad de los Andes por su apoyo en las medidas de microscopía de fuerza atómica. Adicionalmente, agradezco a Karen Vergara, Jhon Pazos y José Augusto Galvis, de la Universidad Central, por amablemente permitirme utilizar sus instalaciones para desarrollar parte de este proyecto. Finalmente agradezco a mi familia por su permanente compañía y apoyo a lo largo de toda mi carrera en Física.

Resumen

Los dicalcogenuros de metales de transición, o TMDCs por sus siglas en inglés, son una familia de materiales cuasibidimensionales con varias propiedades electrónicas interesantes como la superconductividad y la onda densidad de carga, entre otras. La física novedosa que presenta la interacción entre las fases electrónicas de los TMDCs y su relación con una posible optimización de la temperatura crítica de superconductividad llevan a buscar parámetros de ajuste con los que sea posible explorar los cambios de estas propiedades, como el dopaje químico o la reducción del número de capas en la muestra. En este trabajo se reporta la síntesis de monocristales de NbTe₂ con diferentes niveles de dopaje de cobre. También se presenta una caracterización de nanocapas de TaS₂ y Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ en función de las frecuencias de corrimiento de los picos Raman correspondientes a los modos vibracionales E_{2g}^1 y A_{1g} . Se muestra que un incremento en el número de capas lleva a un endurecimiento del modo A_{1g} y a un reblandecimiento del modo E_{2g}^1 . Los resultados de la caracterización sugieren comportamientos monotónicos que pueden ser útiles para determinar el número de capas en una muestra sin la necesidad de acudir a técnicas más costosas y complejas como AFM. La síntesis de NbTe₂ dopado y la caracterización de capas de TaS₂ y Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ ultradelgado permiten estudios futuros sobre el rol de la dimensionalidad y el dopaje químico en fenómenos de interés como la onda densidad de carga y la superconductividad.

Abstract

Transition metal dichalcogenides, also known as TMDCs, are a family of quasi-two-dimensional materials with a rich set of interesting electronic phases such as superconductivity and charge density waves, among others. The novel physics introduced by the interplay among electronic phases in TMDCs and its relationship to a possible optimization of the critical superconducting temperature lead to the search for tuning parameters, such as chemical doping or number of layers, with which it is possible to explore changes in these phases. We report the synthesis of NbTe₂ single crystals with different amounts of copper doping. We also present a method to identify atomically thin flakes of TaS₂ and Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ with their E_{2g}^1 and A_{1g} Raman peaks. We show that an increase in the number of layers in these compounds hardens the A_{1g} mode and softens the E_{2g}^1 mode. Our results suggest monotonic thickness dependences of both the E_{2g}^1 and A_{1g} peak positions, which may be useful to determine the number of layers in a given sample of these materials without the need for more complex and costly techniques such as AFM. The synthesis of doped NbTe₂ and the characterization of TaS₂ and Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ ultrathin flakes enable future studies on the function of dimensionality and chemical doping on compelling electronic phases in TMDCs such as charge density waves and superconductivity.

Tabla de contenido

1. Introducción	9
2. Marco teórico	11
2.1. Estructura de los dicalcogenuros de metales de transición	11
2.2. Propiedades de los dicalcogenuros de metales de transición	12
2.2.1. Onda densidad de carga	12
2.2.2. Superconductividad	13
2.3. Variación de las propiedades electrónicas de los TMDCs por medio de do- paje químico	14
2.4. Caracterización de nanocapas de materiales bidimensionales	16
2.4.1. Microscopía AFM	16
2.4.2. Espectroscopía Raman	17
2.5. El TaS ₂ y el NbTe ₂	19
2.5.1. El TaS ₂	20
2.5.2. El NbTe ₂	21
3. Métodos	24
3.1. Síntesis de monocristales por transporte de vapor	24
3.2. Identificación de nanocapas de TaS ₂ y Ta _{0.9} Mo _{0.1} S ₂	27
3.2.1. Exfoliación de nanocapas	27
3.2.2. Microscopía óptica	27
3.2.3. Microscopía AFM	28
3.2.4. Espectroscopía Raman	29
3.2.5. Análisis de los datos	30
4. Resultados y análisis	33
4.1. Síntesis de Cu _x NbTe ₂	33
4.2. Caracterización de nanocapas de TaS ₂ y Ta _{0.9} Mo _{0.1} S ₂	34
5. Conclusiones	42

Índice de figuras

2.1.	Vistas laterales y superiores de las estructuras más comunes en los TMDCs. Las celdas unitarias se resaltan por medio de líneas punteadas. A. 2H (trigonal prismática), metal en azul y calcógeno en amarillo. B. 1T (octaédrica), metal en rojo y calcógeno en verde. Figura adaptada de [36].	11
2.2.	Diagramas de fase en función del parámetro de dopaje x para varios sistemas de TMDCs con dopaje por sustitución del calcógeno. A. Diagrama de fases del sistema 1T-TaS _{2-x} Se _x . Tomado de [16]. B. Diagrama de fases del sistema 2H-TaSe _{2-x} S _x . Tomado de [17]. C. Diagrama de fases del sistema TaSe _{2-x} Te _x . Tomado de [18].	15
2.3.	Diagramas de fases para sistemas de TMDCs dopados con intercalación de cobre. A. Diagrama de fases para el 2H-Cu _x TaS ₂ . Tomado de [19]. B. Diagrama de fases para el 1T-Cu _x TiSe ₂ . Tomado de [20].	15
2.4.	Diagrama de los procesos de dispersión de Rayleigh y Raman. El estado de vibración m tiene una energía menor a la del estado de vibración n . Los estados virtuales tienen energías mucho mayores a las de los estados vibracionales. Figura ligeramente adaptada de [63].	18
2.5.	Ilustración esquemática de los modos de vibración Raman característicos de los TMDCs (se muestra la estructura 2H).	19
2.6.	Corrimientos Raman de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} en función del número de capas para varios TMDCs. A. MoS ₂ . Tomado de [57]. B. WS ₂ . Tomado de [58]. C. TaSe ₂ . Tomado de [59].	19
2.7.	Variación de la temperatura crítica de superconductividad en función del grosor de muestras de TaS ₂ . Tomado de [21].	20
2.8.	Resistividades de superficie de monocristales de TaS ₂ y Ta _{0.9} Mo _{0.1} S ₂ en bulk en función de la temperatura normalizadas con respecto a sus respectivos valores a 270 K. El recuadro muestra que las muestras dopadas exhiben superconductividad a temperaturas de 4 K, mientras que los cristales dopados muestran esta fase únicamente a temperaturas inferiores a 1 K. Figura tomada de [69].	21
2.9.	Diagrama de fases (no finalizado) del sistema Ta _{1-x} Mo _x S ₂ . Se muestran las fases de superconductividad y onda densidad de carga. Tomado de [33]. . .	22
2.10.	Vista lateral de las estructuras 1T (A.) y 1T _d (B.) del NbTe ₂ . El NbTe ₂ en realidad exhibe la estructura 1T _d . Información cristalográfica obtenida de [70, 71].	22

3.1.	Esquema del proceso de transporte químico de vapor con gradiente de temperatura. El material policristalino (rojo, izquierda) se volatiliza en la zona de alta temperatura con ayuda del agente transportador (esferas azules) y se deposita en la zona de baja temperatura (rojo, derecha). Ilustración basada en la figura 1 de [73].	25
3.2.	Monocristales de TMDCs sintetizados por medio de transporte químico de vapor. A. MoS ₂ . B. TaS ₂ . C. NbTe ₂ . Imágenes tomadas del Grupo de Materiales Cuánticos del Departamento de Física de la Universidad de los Andes [75].	26
3.3.	Ilustración del proceso de exfoliación de nanocapas de cristales de TaS ₂ y Ta _{0.9} Mo _{0.1} S ₂ . A. Proceso de exfoliación mecánica con cinta adhesiva. B. Proceso de exfoliación mecánica con gel de PDMS. C. Deposición de los cristales en el gel de PDMS sobre el sustrato de silicio. Ilustración reproducida de trabajo propio anterior [76].	28
3.4.	Ejemplos de cristales exfoliados vistos en microscopio óptico de transmisión con aumento de 100x. Las zonas con bajo número de capas se delimitan con una línea punteada roja. A. Cristal exfoliado de TaS ₂ . B. Cristal exfoliado de Ta _{0.9} Mo _{0.1} S ₂	28
3.5.	Cristal de pocas capas de TaS ₂ en AFM (izquierda) y un perfil de altura del mismo (derecha, corresponde a la línea gris en la imagen). La altura de 5.2 nm indica que la sección señalada del cristal tiene una altura de aproximadamente 7 capas. Este cristal es el mismo que se muestra en la figura 3.4.A.	29
3.6.	Cristal de pocas capas de Ta _{0.9} Mo _{0.1} S ₂ en AFM (izquierda) y un perfil de altura del mismo (derecha, corresponde a la línea gris en la imagen). La altura de 6.3 nm indica que la sección señalada del cristal tiene una altura de aproximadamente 9 capas. Este cristal es el mismo que se muestra en la figura 3.4.B.	29
3.7.	Ejemplo de un espectro Raman de TaS ₂ en una zona de cinco con su respectiva línea base calculada. Se indican las contribuciones al espectro de los modos de vibración E_{2g}^1 y A_{1g} según las frecuencias de excitación de estos mencionadas en [35]. También se indican las contribuciones del sustrato al espectro como Si _I , Si _{II} y Si _{III} . En el recuadro se ilustran los modos de vibración E_{2g}^1 y A_{1g} . El espectro mostrado corresponde a una muestra de 5 capas de altura con $\lambda_{exc} = 532$ nm.	30
3.8.	Espectros Raman del sustrato de Si/SiO ₂ de 300 nm utilizado para todas las muestras estudiadas. Los ajustes datos se ajustaron como sumas de dos funciones lorentzianas por el método de menores cuadrados. Los picos se ubican en frecuencias de 300 cm ⁻¹ y 432 cm ⁻¹	31

- 3.9. Espectro Raman de una muestra de nanocapas de TaS₂. Se muestran los datos de espectroscopía Raman sin la línea base de fluorescencia, el ajuste de cuatro funciones lorentzianas y la contribución de cada uno de los modos relevantes al espectro. Se señalan los modos E_{2g}^1 y A_{1g} , de menor intensidad que los dos picos del sustrato presentes en el mismo rango de frecuencias. Espectro tomado con $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm. 32
- 4.1. Resultado de la reacción en estado sólido para formar Cu_{0.05}NbTe₂, Cu_{0.1}NbTe₂ y Cu_{0.2}NbTe₂. Se señalan fases de telurio formadas en los extremos de los tubos de cuarzo. 33
- 4.2. Imagen de microscopía óptica con aumento de 10x de los cristales depositados sobre el sustrato de Si/SiO₂ de 300 nm. La dimensión aproximada de uno de los lados del rectángulo oscuro que delimita la cuadrícula del sustrato es de 1 mm. 34
- 4.3. Espectros Raman representativos de cada número de capas obtenido con sus respectivas líneas base calculadas. Los picos más intensos en los espectros de bajo número de capas son los picos Raman del sustrato de silicio, mientras que en bulk son los picos correspondientes a los modos de vibración E_{2g}^1 y A_{1g} . **A.** Espectros Raman del TaS₂. **B.** Espectros Raman del Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂. Todos los espectros se obtuvieron con las mismas condiciones experimentales: $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm, *grating* = 2400 líneas/mm y tiempo de adquisición de 10 s. 36
- 4.4. Espectros Raman obtenidos de regiones con diferentes números de capas de TaS₂ (izquierda) y Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ (derecha). Se señala la ubicación de los picos E_{2g}^1 y A_{1g} . Todos los espectros se obtuvieron con las mismas condiciones experimentales: $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm, *grating* = 2400 líneas/mm y tiempo de adquisición de 10 s. 37
- 4.5. Superposiciones de los espectros Raman obtenidos para el mismo número de capas en distintas muestras. Los centros de los picos se señalan con líneas punteadas. **A.** Espectros del TaS₂. **B.** Espectros del Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂. 38
- 4.6. Frecuencias de los picos E_{2g}^1 (**A**) y A_{1g} (**B**) del TaS₂ y el Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ en función del número de capas. 39
- 4.7. Obtención de perfiles de altura para la determinación del número de capas y espectros Raman con las contribuciones de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} resaltadas para cuatro muestras. **A.** Muestra de TaS₂ con aproximadamente 16 capas de altura. **B.** Muestra de TaS₂ con aproximadamente 5 capas de altura. **C.** Muestra de Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ con aproximadamente 8 capas de altura. **D.** Muestra de Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ con aproximadamente 6 capas de altura. 41

Capítulo 1

Introducción

Los TMDCs, o dicalcogenuros de metales de transición, son materiales de alto interés en la física de la materia condensada gracias a la gran variedad de propiedades y fases que estos exhiben. Por ejemplo, estos materiales cuentan con espesor de escala atómica, banda prohibida directa o indirecta, interacción spin-órbita fuerte, onda densidad de carga y superconductividad [1-7]. Estas propiedades hacen que los TMDCs se utilicen tanto para el avance en la física de la materia condensada como para el desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos novedosos [3, 8-10]. La fórmula química de los TMDCs es de la forma MX_2 , donde M representa un metal de transición como el molibdeno, el niobio, el tántalo o el tungsteno y X representa un calcógeno, un elemento del grupo VIA de la tabla periódica excluyendo al oxígeno, como el azufre, el selenio o el telurio [1, 2, 8]. La estructura de estos materiales es cuasibidimensional: los cristales crecen sobre un plano preferencial en capas que se unen entre sí por medio de fuerzas débiles de van der Waals, lo que los hace fácilmente exfoliables [7, 11].

Por lo general, la gran variedad de propiedades con las que cuentan los TMDCs es altamente sensible a cambios en parámetros de ajuste como la presión, el dopaje químico y el número de capas [12-27]. Esta sensibilidad hace a los TMDCs materiales ideales para estudiar las transiciones de fase y cómo estas cambian en función del parámetro de ajuste. De especial interés es la interacción entre la fase de onda densidad de carga y la fase de superconductividad, ya que en varios casos se ha observado que cuando la transición a onda densidad de carga se suprime a una temperatura de 0 K (lo que genera un punto crítico cuántico en el diagrama de fases) la temperatura crítica de superconductividad se optimiza [12, 19, 20].

El TaS_2 y el $NbTe_2$ son materiales de la familia de los TMDCs que presentan fases tanto de onda densidad de carga (CDW) como de superconductividad [1, 28-30]. La presencia de estas dos fases en estos materiales los hace apropiados para estudiar la interacción entre ambas y para buscar modificaciones que fortalezcan u optimicen una fase con respecto a la otra. El $NbTe_2$ es un material que presenta una estructura distorsionada, lo que puede indicar una fuerte acción de la fase de onda densidad de carga a lo largo de uno de los ejes del material [29, 31, 32]. Se ha mostrado que incrementos continuos de presión externa sobre el $NbTe_2$ llevan a decrementos continuos en su resistencia eléctrica $NbTe_2$ -highpressure. Sin embargo, hasta presiones de 25 GPa no se detectado un cambio de fase en el material [14]. El dopaje químico por intercalación, en el que se introducen átomos de otro elemento en los espacios vacantes de la estructura cristalina, puede hacer las veces de “presión química” y producir cambios de fase no observados con presiones externas. Paralelamente, se ha reportado que la temperatura crítica de superconductividad del TaS_2 se incrementa hasta en un factor de 4 con respecto al material en bulk cuando la muestra examinada tiene grosores atómicos [21]. Además, se ha evidenciado que el

dopaje químico del TaS₂ puede suprimir la fase de onda densidad de carga y favorecer la fase de superconductividad [19, 16, 17, 33]. Por lo tanto, es llamativo estudiar cómo una combinación entre dopaje y reducción del número de capas afecta las propiedades electrónicas de este material con un enfoque en la optimización de temperatura crítica de superconductividad.

Con base en lo anterior se propone como objetivo la modificación de las propiedades electrónicas del NbTe₂ y el TaS₂ por medio de dopaje químico y reducción del número de capas. Para cumplir este objetivo se planteó sintetizar monocristales de NbTe₂ con diferentes niveles de dopaje de cobre para medir sus propiedades eléctricas como la resistividad en función de la temperatura. En cuanto al TaS₂, en el contexto de la búsqueda de la optimización de la superconductividad y de la comprensión de la interacción entre esta fase y la onda densidad de carga se planteó caracterizar el número de capas presente en un cristal de este material, para dos niveles de dopaje diferentes, por medio de sus espectros Raman. Esto supone un paso importante hacia un mejor entendimiento del TaS₂ ultradelgado y cómo la reducción del número de capas en conjunto con el dopaje químico afectan sus propiedades electrónicas.

En este trabajo se sintetizaron monocristales de NbTe₂ con tres niveles de dopaje por intercalación con cobre. Desafortunadamente, la emergencia sanitaria ocasionada por la pandemia de Covid-19 impidió un desarrollo posterior de esta parte del trabajo. Por otro lado, fue posible realizar una caracterización de los espectros Raman del TaS₂ y el Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ en función del número de capas en la que se encontró que los picos correspondientes a los modos de vibración E_{2g}^1 y A_{1g} pueden ser indicativos de la altura de una muestra dada.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Estructura de los dicalcogenuros de metales de transición

Los TMDCs son materiales anisotrópicos: sus cristales se forman a lo largo de dos direcciones cartesianas, en forma de planos [7, 1]. Los cristales en bulk de TMDCs comprenden una serie de capas apiladas una sobre la otra, unidas entre sí por enlaces débiles de van der Waals. Esta característica estructural de los TMDCs permite que estos sean fácilmente exfoliables para obtener nanocapas de los mismos con propiedades ópticas y electrónicas que pueden ser sustancialmente diferentes de las mismas en bulk [21, 24, 34].

Las dos estructuras más comunes en las que se encuentran los TMDCs son la 2H y la 1T [1, 35]. La estructura 2H es trigonal prismática mientras que la estructura 1T es octaédrica [1, 36]. En la figura 2.1 se ilustran estas dos estructuras y se muestran las celdas unitarias correspondientes. Como se puede ver en la figura, cada celda unitaria se compone de átomos en dos capas del material [21]. Una celda unitaria de un TMDC típico tiene una altura aproximada de 1.2 nm y una sola capa tiene altura del orden de 0.6 a 0.7 nm [21, 22, 37].

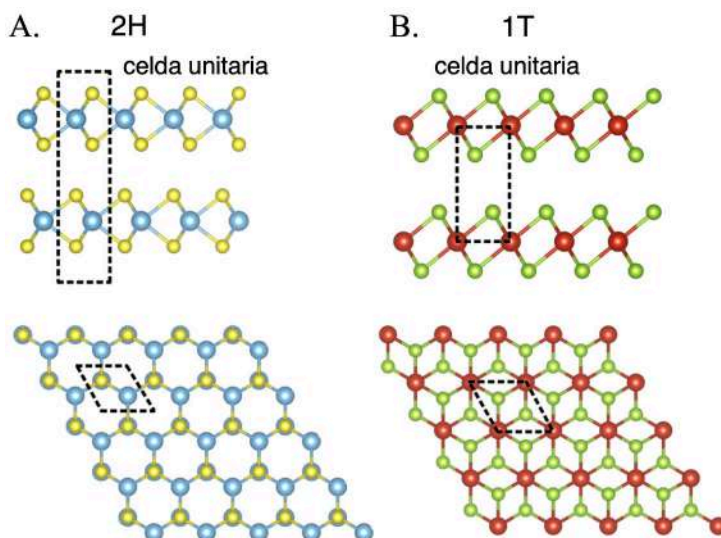


Figura 2.1. Vistas laterales y superiores de las estructuras más comunes en los TMDCs. Las celdas unitarias se resaltan por medio de líneas punteadas. **A.** 2H (trigonal prismática), metal en azul y calcógeno en amarillo. **B.** 1T (octaédrica), metal en rojo y calcógeno en verde. Figura adaptada de [36].

Las fases estructurales de los TMDCs también se pueden ver a la luz de los diferentes órdenes de apilamiento de los tres planos atómicos que conforman una monocapa. En el caso de la estructura 2H, el orden de apilamiento es ABA, en el que los átomos calcógenos

ocupan la misma posición A tal que se encuentran alineados en la dirección perpendicular al plano de la capa. Por otro lado, el orden de apilamiento en la estructura 1T es ABC; los átomos calcógenos no están alineados en la dirección perpendicular al plano de la capa [1]. Las vistas laterales en la figura 2.1 permiten observar las diferencias en los órdenes de apilamiento de la estructura 2H y la estructura 1T.

La fase estructural termodinámicamente estable de un TMDC determinado depende de la combinación particular entre el metal de transición y el elemento calcógeno. Sin embargo, en varios casos es posible obtener la otra estructura como una fase metaestable [1]. Otras estructuras posibles en los TMDCs son la $1T_d$ ortorrómbica, presente de forma estable en el WTe_2 [38], y la $1T'$ que resulta de la formación de enlaces metal-metal en que deforma la estructura 1T de TMDCs con metales de transición del grupo VI [1, 39, 40]. La estructura de los TMDCs también se define a partir de las configuraciones de apilamiento de las capas y por posibles distorsiones que reducen la periodicidad de la red. Por ejemplo, la estructura del $NbTe_2$ a temperatura ambiente es una versión monocínicamente deformada de la fase 1T, lo que sugiere la acción de una onda densidad de carga a lo largo de un eje [29, 31, 32]. Algunas distorsiones débiles en la red que acompañan las fases de onda densidad de carga llevan a que estos materiales tengan diagramas de fase complejos, con presencia de varias propiedades de interés entre las que se encuentran la mencionada onda densidad de carga y la superconductividad [1].

2.2. Propiedades de los dicalcogenuros de metales de transición

2.2.1. Onda densidad de carga

En varios materiales con estructuras de bandas altamente anisotrópicas las interacciones electrón-fonón llevan a un tipo de estado base novedoso llamado onda densidad de carga en el que la densidad de electrones se encuentra modulada periódicamente [41]. Esta fase electrónica es común en los TMDCs [1, 2, 6, 8, 14, 19, 20, 25, 29, 42, 43]. A menudo la onda densidad de carga compite o coexiste con otro estado electrónico como la superconductividad [6]. Por lo tanto, el entendimiento de esta fase puede resultar en avances que contribuyan a la búsqueda de superconductividad a altas temperaturas.

Si una red cristalina unidimensional con constante de red a está cosinusoidalmente modulada, su densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ se puede expresar como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})[1 + \rho_1 \cos(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \phi)], \quad (2.1)$$

donde $\rho_0(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica no perturbada y ρ_1 , \mathbf{q}_0 y ϕ son respectivamente la amplitud, es el vector de onda y la fase de la modulación [6, 41]. El término $[1 + \rho_1 \cos(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \phi)]$ se conoce como la onda densidad de carga, o CDW por sus siglas en inglés (charge density wave). Esta modulación se caracteriza por una longitud de onda $\lambda = 2\pi/|\mathbf{q}_0|$ y causa un cambio en el potencial que afecta a los iones de la red, lo que los lleva a moverse a nuevas posiciones de equilibrio. En consecuencia, se produce una distorsión periódica

en la red de la forma:

$$u_n = u_0 \sin(n|\mathbf{q}_0|a + \phi), \quad (2.2)$$

donde n hace referencia a la posición de los iones y la amplitud u_0 es relativamente pequeña comparada con la constante de red a [6]. Ahora, partiendo de un desplazamiento periódico de los iones dado por la ecuación anterior, la densidad de electrones de conducción se distribuirá según la ecuación 2.1 porque los electrones reaccionarán al cambio en el potencial. Lo anterior permite concluir que una fase de onda densidad de carga siempre va acompañada de una distorsión periódica en la red cristalina [6, 44, 45].

Las ecuaciones 2.1 y 2.2 describen la onda densidad de carga y la distorsión periódica de la red pero no ilustran los mecanismos que las generan. Un modelo que sí hace esto es el de la inestabilidad de Peierls [41, 46]. Para esto se considera un metal unidimensional a temperatura de 0 K con interacciones electrón-fonón. En la presencia de estas interacciones, la introducción de una distorsión periódica de la red con periodo $\lambda = \pi/k_F$ es energéticamente favorable, ya que esta abre un *gap* que retira posibles estados electrónicos en el nivel de Fermi [20]. La formación de este *gap* reduce la energía electrónica de la red ya que ahora los estados están ocupados hasta los correspondientes a $\pm k_F$ [41]. El periodo λ en el modelo de la inestabilidad de Peierls se puede relacionar con el periodo de la onda densidad de carga descrita por la ecuación 2.1, de donde se encuentra que la magnitud del vector de onda es $|\mathbf{q}_0| = 2k_F$. A pesar de que el modelo de inestabilidad de Peierls se limita a cristales unidimensionales y se basa en la aproximación de acoplamiento débil, esta puede ser útil para realizar comparaciones semi-cuantitativas con datos experimentales tomados de mediciones de materiales reales como los TMDCs [6]. Sin embargo, algunos materiales de esta familia que exhiben onda densidad de carga, como el 1T-TaS₂ en el límite de nanocapas o el NbSe₂, no comparten los mecanismos que explican esta fase en el modelo de Peierls [25, 46]. Esto muestra que los experimentos sobre esta fase electrónica en los TMDCs pueden contribuir al entendimiento de la misma y al desarrollo de nuevas teorías de la materia condensada que expliquen los comportamientos observados. Por otro lado, la onda densidad de carga da la oportunidad de alterar las propiedades electrónicas y químicas de los materiales que cuentan con esta fase, de modo que su estudio puede traer aplicaciones prácticas en catálisis heterogénea, crecimiento epitaxial de materiales bidimensionales e incluso, a largo plazo, en nanoelectrónica [47].

2.2.2. Superconductividad

La superconductividad es una fase electrónica caracterizada por una caída repentina a 0 de la resistencia eléctrica a una temperatura crítica T_c . Debajo de esta temperatura crítica la resistencia eléctrica se mantiene nula. Un mecanismo que explica la superconductividad es el de los pares de Cooper [48]. Un par de Cooper consiste en dos electrones acoplados a distancias del orden de cientos de nanómetros. Este acoplamiento permite al par de Cooper compartir varias de las características de los bosones en lugar de comportarse como dos fermiones [49]. Dado que la transición a superconductividad es sensible a parámetros como el desorden, sus características son altamente dependientes en la dimensionalidad [48]. Varios TMDCs son superconductores y se ha mostrado que reducir el número de capas de estos materiales permite alterar la temperatura crítica considerable-

mente. Por ejemplo, el 2H-TaS₂ en grosores atómicos tiene una T_c de 2.2 K en contraste con $T_c = 0.5$ K para el mismo material en bulk [21] y el NbS₂ deja de exhibir transición de fase a superconductividad para grosores inferiores a los 5 nm [23]. Además, en la mayoría de TMDCs que exhiben una fase de onda densidad de carga también existe una fase de superconductividad [1, 19, 20, 33, 50]. En algunos casos, el orden de onda densidad de carga desaparece cuando la superconductividad se optimiza [12, 19, 20]. La interacción entre las fases de onda densidad de carga y superconductividad es un área activa de investigación. Los TMDCs, por las propiedades ya descritas, son una parte importante para desarrollos en esta área.

2.3. Variación de las propiedades electrónicas de los TMDCs por medio de dopaje químico

El dopaje químico en TMDCs es uno de los métodos más utilizados para modificar sus propiedades electrónicas [51]. Este permite generar diagramas de fase de temperatura vs. cantidad de dopante. Estos diagramas pueden revelar comportamientos interesantes, como la interacción entre superconductividad y onda densidad de carga así como el rol del punto crítico cuántico en la optimización de la superconductividad [15-20]. El dopaje químico se puede dividir en dos categorías generales: dopaje por sustitución y dopaje por intercalación. El dopaje químico por sustitución consiste en introducir un nuevo elemento en el compuesto base mientras se mantiene la estructura original del material. En el caso de los TMDCs, que se componen de dos átomos del mismo elemento calcógeno y uno de metal de transición, el dopaje de este tipo puede sustituir ya sea el metal o el calcógeno. Se han generado diagramas de fase de los sistemas 1T-TaS_{2-x}Se_x [16], 2H-TaSe_{2-x}S_x [17], y TaSe_{2-x}Te_x [18] por medio de este proceso. En los casos mencionados se sustituye el calcógeno del compuesto original por otro calcógeno en una proporción determinada y se miden las temperaturas de transición de fase para cada nivel de dopaje. Esto permite obtener información acerca del comportamiento de varias fases electrónicas en función del dopaje. Los diagramas de fase resultantes para los dopajes mencionados por sustitución del calcógeno se presentan en la figura 2.2. Estos diagramas muestran las diferentes fases electrónicas de interés como la onda densidad de carga y la superconductividad, así como los puntos de optimización de la superconductividad.

El dopaje por sustitución del elemento metálico también es posible en los TMDCs, aunque este no ha sido tan ampliamente explorado para formar diagramas de fases como los presentados en la figura 2.2. Un ejemplo de dopaje por sustitución del elemento metálico, el sistema W_xNb_{1-x}Se₂, se ha utilizado como interfase en dispositivos electrónicos que utilizan capas del TMDC metálico NbSe₂ y el TMDC semiconductor WSe₂ [52]. También se han hecho estudios de espectroscopía Raman en el sistema 2H-Mo_{1-x}W_xS₂ [53]. Además, el sistema 2H-Ta_{1-x}Mo_xS₂, uno de los materiales en los que se enfoca este trabajo, es otro sistema que emplea la sustitución del metal de transición. Actualmente el Grupo de Materiales Cuánticos del Departamento de Física de la Universidad de los Andes está trabajando para generar el diagrama de fases de este sistema [33].

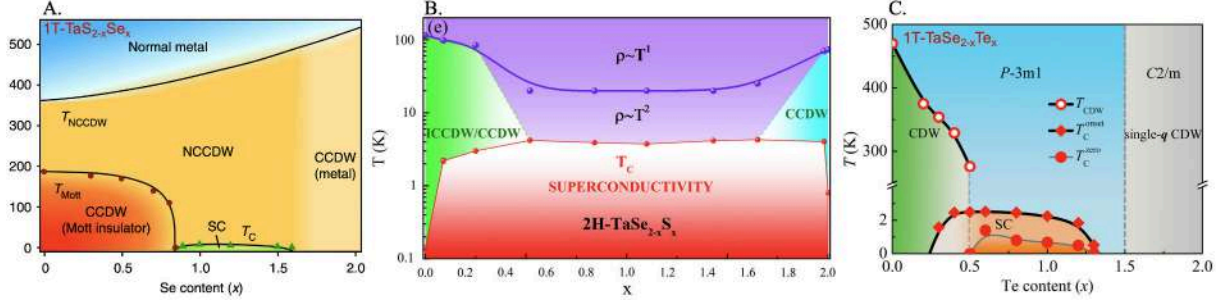


Figura 2.2. Diagramas de fase en función del parámetro de dopaje x para varios sistemas de TMDCs con dopaje por sustitución del calcógeno. **A.** Diagrama de fases del sistema $1T\text{-TaS}_{2-x}\text{Se}_x$. Tomado de [16]. **B.** Diagrama de fases del sistema $2H\text{-TaSe}_{2-x}\text{S}_x$. Tomado de [17]. **C.** Diagrama de fases del sistema $\text{TaSe}_{2-x}\text{Te}_x$. Tomado de [18].

El otro tipo principal de dopaje químico es el dopaje por intercalación. Este consiste en introducir átomos de otro elemento en los intersticios de la red cristalina del material original. Se ha mostrado que el dopaje con cobre puede incrementar la temperatura crítica de superconductividad en los sistemas $2H\text{-Cu}_x\text{TaS}_2$ [19] y $1T\text{-Cu}_x\text{TiSe}_2$ [20]. Además, en estos sistemas la fase de superconductividad emerge con la supresión de la fase de onda densidad de carga, lo que implica una profunda relación entre ambos estados electrónicos porque los mismos electrones participan simultáneamente en ambas transiciones [20]. La figura 2.3 muestra los diagramas de fases de estos sistemas con la cantidad relativa de cobre x como parámetro.

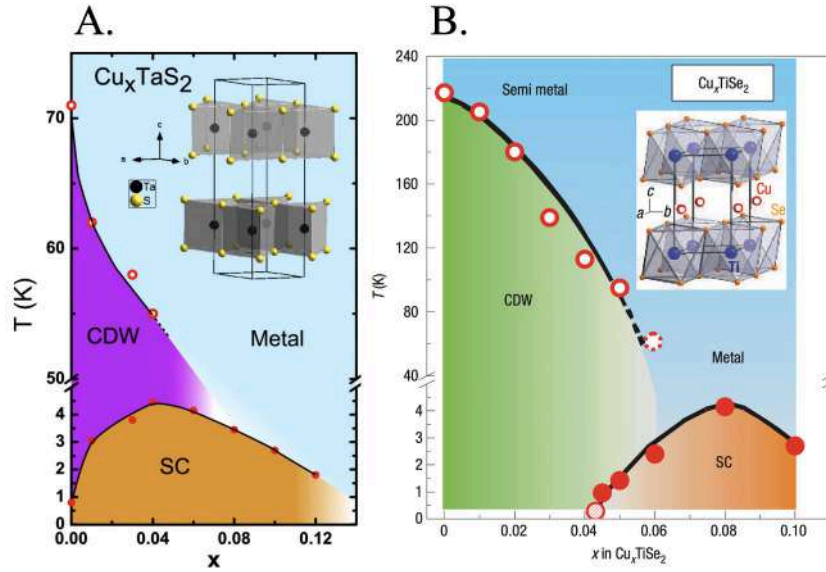


Figura 2.3. Diagramas de fases para sistemas de TMDCs dopados con intercalación de cobre. **A.** Diagrama de fases para el $2H\text{-Cu}_x\text{TaS}_2$. Tomado de [19]. **B.** Diagrama de fases para el $1T\text{-Cu}_x\text{TiSe}_2$. Tomado de [20].

Los diagramas de fases mostrados en las figuras 2.2 y 2.3 muestran la supresión de las fases de onda densidad de carga junto con un incremento en la temperatura crítica de superconductividad. Si se extrapolan las líneas de transición de la onda densidad de carga hasta una temperatura de 0 K se llega a un punto crítico cuántico en los diagramas de fases. Un punto crítico cuántico es un punto en el diagrama de fases de un material en el

que existe una transición de fase continua a una temperatura de 0 K [54]. Normalmente una transición de fase se da a causa de fluctuaciones térmicas en la materia, pero cuando la temperatura es igual a 0 K este mecanismo no existe. En su lugar, las fluctuaciones que producen el cambio de fase en el punto crítico cuántico son fluctuaciones cuánticas que se derivan del principio de incertidumbre de Heisenberg [55, 56]. Parte de las razones que han atraído el interés hacia los puntos críticos cuánticos es la gran cantidad de fenómenos emergentes que estos ocasionan, como la superconductividad poco convencional, líquidos no-Fermi y otros comportamientos anómalos [54]. Experimentos en 1T-TiSe₂ bajo presiones entre 0 y 6 GPa sugieren fuertemente la existencia de un punto crítico cuántico en una presión 5.1 GPa en el diagrama de fases de este materia, ya que a esta presión se logra suprimir la temperatura de transición a onda densidad de carga a 0 K [15]. Los diagramas de fase de los TMDCs con el dopaje como parámetro de ajuste muestran la interacción de varias fases cerca a los puntos críticos cuánticos, lo que resulta de gran interés para el desarrollo y estudio de materiales con propiedades novedosas.

2.4. Caracterización de nanocapas de materiales bidimensionales

La forma más precisa de identificar nanocapas de materiales bidimensionales es medir directamente la altura de la muestra de interés. Esto se puede hacer por medio de la microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés). Sin embargo, esta técnica puede resultar costosa en tiempo y dinero, de modo que existe interés en buscar técnicas alternativas de caracterización de nanocapas de materiales bidimensionales. Una de estas técnicas es la espectroscopía Raman, que ha mostrado ser efectiva para determinar el número de capas en varios TMDCs [57-59]. A continuación se discuten la microscopía AFM y la espectroscopía Raman en el contexto de su utilidad como técnicas de caracterización de materiales bidimensionales.

2.4.1. Microscopía AFM

Como ya se ha discutido, las propiedades de los TMDCs son altamente sensibles al número de capas de la muestra [21, 23-25]. Dado que la altura de una monocapa de dicalcogenuro de metal de transición es del orden de 1 nm [21, 34, 37], la microscopía de fuerza atómica es ideal para medir muestras de pocas capas de estos materiales porque con esta técnica es posible producir imágenes tridimensionales con resolución vertical de fracciones de nanómetros [60].

El principio básico de la microscopía AFM consiste en recorrer una sonda afilada sobre la muestra para obtener información sobre esta. La sonda consta de un sustrato, una viga en voladizo y una punta afilada. El sustrato conecta la sonda con el resto del microscopio, la viga en voladizo sale del sustrato y en su extremo está la punta, la parte del dispositivo que interactúa con la muestra [61]. La interacción de la punta con la muestra se registra por medio de un rayo láser que se refleja sobre la sonda y se registra en un fotodetector

sensible a la posición, o PSPD. Una combinación de actuación piezoeléctrica precisa para mover la sonda, una punta con propiedades mecánicas óptimas y un sistema de control con retroalimentación rápido permiten una alta resolución en la microscopía AFM [61]. Las muestras de materiales de estructura cristalina bidimensional se observan rutinariamente por medio de AFM [1, 23, 61].

2.4.2. Espectroscopía Raman

La energía E de un fotón está dada por:

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.3)$$

donde $h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ J·s es la constante de Planck, $c = 299792458$ m/s es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda del fotón [62]. Los electrones en átomos, moléculas y cristales se encuentran ligados por un potencial que solo permite estados cuánticos con energías en un espectro discreto. Es posible que un fotón incidente tenga una energía dada por la ecuación 2.3 igual a la diferencia de las energías correspondientes a dos de estos estados electrónicos. Si esto sucede, un electrón en el estado base puede absorber el fotón y pasar a un estado excitado [63]. Estas interacciones se conocen como interacciones de absorción y se miden por medio de técnicas de espectroscopía de absorción como la espectroscopía de luz infrarroja [63].

Sin embargo, estas interacciones no son las únicas posibles. Un fotón también puede dispersarse al interactuar con una molécula. En este caso no es necesario que la energía del fotón corresponda con la diferencia de las energías de dos niveles electrónicos. Los fotones dispersados se pueden observar al recolectar luz a cierto ángulo con respecto al rayo incidente [63, 64]. En la espectroscopía Raman se utiliza una fuente de fotones con energía fija, por lo general un rayo láser, para irradiar la muestra. La longitud de onda del láser frecuentemente se llama longitud de onda de excitación λ_{exc} . La luz incidente en la espectroscopía Raman no tiene que tener una frecuencia que coincida con la frecuencia de excitación de la molécula porque los fotones incidentes interactúan con la molécula polarizando su nube de electrones, lo que crea estados virtuales inestables y ocasiona la re-radiación del fotón [63]. Durante este proceso es posible causar movimientos atómicos, de forma que se puede transferir energía del fotón a la molécula o viceversa. Esto hace que el proceso sea inelástico y por lo tanto la energía del fotón incidente es diferente a la energía del fotón dispersado [63, 64]. En la práctica esta diferencia de energías no se caracteriza en unidades de energía ni de frecuencia, sino en unidades de número de onda, como cm^{-1} . La relación entre la energía y este número de onda es lineal. Un cambio de energía ΔE corresponde a un cambio de frecuencia $\Delta\nu$ como $\Delta E = h\Delta\nu$. La frecuencia ν se relaciona al número de onda $\tilde{\nu}$ como $\tilde{\nu} = \nu/c$. Por lo tanto, el mismo cambio de energía se puede expresar como $\Delta E = hc\Delta\tilde{\nu}$ [64]. El cambio de energía correspondiente a interacciones de dispersión inelástica se reporta de esta forma. En un espectro Raman el cambio en el número de onda a menudo se reporta como “frecuencia” o como “corrimiento Raman” en alusión al corrimiento de la frecuencia de los fotones dispersados [64]. El espectro Raman es entonces una gráfica de intensidad vs. corrimiento. Un corrimiento positivo

corresponde al paso de la molécula de un estado de menor energía a un estado de mayor energía (proceso Raman-Stokes), un corrimiento 0 corresponde a una interacción elástica (dispersión de Rayleigh) y un corrimiento negativo corresponde al paso de un estado excitado a un estado de menor energía (proceso Raman-anti-Stokes) [63]. A temperatura ambiente el número de moléculas en un estado determinado cae exponencialmente con la energía, de modo que las interacciones Stokes son las más observadas [63, 64]. Los procesos de dispersión mencionados se resumen en la figura 2.4. El intercambio de energía entre el

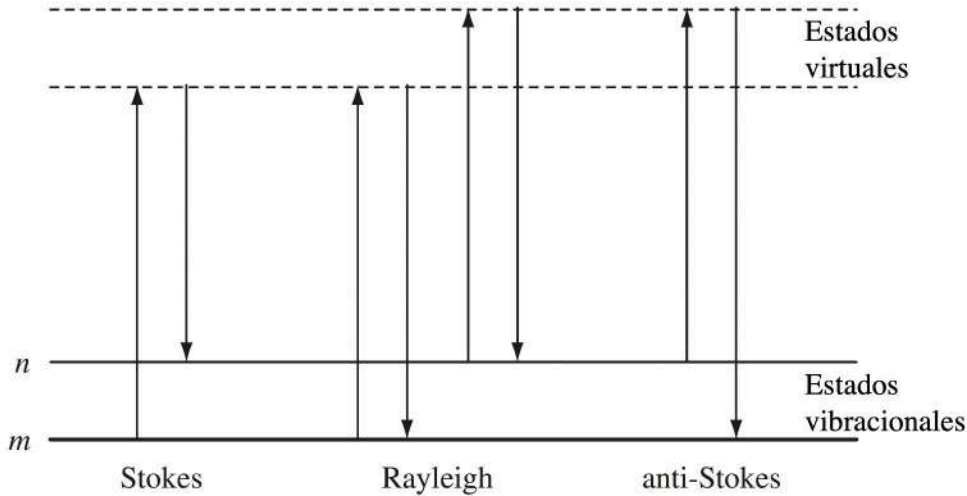


Figura 2.4. Diagrama de los procesos de dispersión de Rayleigh y Raman. El estado de vibración m tiene una energía menor a la del estado de vibración n . Los estados virtuales tienen energías mucho mayores a las de los estados vibracionales. Figura ligeramente adaptada de [63].

fotón incidente y la molécula se da por medio de la activación de modos vibracionales o rotacionales en la molécula [64]. Por lo tanto, el espectro Raman de un material permite conocer propiedades relacionadas con los modos de vibración del mismo.

La espectroscopía Raman es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de materiales por su facilidad de uso y costo relativamente bajo [63]. Esta técnica es una de las más utilizadas para estudiar materiales bidimensionales como los TMDCs ya que provee una gran cantidad de información acerca de la estructura cristalina de los mismos [65]. El espectro Raman de los TMDCs se caracteriza por dos modos principales de vibración. El modo E_{2g}^1 representa las vibraciones en el plano y el modo A_{1g} representa las vibraciones fuera del plano [65-67]. Se ha sugerido que el modo E_{2g}^1 es sensible a los efectos de deformaciones uniaxiales mientras que el modo A_{1g} es sensible a los efectos del dopaje químico [65]. En la figura 2.5 se pueden ver ilustraciones esquemáticas de estos modos de vibración. Actualmente la espectroscopía Raman se utiliza para caracterizar TMDCs tanto en bulk como en el límite de nanocapas [65, 66, 68]. Se ha encontrado que las frecuencias correspondientes a los picos E_{2g}^1 y A_{1g} del espectro Raman de varios TMDCs, como el MoS_2 [57], el WS_2 [58] y el TaSe_2 [59] tienen una dependencia clara en el número de capas de la muestra, lo que permite la rápida identificación de este número por medio de la espectroscopía Raman. En la figura 2.6 se muestran los comportamientos de los corrimientos Raman en estos materiales en función del número de capas para ilustrar el análisis que se busca hacer con el TaS_2 y el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ en este trabajo. En general, se puede ver que un incremento en el número de capas conlleva un endurecimiento del modo

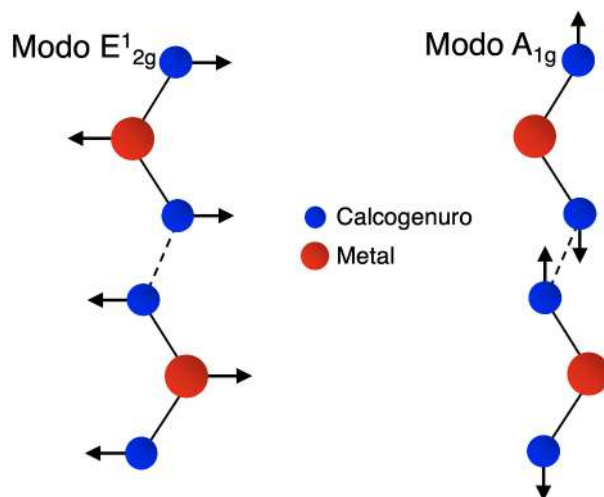


Figura 2.5. Ilustración esquemática de los modos de vibración Raman característicos de los TMDCs (se muestra la estructura 2H).

A_{1g} (una aumento del corrimiento Raman) y, simultáneamente, un reblandecimiento del modo E_{2g}^1 (una reducción del corrimiento Raman). Un análisis como este en dicalcogenuros

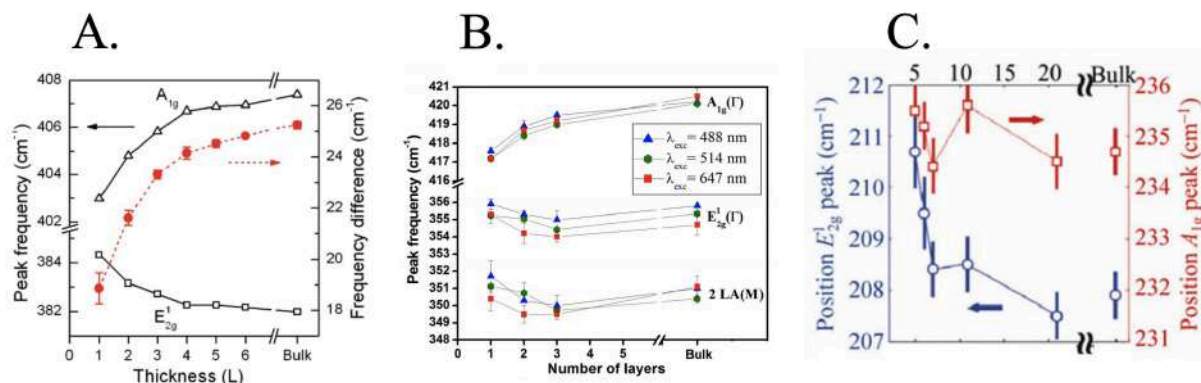


Figura 2.6. Corrimientos Raman de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} en función del número de capas para varios TMDCs. **A.** MoS₂. Tomado de [57]. **B.** WS₂. Tomado de [58]. **C.** TaSe₂. Tomado de [59].

de metales de transición es especialmente relevante porque se ha mostrado que varias propiedades de interés de los TMDCs también tienen una fuerte dependencia en el número de capas. Por ejemplo, el MoS₂ pasa de ser un semiconductor de banda indirecta en bulk a ser un semiconductor de banda directa en monocapa [24], la temperatura crítica de superconductividad en el 2H-TaS₂ pasa de 0.5 K en bulk a 2.2 K en un muestra de 5 capas de altura [21], el NbS₂ con grosores inferiores a los 3 nm deja de ser superconductor [23] y en el 1T-TaS₂ nuevos estados de onda densidad de carga se manifiestan cuando este se encuentra en monocapas y bicapas [25].

2.5. El TaS₂ y el NbTe₂

El TaS₂ y el NbTe₂ son dos materiales de la familia de los dicalcogenuros de transición con propiedades electrónicas interesantes. Ambos cuentan con las fases estructurales 1T

y 2H así como las fases electrónicas de superconductividad y onda densidad de carga [1]. Los dos materiales son metales a temperatura ambiente [1]. A continuación se presentan algunas de las características más relevantes de estos materiales con respecto a los objetivos de este trabajo.

2.5.1. El TaS₂

El TaS₂ se caracteriza por exhibir superconductividad en su estructura 2H a presión ambiente y sin dopaje [13]. A pesar de lo anterior, se ha reportado que la temperatura crítica de superconductividad de este material es susceptible a incrementar bajo la variación de ciertos parámetros, como la presión, el dopaje por intercalación, el dopaje por sustitución del calcogenuro y la reducción del número de capas [13, 16, 17, 19, 21]. Notablemente y de forma relevante para este trabajo, el 2H-TaS₂ dopado con un 4% de cobre con respecto a la cantidad de tántalo presenta una temperatura crítica de superconductividad de alrededor de 4 K en comparación a la T_c del material puro de 0.8 K [19]. Por otro lado, el efecto de la dimensionalidad del 2H-TaS₂ en la temperatura crítica de superconductividad es considerable. Se ha reportado que para una muestra de aproximadamente cinco capas de altura T_c aumenta en un factor mayor a 4 con respecto a la temperatura crítica del material en bulk [21]. Esto se muestra en la figura 2.7. En la gráfica se puede ver una tendencia clara del aumento de la temperatura crítica de superconductividad con la reducción del grosor de la muestra. Esto fomenta la búsqueda de un método sencillo de caracterización de nanocapas de TaS₂ y materiales similares, por ejemplo Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂, para lograr un estudio más profundo del efecto de la baja dimensionalidad sobre sus propiedades electrónicas.

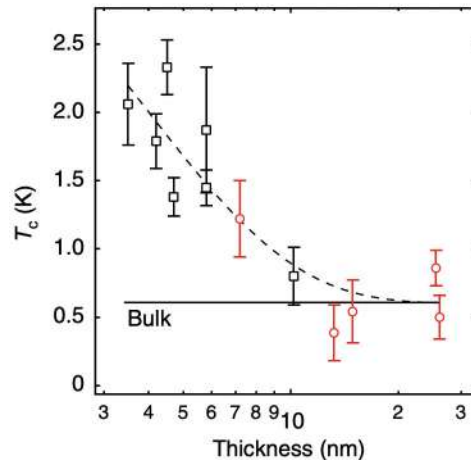


Figura 2.7. Variación de la temperatura crítica de superconductividad en función del grosor de muestras de TaS₂. Tomado de [21].

Además, una investigación reciente del Grupo de Materiales Cuánticos del Departamento de Física de la Universidad de los Andes ha mostrado que en el sistema Ta_{1-x}Mo_xS₂ la temperatura crítica en bulk de superconductividad puede variar considerablemente con respecto a la del TaS₂. Por ejemplo, en el Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ la temperatura crítica de superconductividad es de 4 K en contraste con la del TaS₂ inferior a 1 K [69]. Esto se puede

ver en las gráficas de resistividad de superficie obtenida por este grupo y mostradas en la figura 2.8. En esta figura se puede ver cómo varía la resistividad de superficie (normalizada con respecto al valor en 270 K) en función de la temperatura. Adicionalmente, la figura muestra una leve reducción de la temperatura de transición a onda densidad de carga (indicada como el punto en el que la resistividad pasa de variar aproximadamente cuadráticamente a aproximadamente linealmente con la temperatura).

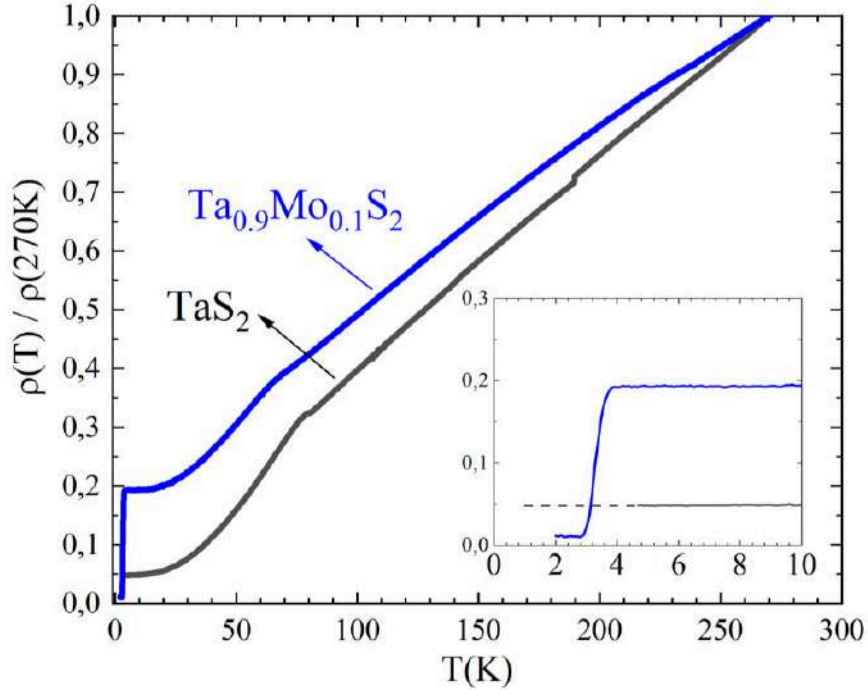


Figura 2.8. Resistividades de superficie de monocristales de TaS_2 y $Ta_{0.9}Mo_{0.1}S_2$ en bulk en función de la temperatura normalizadas con respecto a sus respectivos valores a 270 K. El recuadro muestra que las muestras dopadas exhiben superconductividad a temperaturas de 4 K, mientras que los cristales dopados muestran esta fase únicamente a temperaturas inferiores a 1 K. Figura tomada de [69].

El mismo grupo de investigación adelanta la creación de un diagrama de fases del sistema $Ta_{1-x}Mo_xS_2$, como se muestra en la figura 2.9 [33]. En esta figura se observan aumentos de la temperatura crítica de superconductividad mostrados en la figura 2.8 así como los puntos correspondientes para otros niveles de dopaje. Como se puede ver en este diagrama de fases, la supresión de la fase de onda densidad de carga parece estar ligada a un aumento de la temperatura crítica de superconductividad, aunque para confirmar esta hipótesis hace falta tomar más medidas cerca de niveles de dopaje entre $x = 0.2$ y $x = 0.3$. Lo anterior posiciona al TaS_2 como un candidato para estudiar los efectos conjuntos del dopaje químico y la reducción de la dimensionalidad sobre sus propiedades electrónicas.

2.5.2. El $NbTe_2$

El $NbTe_2$ es un TMDC que se encuentra principalmente en una estructura 1T modificada tal que los octaedros que se forman con el átomo metálico del centro de la celda unitaria no son regulares, como sucede en la estructura $1T_d$ del WTe_2 [30, 38]. Algunos autores proponen que esta estructura particular del $NbTe_2$ se debe a la presencia de una

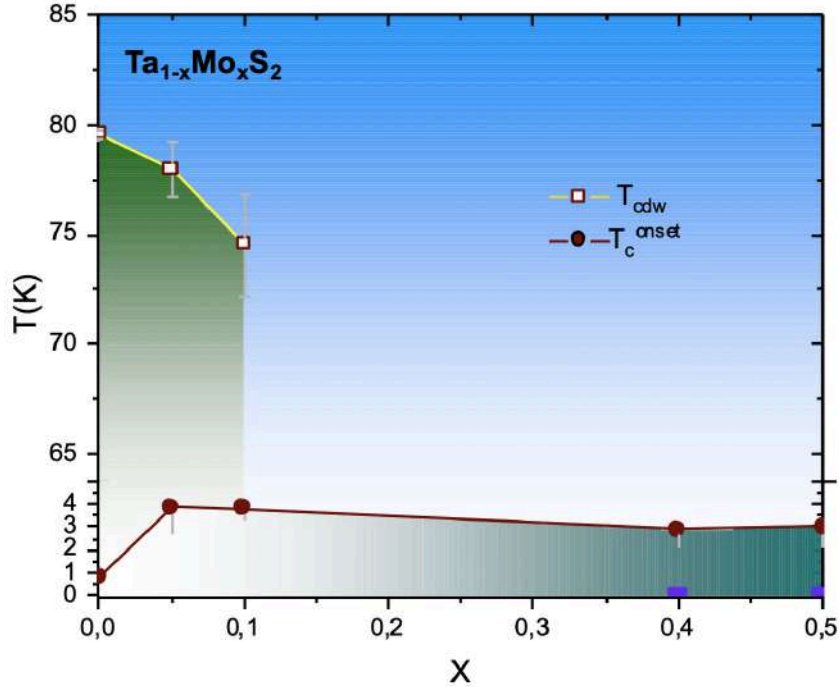


Figura 2.9. Diagrama de fases (no finalizado) del sistema $Ta_{1-x}Mo_xS_2$. Se muestran las fases de superconductividad y onda densidad de carga. Tomado de [33].

superestructura formada como consecuencia de una transición a la fase de onda densidad de carga [29, 30]. La estructura $1T_d$ del $NbTe_2$ se muestra en la figura 2.10.

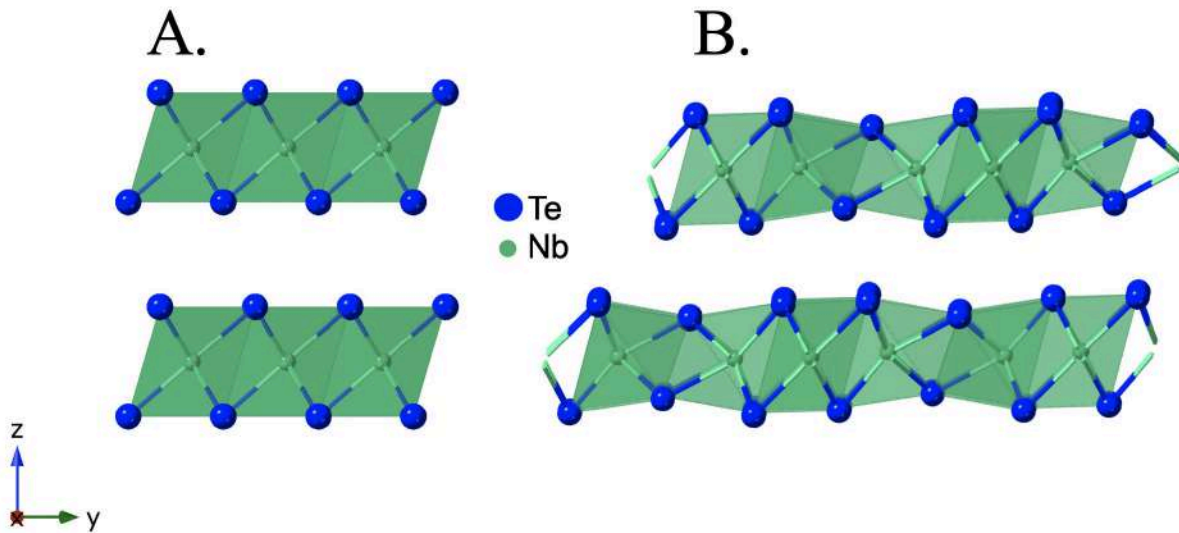


Figura 2.10. Vista lateral de las estructuras $1T$ (A.) y $1T_d$ (B.) del $NbTe_2$. El $NbTe_2$ en realidad exhibe la estructura $1T_d$. Información cristalográfica obtenida de [70, 71].

El $NbTe_2$ es un TMDC de interés para estudiar la onda densidad de carga y la superconductividad así como la onda densidad de carga porque este presenta ambas fases a presión ambiente y sin dopaje químico [30]. Medidas de resistividad eléctrica, conductividad térmica y coeficiente de Seebeck indican que el $NbTe_2$ se comporta como un metal tradicional, a diferencia de otros TMDCs metálicos que presentan algunas particulari-

dades en estas medidas [30]. Además, las medidas de calor específico en función de la temperatura del NbTe_2 revelan un salto en el calor específico que puede estar relacionado a la presencia de pseudogap en este material [30]. Igualmente, las medidas de calor específico en función de temperatura para este material revelan una anomalía a 290 K que se asocia a la formación de una superestructura asociada a la formación de un estado de onda densidad de carga [30]. Por otro lado, las mismas medidas de calor específico indican que la temperatura crítica de superconductividad del NbTe_2 puro es de 0.35 K [30]. Este valor bajo se puede deber a la presencia del orden de onda densidad de carga, por lo que es de interés medir el efecto de parámetros de ajuste como el dopaje en las fases tanto de onda densidad de carga como de superconductividad. El crecimiento de monocristales de este material está bien reportado, de forma que el NbTe_2 puede ser un punto de partida para buscar construir diagramas de fases con dopaje de cobre análogos a los mostrados en las referencias [19] (figura 2.3.A) y [20] (figura 2.3.B).

Capítulo 3

Métodos

3.1. Síntesis de monocristales por transporte de vapor

Obtener monocristales de TMDCs es un paso importante para el estudio de sus propiedades generales, ya que esta forma estructural es más apta para su caracterización y para la fabricación de dispositivos [72]. Por ejemplo, entre otras ventajas sobre el material policristalino, el material monocristalino permite la determinación de su estructura con métodos de difracción [73]. Un procedimiento que permite obtener monocristales de dicalcogenuros de metales de transición es el transporte químico de vapor, abreviado como CVT por sus siglas en inglés (chemical vapor transport).

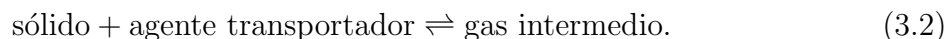
El método de transporte químico de vapor comienza por producir el compuesto químico del que se desean obtener monocristales. En el caso de los TMDCs, esto se puede hacer por medio de una reacción en estado sólido de los elementos precursores en polvo pesados según sus proporciones estequiométricas. La reacción química genérica para producir un TMDC puro, con fórmula MX_2 , es:



Esta reacción se produce a altas temperaturas, del orden de 800 °C, por lo que es necesario introducir los precursores en un horno. También se recomienda mezclar y compactar los polvos de los elementos precursores para lograr una tasa óptima de reacción.

Los compuestos químicos obtenidos se encuentran en forma policristalina, por lo que se precisa transformarlos a monocristales. En este punto se emplea la reacción de transporte químico de vapor. En esta, una fase condensada que no cuenta con la presión suficiente para su volatilización independiente se sublima por medio de un reactivo gaseoso o agente de transporte. En el caso de los TMDCs, el agente de transporte puede ser el yodo gaseoso, I_2 [1, 30, 74]. La fase volatilizada se deposita en otro lugar en forma monocristalina [73]. La deposición ocurre cuando existen diferentes condiciones externas para el equilibrio químico en la zona de volatilización y en la zona de cristalización. Por lo general, el parámetro que propicia estas diferencias es la temperatura, de modo que un horno de gradiente de temperatura hace parte de un montaje adecuado para lograr el transporte químico de vapor. En una reacción típica de transporte químico de vapor, el material en forma policristalina en un extremo de un tubo de cuarzo al vacío reacciona con el agente transportador para formar un gas intermedio. Este gas se mueve hacia el otro extremo del tubo a causa del gradiente de presiones parciales y se transforma en el agente transportador y el material inicial, esta vez en forma monocristalina [30, 74]. Según lo

anterior, el proceso de transporte de vapor se puede resumir en la siguiente ecuación de equilibrio:



Un esquema del proceso general del transporte químico de vapor se presenta en la figura 3.1.

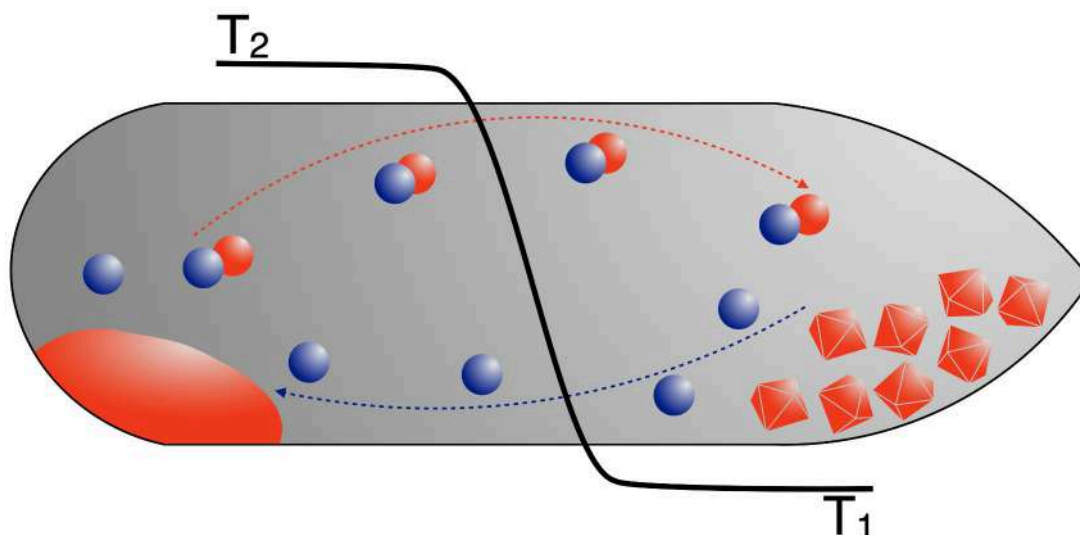


Figura 3.1. Esquema del proceso de transporte químico de vapor con gradiente de temperatura. El material policristalino (rojo, izquierda) se volatiliza en la zona de alta temperatura con ayuda del agente transportador (esferas azules) y se deposita en la zona de baja temperatura (rojo, derecha). Ilustración basada en la figura 1 de [73].

En el caso ideal la reacción del transporte químico de vapor es reversible, de forma que una selección cuidadosa de las temperaturas puede permitir el ajuste de la dirección de reacción para asegurar un transporte óptimo de los componentes gaseosos [74]. Las temperaturas más importantes para la reacción de CVT son las temperaturas de sublimación T_1 y de deposición T_2 de los extremos de la ampolla (figura 3.1) además de la temperatura media de transporte $T_t = (T_1 + T_2)/2$. La temperatura media de transporte debe ser optimizada para estar lo más cerca posible a la temperatura que lleva a la constante de equilibrio de la reacción a 1 [74]. En el caso de los TMDCs, la reacción para la formación de monocristales es endotérmica, por lo que la temperatura T_1 es superior a la temperatura T_2 ya que, según los principios de Le Chatelier y de la entalpía de reacción, las reacciones exotérmicas tendrán transporte dirigido hacia zonas de alta temperatura mientras que las reacciones endotérmicas tendrán transporte hacia zonas de baja temperatura [30].

Actualmente la técnica de transporte químico de vapor se reconoce como una de las maneras más confiables para producir monocristales de TMDCs en bulk para aplicaciones tanto comerciales como de investigación [74]. La figura 3.2 muestra algunos ejemplos de monocristales de TMDCs sintetizados por medio de transporte químico de vapor.

Los cristales de TaS_2 y $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ utilizados para su caracterización por espectroscopía Raman fueron sintetizados por la técnica ya descrita de transporte de vapor por el Grupo de Materiales Cuánticos del Departamento de Física de la Universidad de los Andes [33]. Los cristales de NbTe_2 también se sintetizaron por transporte de vapor como

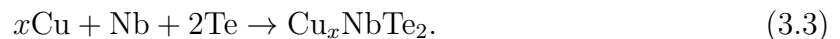


Figura 3.2. Monocristales de TMDCs sintetizados por medio de transporte químico de vapor. **A.** MoS₂. **B.** TaS₂. **C.** NbTe₂. Imágenes tomadas del Grupo de Materiales Cuánticos del Departamento de Física de la Universidad de los Andes [75].

parte de este trabajo con diferentes niveles de dopaje químico por intercalación de cobre. El proceso de síntesis de los monocristales de NbTe₂ se realizó por medio del método de transporte de vapor. Como ya se ha discutido, en este método el material se produce primero en su forma policristalina a través de una reacción en estado sólido. Posteriormente, el policristal sintetizado se posiciona en un horno de gradiente de temperatura junto con un agente transportador, en este caso el yodo, que moviliza el material a través del gradiente de temperatura y lo deposita de forma ordenada tal que se forman monocristales.

El proceso seguido para la síntesis de monocristales comenzó por tomar los elementos precursores (niobio, telurio y cobre) en polvo y pesarlos según las proporciones estequiométricas del material final deseado. A continuación, los precursores ya pesados se maceraron durante un tiempo de 15 a 20 minutos de tal forma que se obtuvo una mezcla homogénea. Seguidamente, la mezcla de precursores se introdujo en un dado de compresión para compactar los polvos con el fin de transformarlos en una pastilla sólida. Dentro del dado, los precursores se sometieron a una presión de 60 a 80 kgf/cm² bajo una prensa hidráulica.

La pastilla obtenida se encapsuló en un tubo de cuarzo purgado con nitrógeno. Posteriormente, la pastilla encapsulada se introdujo en un horno de tubo con una rampa de temperatura que pasó de temperatura ambiente a 850 °C en cuatro horas, se mantuvo a 850 °C durante 100 horas y se dejó enfriar naturalmente hasta llegar nuevamente a temperatura ambiente. Esto permitió la reacción en estado sólido que formó el material deseado en forma policristalina:



Después de este proceso el material se retiró del tubo y se introdujo en un nuevo tubo al que se le agregaron 0.09 g de yodo en polvo para actuar como agente transportador. El nuevo tubo se purgó con nitrógeno y se selló en una atmósfera de argón. Finalmente, el material policristalino encapsulado se introdujo en un horno de gradiente de temperatura durante 7 días a una temperatura nominal de 1000 °C. La diferencia de temperaturas aproximada del horno utilizado es de 100 °C. Al final de este proceso se obtuvieron monocristales de NbTe₂ con diferentes niveles de dopaje.

3.2. Identificación de nanocapas de TaS_2 y $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$

3.2.1. Exfoliación de nanocapas

Las nanocapas estudiadas en este trabajo se obtuvieron a partir de la exfoliación mecánica de cristales en bulk producidos por medio de la técnica de transporte químico de vapor. Para cada muestra de nanocapas obtenida se llevó a cabo el proceso descrito a continuación. La exfoliación mecánica se ejecutó con piezas de cinta adhesiva Nitto SPV 224 cortadas en dimensiones de aproximadamente $2\text{ cm} \times 5\text{ cm}$. Sobre el extremo de una de estas piezas, en el lado adhesivo, se depositaron varios cristales en bulk. Posteriormente, la cinta se dobló sobre sí misma entre 30 y 40 veces hasta que se obtuvo una alta densidad de capas de cristal. A continuación, una nueva pieza de cinta limpia se colocó sobre la pieza con los cristales y se retiró lentamente. Lo anterior se repitió entre 4 y 5 veces, cada vez con una nueva pieza de cinta adhesiva. Esta parte del proceso se resume en la figura 3.3.A.

La última pieza de cinta con los cristales exfoliados se puso en contacto con láminas de gel de polidimetilsiloxano (en adelante PDMS) con nivel 3 de adhesión y dimensiones de $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$. Para tener un mayor control de la exfoliación, se retiró únicamente la cubierta elástica del PDMS. Las láminas se depositaron sobre cinta y se les aplicó presión leve con un hisopo. Seguidamente, estas se retiraron de la cinta aplicando fuerza únicamente en la dirección perpendicular a la misma. De esta manera fue posible que algunos cristales en forma de nanocapas quedaran sobre la superficie de las láminas de PDMS. Esto permitió eliminar gran parte del adhesivo de la cinta que puede contaminar las muestras. Esta parte del proceso de exfoliación se resume en la figura 3.3.B.

Finalmente, los cristales sobre las láminas de PDMS se depositaron sustratos de Si/SiO₂ de 300 nm. Antes de la deposición de los cristales, se marcó una cuadrícula sobre cada sustrato para la ubicación de las nanocapas microscópicas en los pasos siguientes. Adicionalmente, los sustratos fueron previamente limpiados en un baño sónico con acetona por al menos 15 minutos. Cada lámina de gel se puso en contacto con un sustrato. Luego de aplicarle presión leve a la lámina con un hisopo, esta se retiró en la dirección perpendicular al sustrato. El proceso de exfoliación finalizó en este momento, con un sustrato que contiene varios cristales exfoliados, algunos de ellos con altura de unas pocas capas. La última parte del proceso de exfoliación se resume en la figura 3.3.C.

3.2.2. Microscopía óptica

Para ubicar cristales en el sustrato con posible presencia de nanocapas se utilizó un microscopio óptico de reflexión con aumento de hasta 100x. Las zonas con bajo número de capas presentan un color azul característico bajo el microscopio utilizado. Al buscar este color, se ubicaron y anotaron posibles zonas de interés en el sustrato con respecto a la cuadrícula marcada en el mismo. Esto facilitó la posterior examinación de los cristales en

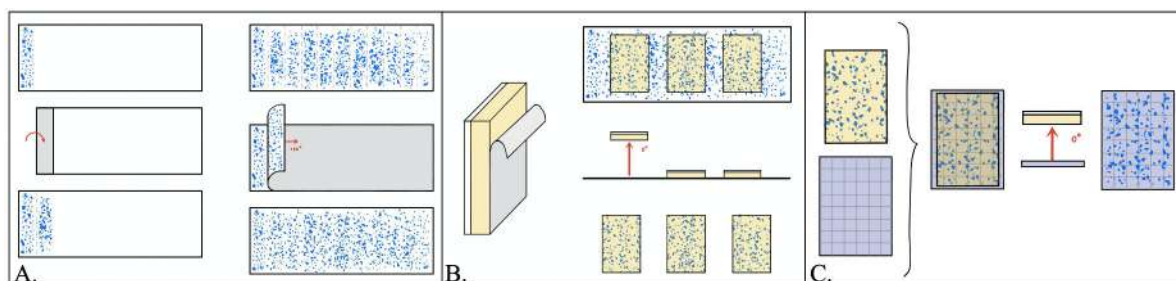


Figura 3.3. Ilustración del proceso de exfoliación de nanocapas de cristales de TaS_2 y $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$. **A.** Proceso de exfoliación mecánica con cinta adhesiva. **B.** Proceso de exfoliación mecánica con gel de PDMS. **C.** Deposición de los cristales en el gel de PDMS sobre el sustrato de silicio. Ilustración reproducida de trabajo propio anterior [76].

microscopía AFM y en espectroscopía Raman. En la figura 3.4 se muestran ejemplos de cristales de TaS_2 y $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ vistos bajo el microscopio óptico. Las zonas de color azul-turquesa, cercano al sustrato, se marcaron como zonas con posible presencia de nanocapas para su posterior estudio en AFM.

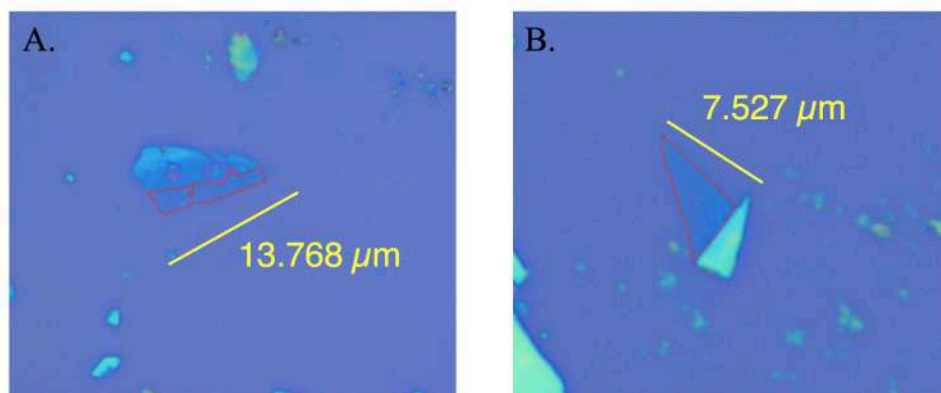


Figura 3.4. Ejemplos de cristales exfoliados vistos en microscopio óptico de transmisión con aumento de 100x. Las zonas con bajo número de capas se delimitan con una línea punteada roja. **A.** Cristal exfoliado de TaS_2 . **B.** Cristal exfoliado de $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$.

3.2.3. Microscopía AFM

En el microscopio de fuerza atómica se tomaron imágenes de los cristales previamente identificados con microscopía óptica. Las imágenes de AFM, con dimensiones de $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$, permitieron conocer con precisión la altura de los cristales de interés. Las imágenes se corrigieron con Gwyddion, un software de postprocesamiento de datos de microscopía de sonda de barrido [77], para eliminar artefactos y establecer un plano base para los datos. A partir de lo anterior y sabiendo que la altura de una sola capa de TaS_2 en su estructura 2H es de entre 0.6 y 0.7 nm [21], fue posible calcular directamente el número de capas a lo largo de un perfil extraído de la imagen AFM. Se utilizó un microscopio AFM Asylum Research MFP-3D-BIO en modo contacto a condiciones ambiente. Las figuras 3.5 y 3.6 exhiben las imágenes AFM de los cristales exfoliados de TaS_2 y $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ mostrados en la figura 3.4 así como perfiles de altura que permitieron determinar el número de capas presente en las zonas de interés de cada cristal.

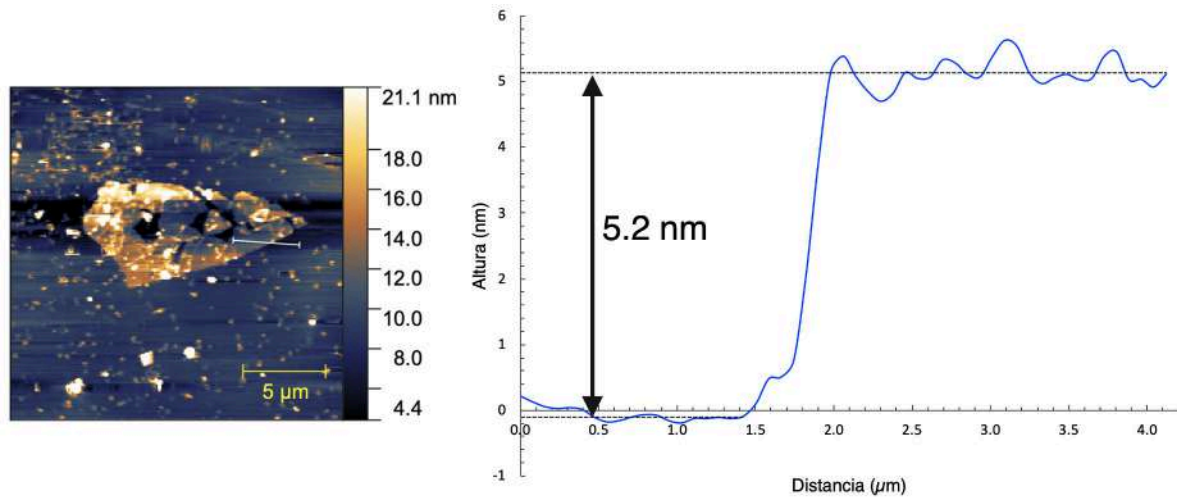


Figura 3.5. Cristal de pocas capas de TaS₂ en AFM (izquierda) y un perfil de altura del mismo (derecha, corresponde a la línea gris en la imagen). La altura de 5.2 nm indica que la sección señalada del cristal tiene una altura de aproximadamente 7 capas. Este cristal es el mismo que se muestra en la figura 3.4.A.

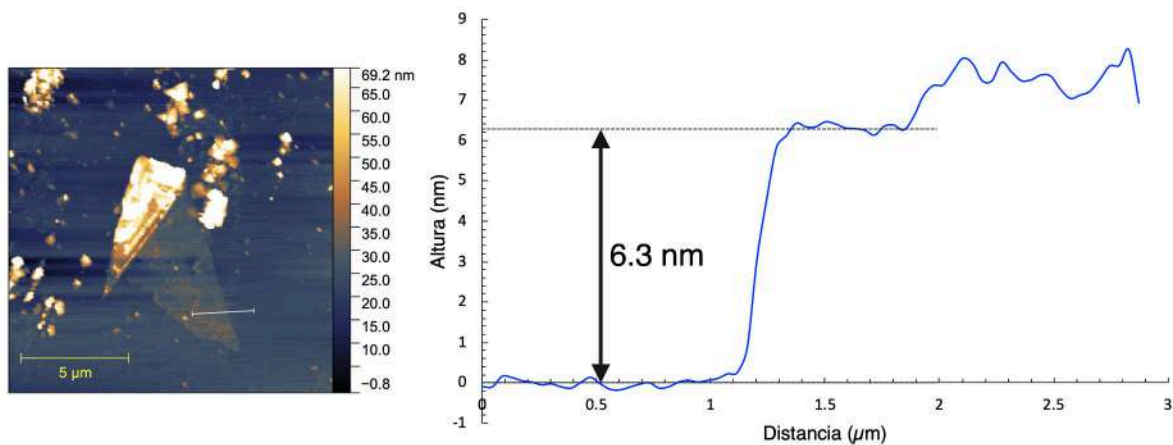


Figura 3.6. Cristal de pocas capas de Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ en AFM (izquierda) y un perfil de altura del mismo (derecha, corresponde a la línea gris en la imagen). La altura de 6.3 nm indica que la sección señalada del cristal tiene una altura de aproximadamente 9 capas. Este cristal es el mismo que se muestra en la figura 3.4.B.

3.2.4. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las muestras se tomaron con una longitud de onda de excitación $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm, *grating* de 2400 líneas/mm y tiempo de adquisición de 10 s. Estos espectros se tomaron en zonas donde previamente se había determinado la presencia de muestras con pocas capas de altura por medio de las imágenes AFM. El enfoque en este trabajo fue en buscar la ubicación de los picos correspondientes a los modos E_{2g}^1 y A_{1g} . Se ha reportado que en el 2H-TaS₂ estos picos se encuentran en 286 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , respectivamente, con una longitud de onda de excitación $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$ nm [35]. Las medidas se tomaron en un espectrómetro HORIBA Scientific XPLORE X1041210.

3.2.5. Análisis de los datos

Para caracterizar los espectros Raman del TaS_2 y el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ se llevó a cabo un proceso de filtrado y postprocesamiento de los datos. En primer lugar, los espectros obtenidos presentan interferencia de fluorescencia que se manifiesta como una señal de línea base [63]. La señal de línea base se restó de los datos obtenidos por medio del método de corrección con suavizado asimétrico por mínimos cuadrados como se expone en [78]. El algoritmo de corrección se implementó por medio de la función de Python propuesta en [79]. Se utilizó un parámetro de asimetría $p = 0.03$ y un parámetro de suavizado $\Lambda = 10^5$. La figura 3.7 ilustra uno de los espectros Raman medidos y de la línea base calculada según el algoritmo discutido. En la gráfica muestra cómo la línea base se ajusta al *background* de fluorescencia pero no se ve afectada en gran medida por los picos de excitación Raman. La figura 3.7 también muestra las contribuciones de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} al espectro según las frecuencias de los picos dadas en [35].

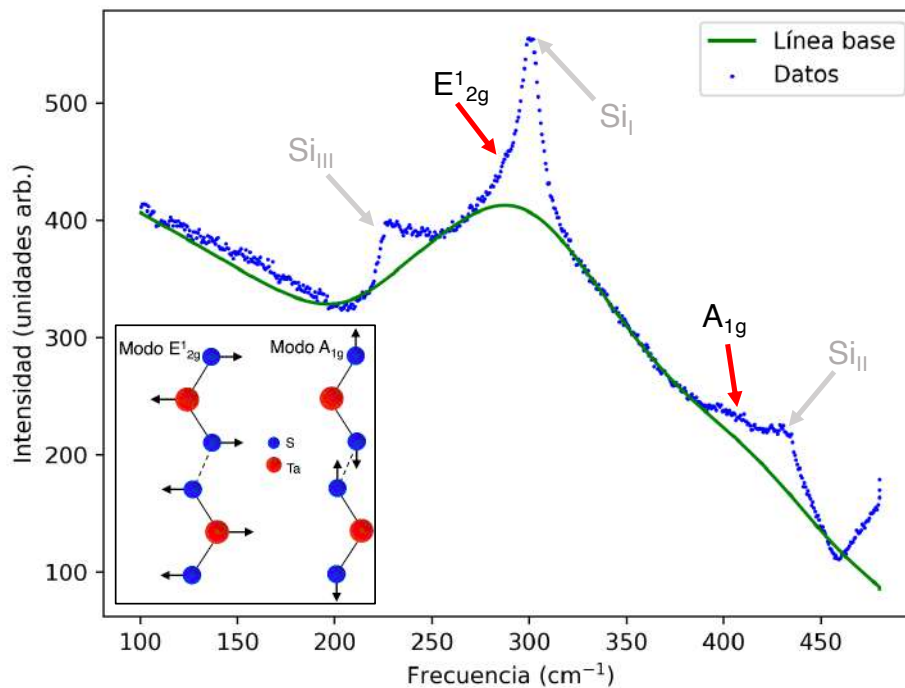


Figura 3.7. Ejemplo de un espectro Raman de TaS_2 en una zona de cinco con su respectiva línea base calculada. Se indican las contribuciones al espectro de los modos de vibración E_{2g}^1 y A_{1g} según las frecuencias de excitación de estos mencionadas en [35]. También se indican las contribuciones del sustrato al espectro como Si_{I} , Si_{II} y Si_{III} . En el recuadro se ilustran los modos de vibración E_{2g}^1 y A_{1g} . El espectro mostrado corresponde a una muestra de 5 capas de altura con $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$.

Como se puede ver en la figura 3.7, los espectros Raman obtenidos presentan picos adicionales de mayor intensidad que no son los de interés para este trabajo. Estos picos corresponden al espectro del sustrato de Si/SiO_2 sobre el que se depositan las muestras, como se expone en la figura 3.8. Este espectro se obtuvo al apuntar el espectrómetro sobre dos áreas del sustrato sin cristales visibles de TaS_2 o $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$. Al espectro de cada muestra se le restó su correspondiente línea base. Los espectros se ajustaron por medio del método de menores cuadrados a una suma de dos funciones lorentzianas, de donde se

pudo obtener las frecuencias de los dos picos. Estos se ubican en frecuencias de 300 cm^{-1} y 432 cm^{-1} .

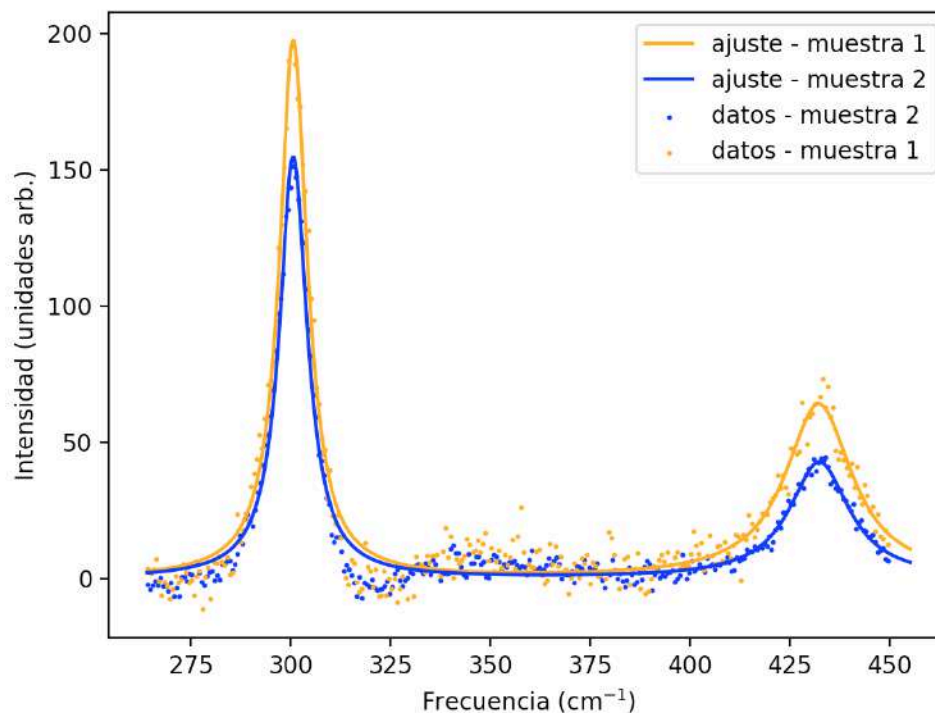


Figura 3.8. Espectros Raman del sustrato de Si/SiO₂ de 300 nm utilizado para todas las muestras estudiadas. Los ajustes de los datos se ajustaron como sumas de dos funciones lorentzianas por el método de mínimos cuadrados. Los picos se ubican en frecuencias de 300 cm^{-1} y 432 cm^{-1} .

La caracterización del espectro Raman del sustrato permitió aplicar ajustes que modelan la región de interés de los espectros Raman medidos como sumas de cuatro funciones lorentzianas. La figura 3.9 muestra un espectro típico para nanocapas de 2H-TaS₂ utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$. Para esta longitud de onda, el espectro está dominado por dos picos pertenecientes al sustrato de Si/SiO₂ que se superponen a los picos correspondientes a los modos vibracionales de interés: el E_{2g}^1 cerca de 288 cm^{-1} y el A_{1g} cerca de 406 cm^{-1} . Los picos del sustrato son considerablemente más intensos que los del material, posiblemente a causa de la profundidad de penetración del láser para bajos números de capas. Sin embargo, el ajuste de cuatro funciones lorentzianas mostrado en la figura separa las contribuciones individuales de cada modo. El ajuste permite la identificación de los modos para su análisis subsecuente. El valor de $R^2 = 0.98$ para el coeficiente de determinación sugiere que la representación de esta sección del espectro Raman como una suma de cuatro funciones lorentzianas es adecuada. El ajuste ilustrado en la figura 3.9 se aplicó para todas las muestras estudiadas de TaS₂ y Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂.

A partir de este ajuste se obtuvieron las frecuencias correspondientes a los picos E_{2g}^1 y A_{1g} para las muestras examinadas. Con la información del número de capas en cada muestra según las imágenes AFM se obtuvieron relaciones entre el número de capas y las frecuencias de estos picos del espectro Raman. El proceso se automatizó con scripts de Python y un *makefile* para integrar y automatizar los pasos computacionales.

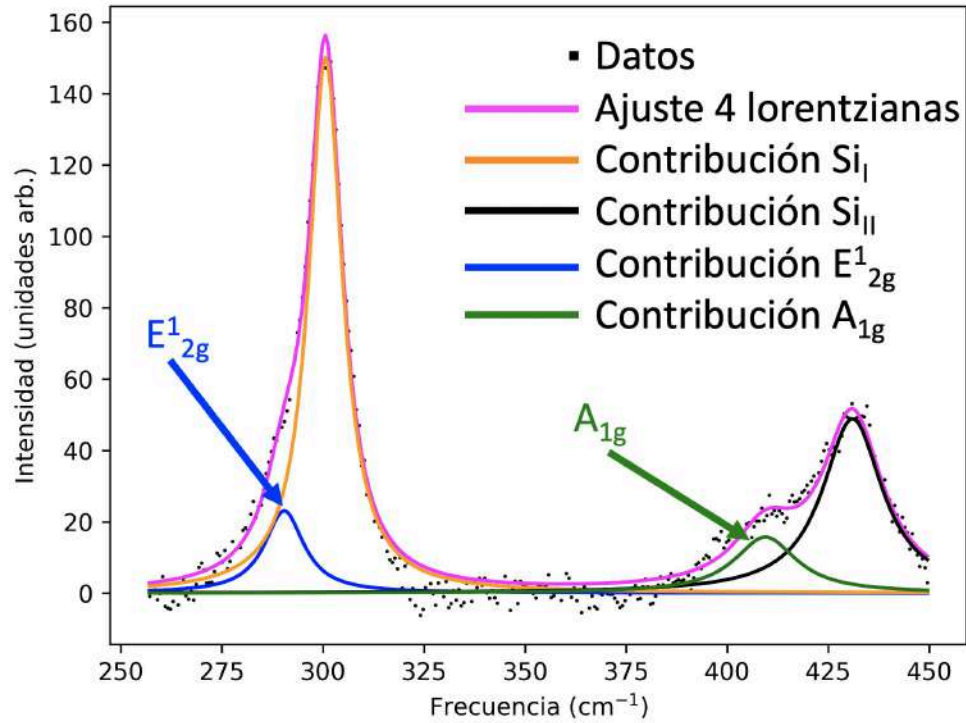


Figura 3.9. Espectro Raman de una muestra de nanocapas de TaS₂. Se muestran los datos de espectroscopía Raman sin la línea base de fluorescencia, el ajuste de cuatro funciones lorentzianas y la contribución de cada uno de los modos relevantes al espectro. Se señalan los modos E_{2g}^1 y A_{1g} , de menor intensidad que los dos picos del sustrato presentes en el mismo rango de frecuencias. Espectro tomado con $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm.

Capítulo 4

Resultados y análisis

4.1. Síntesis de Cu_xNbTe_2

Se sintetizaron cristales de Cu_xNbTe_2 según el método delineado en la sección 3.1. El procedimiento se realizó para obtener muestras de $\text{Cu}_{0.05}\text{NbTe}_2$, $\text{Cu}_{0.1}\text{NbTe}_2$ y $\text{Cu}_{0.2}\text{NbTe}_2$. Una examinación visual de los compuestos obtenidos después del proceso de reacción en estado sólido permite identificar la formación de policristales de Cu_xNbTe_2 , que se caracterizan como polvos oscuros donde antes se habían depositado las pastillas de los elementos precursores compactados. Esto indica que el proceso de sinterizado fue exitoso. Sin embargo, al finalizar el proceso de reacción en estado sólido también se observó la formación de fases de telurio en los tres crecimientos. Estas se identifican como zonas con material plateado en uno de los extremos del tubo de cuarzo como se puede ver en la figura 4.1.

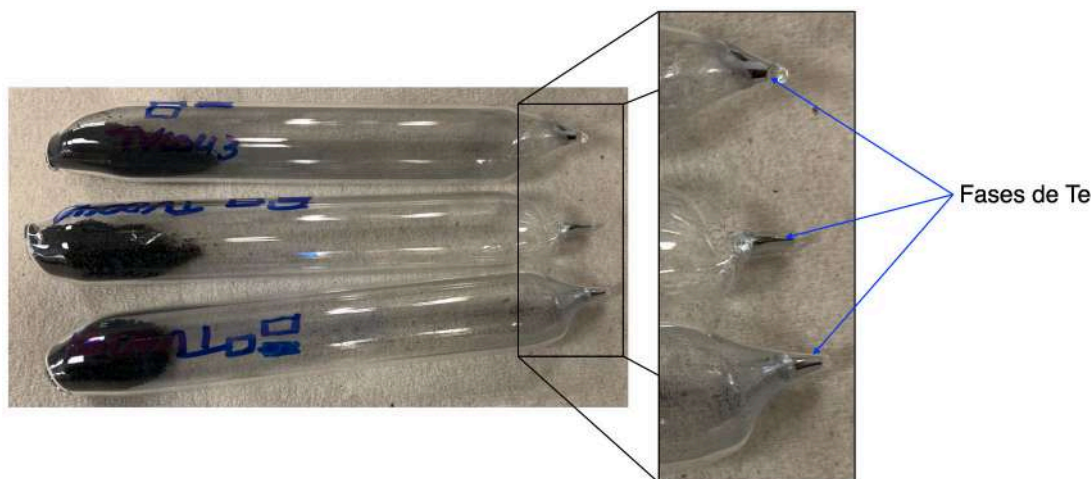


Figura 4.1. Resultado de la reacción en estado sólido para formar $\text{Cu}_{0.05}\text{NbTe}_2$, $\text{Cu}_{0.1}\text{NbTe}_2$ y $\text{Cu}_{0.2}\text{NbTe}_2$. Se señalan fases de telurio formadas en los extremos de los tubos de cuarzo.

La fase de telurio puede indicar una posible deficiencia de este elemento en los compuestos policristalinos. Esto podría significar una composición estequiométrica diferente a la esperada. A pesar de lo anterior, los cristales se introdujeron en nuevos tubos con yodo para formar los monocristales por medio de transporte de vapor. Estos se dejaron por 7 días en el horno de gradiente de temperatura.

Desafortunadamente, la fecha que se tenía prevista para recolectar los monocristales con el fin de continuar con esta parte del proyecto quedó incluida dentro del periodo de Aislamiento Preventivo Obligatorio establecido por el Gobierno de Colombia como respuesta a la emergencia sanitaria generada por la pandemia de Covid-19 [80]. Los pasos a

seguir hubieran sido la caracterización de la composición y la estructura de los monocristales obtenidos por fluorescencia de rayos X por energía dispersiva y difracción de rayos X. Posteriormente se hubiera procedido a medir la resistividad eléctrica del material en función de la temperatura.

4.2. Caracterización de nanocapas de TaS_2 y $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$

Se evaluaron 8 muestras de TaS_2 y 13 muestras de $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$. Para cada una se aplicó el proceso expuesto en el capítulo 3. Bajo el microscopio óptico se evaluó la calidad del proceso de exfoliación a partir de la densidad observada de cristales. Se concluyó que la técnica de exfoliación utilizada fue efectiva, ya que se logró depositar una gran cantidad de cristales de pocas capas sobre el sustrato, como se puede ver en la figura 4.2.

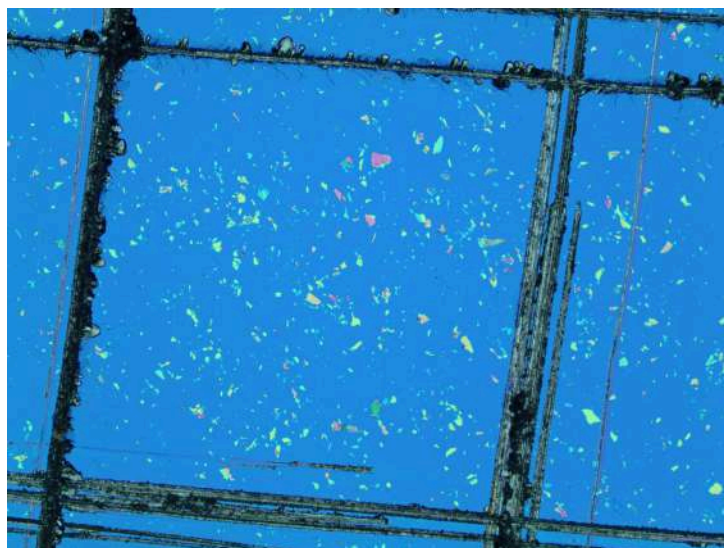


Figura 4.2. Imagen de microscopía óptica con aumento de 10x de los cristales depositados sobre el sustrato de Si/SiO_2 de 300 nm. La dimensión aproximada de uno de los lados del rectángulo oscuro que delimita la cuadrícula del sustrato es de 1 mm.

Se identificaron posibles zonas de interés en el microscopio óptico. Se observaron zonas con el color azul-turquesa característico de las nanocapas y estas se marcaron para su posterior examinación en AFM y espectroscopía Raman. Se encontró que el color distintivo de las nanocapas no es un buen indicador cualitativo del número de capas, ya que a simple vista el color de zonas de 30 o menos capas de altura parece ser el mismo. Esto se puede deber a que el espesor del SiO_2 en el sustrato no es el óptimo para generar un mayor contraste óptico en este material [59]. A pesar de lo anterior, se han reportado métodos de contraste óptico para la identificación de nanocapas de TMDCs que utilizan luz monocromática para la caracterización óptica de nanocapas de estos materiales [59].

A continuación se obtuvieron en AFM las imágenes correspondientes a las tomadas en el microscopio óptico. Algunas de las muestras estaban oxidadas o contaminadas por polvo o adhesivo de la cinta utilizada para la exfoliación. En AFM se puede notar que los cristales

oxidados tienen bordes redondeados en contraste con los bordes rectos observados para las muestras no oxidadas. Las muestras defectuosas se descartaron y no entraron entre las muestras caracterizadas. La oxidación rápida de las muestras de TaS_2 y $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ es consistente con lo que se ha reportado previamente para el TaS_2 : este material es altamente susceptible a la oxidación en condiciones ambiente [21]. Se midieron y filtraron los espectros Raman de las muestras observadas en AFM que no presentaban oxidación ni residuos de adhesivo. Para el TaS_2 se midieron las frecuencias de los picos E_{2g}^1 y A_{1g} de muestras de TaS_2 de 5, 8, 9, 16 y 24 capas y del material en bulk. Para el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ se midieron las frecuencias de los picos E_{2g}^1 y A_{1g} de muestras de 6, 8, 9, 11 y 13 capas y del material en bulk. La figura 4.7 (al final de este capítulo) muestra el proceso llevado a cabo para cuatro muestras, desde su localización en microscopía óptica hasta la identificación de los picos E_{2g}^1 y A_{1g} a partir del espectro Raman medido.

La figura 4.3 muestra espectros Raman representativos obtenidos de cada uno de los números de capas analizados junto con las líneas base calculadas para cada uno. En la figura se puede ver que los picos Raman del silicio en 300 cm^{-1} y 432 cm^{-1} persisten hasta el mayor número de capas excluyendo al bulk. Sin mayor tratamiento de los datos, tanto en el TaS_2 (figura 4.3.A) como en el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ (figura 4.3.B) el pico E_{2g}^1 para bajos números de capas es prácticamente imposible de observar. La contribución de este modo al espectro se ve apenas como un hombro hacia la izquierda del pico del silicio. Por otro lado, el pico A_{1g} es más notorio en ambos casos pero sigue estando cerca al pico de 432 cm^{-1} del silicio. En el caso del $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ se pueden distinguir ambos picos a simple vista, mientras que para el TaS_2 el pico A_{1g} se oculta debajo del pico del silicio.

Con la figura 4.3 se pueden observar algunas de las diferencias que produce el dopaje con Mo en el espectro Raman del TaS_2 , en especial en el caso del pico A_{1g} . Aunque se perciben diferencias en las frecuencias del pico E_{2g}^1 en función del dopaje con Mo, estas no son muy pronunciadas, de donde se puede determinar que el modo de vibración E_{2g}^1 no es considerablemente sensible al nivel de dopaje químico en este sistema. Esto se puede explicar a partir de la dirección de vibración del modo E_{2g}^1 , que es en el sentido del plano sobre el que se forman las capas. Por lo tanto, no se espera que un dopaje químico por sustitución, que afecta principalmente la estructura perpendicular a este plano, produzca efectos considerables sobre la frecuencia Raman de este modo. Por otro lado, para bajos números de capas, el dopaje produce una reducción del corrimiento Raman del pico correspondiente al modo A_{1g} de aproximadamente 12 cm^{-1} . Esto es consistente con lo que se ha reportado para otros TMDCs como el MoS_2 , donde la posición del pico A_{1g} es altamente sensible al nivel del dopaje [53, 65]. El dopante en este caso es el Mo, de donde el comportamiento observado es el esperado. Sin embargo, la gráfica muestra que esta sensibilidad al dopaje del modo A_{1g} se pierde en el bulk, donde los corrimientos Raman para este se encuentran cercanos entre sí en el TaS_2 y el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$. La figura 4.3 también confirma que los picos más intensos observados en los espectros de nanocapas de TaS_2 en el rango de 280 cm^{-1} a 440 cm^{-1} son del sustrato. Como ya se discutió, en el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ el pico A_{1g} se distingue claramente del pico a 432 cm^{-1} del sustrato que se muestra en la figura 3.8. En las referencias [21] y [81] se concluye que el corrimiento Raman de los picos E_{2g}^1 y A_{1g} del 2H- TaS_2 no es útil para caracterizar el número de capas, pero esta conclusión parece haber sido obtenida a partir de una identificación errónea de

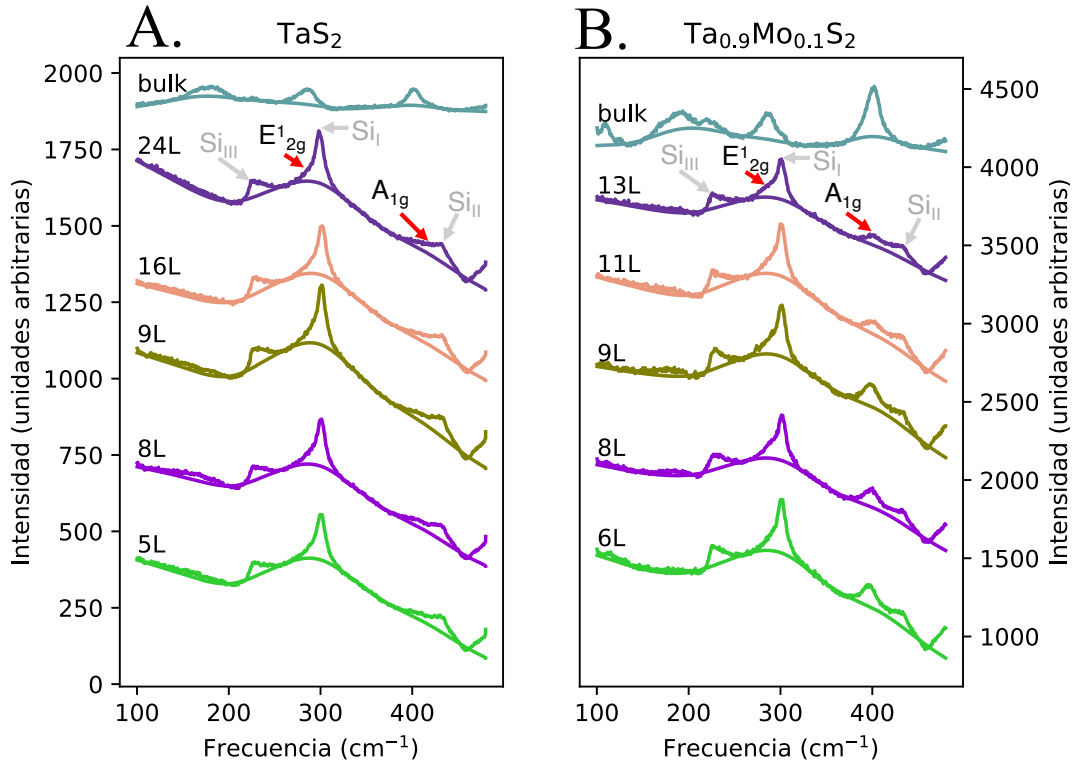


Figura 4.3. Espectros Raman representativos de cada número de capas obtenido con sus respectivas líneas base calculadas. Los picos más intensos en los espectros de bajo número de capas son los picos Raman del sustrato de silicio, mientras que en bulk son los picos correspondientes a los modos de vibración E_{2g}^1 y A_{1g} . **A.** Espectros Raman del TaS_2 . **B.** Espectros Raman del $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$. Todos los espectros se obtuvieron con las mismas condiciones experimentales: $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm, $\text{grating} = 2400$ líneas/mm y tiempo de adquisición de 10 s.

los modos de vibración del TaS_2 en el espectro.

Después de corregir la línea base y hacer un ajuste de 4 funciones lorentzianas a todos los espectros medidos se determinaron las contribuciones de los picos E_{2g}^1 y A_{1g} al espectro observado. Estas contribuciones se graficaron aisladas de los picos del sustrato de silicio. La figura 4.4 muestra los espectros Raman del TaS_2 y el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ para distintos números de capas. El pico señalado como E_{2g}^1 figura corresponde a la excitación del modo vibracional del mismo nombre, en el que los átomos de Ta y S oscilan, en anti-fase, en la dirección paralela a la superficie del cristal. Por otro lado, el pico A_{1g} se debe a las vibraciones de los átomos de S, en anti-fase, en la dirección perpendicular a la superficie del cristal mientras que los los átomos de Ta se encuentran fijos [59, 63, 67]. Las intensidades en la figura 4.4 se encuentran normalizadas con respecto al pico E_{2g}^1 tal que este tiene una intensidad de 1. Estas gráficas permiten observar una dependencia de la frecuencia de los picos en función del número de capas. En términos generales, un aumento en el número de capas conlleva una reducción de la frecuencia del pico E_{2g}^1 y un aumento en la frecuencia del pico A_{1g} . Sin embargo, para el material en bulk la tendencia del pico A_{1g} se revierte, ya que la frecuencia del pico en este caso es menor que las algunas de las medidas de pocas capas. En el caso del TaS_2 , la frecuencia del pico A_{1g} en bulk

es menor que cualquiera de las otras frecuencias medidas para este mismo pico. Para el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ se observa un comportamiento semejante, aunque este no es tan pronunciado como en el caso del TaS_2 .

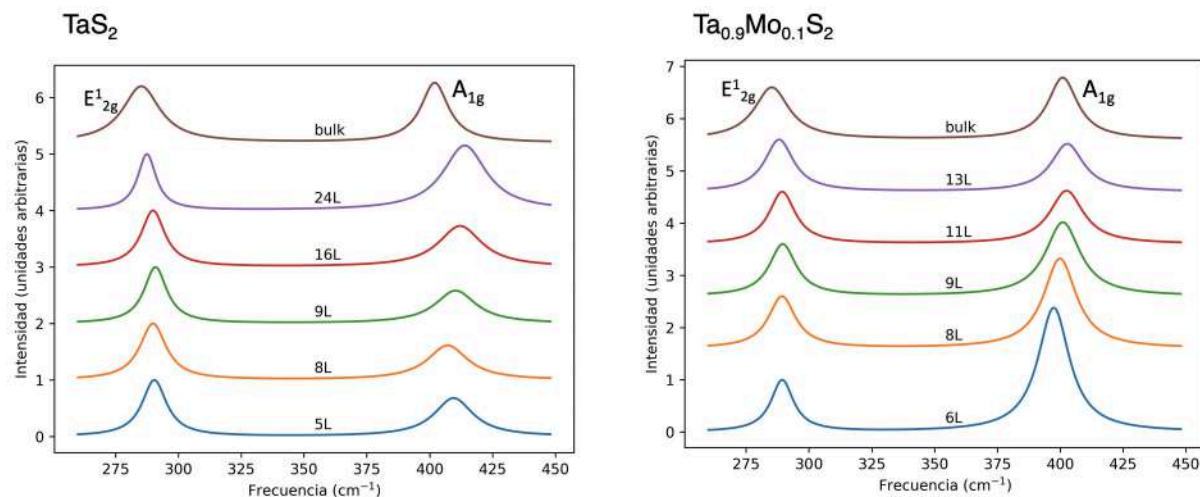


Figura 4.4. Espectros Raman obtenidos de regiones con diferentes números de capas de TaS_2 (izquierda) y $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ (derecha). Se señala la ubicación de los picos E_{2g}^1 y A_{1g} . Todos los espectros se obtuvieron con las mismas condiciones experimentales: $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$, $\text{grating} = 2400 \text{ líneas/mm}$ y tiempo de adquisición de 10 s.

Para determinar la validez estadística de los datos se analizaron los espectros de los números de capas para los que fue posible tomar más de un dato. Hubo dos casos en el TaS_2 y tres casos en el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$. Los espectros se superpusieron para compararlos visualmente. Esto se puede ver en la figura 4.5. En la mayoría de los casos, y en especial en el pico E_{2g}^1 de ambos materiales, los espectros coinciden dentro de un rango aceptable. Sin embargo, los espectros para 16 capas en el TaS_2 y para 9 capas en el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ muestran discrepancias considerables en el pico A_{1g} . En el caso del $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ las discrepancias se pueden deber a una composición química heterogénea de los cristales probados, ya que, como se ha mencionado anteriormente, el corrimiento del modo A_{1g} es altamente sensible al dopaje químico. Esta hipótesis se contradice por el análisis de rayos X hecho sobre el material, en el que no se observó una separación de fases significativa [33]. No obstante, a nivel microscópico es posible que existan diferentes cantidades de dopaje y por lo tanto diferentes fases materiales entre los cristales exfoliados, de forma que es posible que las variaciones en las composiciones químicas de la muestra influyan en la variabilidad observada del corrimiento de los picos. Al mismo tiempo, se registra una diferencia considerable entre los corrimientos de los picos A_{1g} de las dos muestras de TaS_2 con 16 capas. Inicialmente se consideró la posibilidad de que uno de los dos espectros no hubiera sido tomado en una zona de 16 capas sino una zona aledaña con un diferente número de capas. Sin embargo, después de un análisis cuidadoso de ambas imágenes AFM, se determinó con una incertidumbre inferior a ± 1 capa que los dos espectros fueron tomados en zonas con 16 capas de altura. Se plantea entonces que una posible razón para esta variación es la oxidación del material u otra reacción química con el ambiente que haya podido alterar la composición de una de las muestras.

El análisis anterior permitió estimar incertidumbres tanto para el número de capas

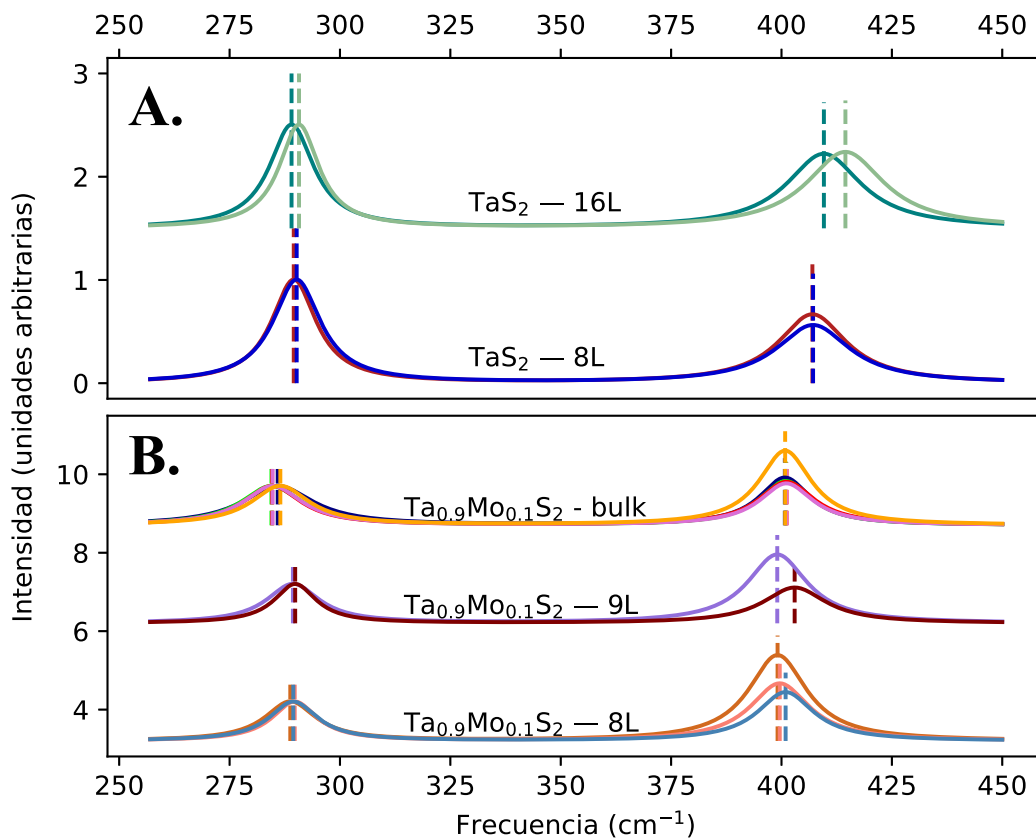


Figura 4.5. Superposiciones de los espectros Raman obtenidos para el mismo número de capas en distintas muestras. Los centros de los picos se señalan con líneas punteadas. **A.** Espectros del TaS₂. **B.** Espectros del Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂.

como para la frecuencia de corrimiento. Se estimó una incertidumbre de ± 0.6 capas para el número de capas calculado como resultado de la incertidumbre del área donde se obtuvo el espectro Raman en función de la resolución del microscopio AFM y el tamaño de las zonas con alturas homogénea, así como de la incertidumbre de la altura exacta de la monocapa de TaS₂ o de Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂. La incertidumbre en la frecuencia de los picos E_{2g}^1 y A_{1g} para un número de capas dado se estimó como la desviación estándar del conjunto de datos correspondiente a cada número de capas en caso de contar con tres o más datos para un mismo número de capas. En caso de contar únicamente con dos datos para un mismo número de capas, esta incertidumbre se estimó como la mitad de la diferencia entre las frecuencias correspondientes a cada uno de los datos. Si para un número de capas había un solo dato disponible, la incertidumbre se tomó como el promedio de las demás incertidumbres de la misma serie de datos (mismo pico y mismo material).

En la figura 4.6 se pueden ver los corrimientos Raman de los picos E_{2g}^1 y A_{1g} en función del número de capas presente en las muestras de TaS₂ o Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂. Para una aproximación de las moléculas como osciladores armónicos acoplados, se esperaría que a medida que las frecuencias de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} disminuyan a medida que se reduce el número de capas. Esto se debe a que con un menor número de capas la interacción de van der Waals entre capas se reduce, lo que reduce también la constante de fuerza

efectiva de los osciladores [57-59]. Los resultados mostrados en la figura 4.6.B, tanto para el TaS₂ como para el Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂, son consistentes con la aproximación de osciladores armónicos acoplados, ya que el modo A_{1g} presenta una tendencia de corrimiento hacia el azul a medida que se aumenta el número de capas, lo que significa un endurecimiento en este modo vibracional. No obstante, el modo A_{1g} del TaS₂ presenta una inversión en el comportamiento descrito cuando el número de capas llega al bulk. La gráfica muestra un reblandecimiento considerable del modo A_{1g} en comparación a lo observado para nanocapas. En comparación, se puede afirmar dentro del margen de error que los corrimientos del mismo pico en el Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ tienden hacia el valor del corrimiento en bulk.

Al mismo tiempo, en el caso del modo E_{2g}^1 el comportamiento observado es el opuesto al esperado según la aproximación de osciladores armónicos acoplados: un mayor número de capas lleva que este se relaje. Esto se puede deber a algunas fallas en el modelo de osciladores armónicos acoplados. Por ejemplo, es posible que existan interacciones entre capas además de la interacción de van der Waals, o que el apilamiento de capas tenga un efecto no contemplado en el modelo de osciladores armónicos sobre las fuerzas intermoleculares [57]. Por ejemplo, es posible que el comportamiento del pico E_{2g}^1 esté modulado por interacciones de Coulomb de largo alcance que se hacen más fuertes con un mayor número de capas y en consecuencia llevan a una constante efectiva de fuerza menor [57, 59]. En términos generales, el comportamiento observado para los modos E_{2g}^1 y A_{1g} en función del número de capas es comparable al reportado para otros TMDCs (figura 2.6) [57-59]. Sin embargo, la reducción en la frecuencia del modo A_{1g} en el bulk con respecto a las nanocapas es una característica que no aparece en ninguno de los materiales mostrados en la figura 2.6.

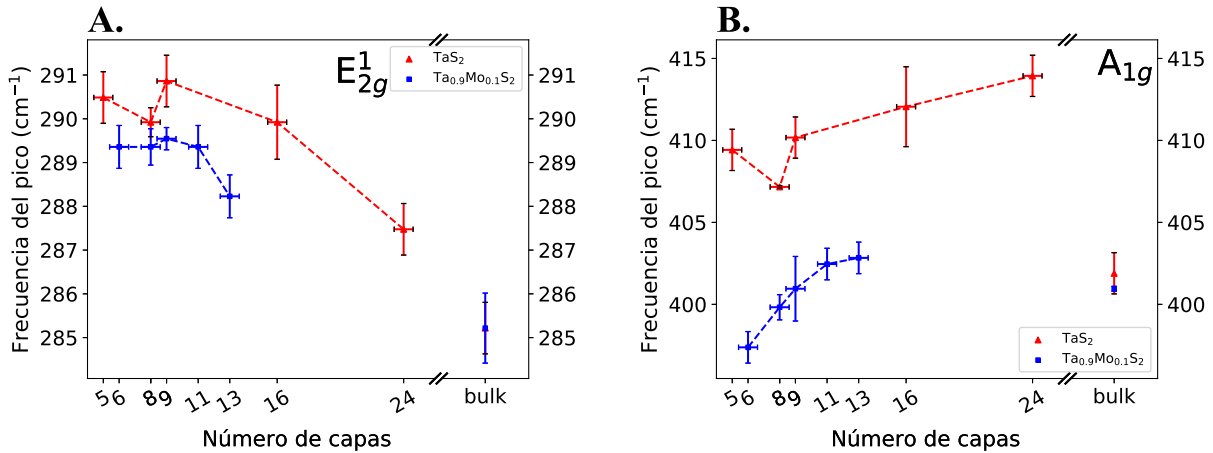


Figura 4.6. Frecuencias de los picos E_{2g}^1 (A) y A_{1g} (B) del TaS₂ y el Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ en función del número de capas.

Otro aspecto interesante de la figura 4.6 es el corrimiento de los picos Raman en función del dopaje de molibdeno. Los dos picos del Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ presentan un reblandecimiento en comparación a los picos del TaS₂. Para números de capas inferiores a 13, la diferencia no es tan pronunciada en el pico E_{2g}^1 y en ocasiones se encuentra dentro del margen de incertidumbre. Por otro lado, la diferencia en los picos A_{1g} del TaS₂ y el Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ es más notoria y se mantiene en el orden de 10 cm⁻¹. Medidas de difracción de rayos

X sobre los dos materiales han mostrado que el parámetro de red c (la dirección del apilamiento de las capas) es de 12.097 Å para el TaS₂ y de 11.948 Å para el Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ [33]. Con esto se esperaría que la menor constante de red del Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ produjera un endurecimiento del modo A_{1g} con respecto al del TaS₂ debido a que los átomos se encuentran más comprimidos en la dirección de movimiento de este modo. Como ya se mencionó, el comportamiento esperado es el opuesto, lo que llama a buscar un modelo que explique los resultados obtenidos.

Adicionalmente, la figura 4.6 muestra una coincidencia en los corrimientos Raman de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} del TaS₂ y el Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ en el bulk. Para el modo A_{1g} esta coincidencia cae centro del margen de incertidumbre del dato obtenido para el TaS₂, de forma que es posible que se mantenga la tendencia ya discutida en la que el TaS₂ muestra un endurecimiento del modo A_{1g} con respecto al Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂. Al mismo tiempo, los corrimientos Raman del TaS₂ y el Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ en el modo E_{2g}^1 de los materiales en bulk son prácticamente los mismos. Esto sugiere la presencia de fuerzas entre capas de los materiales que se hacen más fuertes conforme aumenta el grosor del material y terminan por disipar los efectos vibracionales que introduce el dopaje cuando la muestra observada cuenta con varias capas de altura.

Las tendencias visibles en la figura 4.6 señalan hacia la efectividad del análisis de los espectros Raman de muestras de TaS₂ y Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂, en especial de los picos correspondientes a los modos E_{2g}^1 y A_{1g} , como una posible forma de caracterización del número de capas de estos materiales. Con un mayor número de medidas sería posible reducir el tamaño de las barras de error de frecuencia y establecer la forma funcional de los corrimientos de los picos A_{1g} y E_{2g}^1 para caracterizar completamente el número de capas de una muestra en función de estos parámetros. La aparente variación monótonica de los corrimientos de estos dos modos para muestras de pocas capas sumada a una identificación rápida de las zonas de interés en el microscopio óptico sugiere una ruta para emplear los espectros Raman del TaS₂ y el Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ para determinar sus respectivos números de capas como ya se ha hecho para otros materiales de la familia de los TMDCs [57-59].

En síntesis, con el análisis presentado anteriormente se puede establecer que el corrimiento Raman del modo A_{1g} es un buen indicador del nivel de dopaje de una muestra con bajo número de capas y que el corrimiento Raman del modo E_{2g}^1 , para cualquiera de los niveles de dopaje estudiados, es un buen indicador del número de capas de un cristal, en especial cuando se observa la diferencia del corrimiento del pico estudiado con respecto al pico del bulk.

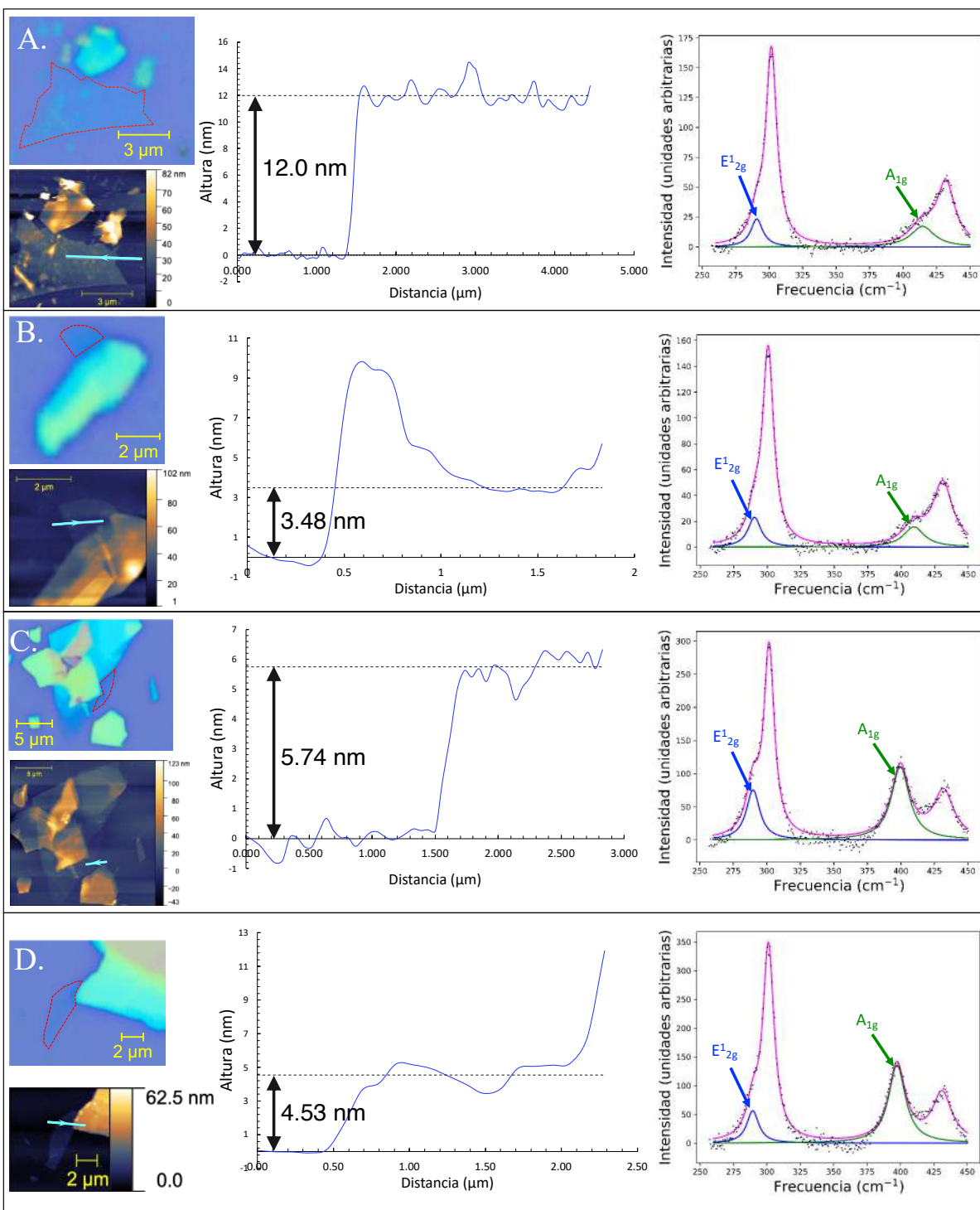


Figura 4.7. Obtención de perfiles de altura para la determinación del número de capas y espectros Raman con las contribuciones de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} resaltadas para cuatro muestras. **A.** Muestra de TaS₂ con aproximadamente 16 capas de altura. **B.** Muestra de TaS₂ con aproximadamente 5 capas de altura. **C.** Muestra de Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ con aproximadamente 8 capas de altura. **D.** Muestra de Ta_{0.9}Mo_{0.1}S₂ con aproximadamente 6 capas de altura.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se han explorado dos sistemas de materiales de la familia de los dicalcogenuros de metales de transición: el Cu_xNbTe_2 y el $\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$. Se ejecutó la técnica de transporte químico de vapor para el crecimiento de monocristales de Cu_xNbTe_2 y, dadas las circunstancias actuales ocasionadas por la pandemia de Covid-19, no fue posible caracterizar o hacer mediciones de propiedades electrónicas o estructurales sobre estos cristales. Por otro lado, en el TaS_2 y su variante dopada el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ se implementó una técnica de exfoliación mecánica desarrollada previamente para obtener nanocapas de estos materiales. Las nanocapas fueron observadas en microscopía óptica y posteriormente se realizaron mediciones topográficas y vibracionales de las mismas en AFM y espectroscopía Raman, respectivamente. Se encontró que dos picos Raman pertenecientes al sustrato de silicio, uno en 300 cm^{-1} y otro en 432 cm^{-1} , interfieren con el espectro Raman de los materiales estudiados, por lo que fue necesario implementar métodos de ajuste lorentziano multi-picos para eliminar las contribuciones del sustrato a los espectros obtenidos. Se estudió la relación entre los picos Raman correspondientes a los modos vibracionales E_{2g}^1 y A_{1g} y el número de capas presente en una muestra dada. Los resultados obtenidos sugieren la posibilidad de medir el número de capas y el nivel de dopaje de una muestra de TaS_2 o $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ únicamente por medio de sus espectros Raman. Se encontró que las diferencias en el corrimiento del pico A_{1g} para bajos números de capas son un buen indicador del nivel de dopaje del material y que el corrimiento del pico E_{2g}^1 es útil para conocer el número de capas en una muestra. Esto representa un paso hacia la búsqueda de la optimización en sistemas de TMDCs dopados con baja dimensionalidad, ya que la técnica de espectroscopía Raman y posterior análisis de datos permite diferenciar tanto el número de capas como el material examinado.

Hay varios aspectos de este trabajo que se pueden mejorar en futuros proyectos. En primer lugar, se puede continuar con la parte de este proyecto que buscaba medir las propiedades electrónicas del sistema Cu_xNbTe_2 . Los cristales ya producidos de este material deben someterse a análisis de rayos X para determinar su composición y por lo tanto si el proceso de síntesis fue exitoso o no. En caso de que los crecimientos hayan sido exitosos, se puede proceder a la medición de la resistencia eléctrica en función de la temperatura de este material para comenzar a formar el diagrama de fases del Cu_xNbTe_2 , que muy probablemente mostrará comportamientos físicos interesantes y relevantes para las investigaciones actuales en materia condensada.

Por otro lado, en cuanto a la caracterización del número de capas del TaS_2 y el $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$ por medio de espectroscopía Raman es necesario realizar más medidas con el fin de disminuir el margen de incertidumbre que acompaña la caracterización realizada en este trabajo. Además, queda por explicar desde el punto de vista teórico el comportamiento inesperado del pico A_{1g} del TaS_2 en comparación al del $\text{Ta}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{S}_2$, así como

el endurecimiento dramático del pico A_{1g} para bajos números de capas comparado con el mismo pico en el material en bulk.

Bibliografía

- [1] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev y A. Kis, «2D transition metal dichalcogenides», *Nature Reviews Materials* **2**, 17033 (2017).
- [2] X.-L. Yu, D.-Y. Liu, Y.-M. Qian, J. Wu, H.-Q. Lin, K. Chang y L.-J. Zou, «Electronic correlation effects and orbital density wave in the layered compound 1T-TaS₂», *Physical Review B* **96**, 125138 (2017).
- [3] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks y M. C. Hersam, «Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides», *ACS Nano* **8**, 1102-1120 (2014).
- [4] J. A. Reyes-Retana y F. Cervantes-Sodi, «Spin-orbital effects in metal-dichalcogenide semiconducting monolayers», *Scientific Reports* **6**, 24093 (2016).
- [5] Y. Nakamura e Y. Yanase, «Odd-parity superconductivity in bilayer transition metal dichalcogenides», *Physical Review B* **96**, 054501 (2017).
- [6] K. Rossnagel, «On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides», *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 213001 (2011).
- [7] H. Li, J.-K. Huang, Y. Shi y L.-J. Li, «Toward the Growth of High Mobility 2D Transition Metal Dichalcogenide Semiconductors», *Advanced Materials Interfaces*, 1900220 (2019).
- [8] P. Lazar, J. Martincová y M. Otyepka, «Structure, dynamical stability, and electronic properties of phases in TaS₂ from a high-level quantum mechanical calculation», *Physical Review B* **92**, 224104 (2015).
- [9] M. Ye, D. Zhang e Y. K. Yap, «Recent Advances in Electronic and Optoelectronic Devices Based on Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides», *Electronics* **6**, 43 (2017).
- [10] X. Zhou, H. Sun y X. Bai, «Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: Synthesis, Biomedical Applications and Biosafety Evaluation», *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* **8**, 236 (2020).
- [11] H. Li, G. Lu, Y. Wang, Z. Yin, C. Cong, Q. He, L. Wang, F. Ding, T. Yu y H. Zhang, «Mechanical Exfoliation and Characterization of Single- and Few-Layer Nanosheets of WSe₂, TaS₂, and TaSe₂», *Small* **9**, 1974-1981 (2012).
- [12] B. Wang, Y. Liu, K. Ishigaki, K. Matsubayashi, J. Cheng, W. Lu, Y. Sun e Y. Uwatoko, «Pressure-induced bulk superconductivity in a layered transition-metal dichalcogenide 1T -tantalum selenium», *Physical Review B* **95**, 220501 (2017).
- [13] M. Abdel-Hafiez, X.-M. Zhao, A. A. Kordyuk, Y.-W. Fang, B. Pan, Z. He, C.-G. Duan, J. Zhao y X.-J. Chen, «Enhancement of superconductivity under pressure and the magnetic phase diagram of tantalum disulfide single crystals», *Scientific Reports* **6**, 31824 (2016).

- [14] R. Vaidya, N. Bhatt, S. G. Patel, A. R. Jani, A. Garg, V. Vijayakumar y B. K. Godwal, «Electrical resistance measurements under pressure on NbTe₂single crystal», *High Pressure Research* **23**, 379-387 (2003).
- [15] Y. I. Joe, X. M. Chen, P. Ghaemi, K. D. Finkelstein, G. A. de la Peña, Y. Gan, J. C. T. Lee, S. Yuan, J. Geck, G. J. MacDougall, T. C. Chiang, S. L. Cooper, E. Fradkin y P. Abbamonte, «Emergence of charge density wave domain walls above the superconducting dome in 1T-TaSe₂», *Nature Physics* **10**, 421-425 (2014).
- [16] R. Ang, Z. C. Wang, C. L. Chen, J. Tang, N. Liu, Y. Liu, W. J. Lu, Y. P. Sun, T. Mori e Y. Ikuhara, «Atomistic origin of an ordered superstructure induced superconductivity in layered chalcogenides», *Nature Communications* **6**, 6091 (2015).
- [17] L. Li, X. Deng, Z. Wang, Y. Liu, M. Abeykoon, E. Dooryhee, A. Tomic, Y. Huang, J. B. Warren, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, Y. Sun, Y. Zhu, G. Kotliar y C. Petrovic, «Superconducting order from disorder in 2H-TaSe_{2-x}S_x», *npj Quantum Materials* **2**, 11 (2017).
- [18] Y. Liu, D. F. Shao, L. J. Li, W. J. Lu, X. D. Zhu, P. Tong, R. C. Xiao, L. S. Ling, C. Y. Xi, L. Pi, H. F. Tian, H. X. Yang, J. Q. Li, W. H. Song, X. B. Zhu e Y. P. Sun, «Nature of charge density waves and superconductivity in 1T-TaSe_{2-x}Tex», *Physical Review B* **94**, 045131 (2016).
- [19] K. E. Wagner, E. Morosan, Y. S. Hor, J. Tao, Y. Zhu, T. Sanders, T. M. McQueen, H. W. Zandbergen, A. J. Williams, D. V. West y R. J. Cava, «Tuning the charge density wave and superconductivity in Cu_xTaS₂», *Physical Review B* **78**, 104520 (2008).
- [20] E. Morosan, H. W. Zandbergen, B. S. Dennis, J. W. G. Bos, Y. Onose, T. Klimczuk, A. P. Ramirez, N. P. Ong y R. J. Cava, «Superconductivity in CuxTiSe₂», *Nature Physics* **2**, 544-550 (2006).
- [21] E. Navarro-Moratalla, J. O. Island, S. Mañas-Valero, E. Pinilla-Cienfuegos, A. Castellanos -Gómez, J. Quereda, G. Rubio-Bollinger, L. Chirolli, J. A. Silva-Guillén, N. Agraït, G. A. Steele, F. Guinea, H. S. J. van der Zant y E. Coronado, «Enhanced superconductivity in atomically thin TaS₂», *Nature Communications* **7**, 11043 (2016).
- [22] J. Pan, C. Guo, C. Song, X. Lai, H. Li, W. Zhao, H. Zhang, G. Mu, K. Bu, T. Lin y et al., «Enhanced Superconductivity in Restacked TaS₂ Nanosheets», *Journal of the American Chemical Society* **139**, 4623-4626 (2017).
- [23] R. Yan, G. Khalsa, B. T. Schaefer, A. Jarjour, S. Rouvimov, K. C. Nowack, H. G. Xing y D. Jena, «Thickness dependence of superconductivity in ultrathin NbS₂», *Applied Physics Express* **12**, 023008 (2019).
- [24] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan y T. F. Heinz, «Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor», *Physical Review Letters* **105**, 136805 (2010).
- [25] D. Sakabe, Z. Liu, K. Suenaga, K. Nakatsugawa y S. Tanda, «Direct observation of mono-layer, bi-layer, and tri-layer charge density waves in 1T-TaS₂ by transmission electron microscopy without a substrate», *npj Quantum Materials* **2**, 22 (2017).

- [26] J. J. Yang, Y. J. Choi, Y. S. Oh, A. Hogan, Y. Horibe, K. Kim, B. I. Min y S.-W. Cheong, «Charge-Orbital Density Wave and Superconductivity in the Strong Spin-Orbit Coupled IrTe₂Pd», *Physical Review Letters* **108**, 116402 (2012).
- [27] H. Chen, Z. Li, X. Fan, L. Guo y X. Chen, «Quantum linear magnetoresistance in NbTe₂», *Solid State Communications* **275**, 16-20 (2018).
- [28] A. W. Tsen, R. Hovden, D. Wang, Y. D. Kim, J. Okamoto, K. A. Spoth, Y. Liu, W. Lu, Y. Sun, J. C. Hone, L. F. Kourkoutis, P. Kim y A. N. Pasupathy, «Structure and control of charge density waves in two-dimensional 1T-TaS₂», *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112**, 15054-15059 (2015).
- [29] C. Battaglia, H. Cercellier, F. Clerc, L. Despont, M. G. Garnier, C. Koitzsch, P. Aebi, H. Berger, L. Forró y C. Ambrosch-Draxl, «Fermi-surface-induced lattice distortion in NbTe₂», *Physical Review B* **72**, 195114 (2005).
- [30] B. Sanches de Lima, «Crescimento de monocristais e investigação experimental de propriedades físicas de calcogenetos de nióbio», Tesis doct. (Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, 2017).
- [31] B. E. Brown, «The crystal structures of NbTe₂ and TaTe₂», *Acta Crystallographica* **20**, 264-267 (1966).
- [32] A. H. Barajas-Aguilar, J. C. Irwin, A. M. Garay-Tapia, T. Schwarz, F. P. Delgado, P. M. Brodersen, R. Prinja, N. Kherani y S. J. J. Sandoval, «Crystalline structure, electronic and lattice-dynamics properties of NbTe₂», *Scientific Reports* **8**, 16984 (2018).
- [33] J. Salcedo-Pimienta, J. Mendoza Arenas, J. Galvis Echeverry, I. Fisher, L. Quiroga, F. Rodríguez y P. Giraldo-Gallo, «Electronic phase diagram of Ta_{1-x}MoxS₂ and optimization of superconductivity in a charge density wave system», en *APS March Meeting 2020* (2020).
- [34] J. Pan, C. Guo, C. Song, X. Lai, H. Li, W. Zhao, H. Zhang, G. Mu, K. Bu, T. Lin, X. Xie, M. Chen y F. Huang, «Enhanced Superconductivity in Restacked TaS₂ Nanosheets», *Journal of the American Chemical Society* **139**, 4623-4626 (2017).
- [35] S. Sugai, K. Murase, S. Uchida y S. Tanaka, «Studies of lattice dynamics in 2H-TaS₂ by Raman scattering», *Solid State Communications* **40**, 399-401 (1981).
- [36] C. M. O. Bastos, R. Besse, J. L. F. D. Silva y G. M. Sipahi, «Ab initio investigation of structural stability and exfoliation energies in transition metal dichalcogenides based on Ti-, V-, and Mo-group elements», *Physical Review Materials* **3**, 044002 (2019).
- [37] Z. Zeng, C. Tan, X. Huang, S. Bao y H. Zhang, «Growth of noble metal nanoparticles on single-layer TiS₂ and TaS₂ nanosheets for hydrogen evolution reaction», *Energy Environ. Sci.* **7**, 797-803 (2014).
- [38] P. Yu, W. Fu, Q. Zeng, J. Lin, C. Yan, Z. Lai, B. Tang, K. Suenaga, H. Zhang y Z. Liu, «Controllable Synthesis of Atomically Thin Type-II Weyl Semimetal WTe₂ Nanosheets: An Advanced Electrode Material for All-Solid-State Flexible Supercapacitors», *Advanced Materials* **29**, 1701909 (2017).

- [39] P. Song, C. Hsu, M. Zhao, X. Zhao, T.-R. Chang, J. Teng, H. Lin y K. P. Loh, «Few-layer 1T' MoTe₂ as gapless semimetal with thickness dependent carrier transport», *2D Materials* **5**, 031010 (2018).
- [40] L. Liu, J. Wu, L. Wu, M. Ye, X. Liu, Q. Wang, S. Hou, P. Lu, L. Sun, J. Zheng, L. Xing, L. Gu, X. Jiang, L. Xie y L. Jiao, «Phase-selective synthesis of 1T' MoS₂ monolayers and heterophase bilayers», *Nature Materials* **17**, 1108-1114 (2018).
- [41] G. Grüner, «The dynamics of charge-density waves», *Reviews of Modern Physics* **60**, 1129-1181 (1988).
- [42] P. Chen, W. W. Pai, Y.-H. Chan, V. Madhavan, M. Chou, S.-K. Mo, A.-V. Fedorov y T.-C. Chiang, «Unique Gap Structure and Symmetry of the Charge Density Wave in Single-Layer VSe₂», *Physical Review Letters* **121**, 196402 (2018).
- [43] J. Wilson, F. D. Salvo y S. Mahajan, «Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides», *Advances in Physics* **24**, 117-201 (1975).
- [44] S. K. Chan y V. Heine, «Spin density wave and soft phonon mode from nesting Fermi surfaces», *Journal of Physics F: Metal Physics* **3**, 795-809 (1973).
- [45] M. D. Johannes e I. I. Mazin, «Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals», *Physical Review B* **77**, 165135 (2008).
- [46] X. Zhu, J. Guo, J. Zhang y E. W. Plummer, «Misconceptions associated with the origin of charge density waves», *Advances in Physics: X* **2**, 622-640 (2017).
- [47] H. Feng, Z. Xu, J. Zhuang, L. Wang, Y. Liu, X. Xu, L. Song, W. Hao e Y. Du, «Role of Charge Density Wave in Monatomic Assembly in Transition Metal Dichalcogenides», *Advanced Functional Materials* **29**, 1900367 (2019).
- [48] T. Uchihashi, «Two-dimensional superconductors with atomic-scale thickness», *Superconductor Science and Technology* **30**, 013002 (2016).
- [49] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8.^a ed. (John Wiley & Sons, 2005).
- [50] D. C. Freitas, P. Rodière, M. R. Osorio, E. Navarro-Moratalla, N. M. Nemes, V. G. Tissen, L. Cario, E. Coronado, M. García-Hernández, S. Vieira, M. Núñez-Regueiro y H. Suderow, «Strong enhancement of superconductivity at high pressures within the charge-density-wave states of 2H-TaS₂ and 2H-TaSe₂», *Physical Review B* **93**, 184512 (2016).
- [51] M. Iqbal, E. Elahi, A. Amin, G. Hussain y S. Aftab, «Chemical doping of transition metal dichalcogenides (TMDCs) based field effect transistors: A review», *Superlattices and Microstructures* **137**, 106350 (2020).
- [52] A. R. Kim, Y. Kim, J. Nam, H.-S. Chung, D. J. Kim, J.-D. Kwon, S. W. Park, J. Park, S. Y. Choi, B. H. Lee, J. H. Park, K. H. Lee, D.-H. Kim, S. M. Choi, P. M. Ajayan, M. G. Hahn y B. Cho, «Alloyed 2D Metal–Semiconductor Atomic Layer Junctions», *Nano Letters* **16**, 1890-1895 (2016).
- [53] D. Dumcenco, K. Chen, Y. Wang, Y. Huang y K. Tiong, «Raman study of 2H-Mo_{1-x}W_xS₂ layered mixed crystals», *Journal of Alloys and Compounds* **506**, 940-943 (2010).

- [54] T. Gruner, D. Jang, Z. Huesges, R. Cardoso-Gil, G. H. Fecher, M. M. Koza, O. Stockert, A. P. Mackenzie, M. Brando y C. Geibel, «Charge density wave quantum critical point with strong enhancement of superconductivity», *Nature Physics* **13**, 967-972 (2017).
- [55] P. Coleman y A. J. Schofield, «Quantum criticality», *Nature* **433**, 226-229 (2005).
- [56] S. Sachdev y B. Keimer, «Quantum criticality», *Physics Today* **64**, 29-35 (2011).
- [57] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone y S. Ryu, «Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂», *ACS Nano* **4**, 2695-2700 (2010).
- [58] A. Berkdemir, H. R. Gutiérrez, A. R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A. L. Elías, C.-I. Chia, B. Wang, V. H. Crespi, F. López-Urías, J.-C. Charlier, H. Terrones y M. Terrones, «Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman Spectroscopy», *Scientific Reports* **3**, 1755 (2013).
- [59] A. Castellanos-Gomez, E. Navarro-Moratalla, G. Mokry, J. Quereda, E. Pinilla-Cienfuegos, N. Agrait, H. S. J. van der Zant, E. Coronado, G. A. Steele y G. Rubio-Bollinger, «Fast and reliable identification of atomically thin layers of TaSe₂ crystals», *Nano Research* **6**, 191-199 (2013).
- [60] F. J. Giessibl, «AFM's path to atomic resolution», *Materials Today* **8**, 32-41 (2005).
- [61] H. Zhang, J. Huang, Y. Wang, R. Liu, X. Huai, J. Jiang y C. Anuso, «Atomic force microscopy for two-dimensional materials: A tutorial review», *Optics Communications* **406**, 3-17 (2018).
- [62] National Institute of Standards and Technology, *The NIST Reference on Physical Constants, Units, and Uncertainty: Fundamental Physical Constants*, (2020) https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?h%7Csearch_for=universal_in!.
- [63] E. Smith y G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach* (John Wiley & Sons, 2005).
- [64] L. A. Woodward, «General Introduction», en *Raman Spectroscopy: Theory and Practice* (Plenum Press, 1967), págs. 1-43.
- [65] M. W. Iqbal, K. Shahzad, R. Akbar y G. Hussain, «A review on Raman finger prints of doping and strain effect in TMDCs», *Microelectronic Engineering* **219**, 111152 (2020).
- [66] X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang y P.-H. Tan, «Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material», *Chemical Society Reviews* **44**, 2757-2785 (2015).
- [67] J. Tsang y M. Shafer, «Raman spectroscopy of intercalated layered structure compounds», *Solid State Communications* **25**, 999-1002 (1978).
- [68] X. Zhang, Q.-H. Tan, J.-B. Wu, W. Shi y P.-H. Tan, «Review on the Raman spectroscopy of different types of layered materials», *Nanoscale* **8**, 6435-6450 (2016).
- [69] J. D. Salcedo y P. Giraldo-Gallo, «Tuning the charge density wave and superconductivity in Ta_{1-x}MoxS₂», no publicado, 2020.
- [70] K. Persson, «Materials Data on NbTe₂ (SG:164) by Materials Project», (2017).

- [71] K. Persson, *Materials Data on NbTe₂ (SG:12) by Materials Project*, nov. de 2014.
- [72] X. Ding y J. Yi, «Synthesis and Applications of 2d Transition Metal Dichalcogenides», en *Functional Materials and Electronics* (Apple Academic Press, mayo de 2018), págs. 1-33.
- [73] P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum y M. Schmidt, «Chemical Vapor Transport Reactions—Methods, Materials, Modeling», en *Advanced Topics on Crystal Growth* (InTech, feb. de 2013), págs. 227-306.
- [74] D. Wang, F. Luo, M. Lu, X. Xie, L. Huang y W. Huang, «Chemical Vapor Transport Reactions for Synthesizing Layered Materials and Their 2D Counterparts», *Small* **15**, 1804404 (2019).
- [75] P. Giraldo-Gallo, *Single crystal growth*, Quantum Materials Group, Universidad de los Andes, (2020) <https://quantummaterials.uniandes.edu.co/index.php/research/single-crystal-growth>.
- [76] D. Jiménez, S. Valencia y P. Giraldo-Gallo, «Exfoliación y caracterización de nanocapas de disulfuro de tántalo», Proyecto final de la clase de Laboratorio Intermedio, FISI2051, de la Universidad de los Andes en el segundo semestre de 2018, 2018.
- [77] D. Nečas y P. Klapetek, «Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis», *Open Physics* **10**, 181-188 (2012).
- [78] P. Eilers y H. Boelens, *Baseline Correction with Asymmetric Least Squares Smoothing*, 2005.
- [79] *Python baseline correction library*, 2018.
- [80] Presidencia de la República de Colombia, *Decreto 457 de 2020*, Por el cual se imparten instrucciones en virtud de la emergencia sanitaria generada por la pandemia del Coronavirus COVID-19 y el mantenimiento del orden público — 22 de marzo, 2020.
- [81] J. Island, «Quantum transport in superconducting hybrids: Molecular devices and layered materials», Tesis doct. (Delft University of Technology, 2016).