

# Propiedades ópticas y de transporte de materiales bidimensionales

Optical and transport properties of  
bidimensional materials

---

**Sergio Palacio Vega**



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
University of Oviedo

Trabajo de Fin de Grado

Curso 2019-2020

---

Supervisado por: José Ignacio Martín Carbajo

Pablo Alonso González

Doble Grado de Matemáticas y Física

Universidad de Oviedo

Facultad de Ciencias



# Agradecimientos

No querría empezar este trabajo sin antes mostrar agradecimiento a las personas que lo han hecho posible. En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mis tutores, José Ignacio Martín Carbajo y Pablo Alonso González, por su amable trato y su siempre más que absoluta predisposición, lo que me ha hecho sentir tremendamente cómodo. La ayuda de María Vélez Fraga en el proceso de *sputtering* también merece mi reconocimiento.

Agradecer de igual forma a todos y cada uno de los miembros y estudiantes de doctorado del Grupo de Nano-Óptica de la Universidad de Oviedo. Su acogida fue espectacular y el ambiente que se respira es magnífico, hecho que sin duda recordaré siempre. En especial, a Gonzalo Álvarez Pérez, por su paciencia y sus ganas de ayudar en todo lo posible.

Finalmente, y por encima de todo, gracias a mi familia. A mis padres, por sus valores de esfuerzo y sacrificio que a día de hoy hago míos; a mi hermano Diego, a mi abuela y a Carla, mi compañera de viaje. Gracias por vuestro cariño y apoyo incondicionales que me ayudan a superar metas día a día.



# Prólogo y Contenidos

En 1959, uno de los físicos por antonomasia, Richard Feynman, preguntó en una de sus clases “¿Qué se podría hacer con estructuras formadas por capas atómicas individuales si simplemente se tomaran las capas adecuadas?”. Con la ayuda del gran desarrollo llevado a cabo en la física de materiales en los últimos años, esta pregunta ha sido más que resuelta, siendo posible la creación de capas atómicamente finas y su manipulación con la consiguiente consecución de propiedades extraordinarias.

Reducir la dimensión del sistema físico a explorar se ha asociado de forma recurrente a la obtención de propiedades excepcionales desde el punto de vista de la óptica, el transporte electrónico o el magnetismo. Incluso antes del descubrimiento de los materiales bidimensionales (2D), la comunidad de la Física de la Materia Condensada había indagado profundamente en el análisis y potencial de la física con materiales quasi-2D, entre los que destacan intercaras de semiconductores que alojan Efecto Hall Cuántico o los superconductores de cupratos de alta temperatura. En estos últimos, la superconducción está asociada a láminas planas de  $\text{CuO}_2$ .

El anhelo en la obtención de materiales 2D llegó a su culmen en el año 2004, cuando Geim y Novoselov fueron capaces de exfoliar mecánicamente grafeno a partir de los restos dejados por una punta de grafito [1]. Desde entonces, un auténtico océano de conocimiento e investigación, no solo en lo que al grafeno concierne, sino en torno a una vasta cantidad de materiales 2D con propiedades más que variadas, ha sido desarrollado con el paso de los años, dando lugar a la que es, sin duda, una de las ramas con más potencial dentro de la Física e incluso la Ciencia en su aspecto universal. No en vano, este campo promete hallazgos en ramas tan esenciales desde el punto de vista puramente teórico, experimental, tecnológico o sanitario como son la óptica, el transporte electrónico y el magnetismo.

En este trabajo, se explorarán los dos primeros campos, la óptica y el transporte electrónico. El **Capítulo 1** servirá de introducción a los materiales de van der Waals, de cuyas capas se extraen los materiales bidimensionales. Se sentarán las bases teóricas sobre las que se fundamentará el estudio bidimensional y se mencionarán todas las aplicaciones

que sirven como motivación de este desarrollo.

El **Capítulo 2** es referido a la parte óptica y constará de dos partes bien diferenciadas. Por un lado, la obtención analítica de la relación de dispersión de polaritones en láminas biaxiales embebidas entre dos medios isótropos. Por el otro, y a través de una colaboración científica del grupo de Nano-Óptica de la Universidad de Oviedo con investigadores de la Universidad de Dresden, la aplicación de dicho cálculo a la caracterización de la permitividad del  $\alpha - \text{MoO}_3$  en el rango espectral de los terahercios, donde aún no existen medidas experimentales.

Por último, el **Capítulo 3** ahonda en la parte de transporte electrónico. Con el objetivo de la puesta a punto de un dispositivo experimental de precisión para medidas de transporte con corriente alterna, se presentarán los fundamentos teóricos que quieren ser comprobados de forma experimental posteriormente. Además, se explicarán medidas de prueba realizadas y se detallará la preparación de las muestras, analizando los procesos que en ella intervienen.

# Índice general

Agradecimientos	I
Prólogo y Contenidos	III
<b>1. Introducción a la Física bidimensional</b>	<b>1</b>
1.1. Materiales de van der Waals bidimensionales . . . . .	1
1.2. Propiedades ópticas en materiales 2D . . . . .	3
1.2.1. Motivación . . . . .	3
1.2.2. Generalidades y polaritones en materiales 2D . . . . .	4
1.2.3. Plasmones polaritones de superficie (SPPs) . . . . .	10
1.2.4. Fonones polaritones de superficie (SPhPs) . . . . .	13
1.2.5. SPPs/SPhPs en la intercara entre dos medios isótropos . . . . .	15
1.2.6. Métodos experimentales de excitación . . . . .	21
1.3. $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	23
1.4. Propiedades de transporte en materiales 2D . . . . .	25
1.5. Grafeno . . . . .	26
<b>2. Estudio analítico de la dispersión de PhPs en <math>\alpha</math>-MoO<sub>3</sub> en los THz</b>	<b>29</b>
2.1. Aplicaciones de la física de los THz . . . . .	29
2.2. Ecuación analítica . . . . .	31
2.2.1. Polaritones en la intercara entre un medio isótropo y uno biaxial (ambos semi-infinitos) . . . . .	32
2.2.2. Polaritones en una lámina biaxial . . . . .	36
2.2.3. Régimen de gran índice de refracción de los modos . . . . .	41
2.3. Ajuste analítico . . . . .	44
2.3.1. Anisotropía en el plano . . . . .	44
2.3.2. Constante dieléctrica $\varepsilon$ . . . . .	47
<b>3. Estudio experimental del transporte en grafeno y <math>\alpha</math>-MoO<sub>3</sub></b>	<b>55</b>
3.1. Perspectiva general del transporte en grafeno . . . . .	55
3.2. Generalidades de la física de semiconductores: Efecto Hall . . . . .	62

## ÍNDICE GENERAL

3.3. Dispositivo experimental ACT y medidas de prueba . . . . .	68
3.4. Preparación de muestras . . . . .	78
<b>Conclusiones</b>	<b>87</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>91</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>92</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>95</b>

# Capítulo 1

## Introducción a la Física bidimensional

### 1.1. Materiales de van der Waals bidimensionales

En el frenético desarrollo de la física de materiales, se han fabricado un espacio de gran importancia los materiales de van der Waals, de cuya estructura laminar se extraen las capas que conforman los materiales bidimensionales. Esto es posible debido a los distintos enlaces químicos de su estructura cristalina, con fuertes enlaces covalentes en el plano y débiles enlaces de fuerzas de van der Waals (de ahí su nombre) fuera del mismo. Consecuentemente, las capas individuales atómicamente finas pueden ser extraídas rompiendo los enlaces de van der Waals sin producir apenas daños ni en la estructura 3D remanente ni en la capa extraída [2].

Como se ha comentado en el Prólogo, el material 2D por antonomasia es el grafeno, que desde su descubrimiento en 2004 ha sido centro de incontables investigaciones. Sin embargo, a pesar de que las aplicaciones del grafeno supongan claramente uno de los mayores hitos en la historia de la Física, si bien es el material casi ideal, no es “perfecto” y no constituye el mejor material 2D para todas y cada una de las aplicaciones que uno pueda imaginar. Ejemplo de ello es su ausencia de intervalo de energía prohibida, hecho que lo hace prácticamente inservible para aplicaciones en transistores. Consecuentemente, ha sido necesario el estudio de multitud de otros materiales de van der Waals que teniendo, como es obvio, carencias con respecto al grafeno en muchas particularidades, suponen una más que estimable mejora en algunas propiedades que presenta dicho material. Además, explotando sus propiedades mediante la fabricación de heteroestructuras, se han conseguido interesantes desarrollos [3].

Los materiales de van der Waals bidimensionales abarcan desde materiales aislantes

con un intervalo de energía prohibida (*gap*) considerable, a superconductores. Interesante es el caso de la que se podría considerar la familia del grafeno. Tras el descubrimiento de dicho material, multitud de esfuerzos fueron realizados para poder abrir un *gap* en su estructura de bandas que lo capacitara en labores de semiconducción. Ejemplos de estos esfuerzos fueron los patrones de grafeno en *nanoribbons*, la hidrogenación o la aplicación de un campo eléctrico perpendicular [4]. La no consecución eficiente del objetivo, llevó a parte de la comunidad a investigar la factibilidad de la obtención de sus “primos” 2D (siliceno, germaneno) a partir de otros elementos del grupo IV como el silicio o germanio, para, de esa forma, conseguir una apertura en la estructura de bandas que diera lugar a materiales semiconductores. Dentro de esta misma familia destaca el nitruro de boro hexagonal, h-BN, que con la misma estructura de red que el grafeno pero con dos átomos distintos en la celda unidad, es un aislante. Además, el h-BN ha creado expectación desde el punto de vista óptico al soportar fenómenos polaritónicos de sumo interés que serán estudiados con más profundidad posteriormente.

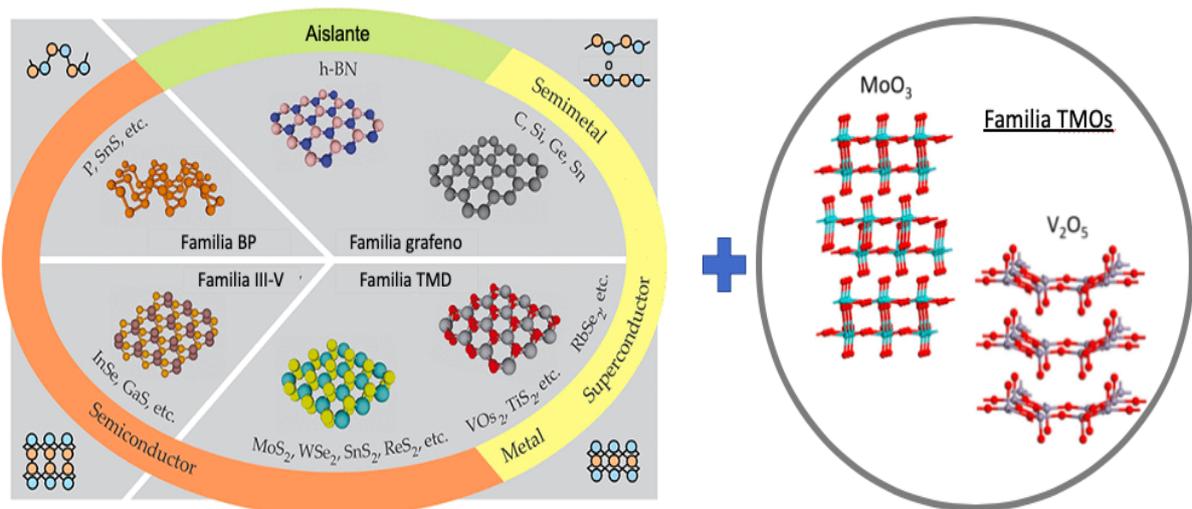


Figura 1.1: Familias de materiales bidimensionales. Imagen modificada de las obtenidas de [2] y [5]. Para la familia de TMOs, se representan las capas que forman el material tridimensional.

En otra familia, se presentan los metales de transición dicalcogenuros, TMDs (del término inglés *Transition Metal Dichalcogenides*), quizás la familia más estudiada después del grafeno. Con fórmula general  $\text{MX}_2$ , siendo M un metal de transición (Mo, W, etc.) y X un calcógeno (S, Se, etc.), su estructura de unos pocos Å de espesor está formada por una capa del metal entre dos capas del calcógeno. Poseen una estructura de bandas complicada debido a una fuerte interacción espín-órbita, lo cual provoca que las bandas de valencia se dividan en dos en función de la polarización del espín, y que haya un intervalo de energía prohibida no nulo frecuentemente. Esta familia abarca desde semiconductores, a metales y superconductores.

La del fósforo negro o fosforeno, BP (del término inglés *Black Phosphorus*), es otra de las familias con curiosas características resultado de su fuerte anisotropía cristalina en el plano. A diferencia del grafito, en el BP cada átomo de P se une a tres átomos vecinos mediante hibridación  $sp^3$  lo cual se traduce en anisotropía en las respuestas ópticas y eléctricas del material.

La familia de semiconductores III-VI o la amplia familia de los óxidos de metales de transición, TMOs (del término inglés *Transition Metal Oxides*), también merecen ser reseñadas, y más particularmente, semiconductores como el  $V_2O_5$  o el  $\alpha - MoO_3$ , que copan hoy en día incontables investigaciones. El interés en los TMOs también ha sido consecuencia fulminante del descubrimiento del grafeno e incluso se han realizado estudios de formación de heteroestructuras de van der Waals de grafeno con capas 2D de TMOs [6]. Curiosamente, las monocapas de TMOs cuentan con estructuras y propiedades muy distintas a sus análogos 3D, hecho que permite un cierto control y sintonización de sus propiedades ópticas y electrónicas, lo que alberga un gran potencial para aplicaciones [7].

Con todo esto, los materiales de van der Waals bidimensionales se han erigido en plataformas materiales fundamentales para el desarrollo de nueva Física de la Materia Condensada.

## 1.2. Propiedades ópticas en materiales 2D

### 1.2.1. Motivación

Las interacciones entre luz y materia son inherentes a la naturaleza que el ser humano concibe y, por tanto, han sido objeto de estudio por parte de la física moderna desde hace décadas. Sin embargo, la longitud de onda asociada al rango entre el medio (MIR) y lejano infrarrojo (FIR) ha impuesto limitaciones en el desarrollo de dispositivos ópticos y opto-electrónicos plenamente eficientes. Los aparatos comerciales, lentes o guías ópticas han estado restringidos durante años por el denominado límite de difracción, por lo que con frecuencia han sido objeto de una pobre resolución de imagen.

Para paliar estas necesidades, allanar el terreno y sobrellevar dichas limitaciones, surge la Nano-Óptica, y dentro de esta, el estudio de los polaritones de superficie, interacciones híbridas luz-materia en la intercara entre medios con características ópticas diversas. Esto ha supuesto un gran avance en la Física de la Materia Condensada, tanto desde el punto de vista teórico como especialmente en el marco aplicado. El entendimiento de estos procesos ha permitido el control de la luz a escalas mucho menores (la nanoescala)

que la radiación incidente, venciendo así el límite de difracción.

Recientemente, la observación de estos fenómenos polaritónicos en materiales 2D, ha dejado patente la susceptibilidad de aplicación de este campo. En grafeno, plasmones polaritones eléctricamente sintonizables y altamente confinados han sido predichos y observados [8], abriendo oportunidades en nanoelectrónica o *biosensing*. Además, cuando uno de los medios es altamente anisótropo, como es el caso de los cristales biaxiales, los polaritones que se obtienen gozan de excepcionalidad, desencadenando de esa forma fenómenos nunca antes explorados en la física clásica tales como *waveguiding*, refracción negativa o *hyperlensing*. Este es el caso del nitruro de boro hexagonal, capaz de confinar fonones polaritones de bajas pérdidas.

Uno de los hallazgos más recientes radica en la constatación de la existencia de polaritones anisótropos y de extremadamente bajas pérdidas en el cristal natural, biaxial y de van der Waals  $\alpha - \text{MoO}_3$  [9], material que centrará parte de los esfuerzos llevados a cabo en este trabajo y que promete grandes avances y aplicaciones en la manipulación de las interacciones luz-materia en el rango que abarca entre el visible y los terahercios, siendo este último régimen la llave hacia sensores y detectores más eficientes y de tamaño más reducido.

### 1.2.2. Generalidades y polaritones en materiales 2D

Las desviaciones frente al estado de equilibrio o el estado de excitación producido por la presencia en el espacio de cargas eléctricas, se dice que constituye los campos electromagnéticos. El campo electromagnético está representado por dos vectores,  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$ , denominados campo eléctrico y campo de inducción magnética respectivamente. Una descripción completa y exhaustiva de la realidad, requiere, además de dar cuenta de las alteraciones frente al estado neutro en el espacio libre, un conocimiento preciso de las consecuencias que dichas alteraciones implican en los objetos materiales presentes. Este objetivo se consigue con la introducción del vector de desplazamiento eléctrico  $\mathbf{D}$ , el vector magnético  $\mathbf{H}$ , la densidad de corriente eléctrica  $\mathbf{J}$  y la densidad de carga eléctrica  $\rho$ . Todas estas cantidades fundamentales anteriormente presentadas, se relacionan mediante una serie de ecuaciones que, con origen en las ideas de Maxwell en 1873, constituyen uno de los mayores logros de la Física, la caracterización desde el punto de vista macroscópico de las ondas electromagnéticas en medios continuos. Las ecuaciones de Maxwell así denominadas, gobiernan las respuestas electromagnéticas ante las excitaciones producidas por los campos y, tomando la forma diferencial y el sistema internacional de unidades, estas relaciones son [10] (véase [11] para un tratamiento en unidades gaussianas):

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho_{\text{ext}}, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J}_{\text{ext}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}.\end{aligned}$$

Estas ecuaciones, que reflejan las relaciones existentes entre las derivadas espaciales y temporales de las cantidades fundamentales consideradas, contienen un total de 16 incógnitas, provenientes de las componentes en los ejes de los campos vectoriales  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{J}$  y del campo escalar  $\rho$ . Dependiendo ahora de las características del material considerado, este número de incógnitas puede verse reducido, hasta el punto de obtener, para unas distribuciones de carga y corriente eléctrica determinadas, una solución única para las componentes de los vectores de campo. Dichas características del material, se plasman en otro conjunto de ecuaciones que reciben el nombre de relaciones constitutivas y que describen el comportamiento específico de la materia considerada bajo la influencia de los campos externos.

Si el campo tiene dependencia temporal armónica (es proporcional a  $e^{-i\omega t}$ ), los cuerpos están en reposo o en suave movimiento entre ellos y el material goza de linealidad e isotropía, significando esto último que sus características físicas no dependen de la dirección escogida, las relaciones constitutivas se pueden reflejar de una forma sencilla y eficaz:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (1.1)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \quad (1.2)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (1.3)$$

siendo  $\sigma$  la conductividad del material,  $\varepsilon$  la constante dieléctrica o permitividad y  $\mu$  la permeabilidad magnética<sup>1</sup>. Las ecuaciones de Maxwell, por tanto, combinan y completan las leyes físicas deducidas en años anteriores por Faraday, Gauss, Ampère o Poisson. Es preciso notar además que estas ecuaciones macroscópicas surgen tras la consideración de promedios espaciales de campos microscópicos correspondientes a cargas discretas.

En medios inhomogéneos, los parámetros  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  y  $\mu$  contendrían de manera lógica dependencia espacial. Además, si estos parámetros dependen de la frecuencia, el medio en

---

<sup>1</sup> $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m ;  $\mu_0 = 1.26 \cdot 10^{-6}$  H/m.

estudio se dice dispersivo en tiempo y si las relaciones constitutivas resultan de una convolución en el espacio, el medio se denomina dispersivo en el espacio.

Materiales en los cuales  $\sigma \neq 0$  o de forma más precisa, no es despreciablemente pequeña, se denominan conductores y la conductividad disminuye en los mismos con aumentos de temperatura, al contrario que los llamados semiconductores, en los que  $\sigma$  crece a medida que la temperatura aumenta en un amplio rango. Materiales en los que  $\sigma \simeq 0$ , se llaman aislantes o dieléctricos y, consecuentemente, sus propiedades eléctricas y magnéticas vienen completamente determinadas por los parámetros  $\varepsilon$  y  $\mu$ .

De aquí en adelante, se trabajará únicamente con materiales no magnéticos, esto es, materiales en los cuales  $\mu = 1$ , lo que implica que  $\mathbf{B}=\mathbf{H}$ . Aquellos materiales en los que  $\mu > 1$  se denominan paramagnéticos, siendo diamagnéticos aquellos en los que  $\mu < 1$ . Respecto a la permitividad, cabe destacar que determina la respuesta óptica del material y que representa la habilidad del mismo para resistir un campo eléctrico. Considerando medios dispersivos en frecuencias, este parámetro constituirá una función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado y de forma genérica se expresará bajo la forma de la función compleja:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega). \quad (1.4)$$

La importancia de la constante dieléctrica se refleja en su utilidad, ya que nos permite una clasificación de los materiales en función de las partes reales e imaginarias que estos posean.

La parte real,  $\varepsilon'(\omega)$ , contiene información acerca de la energía presente en el medio. Si se tiene una luz incidente con una determinada frecuencia  $\omega$ , esta es apantallada en medios con la parte real de la constante dieléctrica negativa, comúnmente metales, que además, son muy buenos conductores. Por otro lado, en medios con  $\varepsilon'(\omega) > 0$ , generalmente dieléctricos polares, la luz puede penetrar. No obstante, los dieléctricos polares adoptan un comportamiento análogo al de los metales en rangos de frecuencia determinados, usualmente localizados en el régimen infrarrojo y denominados *Reststrahlen bands*. En estas bandas de energía, debido a la excitación de fonones ópticos, el campo incidente puede ser apantallado de manera eficaz, desencadenando un fenómeno de reflectancia.

La parte imaginaria,  $\varepsilon''(\omega)$ , lleva asociada una idea de la absorción y las pérdidas presentes en el medio considerado. En dieléctricos perfectos, esto es, medios aislantes en los que hay ausencia de cargas libres, esta cantidad es despreciable o incluso nula, justificando las pocas pérdidas observadas experimentalmente.

Existen modelos (serán analizados en secciones subsiguientes) para plasmar de forma teórica expresiones de la permitividad, como son los modelos de Drude y de Drude-Lorentz, en el caso de metales y dieléctricos polares, respectivamente. Por el momento, solamente se han considerado medios isótropos, si bien nuestro interés se enfoca hacia los materiales que muestran una respuesta anisótropa, es decir, altamente dependiente de la dirección considerada. Es preciso, por tanto, enfatizar que la permitividad, entre otros parámetros, se tendrá que representar a través de un tensor que en su forma más general se presentará:

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

teniendo obviamente cada uno de los elementos de la matriz  $\hat{\varepsilon}$  la forma introducida en la ecuación (1.4).

Un elemento facilitador es que siempre se puede asegurar la existencia de un sistema de coordenadas con respecto al cual dicho tensor de permitividad es diagonal:

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix}.$$

Una vez se ha presentado el parámetro que rige y determina la respuesta óptica de un cierto material ante una excitación electromagnética como la luz, ha de introducirse el concepto que caracteriza la propagación de la propia luz en dicho medio. Dicho concepto se denomina dispersión o relación/curva de dispersión,  $\omega(\mathbf{k})$ , y relaciona el vector de onda  $\mathbf{k}$  y la frecuencia angular de una onda determinada, siendo  $\omega$  y  $\mathbf{k}$  indicadores en medios isótropos de la energía y el momento de la partícula asociada a dicho fenómeno ondulatorio, atendiendo al principio de dualidad de de Broglie. La solución a la relación de dispersión proporciona la curva de isofrecuencia, es decir, proporciona, suponiendo como es lógico que se trabaja en el espacio tridimensional, superficies isoenergéticas. Por tanto, una representación de la curva de isofrecuencia para una frecuencia dada, provee conocimiento acerca de qué vectores de onda y por tanto, qué ondas son factibles de propagación en el medio, además de permitir una idea visual sobre las direcciones de propagación de las mismas. El ejemplo más simple e intuitivo es el caso de la luz viajando en el vacío, en cuyo caso la curva de isofrecuencia (en este caso, superficie de

isofrecuencia) tiene la forma:

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = |\mathbf{k}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2},$$

siendo  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. Esta ecuación se corresponde con una esfera de radio  $\frac{\omega}{c}$ . Respecto a la relación de dispersión, se tendría una recta de pendiente igual a la velocidad de la luz.

En el caso de considerar un medio lineal e isótropo débilmente interaccionante con permitividad  $\varepsilon$ , resulta la ecuación de una esfera de radio ligeramente superior al contexto del vacío, debido a la aparición del factor  $\sqrt{\varepsilon}$ :

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = |\mathbf{k}|^2 = \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (1.5)$$

En el importante caso de los cristales uniaxiales, se habla de materiales en los que la permitividad de uno de los ejes, el cual se denomina eje óptico, difiere con respecto a la de los otros dos, para los cuales coincide. Sin pérdida de generalidad, se puede suponer el eje óptico en el eje  $x$ , es decir,  $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_x \neq \varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon_{\perp}$ , denotando por  $\parallel$  y  $\perp$  las componentes paralela y perpendicular al eje óptico respectivamente. En este contexto, la curva de isofrecuencia tiene la forma:

$$\frac{k_x^2}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{k_y^2 + k_z^2}{\varepsilon_{\parallel}} = \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (1.6)$$

Si las partes reales de ambas permitividades son positivas, la ecuación (1.6) representa un elipsoide. De forma aún más rebuscada, si la permitividad en uno de los ejes tiene distinto signo a la de los otros dos, la curva pasa a representar un hiperboloide, reflejando el hecho de que el material se comporta como un metal en las direcciones en que la permitividad es negativa, y como un dieléctrico en los otros ejes en los que la constante dieléctrica es positiva. Estos materiales se denominan hiperbólicos y pueden ser uniaxiales o biaxiales<sup>2</sup>. Analizando el caso de los materiales hiperbólicos uniaxiales, se tienen dos opciones: los de tipo I poseen una única componente de la permitividad negativa, esto es, la correspondiente a la dirección del eje óptico; mientras que los del tipo II, se caracterizan por tener dos componentes negativas, correspondientes a las direcciones no coincidentes con la del eje óptico. Las curvas de isofrecuencia correspondientes a estos dos casos son hiperboloide de dos hojas e hiperboloide de una hoja de manera respectiva. Las curvas de isofrecuencia de los materiales biaxiales gozan de mayor complejidad. De forma resumida:

---

<sup>2</sup>En materiales biaxiales las permitividades del mismo signo son diferentes en módulo.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Medio isótopo} \\ \text{Medio anisótopo} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{Vacío} \\ \text{Lineal interaccionante} \\ \text{Elíptico} \\ \text{Hiperbólico} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} : \text{Esfera de radio } \omega/c \\ : \text{Esfera de radio } \omega/c \cdot \epsilon^{1/2} \\ : \text{Elipsoide (uniaxial)} \\ \left\{ \begin{array}{l} \text{Uniaxial} \\ \text{Biaxial} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{Tipo I} \\ \text{Tipo II} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} : \text{Hiperboloide dos hojas} \\ : \text{Hiperboloide una hoja} \\ : \text{Forma compleja} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Cabe notar que la dirección del vector de onda  $\mathbf{k}$ , que es la misma que la de la velocidad de fase<sup>3</sup>,  $\mathbf{v}_p = \omega/\mathbf{k}$ , solamente coincide con la dirección de propagación en medios isótopos, en los que la curva de isofrecuencia es una esfera. En su defecto, la dirección de propagación, es decir, la dirección en la cual se produce el flujo de energía, de forma genérica, viene indicada por la dirección de la velocidad de grupo de la onda,  $\mathbf{v}_g = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$ , que se corresponde o es típicamente representada a través del vector de Poynting,  $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ . Por su definición, la velocidad de grupo es, para cada  $\mathbf{k}$ , normal a la curva de isofrecuencia. Este hecho, conlleva que en medios hiperbólicos a grandes números de onda haya ciertas direcciones en las que  $\mathbf{v}_p$  y  $\mathbf{v}_g$  pueden tener signos opuestos, dando lugar a fenómenos ópticos sin precedentes tales como la refracción negativa.

Una vez hemos repasado las propiedades ópticas básicas y la propagación en los distintos medios materiales que pueden ser de nuestro interés, ya se tienen las herramientas que sustentarán la base del estudio. Es momento ahora de tener en cuenta la propagación de ondas de superficie con características especiales, entendiendo por ondas de superficie ondas que se propagan en la intercara entre dos medios con características diversas. Con el objetivo de cuadrar este contexto, cabe presentar los llamados polaritones.

Los polaritones son excitaciones híbridas de luz y materia que permiten el control de la luz en la nanoescala. Se trata de cuasipartículas que surgen del acoplamiento entre ondas electromagnéticas externas y excitaciones dipolares eléctricas o magnéticas presentes en el material, como fonones, plasmones, excitones, etc. Estas cuasipartículas pueden tener lugar tanto en el material masivo como en la intercara entre dos medios, siendo este último caso el que se corresponde de forma obvia con el caso de materiales bidimensionales. Particularmente, en materiales de van der Waals bidimensionales, se pueden encontrar fenómenos polaritónicos de gran confinamiento (entendido como el ratio entre la longitud

<sup>3</sup>La velocidad de fase no tiene significado físico alguno.

de onda del polaritón,  $\lambda_p$ , y la longitud de onda del haz incidente,  $\lambda_0$ ) y con tiempos de vida más que reseñables. Los polaritones son susceptibles de ser sintonizados en cuanto al campo eléctrico aplicado o el espesor del material, dando lugar a distintos fenómenos de gran interés entre los que destacan sensores moleculares, detectores en los THz o nanoláseres [9].

En la Figura 1.2 se representa un esquema de los distintos tipos de polaritones que se pueden estudiar. De aquí en adelante se utilizarán indistintamente los términos polaritón y polaritón de superficie para referir dicha cuasipartícula en la intercara entre dos medios cuyas características se irán especificando, puntualizando la diferencia entre los dos cuando el contexto lo requiera.

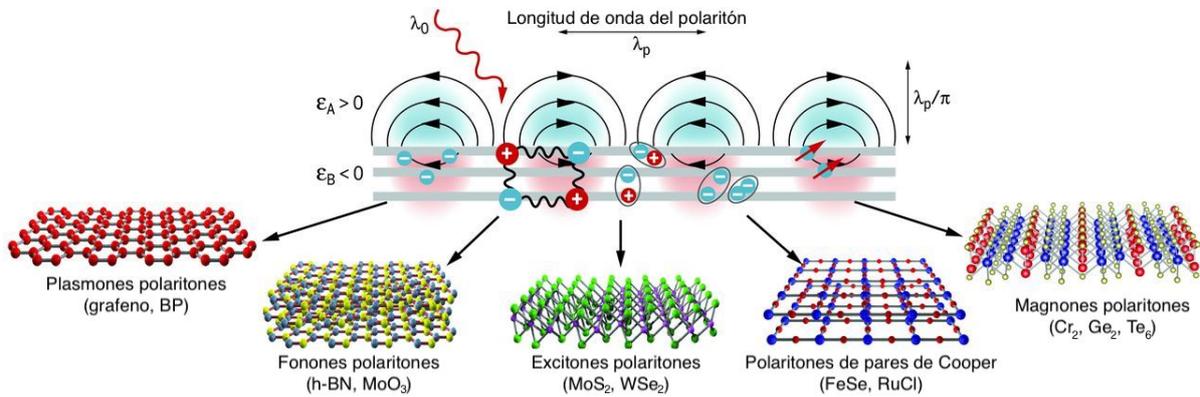


Figura 1.2: Los polaritones pueden surgir en diferentes contextos físicos: electrones de valencia en grafeno y aislantes topológicos (plasmones polaritones, de aquí en adelante SPPs, del término inglés *surface plasmon polaritons*), fonones activos en el infrarrojo en h-BN o en MoO<sub>3</sub> donde hay que añadir el régimen de los THz (fonones polaritones, de aquí en adelante SPhPs, del término inglés *surface phonon polaritons*), excitones en materiales dicalcogenuros (excitones polaritones), pares de Cooper en superconductores con planos basados en Cu o FeSe con temperatura crítica  $T_c$  (polaritones de pares de Cooper) o fenómenos de resonancia magnética análogos al caso eléctrico (magnones polaritones). Imagen modificada de [12].

Se considerarán los plasmones polaritones de superficie (de aquí en adelante SPPs), excitaciones que ocurren en la frontera entre un metal y un dieléctrico, y que conforman las excitaciones de superficie más usuales, siendo su estudio el que posee más desarrollo hasta la fecha. Por otro, se estudiarán también los fonones polaritones de superficie (de aquí en adelante SPhPs), que surgen en la intercara entre un dieléctrico y un dieléctrico polar.

### 1.2.3. Plasmones polaritones de superficie (SPPs)

Estas cuasipartículas son ondas superficiales en las que las cargas oscilantes que se acoplan con las excitaciones electromagnéticas son las cargas de un material conductor,

resultando en una onda evanescente que se propaga a lo largo la intercara. El régimen de frecuencias en el que está permitida la existencia de dicho fenómeno viene marcado, como se ha comentado anteriormente, por la permitividad del material, y más particularmente cuando su parte real es negativa, cuyo límite espectral está directamente relacionado con la llamada frecuencia de plasma de los portadores<sup>4</sup>,  $\omega_p$ , la cual es un reflejo de la rapidez con que los mismos responden al campo eléctrico aplicado. Los SPPs en metales existen predominantemente en el régimen visible o el infrarrojo cercano (allí donde la permitividad es negativa en estos materiales), y las interacciones reforzadas que conllevan podrían permitir mejoras sustanciales en los tamaños y eficiencia de dispositivos ópticos o en la fabricación de sensores. Por otro lado, la gran absorción de los metales (alto valor de la parte imaginaria) en este régimen, provoca gran cantidad de pérdidas. Esto, a pesar de ser un claro inconveniente al limitar su propagación, se torna en poder disipativo, lo cual dota a los SPPs de gran aplicación en la creación de fuentes de calor extremadamente localizadas [13] con posibles aplicaciones, por ejemplo, en el tratamiento del cáncer [14].

### -Modelo de Drude

Los SPPs se producen en la intercara entre un dieléctrico y un metal. Para ahondar en las propiedades de tales cuasipartículas, se ha de conocer la relación de dispersión, la cual depende a su vez de las funciones dieléctricas de los medios comentados. El modelo de Drude proporciona el primer paso, dando una expresión para la permitividad metálica.

En un amplio rango de frecuencias, las propiedades ópticas de los metales pueden ser explicadas mediante un modelo de plasma en el que un gas de electrones libres se mueve en un fondo de iones positivos. En este modelo, denominado modelo de Drude, el potencial de la red y la interacción entre electrones no se tiene en cuenta, es decir, se consideran electrones libres e independientes. Estos electrones simplemente oscilan en respuesta al campo eléctrico aplicado y su movimiento es amortiguado debido a colisiones, las cuales provocan que dichas partículas pasen, tras el estado de desequilibrio, a cumplir de nuevo la estadística de Maxwell-Boltzmann. Tras aplicar el campo eléctrico externo, los electrones pasan a un estado fuera de equilibrio y es con los choques, que se suceden con una frecuencia característica  $\gamma = 1/\tau$ , siendo  $\tau$  el tiempo de relajación, con los que dichos electrones retornan a una situación de equilibrio. La ecuación que rige el movimiento tras la aplicación de un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  es:

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma\dot{\mathbf{r}} = -e\mathbf{E} \quad \equiv \quad \dot{\mathbf{p}} + \frac{\mathbf{p}}{\tau} = -e\mathbf{E}. \quad (1.7)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Drude y, si se supone que el campo eléctrico toma una forma funcional dependiente del tiempo armónica, una solución particular

---

<sup>4</sup>En metales, la frecuencia de plasma es del orden del eV.

describiendo las oscilaciones es  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}$ , donde la amplitud  $\mathbf{r}_0$  contiene el desfase entre el campo y la respuesta. Sustituyendo en la ecuación (1.7), teniendo en cuenta que los electrones desplazados contribuyen a la polarización como  $\mathbf{P} = -ner$  y que  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ , se tiene que

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E},$$

donde  $\omega_p = \left( \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \right)^{1/2}$  es la frecuencia de plasma. Teniendo en cuenta ahora la ecuación (1.2), se llega a la expresión de la función dieléctrica para el medio dispersivo del gas de electrones libres:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \cdot \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (1.8)$$

Dos regímenes interesantes se corresponden con:

- $\omega \ll \tau^{-1}$ :  $\varepsilon''(\omega) \gg \varepsilon'(\omega) \Rightarrow n(\omega) \gg \kappa(\omega)$ , siendo  $n$  y  $\kappa$  las partes real e imaginaria del índice de refracción respectivamente<sup>5</sup>. Por tanto, el material absorbe.
- $\omega \gg \tau^{-1}$  y  $\omega \lesssim \omega_p$ : amortiguamiento despreciable y  $\varepsilon(\omega)$  es predominantemente real e igual a

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (1.9)$$

por lo que el metal refleja.

Además, en el caso de la modelización de metales nobles reales, cuando  $\omega > \omega_p$  se añade un efecto de polarización residual mediante la adición a  $\mathbf{P}$  del término  $\mathbf{P}_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)\mathbf{E}$ , con  $1 \leq \varepsilon_\infty \leq 10$ , la constante permitividad en el régimen de altas frecuencias, por lo que

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.10)$$

Profundizando ahora en el régimen en que  $\omega > \omega_p$ , sustituyendo la ecuación (1.9) en (1.5), se llega a que  $\omega^2 = \omega_p^2 + |\mathbf{k}|^2 c^2$ , es decir, los fotones mediante el mecanismo de Higgs adquieren masa y la propagación dentro del material pasa a estar permitida (modos radiativos). Como se puede ver, para frecuencias menores que la frecuencia de plasma, la propagación de ondas transversales, es decir, aquellas que cumplen que  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$ , y de las que se obtiene la relación de dispersión a partir de las ecuaciones de Maxwell, no está permitida. Para  $\omega > \omega_p$ , el plasma soporta la propagación de ondas transversales con velocidad de grupo menor que la velocidad de la luz. Es importante notar, por otro lado, que la propagación de ondas longitudinales exige que  $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 0$  y considerando  $\mathbf{k} = 0$  y el régimen de amortiguamiento despreciable, a partir de la ecuación (1.9),  $\varepsilon(\omega_p) = 0$ ,

<sup>5</sup>A través de la ecuación de ondas se llega fácilmente a que  $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ .

es decir, dicha excitación se corresponde con un modo longitudinal de oscilaciones de carga con respecto a la posición estática de los núcleos positivos. Consecuentemente, la frecuencia de plasma se puede tener en cuenta como la frecuencia natural del movimiento oscilatorio del mar de electrones del plasma y los cuantos de dichas oscilaciones de carga se denominan plasmones, en este caso, de volumen. Para frecuencias aún mayores pueden producirse más modos de este tipo con números de onda finitos.

Con todo esto, los SPPs son excitaciones en el infrarrojo o el visible confinadas en la dirección perpendicular a la intercara y tienen su origen en el acoplamiento de la excitación electromagnética externa con los plasmones, es decir, son oscilaciones de la densidad de carga superficial. El estudio de este fenómeno constituye uno de los pilares actuales de la Nano-Óptica. El grafeno es uno de los materiales en los que estas ondas adquieren propiedades únicas y en el que, por tanto, se han trabajado de forma más intensa.

En secciones subsiguientes se analizará la relación de dispersión de dichas cuasipartículas en diferentes contextos para un análisis de sus propiedades más reseñables.

#### 1.2.4. Fonones polaritones de superficie (SPhPs)

La exploración de nuevos rangos de frecuencias en los que las pérdidas de los SPPs sean neutralizadas, lleva a regímenes en que los SPPs se producen en gran cantidad de semiconductores y en los que además surge el estudio de los fonones polaritones de superficie. Estos se deben al acoplamiento del campo electromagnético incidente con las vibraciones de la red cristalina en dieléctricos polares. La física subyacente en este tipo de excitaciones es análoga desde el punto de vista conceptual a aquella desarrollada para el caso de los plasmones polaritones y, por tanto, puede ser tratada de igual forma a través de las ecuaciones de Maxwell. Sin embargo, el papel de los cuantos de oscilación de la densidad de carga del gas de electrones en conductores, es ahora tomado por los cuantos de oscilación de la red cristalina en dieléctricos polares. Los SPhPs son especialmente accesibles y han sido objeto de estudio (reciente en su mayoría) en el régimen de frecuencias entre el infrarrojo medio y lejano.

Cuando una onda electromagnética incide (en la forma de una onda plana) con un vector de onda  $\mathbf{k}$  en la intercara con un medio sin cargas libres, a través de las ecuaciones de Maxwell y conociendo la actuación del operador divergencia ( $-i\mathbf{k}$ ) en el espacio de Fourier:

$$\nabla \mathbf{D} = 0 \Rightarrow \varepsilon(\omega)(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) = 0.$$

De manera similar a lo analizado en el caso de los plasmones, se tienen dos opciones:

$\varepsilon(\omega) = 0$ , que se corresponde con un modo longitudinal y  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$ , que claramente constituye un modo transversal.

Todos los sólidos cristalinos tienen la capacidad de soportar fonones. Los fonones ópticos en frecuencias de MIR a FIR entran en resonancia con la excitación electromagnética y estos pueden ser de dos tipos en cuanto al tipo de desplazamiento en la excitación, longitudinales o transversales. Las frecuencias de estos modos vienen determinadas por las características de la red cristalina, las masas atómicas de los elementos componentes o las características de los enlaces, y se producen en las frecuencias  $\omega = \omega_{LO}$  y  $\omega = \omega_{TO}$  respectivamente. En el rango marcado por estas frecuencias, conocido como bandas *Restrahlen* (del alemán "rayos residuales" pues se corresponden con rangos de frecuencias pequeños en términos relativos), la permitividad del dieléctrico polar se hace negativa. La diferencia en electronegatividad en los enlaces diatómicos de materiales polares induce un momento dipolar, el cual se traduce en un apantallamiento en analogía al caso metálico y, consecuentemente, en un aumento de la reflectividad, que hace posible la aparición de los acoplamientos fotón-fonón. Estos acoplamientos (cuantos) constituyen los SPhPs. Analíticamente, en este régimen la degeneración de los modos transversal y longitudinal se rompe, abriéndose por tanto la banda *Restrahlen* correspondiente.

Debido a las diferentes características de los medios que intervienen en el origen de los SPhPs (dieléctricos polares) con respecto a las de los metales, surge la necesidad de modificar el modelo teórico de Drude para la obtención de la permitividad en tales materiales. Este modelo recibe el nombre de modelo de Drude-Lorentz o formalismo TO-LO.

### - Modelo de Drude-Lorentz

El modelo de Drude-Lorentz consiste en la consideración del movimiento electrónico como si de un oscilador forzado en un medio viscoso (amortiguado) se tratara. La ecuación que rige dicho movimiento es:

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma\dot{\mathbf{r}} + \mathbf{k}\mathbf{r} = -e\mathbf{E}, \quad (1.11)$$

donde en este caso  $\gamma$  se corresponde también con el inverso del tiempo de relajación, eso sí, implícitamente ligado a los fonones, con tiempos de vida muchos mayores que los plasmones en metales. Procediendo de una forma análoga al modelo de Drude y teniendo en cuenta que  $|\mathbf{k}| := mw_{TO}^2$ , y que las oscilaciones longitudinales han de ser tales que anulen la permitividad, *i.e.*,  $\varepsilon(\omega_{LO}) = 0$ , se llega a la ecuación de la función dieléctrica para el caso de un dieléctrico polar con una única resonancia, esto es, una única banda *Restrahlen* [15]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left( 1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \right) = \varepsilon_{\infty} \left( \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \right).$$

El hecho anteriormente mencionado de que aparezca la frecuencia  $\gamma$  referida a los fonones, hace que los SPhPs también gocen de mayores tiempos de vida y por tanto haya menores pérdidas. Por ejemplo, para  $\alpha - \text{MoO}_3$ , se han registrado tiempos de vida de hasta 20 picosegundos [9]. Otros cristales polares que soportan el origen y propagación de SPhPs son SiC (carburo de silicio), GaAs (arseniuro de galio) o h-BN (nitruro de boro hexagonal).

### 1.2.5. SPPs/SPhPs en la intercara entre dos medios isótropos

Como se ha comentado, la base del estudio de las excitaciones polaritónicas radica en la obtención de su relación de dispersión y perfil espacial. Con este objetivo, se analizarán en primer lugar los plasmones/fonones polaritones de superficie en la intercara entre un dieléctrico y un metal/dieléctrico polar [16]. El desarrollo teórico se llevará a cabo en referencia a los plasmones, debido a su mayor implantación en el ámbito científico tras el descubrimiento del grafeno y toda la cantidad de esfuerzos experimentales y avances teóricos que dicho material ha conllevado. No obstante, la aplicación de los resultados obtenidos al caso de los SPhPs<sup>6</sup> se verá que es inmediata.

Se considera la intercara entre un medio no magnético, isotrópico y dieléctrico no absorbente con permitividad  $\varepsilon_1$  real ( $z < 0$ ) y un metal no magnético con permitividad  $\varepsilon_2(\omega)$  dependiente de la frecuencia por ser un medio dispersivo ( $z > 0$ ). Se sabe que para la existencia de plasmones de superficie se ha de cumplir  $\varepsilon_2'(\omega) < 0$ , lo cual se satisface por debajo de la frecuencia de plasma.

Se hará uso, en los apartados referidos a las obtenciones analíticas de las relaciones de dispersión de polaritones de superficie, del sistema de unidades gaussiano. En general, cuando se plantean problemas relacionados con la propagación de ondas electromagnéticas en ciertos de medios, se acude a las relaciones de Maxwell y se extrae la información que estas nos proporcionan acerca de qué modos son o no posibles en función del contexto teórico. En el que nos ocupa, cabe la consideración de modos transversales magnéticos (TM o  $p$ ) y transversales eléctricos (TE o  $s$ ), por lo que tanto  $\mathbf{E}$  como  $\mathbf{B}$  serán combinación lineal de ondas planas con amplitudes marcadas por cada uno de los vectores de polarización de los modos posibles:

---

<sup>6</sup>Este es el caso que acontece en el  $\alpha - \text{MoO}_3$  y que será analizado en el siguiente capítulo.

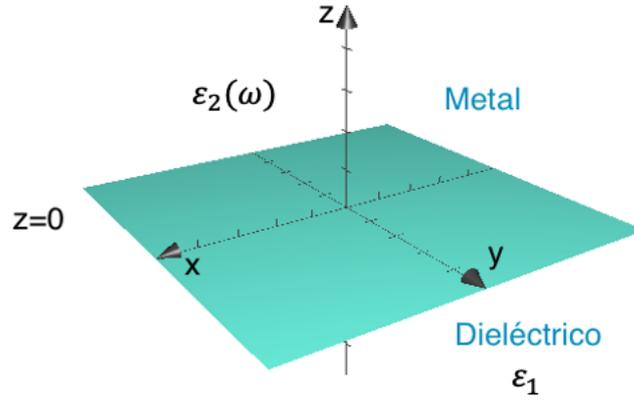


Figura 1.3: Esquema del sistema de ejes en la intercara de separación entre un medio transparente no magnético lineal e isotrópico con permitividad  $\varepsilon_1$  y un medio metálico isotrópico con permitividad  $\varepsilon_2(\omega)$ .

$$\mathbf{E}_\mu(\mathbf{r}_\mu) = \sum_{\beta=s,p} E_\mu^\beta \mathbf{e}_\mu^\beta \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c} \mathbf{q}_\mu \cdot \mathbf{r}_\mu\right), \quad \mu \in \{1, 2\}, \quad (1.12)$$

$$\mathbf{H}_\mu(\mathbf{r}_\mu) = \sum_{\beta=s,p} E_\mu^\beta \mathbf{h}_\mu^\beta \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c} \mathbf{q}_\mu \cdot \mathbf{r}_\mu\right), \quad \mu \in \{1, 2\}. \quad (1.13)$$

Nótese que la forma funcional general es idéntica en ambos medios, 1 y 2, y que el vector de ondas se ha establecido en su forma adimensional para aprovechar de esa manera las ventajas que ofrece el sistema de unidades gaussiano en posteriores expresiones. Sin pérdida de generalidad, se puede suponer la propagación de dichas ondas en el eje  $x$  y además, sabiendo que se precisa de soluciones que estén confinadas en la intercara entre los dos medios, los vectores de onda tomarán la forma:  $\mathbf{q}_1 = (q, 0, -iq_{1z})$  y  $\mathbf{q}_2 = (q, 0, iq_{2z})$ , con la obligación de que ambos vectores cumplan la relación de dispersión en medios isotrópicos lineales interaccionantes presentada en la sección 1.2. Adicionalmente, se exigirá que las componentes en el eje  $z$  del vector de onda sean reales y positivas para asegurar de esa forma tal confinamiento. Con todo esto:

$$q^2 - q_{\mu z}^2 = \varepsilon_\mu; \quad q_{\mu z} = |q_{\mu z}|, \quad \mu \in \{1, 2\}.$$

A través de las ecuaciones de Maxwell se llega a las ecuaciones que ligan, en cada medio, el vector de onda y los campos eléctrico y magnético:

$$\mathbf{h}_\mu^\beta = \mathbf{q}_\mu \times \mathbf{e}_\mu^\beta; \quad -\varepsilon_\mu \mathbf{e}_\mu^\beta = \mathbf{q}_\mu \times \mathbf{h}_\mu^\beta, \quad \mu \in \{1, 2\}. \quad (1.14)$$

Se tomará de aquí en adelante la componente de polarización  $\beta = p$ , ya que, en general, no hay solución posible para la componente  $s$  [10]. Por la definición general de los vectores

de polarización  $s$  y  $p$ :

$$\mathbf{e}_\mu^s = \mathbf{e}_z \times \frac{\mathbf{q}_\mu^{\text{in}}}{|\mathbf{q}_\mu^{\text{in}}|}, \quad \mathbf{e}_\mu^p = \mathbf{e}_\mu^s \times \frac{\mathbf{q}_\mu}{\sqrt{\varepsilon_\mu}}, \quad \mu \in \{1, 2\},$$

donde  $\mathbf{q}_\mu^{\text{in}}$  es la componente en el plano XY del vector de onda, esto es,  $\mathbf{q}_{\text{in}} = (q, 0, 0)$ , lo cual hace que los vectores de polarización  $s$  sean idénticos en ambos medios. Realizando los productos vectoriales y usando posteriormente cualquiera de las ecuaciones de (1.14) se llega a que:

$$\mathbf{e}_{1,2}^s = \mathbf{e}_y \Rightarrow \mathbf{e}_{1,2}^p = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{1,2}}} (\mp iq_{1,2z}, 0, -q), \quad (1.15)$$

$$\mathbf{h}_\mu^p = (0, \sqrt{\varepsilon_\mu}, 0), \quad \mu \in \{1, 2\}. \quad (1.16)$$

Las ecuaciones de Maxwell surgieron para describir las propiedades físicas de un medio en la región del espacio donde las mismas son continuas. En este contexto, en el que se trata la intercara entre dos medios, se necesitan las ecuaciones que rigen la transición a través de esta superficie de discontinuidad y es por ello, que se recurre a las condiciones de frontera. Ellas establecen [11] (nótese que se usan unidades gaussianas en este análisis):

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2) &= 0, \\ \mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2) &= 4\pi\rho, \\ \mathbf{n} \times (\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2) &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}, \\ \mathbf{n} \times (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2) &= 0, \end{aligned}$$

siendo en este caso  $\mathbf{n} \equiv \mathbf{e}_z$  el vector normal a la intercara que apunta desde el medio 1 al medio 2. Se conoce la conservación de las componentes tangenciales de  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$ , y teniendo en cuenta que se trabaja con un modo transversal magnético, habrá conservación en la componente  $x$  del campo eléctrico (pues no tiene componente  $y$ ) y en la componente  $y$  del campo magnético (pues no tiene componente  $x$ ) [10].

$$\mathbf{E}_{1x} = \mathbf{E}_{2x} \Rightarrow E_1^p(\mathbf{e}_1^p \cdot \mathbf{e}_x) = E_2^p(\mathbf{e}_2^p \cdot \mathbf{e}_x) \Rightarrow -\frac{iq_{1z}}{\sqrt{\varepsilon_1}} E_1^p = \frac{iq_{2z}}{\sqrt{\varepsilon_2}} E_2^p, \quad (1.17)$$

$$\mathbf{H}_{1y} = \mathbf{H}_{2y} \Rightarrow E_1^p(\mathbf{h}_1^p \cdot \mathbf{e}_y) = E_2^p(\mathbf{h}_2^p \cdot \mathbf{e}_y) \Rightarrow \sqrt{\varepsilon_1} E_1^p = \sqrt{\varepsilon_2} E_2^p. \quad (1.18)$$

Se obtiene un sistema de ecuaciones homogéneo en las incógnitas  $E_1^p$  y  $E_2^p$ . Para asegurar la existencia de una solución no nula, se han de buscar las raíces del polinomio característico que surge tras igualar el determinante a cero. Con lo cual:

$$\left| \begin{array}{cc} -\frac{iq_{1z}}{\sqrt{\varepsilon_1}} & \frac{iq_{2z}}{\sqrt{\varepsilon_2}} \\ \sqrt{\varepsilon_1} & \sqrt{\varepsilon_2} \end{array} \right| = 0 \Rightarrow \frac{q_{1z}}{\varepsilon_1} + \frac{q_{2z}}{\varepsilon_2} = 0. \quad (1.19)$$

Todo esto lleva a que  $E_\mu^p = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_\mu}}$  con  $\mu \in \{1, 2\}$ . Debido que  $q_{1z}$  y  $q_{2z}$  se han supuesto reales positivos, para que se cumpla la ecuación (1.19), si  $\varepsilon_1 > 0$ , se ha de tener  $\varepsilon_2'(\omega) < 0$ . Este hecho vuelve a reafirmar la necesidad de situarse en frecuencias por debajo de  $\omega_p$  (la oscilación coherente de las cargas libres produce apantallamiento del campo incidente, provocando una alta reflectividad y prohibiendo la propagación de las ondas en el volumen del material). Además, también queda patente que estos fenómenos ocurren únicamente en intercaras entre medios con parte real de la permitividad de signo opuesto, lo cual se tiene para el caso dieléctrico/metal (SPPs) y para el caso aislante/dieléctrico polar en la *Reststrahlen* band (SPhPs).

Para llegar al resultado final que refleja la relación de dispersión de los SPPs (SPhPs) en la intercara entre dos medios isotrópicos semi-infinitos, basta tener en cuenta que las componentes en el plano de los vectores de onda en los medios 1 y 2 coinciden,  $\mathbf{q}_1^{\text{in}} = \mathbf{q}_2^{\text{in}}$ , resultando (en unidades de  $\omega/c$ ):

$$q_{\text{SPP/SPhP}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)}}. \quad (1.20)$$

La bifurcación en este punto hacia el análisis de, o bien la relación de dispersión en la intercara entre un dieléctrico y un metal, o bien en la intercara entre un dieléctrico y un aislante, simplemente radica en la elección de la permitividad  $\varepsilon_2(\omega)$ .

Para el caso de los SPPs, el modelo de Drude simplifica, cuando es factible, su tratamiento. La ecuación (1.9) permite obtener la asíntota presente en la gráfica de la relación de dispersión

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega) = 0 \Rightarrow \omega_{\text{SPP}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1}}. \quad (1.21)$$

Esta frecuencia para el caso de un metal sin pérdidas se denomina frecuencia del plasmón de superficie y en este régimen límite se aprecia como  $v_g \rightarrow 0$ , esto es, se trata de un modo sin dispersión de carácter electrostático.

Cabe destacar de la Figura 1.4 (se representan las relaciones de dispersión de los plasmones polaritones en la plata, tanto los de volumen como los de superficie) que existe una región en frecuencias prohibida para la propagación de plasmones polaritones (región comprendida entre las líneas horizontales punteadas en negro y rojo). En este intervalo

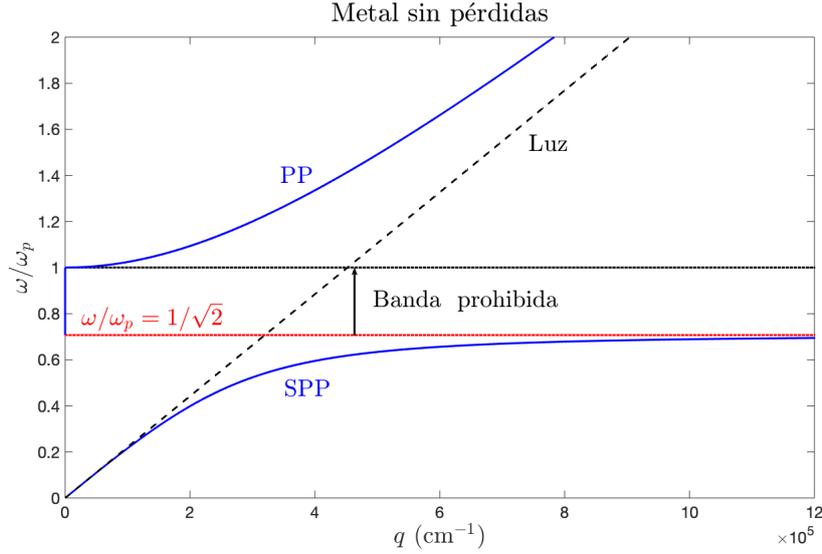


Figura 1.4: En línea sólida azul, en la parte inferior, la relación de dispersión (parte real) de los SPPs en la intercara entre aire ( $\varepsilon_1 = 1$ ) y Ag ( $\omega_p = 8.93$  eV). En la parte superior la relación de dispersión de los plasmones de volumen en dicho material (nótese que a gran  $q$  dicha relación se acerca asintóticamente a la relación de dispersión de la luz en el aire, representada en línea discontinua). El trazo punteado en rojo refleja la asíntota para la frecuencia de los SPPs a gran  $q$  deducida en la ecuación (1.21).

el vector de ondas es puramente imaginario

$$1 < \omega_p^2/\omega^2 < 2 \Rightarrow \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)}} = \sqrt{\frac{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}{2 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}} < 0,$$

prohibiendo de tal forma la existencia de modos. Cabe mencionar de la Figura 1.4 un aspecto referente a las unidades empleadas. Si bien es sabido que la frecuencia angular y el momento se miden en rad/s y  $\text{m}^{-1}$  respectivamente, es común en Nano-Óptica la utilización de los  $\text{cm}^{-1}$  como unidades de ambos conceptos. También es común expresar las frecuencias de plasma en eV<sup>7</sup>.

Tras un primer acercamiento a la relación de dispersión de un metal sin pérdidas, es más interesante y realista el caso en que se supone que  $\gamma \neq 0$ , considerado en la Figura 1.5. Se hace uso en este contexto de la expresión general para la permitividad en el metal establecida en la ecuación (1.8).

A la vista de las Figuras 1.4 y 1.5, merecen ser mencionados ciertos aspectos de gran relevancia y que dotan a los SPPs de gran potencial:

- En primer lugar, en ambas representaciones el comportamiento de las cuasipartícu-

<sup>7</sup>1 eV =  $1.602 \cdot 10^{-19}$  J =  $8065 \text{ cm}^{-1}$  =  $1.519 \cdot 10^{15}$  rad/s = 241.8 THz.

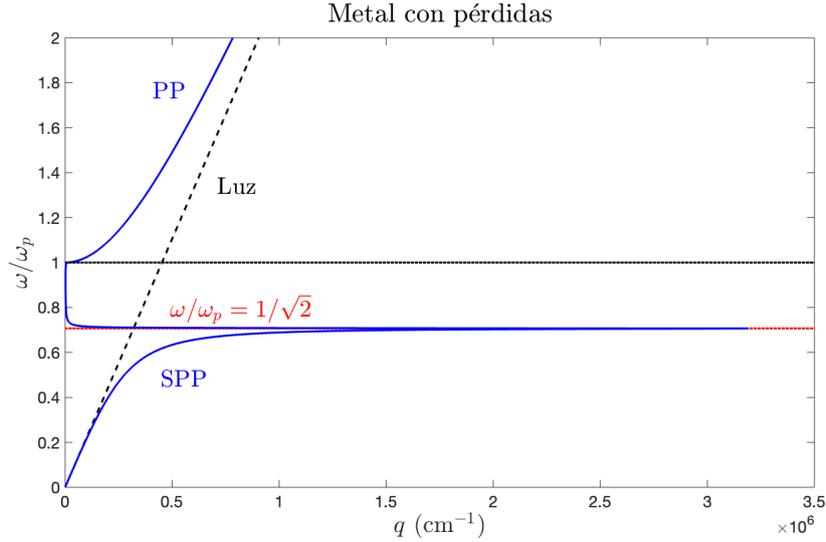


Figura 1.5: En línea sólida azul, en la parte inferior, la relación de dispersión (parte real) de los SPPs en la intercara entre aire ( $\epsilon_1 = 1$ ) y Ag ( $\omega_p = 8.93$  eV,  $\gamma = 0.02$  eV). En la parte superior, la relación de dispersión de los plasmones de volumen en dicho material (notar que a gran  $q$  dicha relación se acerca asintóticamente a la relación de dispersión de la luz en el aire, representada en línea discontinua). El trazo punteado en rojo refleja la asíntota para la frecuencia de los SPPs a gran  $q$ .

las cuando  $q \ll 1$  es prácticamente idéntico al de los fotones (ondas de Sommerfeld-Zenneck). A medida que  $q$  crece, la relación de dispersión se separa de la recta  $q = \omega_p/c \cdot \omega/\omega_p$ . Ahora bien, a igualdad en frecuencia,  $q_{\text{SPPs}} > q_{\text{luz}} \Rightarrow \lambda_{\text{SPPs}} < \lambda_{\text{luz}}$ , es decir, se plasma de forma gráfica el aspecto acerca de que los SPPs confinan la luz a longitudes de onda más pequeñas que la longitud de onda incidente.

Además, en el caso más realista de la consideración de efectos de amortiguamiento, existe un  $q_{\text{SPPs}}$  máximo, el cual no solo dará el límite inferior para la longitud de onda de los SPPs,  $\lambda_{\text{SPPs}}^{\text{mín}} = 2\pi/\Re(q_{\text{SPPs}}^{\text{máx}})$ , sino que limitará el grado de confinamiento del modo<sup>8</sup>.

- Considerando pérdidas, se aprecian modos cuasilímite (cuasiacotados) en la región prohibida para el caso de un metal ideal.
- Importante también es el aspecto referente a la longitud de propagación, sobre la cual las pérdidas influyen obviamente de forma notoria. Al tener en cuenta dichas pérdidas,  $q_{\text{SPPs}}$  será una función compleja y dichos SPPs sufrirán atenuación en su propagación debido a pérdidas de energía, hasta que finalmente se desvanecen. Considerando  $\epsilon_2(\omega) = \epsilon_2'(\omega) + i\epsilon_2''(\omega)$  y la relación de dispersión de la ecuación (1.20), fácilmente se llega a la expresión funcional de la longitud de propagación característica, que es la distancia que el SPP recorre hasta que su intensidad decrece en un factor  $1/e$  (en unidades de  $c/\omega$ ) [17].

<sup>8</sup> $\Re$  es el símbolo referente a la parte real de una magnitud compleja.

$$L_{\text{SPPs}} \approx \frac{\varepsilon_2'(\omega)^2}{\varepsilon_2''(\omega)} \left( \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2'(\omega)}{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2'(\omega)} \right).$$

De la ecuación anterior se tiene que si se considera un metal ideal la longitud de propagación sería infinita debido a la no existencia de pérdidas y, por tanto, la ausencia de mecanismos de intercambio de energía.

- La definición de los campos realizada al principio de la sección y más particularmente la de las componentes z de los vectores de onda, reafirma el gran confinamiento de los campos electromagnéticos en la dirección perpendicular a la interfaz entre los medios. La profundidad de penetración es el parámetro que cuantifica este grado y se define como [17]:

$$\zeta_\mu = \frac{1}{\Re(q_{\mu z})} = \frac{1}{q_{\mu z}}, \quad \mu \in \{1, 2\}.$$

Echando mano de la relación de dispersión recordando a su vez que  $q^2 - q_{\mu z}^2 = \varepsilon_\mu$  con  $\mu \in \{1, 2\}$ , se tiene (en unidades de  $c/\omega$ )

$$\zeta_1 = \left( \frac{|\varepsilon_2'(\omega)| - \varepsilon_1}{\varepsilon_1^2} \right)^{1/2}, \quad \zeta_2 = \left( \frac{|\varepsilon_2'(\omega)| - \varepsilon_1}{\varepsilon_2'(\omega)^2} \right)^{1/2}.$$

### 1.2.6. Métodos experimentales de excitación

Debido a lo explicado en el primer punto de las observaciones anteriores, los SPPs no pueden ser excitados por iluminación directa al no disponer de suficiente momento (recuérdese que  $q_{\text{SPPs}} \gg q_{\text{luz}}$ ), por lo que se necesitan mecanismos de acoplamiento de la luz a los plasmones de superficie. Ejemplos notables para conseguir el acoplamiento mencionado son:

1. **Grating Coupling:** la utilización del grating coupling para la excitación de SPPs, especialmente en grafeno, ha sido durante tiempo el método más popular [17] [18]. El funcionamiento se basa en el principio general de la óptica que hace que cuando un rayo incide en una red de difracción, dé lugar a distintos órdenes refractivos, que llevan asociadas contribuciones extra de momento en múltiplos de  $2\pi/R$ , donde R es el periodo de la red. Cuando un vector de onda componente del patrón difractado coincide con el vector de onda del SPP, se produce la excitación.
2. **Prism Coupling:** es otro de los métodos comunes para solventar la diferencia entre los momentos de los fotones TM y el del plasmón de superficie. El método se sustenta en la excitación a través de *tunneling* de ondas evanescentes originadas de la reflexión total interna de la luz en el interior de un prisma de alta permitividad.

3. **Excitación de campo cercano:** el desarrollo de la microscopía óptica de campo cercano ha abierto nuevas posibilidades en la excitación, observación y análisis directo de SPPs/SPhPs con resolución nanométrica. En esta técnica, el momento en el plano necesario es aportado por las componentes evanescentes de campo cercano de la luz que surgen de la punta afilada del s-SNOM (*Scanning Near-Field Optical Microscope*).

En lo que concierne a la excitación de campo cercano, la disciplina que goza de mayor relevancia en la actualidad y que centra la mayor parte de los esfuerzos experimentales en este contexto, el trabajo de Chen *et al* [8] ha sido pionero no solo en lo referido a la excitación de SPPs en grafeno, sino en la detección y visualización de los mismos de forma directa. El acceso a grandes vectores de onda ha sido logrado mediante la iluminación de la punta oscilante del AFM (*Atomic Force Microscopy*). Este SNOM basado en scattering produce ondas concéntricas que se propagan mientras son amortiguadas hasta que son reflejadas en los bordes de las esquinas.

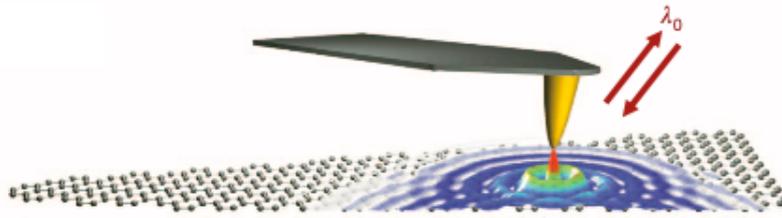


Figura 1.6: Diagrama de la configuración experimental empleada para la excitación de ondas de superficie, en este caso, en grafeno (anillos concéntricos azules). La punta metálica (en amarillo) del AFM es iluminada por un rayo de longitud de onda  $\lambda_0$ . Imagen tomada de [8].

Cuando la punta del AFM está a una distancia  $(n + 1/2)\lambda_p/2$  del borde, con  $\lambda_p$  la longitud de onda del polaritón, las ondas reflejadas interfieren constructivamente con las lanzadas por el AFM, formando franjas separadas una distancia igual a  $\lambda_p/2$ . Además, también es reseñable lo conseguido en cuanto a la resolución e imagen de los polaritones en el espacio real, consistiendo esto último en el análisis y recolección de los campos dispersados por la punta.

En la Figura 1.7 se refleja el procedimiento de campo cercano llevado a cabo en [9] para la excitación y detección de fonones polaritones de superficie en una lámina de  $\alpha - \text{MoO}_3$  sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2$ .

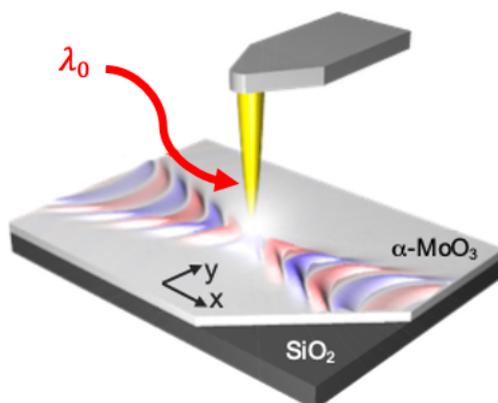


Figura 1.7: Diagrama de la configuración experimental empleada para la excitación de ondas de superficie, en este caso, en  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  (ondas pintadas en rojo y azul). La punta metalizada (en amarillo) del AFM es iluminada por un rayo de longitud de onda  $\lambda_0$ . Imagen tomada de [9].

### 1.3. $\alpha$ - $\text{MoO}_3$

La fase  $\alpha$  del material de van der Waals  $\text{MoO}_3$  consiste en una estructura ortorómbica formada por capas de octaedros de  $\text{MoO}_6$  “deformados”. En la Figura 1.8 se observan vistas esquemáticas de dicha estructura. En ellas, se aprecian las capas de van de Waals que posteriormente se exfolian para obtener las láminas bidimensionales. A este compuesto se le otorga el apellido  $\alpha$  para diferenciarlo de la fase  $\beta$ , la cual posee una estructura como la del  $\text{WO}_3$ <sup>9</sup>. Sin embargo, la fase  $\alpha$  es la más estable termodinámicamente.

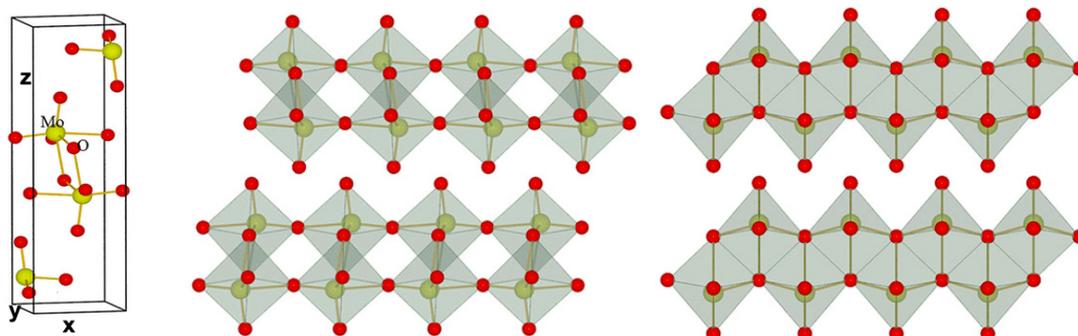


Figura 1.8: Estructura del  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ . A la izquierda, la representación de la celda unidad. En el centro, esquema de la estructura vista desde el plano XZ, presentándose a la derecha la misma vista, esta vez desde el plano YZ. Imágenes adaptadas de [19].

El  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  es objeto de interés por sus más que especiales propiedades tanto desde el punto de vista del transporte electrónico como desde la perspectiva óptica. Todas

<sup>9</sup>La estructura del  $\text{WO}_3$  es dependiente de la temperatura, siendo monoclinica a temperatura ambiente.

estas características son consecuencia, por un lado, del agrupamiento de los iones y sus distintos tipos en el material 3D. En el  $\alpha - \text{MoO}_3$ , los tres oxígenos de la estequiometría son totalmente no equivalentes, pues se localizan en sitios con distinto entorno. Uno de los átomos de oxígeno se sitúa en el espacio entre las capas de van der Waals y solo se une a un átomo de Mo; otro, se une con dos átomos de Mo en una de las direcciones cristalográficas y el tercero y último, se enlaza con tres átomos de Mo, formando cadenas en otra de las direcciones del cristal [20].

Además, la distribución anisótropa de los iones en los planos bidimensionales es el fenómeno de interés a la hora de desarrollar la física bidimensional que tan buenos y novedosos resultados ha proporcionado en la última década.

Reflejo de la anisotropía estructural es el hecho de que las constantes de red en cada uno de los ejes cartesianos del  $\alpha - \text{MoO}_3$  son diferentes:  $a=0.396$  nm,  $b=1.385$  nm y  $c=0.369$  nm (correspondientes a los ejes  $x \equiv [100]$ ,  $z \equiv [010]$  e  $y \equiv [001]$  respectivamente). Se mencionarán a continuación las principales propiedades y aplicaciones del  $\alpha - \text{MoO}_3$  desde los dos puntos de vista que nos incumben:

1. **Transporte:** se trata de un material semiconductor de tipo  $n$  con un intervalo de energía prohibida de 3.2 eV y con propiedades electrocrómicas, termocrómicas o fotocromáticas que lo han convertido en un material ampliamente investigado para hacer las veces catalizador, objetivo cada vez más factible debido a los tremendos avances en la síntesis de este material. Además, ha sido estudiada la posibilidad de erigir al  $\alpha - \text{MoO}_3$  como un sustituto del litio en las baterías o para aportar mejoras en el campo de las células solares orgánicas [21].

Adicionalmente, el  $\alpha - \text{MoO}_3$  tiene defectos naturales en forma de vacantes en los sitios correspondientes a los oxígenos, lo que le dota del carácter de tipo  $n$  en la semiconducción. Sus oxígenos no equivalentes permiten un gran juego con sus propiedades de transporte. En [22], el  $\alpha - \text{MoO}_3$  es dopado con azufre y selenio en diferentes sitios, dando lugar a variadas estructuras de bandas.

2. **Óptica:** con respecto a la óptica, el  $\alpha - \text{MoO}_3$  es un material biaxial, es decir, la propagación de la luz en dicho medio se produce de forma anisótropa (término explicado en sección 1.2 y que se analizará en profundidad en la subsección 2.3.1). Con lo cual, se pueden estudiar fenómenos polaritónicos con dispersión en el plano tanto elíptica como hiperbólica que dan lugar a fenómenos ópticos fuera de lo común y con potenciales aplicaciones de gran alcance, entre las que destacan la refracción negativa o el *hyperlensing*. Todo esto ha sido posible consiguiendo además un gran confinamiento a la superficie de propagación y pocas pérdidas.

## 1.4. Propiedades de transporte en materiales 2D

En la última década, el descubrimiento del grafeno no solo ha precipitado la aparición de multitud de estudios desde la perspectiva óptica, sino que desde su origen, ha dado lugar a estudios fundamentales del transporte electrónico en materiales 2D. Al igual que se presentó en la parte óptica, los estudios de transporte se iniciaron lógicamente con el grafeno, para, posteriormente, profundizar en las posibilidades de sus más cercanos familiares 2D, el siliceno y el estaneno. Estos materiales están siendo estudiados, pero las condiciones de ultravacío en las que muestran sus mejores propiedades los alejan de aplicaciones inmediatas.

A estos les siguieron los TMDs, sobre los cuales se están desarrollando multitud de investigaciones. Cerca de una treintena estructuras bidimensionales estables de TMDs se han analizado en la última década, todas ellas extraídas con un método similar al del grafeno. Destaca la primera obtención de una lámina bidimensional de TMD, en particular de  $\text{MoS}_2$  [23], mediante exfoliación mecánica con cinta de celo al igual que Geim y Novoselov hicieron con el grafeno [1], y veinte años más tarde, su misma obtención mediante exfoliación química [24]. Con estos materiales se ha indagado sobre el efecto Hall, surgiendo teorías de scattering electron-fonón en el mismo  $\text{MoS}_2$  o en  $\text{WS}_2$ . Además, la variedad en estructuras electrónicas de la familia, permite la consideración de materiales metálicos, semimetálicos, semiconductores o superconductores. Los semiconductores de este tipo, debido a sus relativamente altas movilidades y su *gap* no nulo, han atraído gran atención en la fabricación de transistores FET [25].

También se consideró el h-BN, pues hacía realidad la ruptura de la simetría entre los puntos K y K' de la primera zona de Brillouin del grafeno, provocando la aparición de un *gap* de 6 eV que cambiaba drásticamente las propiedades de este material con respecto al rey de la óptica y el transporte bidimensional. Seguidamente, el estudio fue expandido a los materiales monocapa de van der Waals entre los que se encuentra lógicamente el  $\alpha - \text{MoO}_3$ . Las propiedades de transporte en estos materiales (junto con las propiedades ópticas) han sido y serán motivo de grandes descubrimientos en el campo electrónico y optoelectrónico, en la mejora de transistores, fotodetectores, LEDs o células solares [25]. De hecho, las proyecciones más optimistas vislumbran a los materiales 2D y, en particular, a los semiconductores, como los sustitutos del silicio y encargados, por tanto, de guiar una nueva era tecnológica en la que se desafíe la escalabilidad y tamaño de los dispositivos electrónicos [26] [27].

Si bien las propiedades de transporte de los semiconductores masivos llevan siendo desarrolladas desde hace cuatro décadas aproximadamente, el pleno entendimiento de sus

homónimos bidimensionales, con las novedades de confinamiento cuántico o el apantallamiento, es todavía un reto. Por otro lado, la facilidad en la obtención de las láminas bidimensionales permite, al igual que en el contexto óptico, la investigación en heteroestructuras que dé lugar a inesperados efectos de transporte, entre los que se encuentran los nanotubos 1D o los puntos cuánticos 0D.

Todos los compuestos mencionados, junto con muchos otros, y las posibilidades que se abren a la hora de sintonizar los *gaps* de energía con campo eléctrico, la introducción de la valletrónica, el estudio de las movilidades bajo ciertas alteraciones o el estudio de los dopajes y la anisotropía [25], conforman esta puntera, apasionante y prometedora rama.

## 1.5. Grafeno

El grafeno es un alótropo bidimensional del carbono cuya red cristalina está formada por átomos de dicho elemento en disposición de panal de abeja, red denominada *honeycomb*, la cual a su vez está conformada por una red de Bravais hexagonal más un motivo. Este material forma la base de todas las demás estructuras gráficas como pueden ser los nanotubos, tiras o *ribbons*, fulerenos o el propio grafito y sus increíbles propiedades de transporte son consecuencia, entre otros aspectos, de la disposición electrónica. Ahora bien, no solo las sobresalientes propiedades del grafeno se restringen al transporte electrónico [28].

Desde el punto de vista mecánico, es en primer lugar, y a pesar de su extremada finura<sup>10</sup>, un material muy duro y resistente; con aproximadamente 1 TPa de módulo de Young, el grafeno es más duro que el acero o el diamante. A pesar de su dureza, el grafeno es tremendamente flexible, pues supera porcentajes de deformación elástica (de hasta el 25%) muy superiores a materiales como el silicio que solo aguantan deformaciones inferiores al 1.5%. Por último, es muy ligero, más incluso que la fibra de carbono siendo por supuesto más flexible. De hecho es el material más ligero con diferencia de todos los metales que se le puedan asemejar en algunas propiedades.

Con respecto a propiedades ópticas, a pesar de que es prácticamente transparente, pues solo absorbe un 2.3% de la intensidad lumínica incidente [17], posee una absorbanza más que apreciable en relación a sus dimensiones, lo que le dota de grandes bondades optoelectrónicas.

También destaca en gran medida en las propiedades térmicas, pues a temperatura am-

---

<sup>10</sup>El espesor de una lámina de grafeno es del orden del tamaño de un átomo.

biente posee una conductividad térmica,  $5 \cdot 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , mayor que la del diamante. Este material realiza eficientemente labores de disipador, reduciendo el consumo y solventando uno de los grandes problemas en el avance hacia dispositivos electrónicos nanométricos.

Por último, y siendo estas las propiedades sobre las que se hará mayor hincapié, el grafeno es lógicamente puntero en el contexto del transporte electrónico. Destacan su alta velocidad de portadores de hasta  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , la elevada velocidad de Fermi de los electrones ( $10^6 \text{ cm/s}$ ) y el transporte balístico de los mismos o la pequeñísima resistividad que posee, inferior incluso a la de la plata<sup>11</sup>. Adicionalmente, es el primer material en el que se aprecian efectos cuánticos (Efecto Hall Cuántico, Efecto Hall Cuántico Fraccionario) a temperatura ambiente [29]. Otras características curiosas son su alta conductividad (con un efecto Joule insignificante), lo cual como se ha comentado anteriormente, puede significar un problema, pues el mero hecho de hacer incidir luz es suficiente para que el grafeno conduzca; o su impermeabilidad a infinidad de sustancias líquidas, pero no al agua, con respecto a la cual es totalmente permeable [30], lo que lo postula como herramienta de filtración.

A todo esto, se le suma la gran flexibilidad que aportan los sustratos sobre los que se deposita, permitiendo la modificación de múltiples propiedades y haciendo del grafeno un material ideal para la comprobación experimental de fenómenos con corriente eléctrica.

---

<sup>11</sup>La resistividad del grafeno  $\rho_{\text{grafeno}} = 10^{-8} \text{ }\Omega\text{m}$  es de forma aproximada un 37% menor a la de la plata.



# Capítulo 2

## Estudio analítico de la dispersión de PhPs en $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> en los THz

Este capítulo ahondará en las dispersiones teóricas de PhPs teniendo en cuenta situaciones experimentales de mayor complejidad, tanto desde el punto de vista del número de medios diferentes en la configuración a estudiar, como en lo que a las características físicas de cada uno de los medios se refiere.

El objetivo final radica en la obtención analítica de la dispersión de los PhPs en láminas biaxiales entre dos medios isótropos, para posteriormente aplicar dicho resultado al análisis de la dispersión de SPhPs en láminas de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> a frecuencias de terahercios y obtener, de esa manera, información sobre la permitividad del material en dicho régimen, es decir, dar una idea de las bandas *Restrahlen* que el material pueda presentar. Para la obtención de las bandas *Restrahlen*, los resultados han sido ajustados a datos experimentales como parte de una colaboración científica del Grupo de Nano-Óptica de la Universidad de Oviedo con la Universidad de Dresden. Las simulaciones numéricas de ajuste realizadas, y que se explicarán en detalle en secciones subsiguientes, han servido para obtener información óptica sumamente relevante acerca del material natural de van der Waals  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. Cabe destacar que los resultados obtenidos forman parte importante de una publicación científica actualmente en revisión.

### 2.1. Aplicaciones de la física de los THz

El término *T-rays* fue acuñado en la década de los 90 para describir el espectro del rango de los terahercios. La región de los THz se da lugar en el punto de encuentro entre la electrónica y la óptica, es decir, entre las regiones de longitudes de onda milimétricas de microondas y la región de longitudes de onda micrométricas del infrarrojo, y se corresponde con un régimen que abarca desde los 0.1 THz (3 mm ó 3.34 cm<sup>-1</sup>) a los 10-15

THz (0.03-0.02 mm ó 334-500  $\text{cm}^{-1}$ ). Este rango espectral ha sido, hasta hace no mucho, un gran desconocido desde el punto de vista investigador, hasta tal punto de ser referido como el *gap* de los terahercios en alusión a su pobre desarrollo [31]. En este contexto, los dispositivos ópticos y electrónicos no eran capaces de conquistar y aprovechar las ventajas y tesoros escondidos en este régimen espectral. A día de hoy, el panorama ha sufrido un vuelco importante y los terahercios se han establecidos como una de las ramas más prometedoras y de mayor aplicación no solo desde el punto de vista físico, sino también en la medicina o la industria farmacéutica [32].

La radiación de THz, también llamada radiación submilimétrica especialmente en astronomía, es no ionizante, al igual que las radiaciones que la rodean en el espectro. Con la radiación de microondas, comparte la habilidad de penetrar y, por tanto, ser transparente con respecto a una amplísima variedad de materiales no conductores, penetrando con facilidad en la ropa, papel, madera, plásticos o cerámicos, hecho que le dota de unas aplicaciones tremendamente interesantes en el contexto de la detección en seguridad [33]. Además, esta radiación tiene una penetración finita en nubes, niebla o agua, lo que la hace útil en ciertos aspectos de detección y análisis médicos. Si bien por otro lado este aspecto le afecta a su utilidad en labores de comunicación de larga distancia, se ha estudiado su uso en comunicación de corta distancia o en el hogar, a través de redes inalámbricas de gran ancho de banda.

La búsqueda incesante de nuevas y mejoradas aplicaciones es un reto permanente, pero también lo es en primera instancia la perfección en la producción artificial y detección de radiación coherente en terahercios (de forma natural, se encuentra esta radiación en el espectro de cuerpo negro y en polvo estelar a 10-20 K del medio interestelar en la Vía Láctea y galaxias *starbust* lejanas). Entre los mecanismos más desarrollados en la actualidad se encuentran las fuentes de sincrotrón, los láseres de electrones libres (FEL del término inglés *Free Electron Laser*), el girotrón, los láseres de cascada cuántica o el carcinotróon, también llamado oscilador de ondas hacia atrás (BWO del término inglés *Backward Wave Oscillator*). Con respecto a una profundización en las aplicaciones de este tipo de radiación cabe destacar los siguientes puntos [32] [33]:

- Industria farmacéutica: es de gran importancia la labor del análisis de imágenes a través de pulsos en los terahercios (TPI del término inglés *Terahertz Pulse Imaging*) para el estudio de medicamentos. La espectroscopía en THz se ha mostrado útil en la identificación de las múltiples estructuras cristalinas (polimorfismo) que pueden tomar dichos medicamentos. Además, la radiación submilimétrica provoca una semi-transparencia en las películas que recubren las pastillas, lo cual se aprovecha para medir la reflexión sobre cada capa de recubrimiento de dicha pastilla y establecer,

por tanto, un análisis altamente refinado del grosor y densidad de los compuestos de dichos objetos. También se utiliza para la detección de posibles impurezas.

- Estructura molecular: la naturaleza de esta radiación la hace sensible a las vibraciones intermoleculares e intramoleculares, hecho vital para la caracterización de sustancias y compuestos químicos con el objetivo de mejorar sus eficiencias. Lo que es más, la espectroscopía en THz es también sensible a la hibridación del ADN.
- Medicina: la penetración y detección de objetos tan finos como puede ser una hoja de papel y su absorción por parte del agua, hace de la radiación en THz un fenomenal detector de problemas dermatológicos. También se usa para el análisis de severidad de quemaduras a través del estudio de la hidratación dérmica e incluso para la detección temprana de carcinomas. Los terahercios también prometen grandes desarrollos en el tratamiento dental a través del análisis de imagen e incluso abren la posibilidad de no solo mejorar la extracción de biopsias identificando las zonas que poseen información más relevante, sino el posible origen de biopsias ópticas. El carácter poco invasivo de este tipo de radiación lo promociona a un complemento perfecto del análisis de imagen a través de rayos X.
- Seguridad: el hecho de que penetre en plásticos, y que muchos compuestos tengan una huella particular en este régimen espectral, supone muchas ventajas en los detectores de seguridad que se valen de su espectroscopía e imagen en 2D y 3D para percatar la presencia de armas con bajo contenido metálico, armas cerámicas o explosivos plásticos en lugares de alta concurrencia como aeropuertos. Todo ello con una alta eficiencia.

Este pequeño extracto de todas las posibilidades y caminos abiertos por la radiación en los THz justifica el estudio del comportamiento óptico de los materiales, en este caso el  $\alpha$  - MoO<sub>3</sub>, en este más que apasionante régimen espectral.

## 2.2. Ecuación analítica

Para llegar a las expresiones sobre las cuales se centrarán los esfuerzos numéricos de ajuste a datos experimentales, se llevará a cabo en primer lugar un procedimiento teórico que, con base en la dispersión de SPhPs en la intercara entre dos medios isótropos tratada en la sección 1.2.5, irá recorriendo varios escalafones hasta obtener las expresiones más complejas requeridas.

### 2.2.1. Polaritones en la intercara entre un medio isótropo y uno biaxial (ambos semi-infinitos)

En este apartado se desarrollará una introducción al tratamiento con medios biaxiales a través de la utilización de las ecuaciones de Maxwell [16]. Para ello, se considera la intercara entre un medio no magnético isótropo lineal semi-infinito con permitividad dieléctrica  $\varepsilon_1$  ( $z < 0$ ) y un medio no magnético anisótropo biaxial semi-infinito ( $z > 0$ ) con permitividad dada por el tensor:

$$\hat{\varepsilon}_2 = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix}.$$

El procedimiento que se llevará a cabo es similar al ya desarrollado en el caso de los polaritones entre medios isótropos. Para el medio 1, isótropo, los campos vienen dados, de manera análoga a la subsección 1.2.5, de la siguiente forma:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}_1) = \sum_{\beta=s,p} E_1^\beta \mathbf{e}_1^\beta \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c}\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}_1\right), \quad \mathbf{H}_1(\mathbf{r}_1) = \sum_{\beta=s,p} E_1^\beta \mathbf{h}_1^\beta \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c}\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}_1\right).$$

El vector de onda adimensional tendrá una forma más general debido a la mayor generalidad de los medios considerados en este contexto<sup>1</sup>. Con lo cual,  $\mathbf{q}_1 = (q_x, q_y, -iq_{1z})$  cumpliendo:

$$q_x^2 + q_y^2 - q_{1z}^2 := q^2 - q_{1z}^2 = \varepsilon_1, \quad q_{1z} = |q_{1z}|.$$

Siguiendo la definición de los vectores de polarización  $s$  y  $p$  y teniendo en cuenta la relación que surge de las ecuaciones de Maxwell en (1.14):

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{e}_1^s = \frac{1}{q} \cdot (-q_y, q_x, 0), \\ \mathbf{e}_1^p = -\frac{1}{q\sqrt{\varepsilon_1}} \cdot (iq_x q_{1z}, iq_y q_{1z}, q^2), \\ \mathbf{h}_1^s = \frac{1}{q} \cdot (iq_x q_{1z}, iq_y q_{1z}, q^2), \\ \mathbf{h}_1^p = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{q} \cdot (-q_y, q_x, 0). \end{array} \right. \quad (2.1)$$

Con respecto al medio biaxial, tomando como referencia los procedimientos llevados a cabo en estudios de medios uniaxiales, los campos eléctrico y magnético no se representan con respecto a la base  $\{\mathbf{q}, \mathbf{e}_s, \mathbf{e}_p\}$ , sino que se tiene una representación  $\{\mathbf{q}, \mathbf{e}_o, \mathbf{e}_e\}$ , donde los subíndices  $o$  y  $e$  indican que dichos vectores surgen de la analogía con el tratamiento

<sup>1</sup>La anisotropía del medio 2 hace que haya dependencia en la elección de la proyección a la intercara de  $\mathbf{q}_1$ , lo que impide escoger la opción que resulte más fácil.

con base en las ondas ordinaria y extraordinaria que tiene lugar en el estudio de los medios birrefringentes uniaxiales. Con todo esto se tiene:

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}_2) = \sum_{\gamma=o,e} E_2^\gamma \mathbf{e}_2^\gamma \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c} \mathbf{q}_2^\gamma \cdot \mathbf{r}_2\right), \quad \mathbf{H}_2(\mathbf{r}_2) = \sum_{\gamma=o,e} E_2^\gamma \mathbf{h}_2^\gamma \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c} \mathbf{q}_2^\gamma \cdot \mathbf{r}_2\right),$$

donde  $\mathbf{q}_2^\gamma = (q_x, q_y, iq_{2z}^\gamma)$ ,  $\gamma \in \{o, e\}$ . De las ecuaciones de Maxwell se obtienen las relaciones entre  $\mathbf{e}_2^{o,e}$  y  $\mathbf{h}_2^{o,e}$ :

$$\mathbf{h}_2^\gamma = \mathbf{q}_2^\gamma \times \mathbf{e}_2^\gamma, \quad -\hat{\varepsilon}_2 \cdot \mathbf{e}_2^\gamma = \mathbf{q}_2^\gamma \times \mathbf{h}_2^\gamma, \quad \gamma \in \{o, e\}. \quad (2.2)$$

Desarrollando por componentes la ecuación izquierda anterior y sustituyendo en la ecuación derecha se obtiene un sistema de ecuaciones:

$$\mathcal{M} \cdot \begin{pmatrix} e_{2x}^\gamma \\ e_{2y}^\gamma \\ e_{2z}^\gamma \end{pmatrix} = 0 \quad \text{con} \quad \mathcal{M} = \begin{pmatrix} \Delta_x^\gamma & q_x q_y & iq_x q_{2z}^\gamma \\ q_x q_y & \Delta_y^\gamma & iq_y q_{2z}^\gamma \\ iq_x q_{2z}^\gamma & iq_y q_{2z}^\gamma & \Delta_z \end{pmatrix}, \quad \gamma \in \{o, e\}, \quad (2.3)$$

siendo

$$\begin{cases} \Delta_x^\gamma = \varepsilon_x - q_y^2 + (q_{2z}^\gamma)^2, \\ \Delta_y^\gamma = \varepsilon_y - q_x^2 + (q_{2z}^\gamma)^2, \\ \Delta_z = \varepsilon_z - q_x^2 - q_y^2, \end{cases} \quad \gamma \in \{o, e\}. \quad (2.4)$$

Para obtener soluciones no triviales para las componentes de  $\mathbf{e}_2^\gamma$ , el determinante ha de anularse, resultando así la relación de dispersión<sup>2</sup> en dicho medio, esto es, los valores de  $\mathbf{q}_2^\gamma$  permitidos en función de la frecuencia. Nótese que en general las permitividades dieléctricas que aparecerán en la siguiente ecuación son dependientes de  $\omega$ . Se llega a la ecuación (una para cada polarización):

$$\varepsilon_z (q_{2z}^\gamma)^4 + (\varepsilon_z(\varepsilon_x + \varepsilon_y) - q_x^2(\varepsilon_x + \varepsilon_z) - q_y^2(\varepsilon_y + \varepsilon_z))(q_{2z}^\gamma)^2 + (\varepsilon_z - q^2)(\varepsilon_x \varepsilon_y - \varepsilon_x q_x^2 - \varepsilon_y q_y^2) = 0, \quad \gamma \in \{o, e\}. \quad (2.5)$$

Resolviendo la ecuación bicuadrada:

$$(q_{2z}^{o,e})^2 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_z}{\varepsilon_z} \cdot q_x^2 + \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{\varepsilon_z} \cdot q_y^2 - (\varepsilon_x + \varepsilon_y) \pm \sqrt{\Delta} \right\}. \quad (2.6)$$

donde los signos + y - se corresponden con las polarizaciones *o* y *e* respectivamente y

<sup>2</sup>Se trata de la conocida ecuación de Fresnel y coincide con los resultados establecidos en [34] u [11], entre otros.

el discriminante de la ecuación es:

$$\Delta = \left( (\varepsilon_x - \varepsilon_y) + \frac{\varepsilon_z - \varepsilon_x}{\varepsilon_z} \cdot q_x^2 + \frac{\varepsilon_y - \varepsilon_z}{\varepsilon_z} \cdot q_y^2 \right)^2 + 4q_x^2 q_y^2 \cdot \frac{(\varepsilon_x - \varepsilon_z)(\varepsilon_y - \varepsilon_z)}{\varepsilon_z^2}.$$

Teniendo en cuenta este último resultado, resolviendo el sistema de ecuaciones (2.3) y sustituyendo posteriormente en (2.2), se llega a las expresiones<sup>3</sup> de  $\mathbf{e}_2^o$ ,  $\mathbf{e}_2^e$ ,  $\mathbf{h}_2^o$  y  $\mathbf{h}_2^e$ :

$$\mathbf{e}_2^o = \left( \frac{iq_x q_y}{q_{2z}^o} \cdot \Delta_o, -\frac{i\Delta_x^o}{q_{2z}^o} \cdot \Delta_o - iq_{2z}^o, q_y \right), \quad (2.7)$$

$$\mathbf{e}_2^e = \left( \frac{q_x^2}{\Delta_x^e} \cdot (\Delta_e - q_y^2), q_x q_y, \frac{iq_x}{q_{2z}^e} \cdot \Delta_e \right), \quad (2.8)$$

$$\mathbf{h}_2^o = (q_y^2 - (q_{2z}^o)^2 - \Delta_x^o \cdot \Delta_o, -q_x q_y (\Delta_o + 1), h_{2z}^o), \quad (2.9)$$

$$\mathbf{h}_2^e = \left( \frac{iq_x q_y}{q_{2z}^e} (\Delta_e - (q_{2z}^e)^2), \frac{iq_x^2}{q_{2z}^e \Delta_x^e} (\Delta_e ((q_{2z}^e)^2 - \Delta_x^e) - q_y^2 (q_{2z}^e)^2), h_{2z}^e \right), \quad (2.10)$$

siendo

$$\Delta_o = \frac{(q_{2z}^o)^2 + \Delta_z}{q_x^2 - \Delta_x^o}, \quad \Delta_e = \frac{\Delta_x^e \Delta_y^e - q_x^2 q_y^2}{\Delta_x^e - q_x^2}.$$

Nótese que las terceras componentes en  $\mathbf{h}_2^o$  y  $\mathbf{h}_2^e$  no se han puesto de forma explícita, ya que no jugarán papel importante alguno en las condiciones de frontera (solamente las proyecciones en el plano de separación jugarán un papel relevante en este asunto).

A partir de la ecuación (2.5) se pueden obtener las asíntotas de la curva de isofrecuencia para grandes  $q_x$  y  $q_y$ , es decir, para gran momento en el plano. Haciendo tender ambos a infinito y exigiendo que  $q_{2z}^\gamma = 0$ ,  $\gamma \in \{o, e\}$ , se llega a que

$$\frac{q_x}{q_y} = \sqrt{-\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}}.$$

En lámina finas de van der Waals como las de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, estas asíntotas representan la dirección de propagación de los rayos polaritónicos excitados por fuentes localizadas [35][9].

Ahora, de cara a hacer uso de las condiciones frontera se precisan las expresiones de los campos  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$  en la intercara, pues se sabe que existe conservación en las componentes tangenciales de dichos vectores. Resultan entonces 4 ecuaciones:

<sup>3</sup>Los cálculos detallados se pueden consultar en [16].

$$E_{1x|y} = E_{2x|y} \Rightarrow \sum_{\beta=s,p} E_1^\beta (\mathbf{e}_1^\beta \cdot \mathbf{e}_{x|y}) = \sum_{\gamma=o,e} E_2^\gamma (\mathbf{e}_2^\gamma \cdot \mathbf{e}_{x|y})$$

$$H_{1x|y} = H_{2x|y} \Rightarrow \sum_{\beta=s,p} E_1^\beta (\mathbf{h}_1^\beta \cdot \mathbf{e}_{x|y}) = \sum_{\gamma=o,e} E_2^\gamma (\mathbf{h}_2^\gamma \cdot \mathbf{e}_{x|y}).$$

Desarrollando las expresiones, se llega a un sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas  $E_1^s$ ,  $E_1^p$ ,  $E_2^o$  y  $E_2^e$ :

$$\begin{pmatrix} \frac{q_y}{q} & \frac{iq_x q_{1z}}{q\sqrt{\varepsilon_1}} & \frac{iq_x q_y \Delta_o}{q_{2z}^2} & \frac{q_x^2}{\Delta_x^e} (\Delta_e - q_y^2) \\ -\frac{q_x}{q} & \frac{iq_y q_{1z}}{q\sqrt{\varepsilon_1}} & -\frac{i\Delta_o}{q_{2z}^2} \Delta_o - iq_{2z}^o & q_x q_y \\ -\frac{iq_x q_{1z}}{q} & \frac{q_y \sqrt{\varepsilon_1}}{q} & q_y^2 - (q_{2z}^o)^2 - \Delta_o \Delta_o^o & \frac{iq_x q_y}{q_{2z}^e} (\Delta_e - (q_{2z}^e)^2) \\ -\frac{iq_y q_{1z}}{q} & -\frac{q_x \sqrt{\varepsilon_1}}{q} & -q_x q_y (\Delta_o + 1) & \frac{iq_x^2}{\Delta_x^e q_{2z}^e} (\Delta_e ((q_{2z}^e)^2 - \Delta_x^e) - q_y^2 (q_{2z}^e)^2) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_1^s \\ E_1^p \\ E_2^o \\ E_2^e \end{pmatrix} = 0.$$

Para comprobar la validez del sistema de ecuaciones obtenido y, a su vez, verificar que los cálculos analíticos para la obtención del mismo no presentan errores, se reducirá este al caso de dos medios isótropos, recuperando las expresiones analizadas para los polaritones entre un dieléctrico y un conductor/dieléctrico polar. Tomando la aproximación de medios isótropos, esto es,  $q_y = 0$ ,  $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon_2$  y  $q_{2z}^o = q_{2z}^e = q_{2z}$ , se llega a:

$$\mathcal{N} \cdot \begin{pmatrix} E_1^s \\ E_1^p \\ E_2^s \\ E_2^p \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0 & \frac{iq_{1z}}{\sqrt{\varepsilon_1}} & 0 & q^2 \\ -1 & 0 & i\varepsilon_2 q_{2z} & 0 \\ -iq_{1z} & 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & -\sqrt{\varepsilon_1} & 0 & -\frac{i\varepsilon_2 q^2}{q_{2z}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_1^s \\ E_1^p \\ E_2^s \\ E_2^p \end{pmatrix} = 0. \quad (2.11)$$

Imponiendo que  $\det(\mathcal{N}) = 0$  para que exista una solución no trivial:

$$\begin{vmatrix} \frac{iq_{1z}}{\sqrt{\varepsilon_1}} & 0 & q^2 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ -\sqrt{\varepsilon_1} & 0 & -\frac{iq^2 \varepsilon_2}{q_{2z}} \end{vmatrix} - iq_{1z} \begin{vmatrix} \frac{iq_{1z}}{\sqrt{\varepsilon_1}} & 0 & q^2 \\ 0 & i\varepsilon_2 q_{2z} & 0 \\ -\sqrt{\varepsilon_1} & 0 & -\frac{iq^2 \varepsilon_2}{q_{2z}} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \left(1 + \frac{q_{1z}}{q_{2z}}\right) \left(\varepsilon_2 \sqrt{\varepsilon_1} + \frac{\varepsilon_2^2}{\sqrt{\varepsilon_1}} \cdot \frac{q_{1z}}{q_{2z}}\right) = 0.$$

Como  $1 + \frac{q_{1z}}{q_{2z}} > 0$ , ya que  $q_{1z} = |q_{1z}|$  y  $q_{2z} = |q_{2z}|$ , se ha de tener:

$$\varepsilon_2 \sqrt{\varepsilon_1} + \frac{\varepsilon_2^2}{\sqrt{\varepsilon_1}} \cdot \frac{q_{1z}}{q_{2z}} = 0 \Rightarrow \frac{q_{1z}}{\varepsilon_1} + \frac{q_{2z}}{\varepsilon_2} = 0,$$

recuperando así la relación de dispersión estudiada en la subsección 1.2.5.

### 2.2.2. Polaritones en una lámina biaxial

Una vez se ha introducido el cálculo y manejo correspondiente a los medios biaxiales, se pretende obtener información acerca de los polaritones<sup>4</sup> que se pueden producir en una lámina de un material no magnético biaxial (medio 2) con tensor permitividad  $\hat{\epsilon}_2$  situado en  $-d < z < 0$  entre dos medios (1 y 3) isotrópicos no magnéticos semi-infinitos con permitividades dieléctricas  $\epsilon_1$  ( $z > 0$ ) y  $\epsilon_3$  ( $z < -d$ ) respectivamente.

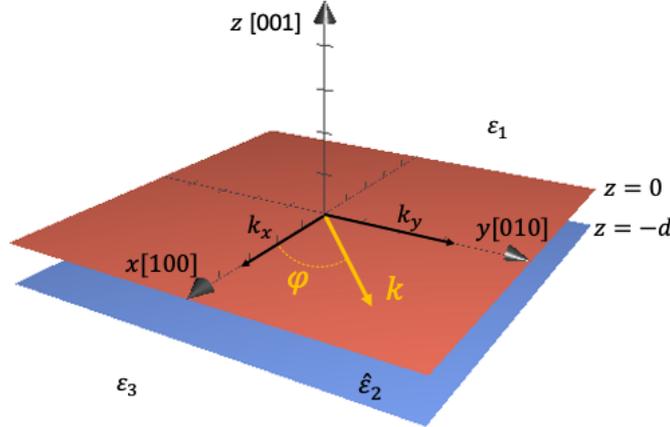


Figura 2.1: Esquema del sistema de ejes. Se tiene una lámina biaxial (espacio entre planos rojo y azul) con tensor permitividad  $\hat{\epsilon}_2$  ( $-d < z < 0$ ), entre dos medios no magnéticos isotrópicos y lineales con permitividades  $\epsilon_1$  ( $z > 0$ ) y  $\epsilon_3$  ( $z < -d$ ) respectivamente.

En este caso, el desarrollo se explicará de forma cualitativa debido a su carácter tedioso, si bien no complicado, pues no es más que generalizar el procedimiento llevado a cabo anteriormente de las expresiones que acontecen. Una vez descrito el procedimiento, se introducirá una forma alternativa de tratamiento seguida en [36] con notación de Dirac, que será de estimable ayuda en el análisis e interpretación de las expresiones analíticas resultantes.

Para los medios 1 y 3, isotrópicos, se tiene analogía con los casos anteriores:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_1(\mathbf{r}_1) &= \sum_{\beta=s,p} E_1^\beta \mathbf{e}_1^\beta \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c}\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}_1\right), & \mathbf{H}_1(\mathbf{r}_1) &= \sum_{\beta=s,p} E_1^\beta \mathbf{h}_1^\beta \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c}\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}_1\right), \\ \mathbf{E}_3(\mathbf{r}_3) &= \sum_{\beta=s,p} E_3^\beta \mathbf{e}_3^\beta \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c}\mathbf{q}_3 \cdot (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}')\right), & \mathbf{H}_3(\mathbf{r}_3) &= \sum_{\beta=s,p} E_3^\beta \mathbf{h}_3^\beta \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c}\mathbf{q}_3 \cdot (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}')\right), \end{aligned}$$

con  $\mathbf{r}' = (0, 0, -d)$ . Para el medio 2, si bien se han de tener en cuenta las ondas

<sup>4</sup>En esta ocasión se obtendrá analíticamente la solución al determinante del sistema de ecuaciones resultante de la aplicación de las condiciones de frontera.

análogas a la pareja ordinaria-extraordinaria presente en los medios uniaxiales, se han de incluir adicionalmente dos vectores más en la base que describe los campos en este medio, atendiendo al hecho de que se han de considerar ondas planas viajando tanto en el sentido positivo como en el sentido negativo del eje Z. Este matiz surge en este contexto debido al manejo de una lámina embebida entre dos medios semi-infinitos<sup>5</sup>. Así:

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}_2) = \sum_{\gamma=0,e;\tau=\uparrow,\downarrow} E_{2\tau}^\gamma \mathbf{e}_{2\tau}^\gamma \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c} \mathbf{q}_{2\tau}^\gamma \cdot \mathbf{r}_2\right), \quad \mathbf{H}_2(\mathbf{r}_2) = \sum_{\gamma=0,e;\tau=\uparrow,\downarrow} E_{2\tau}^\gamma \mathbf{h}_{2\tau}^\gamma \cdot \exp\left(i\frac{\omega}{c} \mathbf{q}_{2\tau}^\gamma \cdot \mathbf{r}_2\right).$$

Una vez se conocen las expresiones funcionales de los campos en los distintos medios, estando estos descritos en cada situación por la base conveniente, se ha de aplicar la conservación de las componentes tangentes para, a continuación, proceder a la resolución del sistema de ecuaciones resultante. Se puede ver fácilmente que este sistema poseerá 8 ecuaciones con 8 incógnitas:  $E_1^s$ ,  $E_1^p$ ,  $E_{2\uparrow}^o$ ,  $E_{2\downarrow}^o$ ,  $E_{2\uparrow}^e$ ,  $E_{2\downarrow}^e$ ,  $E_3^s$  y  $E_3^p$ .

Ahora, en aras de una notación analítica manejable se representarán los campos en notación de Dirac. A partir de la ecuación (2.1), se definen los vectores de campo eléctrico  $s$  y  $p$  de polarización en los medios 1 y 3 como:

$$|s_{1,3}\rangle_{\pm} = \frac{1}{q} \begin{pmatrix} -q_y \\ q_x \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega}{c}(q_x x + q_y y)}, \quad |p_{1,3}\rangle_{\pm} = \frac{1}{q} \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ \frac{q^2}{\mp i q_{1,3z}} \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega}{c}(q_x x + q_y y)},$$

donde el  $+(-)$  se refiere a ondas viajando en el sentido positivo (negativo) del eje  $z$ , y por supuesto,  $q_{1,3z} = \sqrt{q^2 - \varepsilon_{1,3}} > 0$  es la componente normalizada fuera del plano. Nótese que dichos vectores de polarización  $s$  y  $p$  no coinciden estrictamente con las expresiones obtenidas en (2.1). Aún así, la diferencia, que radica en un factor  $1/\sqrt{\varepsilon_{1,3}}$ , no es importante en el desarrollo. Ese factor faltante, además de simplificar las expresiones, no tiene ninguna influencia en la validez de los resultados ya que se pretende obtener la relación de dispersión, que sencillamente es la solución a un polinomio característico. De haber dependencia en el factor comentado, este saldría como factor común fuera del determinante. La principal ventaja de esta opción es que las proyecciones a la intercara sí serán unitarias:

$$|s\rangle = \frac{1}{q} \begin{pmatrix} -q_y \\ q_x \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega}{c}(q_x x + q_y y)}, \quad |p\rangle = \frac{1}{q} \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega}{c}(q_x x + q_y y)}. \quad (2.12)$$

Destacar también la degeneración de los vectores al proyectar, independientes del medio considerado.

<sup>5</sup>En casos anteriores este detalle no da a lugar pues solo se trabajó con medios semi-infinitos.

Por otro lado, en la lámina biaxial se tiene la representación ordinaria-extraordinaria (más el hecho ya explicado de existir ondas propagándose en los sentidos positivo y negativo del eje  $z$ ), cuyas proyecciones en el plano son<sup>6</sup>:

$$|o\rangle = \frac{1}{q} \begin{pmatrix} -q_y(1 - \Delta_o \Delta_z) \\ q_x \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega}{c}(q_x x + q_y y)}, \quad |e\rangle = \frac{1}{q} \begin{pmatrix} q_x \frac{\Delta_e - q_y^2}{\Delta_x^e} \\ q_y \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega}{c}(q_x x + q_y y)}, \quad (2.13)$$

con<sup>7</sup>

$$\Delta_o = \frac{\Delta_x^o - q_x^2}{\Delta_z \Delta_x^o + q_x^2 q_{oz}^2}, \quad \Delta_e = \frac{\Delta_x^e \Delta_y^e - q_x^2 q_y^2}{\Delta_x^e - q_x^2}.$$

Al proyectar sobre la intercara, los vectores 3D,  $|o\rangle_+$  y  $|o\rangle_-$ , degeneran en  $|o\rangle$ , y de igual forma sucede con  $|e\rangle_+$  y  $|e\rangle_-$ , para dar  $|e\rangle$ . Es asequible ver que

$$\begin{cases} |o\rangle = |s\rangle + \frac{q_y c_1}{q} |e_x\rangle \\ |e\rangle = |p\rangle + \frac{q_x c_2}{q} |e_x\rangle \end{cases} \quad \text{con} \quad c_1 := \Delta_o \Delta_z, \quad c_2 := \left( \frac{\Delta_e - q_y^2}{\Delta_x^e} - 1 \right).$$

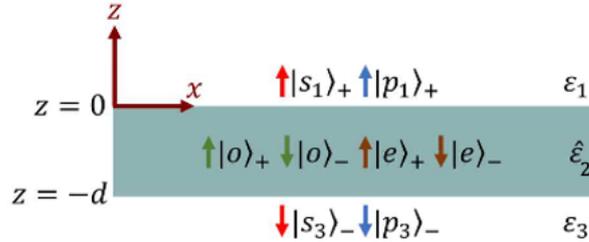


Figura 2.2: Esquema, a través de la notación de Dirac, de la dirección de las ondas en cada uno de los medios del problema. Arriba(abajo) vectores  $s$  y  $p$  de polarización en el medio 1 (medio 3) con ondas propagándose en el sentido positivo (negativo) del eje  $z$ . En el centro, el material biaxial con vectores ordinario y extraordinario y ondas con propagación en ambos sentidos del eje  $z$ . Imagen tomada de [36].

Los campos eléctricos en los tres medios en concordancia con la Figura 2.2 se representan:

<sup>6</sup>Para la obtención de los vectores de la base en un medio biaxial, como se vio en 2.2.1, se exige la existencia de solución no nula en el sistema de ecuaciones resultante. A continuación, se fija una de las componentes, para resolver el sistema y obtener las otras dos. En este caso se fijan  $q_x$  y  $q_y$  en las segundas componentes de  $|o\rangle_\pm$  y  $|e\rangle_\pm$  respectivamente. En el tratamiento con notación clásica se fijaron de otra manera perfectamente válida (véanse ecuaciones (2.7) y (2.8)).

<sup>7</sup>Al fijar dos componentes distintas a las fijadas en la sección anterior, cambian las expresiones para  $\Delta_o$  y  $\Delta_e$  (en realidad, solo cambia  $\Delta_o$ ).

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}_1) = \sum_{\beta=s,p} E_1^\beta |\beta_1\rangle_+ e^{i\frac{\omega}{c}q'_{1z}z} \quad , \quad \mathbf{E}_3(\mathbf{r}_3) = \sum_{\beta=s,p} E_3^\beta |\beta_3\rangle_- e^{i\frac{\omega}{c}q'_{3z}z} \quad , \quad (2.14)$$

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}_2) = \sum_{\gamma=o,e} \left( E_{2\downarrow}^\gamma |\gamma\rangle_+ e^{i\frac{\omega}{c}q'_{2z}z} + E_{2\uparrow}^\gamma |\gamma\rangle_- e^{-i\frac{\omega}{c}q'_{2z}z} \right) \quad , \quad (2.15)$$

donde  $q'_{1,3z} = \pm iq_{1,3z}$  y  $q'_{2z} = iq_{2z}$  con  $\gamma \in \{o, e\}$ . De aquí en adelante, para simplificar la notación, se omitirá el subíndice 2 en los vectores de onda referidos a tal medio, pues se distinguirá gracias a que se usa una base distinta a la empleada en los otros dos. Consecuentemente,  $q'_{2z} = q_{\gamma z}$  con  $\gamma \in \{o, e\}$ .

Se busca ahora la conservación de las componentes tangentes a las intercaras en  $z = 0$  y  $z = -d$ , tanto para  $\mathbf{E}$  como para  $\mathbf{H}$ . En el caso del campo eléctrico, es inmediata la obtención de la ecuación a la vista de las ecuaciones (2.12) y (2.13), mientras que para el campo magnético se hará uso del hecho de que la proyección a la intercara se realiza a través de  $\mathbf{H}_{\text{in}} = \mathbf{e}_z \times \mathbf{q}_i \times \mathbf{E}$ , donde  $\mathbf{q}_i$  es el vector de onda normalizado de la correspondiente onda plana. Para  $z = 0$ , se tiene entonces:

$$\mathbf{E} : \quad \sum_{\beta=s,p} E_1^\beta |\beta\rangle = \sum_{\gamma=o,e} (E_{2\downarrow}^\gamma |\gamma\rangle + E_{2\uparrow}^\gamma |\gamma\rangle) \quad , \quad (2.16)$$

$$\mathbf{H} : \quad \mathbf{e}_z \times \mathbf{q}_{1+} \times \sum_{\beta=s,p} E_1^\beta |\beta_1\rangle_+ = \mathbf{e}_z \times \sum_{\gamma=o,e} (E_{2\downarrow}^\gamma \mathbf{q}_{\gamma+} \times |\gamma\rangle_+ + E_{2\uparrow}^\gamma \mathbf{q}_{\gamma-} \times |\gamma\rangle_-) \quad , \quad (2.17)$$

donde  $\mathbf{q}_{1,3\pm} = (q_x, q_y, \pm iq_{1,3z})^T$  y  $\mathbf{q}_{\gamma\pm} = (q_x, q_y, \pm iq_{\gamma z})^T$ .

Cabe ahora definir unos vectores auxiliares para simplificar la notación, especialmente aquella que se obtendrá en la aplicación de las condiciones de frontera en  $z = -d$ :

$$|\beta_{1,3}\rangle'_\pm = -\mathbf{e}_z \times \mathbf{q}_{1,3\pm} \times |\beta_{1,3}\rangle_\pm \quad , \quad (2.18)$$

$$|\gamma\rangle'_\pm = -\mathbf{e}_z \times \mathbf{q}_{\gamma\pm} \times |\gamma\rangle_\pm \quad . \quad (2.19)$$

Operando en las ecuaciones (2.18) y (2.19) se llega a:

$$|s_{1,3}\rangle'_{\pm} = -Y_{1,3}^s |s\rangle = \mp q_{1,3z} |s\rangle, \quad (2.20)$$

$$|p_{1,3}\rangle'_{\pm} = -Y_{1,3}^p |p\rangle = \mp \frac{\varepsilon_{1,3}}{iq_{1,3z}} |p\rangle, \quad (2.21)$$

$$|o\rangle'_{\pm} = \pm iq_{oz} [|s\rangle + q_y \Delta_o |a\rangle], \quad (2.22)$$

$$|e\rangle'_{\pm} = \frac{\Delta_e}{\pm iq_{ez}} |p\rangle \pm iq_{ez} |b\rangle, \quad (2.23)$$

con

$$|a\rangle = \frac{1}{q} \begin{pmatrix} \Delta_z + q_x^2 \\ q_x q_y \end{pmatrix}, \quad |b\rangle = \frac{1}{q} \begin{pmatrix} q_x (c_2 + 1) \\ q_y \end{pmatrix}.$$

Teniendo en cuenta las definiciones anteriores, la ecuación (2.17) pasa a tener la forma:

$$\sum_{\beta=s,p} E_1^{\beta} Y_1^{\beta} |\beta\rangle = \sum_{\gamma=o,e} \left( E_{2\downarrow}^{\gamma} |\gamma\rangle'_+ + E_{2\uparrow}^{\gamma} |\gamma\rangle'_- \right).$$

Se aplica esto de igual forma a la ecuación (2.16), y también a las condiciones de frontera en  $z < -d$ . Proyectando todo ello sobre el bra  $\langle\beta|$ , sabiendo que  $\langle\beta|\beta'\rangle = \delta_{\beta,\beta'}$ , se llega a las siguientes ecuaciones<sup>8</sup>:

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma=o,e} (E_{2\downarrow}^{\gamma} \langle\beta|\gamma\rangle + E_{2\uparrow}^{\gamma} \langle\beta|\gamma\rangle) - E_1^{\beta} &= 0, \\ \sum_{\gamma=o,e} (E_{2\downarrow}^{\gamma} \langle\beta|\gamma\rangle'_+ + E_{2\uparrow}^{\gamma} \langle\beta|\gamma\rangle'_-) - E_1^{\beta} Y_1^{\beta} &= 0, \\ \sum_{\gamma=o,e} (E_{2\downarrow}^{\gamma} \langle\beta|\gamma\rangle \xi^{\gamma\downarrow} + E_{2\uparrow}^{\gamma} \langle\beta|\gamma\rangle \xi^{\gamma\uparrow}) - E_3^{\beta} &= 0, \\ \sum_{\gamma=o,e} (E_{2\downarrow}^{\gamma} \langle\beta|\gamma\rangle'_+ \xi^{\gamma\downarrow} + E_{2\uparrow}^{\gamma} \langle\beta|\gamma\rangle'_- \xi^{\gamma\uparrow}) - E_3^{\beta} Y_3^{\beta} &= 0, \end{aligned}$$

con  $\beta \in \{s, p\}$  y donde  $\xi^{\gamma\downarrow} = e^{\frac{\omega}{c} q_{\gamma z} d}$  y  $\xi^{\gamma\uparrow} = e^{-\frac{\omega}{c} q_{\gamma z} d}$  con  $\gamma \in \{o, e\}$ . Se llega, por tanto, al sistema  $8 \times 8$  introducido cualitativamente en el análisis con notación clásica [36].

---

<sup>8</sup>Nótese que en este caso se proyecta sobre las direcciones de polarización en vez sobre las direcciones de los ejes cartesianos. De esta forma, se facilita la obtención del valor de varios elementos de matriz del sistema de ecuaciones resultante.

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & \langle s|o \rangle & \langle s|o \rangle & \langle s|e \rangle & \langle s|e \rangle & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \langle p|o \rangle & \langle p|o \rangle & \langle p|e \rangle & \langle p|e \rangle & 0 & 0 \\ -Y_1^s & 0 & \langle s|o \rangle'_+ & \langle s|o \rangle'_- & \langle s|e \rangle'_+ & \langle s|e \rangle'_- & 0 & 0 \\ 0 & -Y_1^p & \langle p|o \rangle'_+ & \langle p|o \rangle'_- & \langle p|e \rangle'_+ & \langle p|e \rangle'_- & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle s|o \rangle \xi^{o\downarrow} & \langle s|o \rangle \xi^{o\uparrow} & \langle s|e \rangle \xi^{e\downarrow} & \langle s|e \rangle \xi^{e\uparrow} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \langle p|o \rangle \xi^{o\downarrow} & \langle p|o \rangle \xi^{o\uparrow} & \langle p|e \rangle \xi^{e\downarrow} & \langle p|e \rangle \xi^{e\uparrow} & 0 & -1 \\ 0 & 0 & \langle s|o \rangle'_+ \xi^{o\downarrow} & \langle s|o \rangle'_- \xi^{o\uparrow} & \langle s|e \rangle'_+ \xi^{e\downarrow} & \langle s|e \rangle'_- \xi^{e\uparrow} & -Y_3^s & 0 \\ 0 & 0 & \langle p|o \rangle'_+ \xi^{o\downarrow} & \langle p|o \rangle'_- \xi^{o\uparrow} & \langle p|e \rangle'_+ \xi^{e\downarrow} & \langle p|e \rangle'_- \xi^{e\uparrow} & 0 & -Y_3^p \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_1^s \\ E_1^p \\ E_{2\downarrow}^o \\ E_{2\uparrow}^o \\ E_{2\downarrow}^e \\ E_{2\uparrow}^e \\ E_3^s \\ E_3^p \end{pmatrix} = 0. \quad (2.24)$$

Las expresiones explícitas de los brackets se trabajarán a continuación en un caso de particular interés como el límite de pequeña longitud de onda ( $|\mathbf{q}| \gg 1$ ). Con respecto al sistema (2.24), se tienen soluciones no triviales cuando el determinante es nulo. Los ceros que se obtienen constituyen las relaciones de dispersión de los modos en la lámina biaxial y pueden, de forma general, ser tratadas numéricamente.

### 2.2.3. Régimen de gran índice de refracción de los modos

Cuando se asume un gran índice de refracción de los modos en el medio biaxial ( $|\mathbf{q}| \gg 1$ ), la relación de dispersión general resultado de anular el determinante de la matriz de coeficientes del sistema de ecuaciones (2.24), se puede simplificar de forma notable. Las expresiones de las componentes  $z$  de los vectores de onda en la lámina se pueden aproximar en este límite, teniendo la forma:

$$q_{oz}^2 = q^2 - \frac{\varepsilon_x \varepsilon_z q_y^2 + \varepsilon_y \varepsilon_z q_x^2 - \varepsilon_x \varepsilon_y q^2}{\varepsilon_z q^2 - \varepsilon_x q_x^2 - \varepsilon_y q_y^2}, \quad q_{ez}^2 = \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} q_x^2 + \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z} q_y^2. \quad (2.25)$$

En ambas componentes se tiene orden  $o(q^2)$  y, además, se mantiene el término de orden cero en  $q_{oz}^2$  para evitar una indeterminación en  $\Delta_o$  de la forma<sup>9</sup>:

$$\Delta_o = \frac{\Delta_x^o - q_x^2}{\Delta_z \Delta_x^o + q_x^2 q_{oz}^2} \simeq \frac{q_x^2 - q_x^2}{-q_{oz}^2 q_x^2 + q_x^2 q_{oz}^2} = \frac{0}{0}.$$

De acuerdo a los valores que toman ahora las componentes  $z$  de los vectores de onda en la lámina biaxial, se llega a que:

<sup>9</sup>Debido al régimen de aproximación, de la tercera ecuación en (2.4) se tiene  $\Delta_z \simeq -q^2$ , y si en (2.25) solo se retiene el orden  $q^2$  para  $q_{oz}^2$ , se tiene que  $\Delta_z \simeq -q_{oz}^2$ . Además, de la primera ecuación en (2.4),  $\Delta_x^o \simeq -q_y^2 + q_{oz}^2 \simeq -q_y^2 + q^2 = q_x^2$ .

$$\begin{aligned}\Delta_o &= \frac{1}{q_{oz}^2} \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_y}{\varepsilon_z - \varepsilon_x}, & \Delta_e &= q_{ez}^2, \\ c_1 &= \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_y}{\varepsilon_x - \varepsilon_z}, & c_2 &= \frac{\varepsilon_y - \varepsilon_x}{q_{ez}^2 - q_{oz}^2}.\end{aligned}\tag{2.26}$$

A partir de estos resultados ya se pueden desarrollar los productos escalares del sistema de ecuaciones (2.24) [36]:

$$\langle s|o\rangle = \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x - \varepsilon_z} \frac{q_{ez}^2 - q_{oz}^2}{q_{oz}^2}, \quad \langle s|e\rangle = \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_y}{q_{ez}^2 - q_{oz}^2} \frac{q_x q_y}{q_{oz}^2},\tag{2.27}$$

$$\langle p|o\rangle = \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_y}{\varepsilon_x - \varepsilon_z} \frac{q_x q_y}{q_{oz}^2}, \quad \langle p|e\rangle = 1,\tag{2.28}$$

$$\langle s|o\rangle'_\pm = \pm i q_{oz} \langle s|o\rangle, \quad \langle s|e\rangle'_\pm = \pm i q_{ez} \langle s|e\rangle,\tag{2.29}$$

$$\langle p|o\rangle'_\pm = \pm i \varepsilon_z \frac{q_x q_y}{q_{oz}^3} \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_y}{\varepsilon_z - \varepsilon_x}, \quad \langle p|e\rangle'_\pm = \mp i \varepsilon_z \frac{q_{ez}}{q_{oz}^2}.\tag{2.30}$$

Realizando ahora ciertas operaciones por filas<sup>10</sup> y columnas, que se pueden consultar en [36], se obtiene la siguiente ecuación:

$$\begin{vmatrix} \langle s|o\rangle'_+ & -Y_1^s \langle s|o\rangle & \langle s|e\rangle'_+ & -Y_1^s \langle s|e\rangle \\ \langle p|o\rangle'_+ & -Y_1^p \langle p|o\rangle & \langle p|e\rangle'_+ & -Y_1^p \langle p|e\rangle \\ \langle s|o\rangle'_+ C_o - Y_3^s \langle s|o\rangle S_o & \langle s|o\rangle'_+ S_o - Y_3^s \langle s|o\rangle C_o & \langle s|e\rangle'_+ C_e - Y_3^s \langle s|e\rangle S_e & \langle s|e\rangle'_+ S_e - Y_3^s \langle s|e\rangle C_e \\ \langle p|o\rangle'_+ C_o - Y_3^p \langle p|o\rangle S_o & \langle p|o\rangle'_+ S_o - Y_3^p \langle p|o\rangle C_o & \langle p|e\rangle'_+ C_e - Y_3^p \langle p|e\rangle S_e & \langle p|e\rangle'_+ S_e - Y_3^p \langle p|e\rangle C_e \end{vmatrix} = 0,$$

donde  $C_\gamma = \cosh\left(\frac{\omega}{c} q_{\gamma z} d\right)$  y  $S_\gamma = \sinh\left(\frac{\omega}{c} q_{\gamma z} d\right)$ ,  $\gamma \in \{o, e\}$ .

A la vista de las igualdades establecidas en (2.27)-(2.30), y sabiendo las expresiones de las admitancias  $Y_{1,3}^s$ , de la ecuación (2.20) se tiene que los elementos de matriz de mayor orden,  $o(q)$ , son  $\langle s|o\rangle'_+$  y  $Y_1^s \langle s|o\rangle$ , siendo el resto de orden  $o(1/q)$ , mucho menores en magnitud. Debido a que la contribución al determinante de los elementos  $(i, 3)$  e  $(i, 4)$  con  $i = 1, 3$  de la matriz es de segundo y cuarto orden en  $1/q$ , se pueden despreciar y el determinante factoriza en un producto de dos determinantes  $2 \times 2$ . Con lo cual:

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} \langle s|o\rangle'_+ & -Y_1^s \langle s|o\rangle \\ \langle s|o\rangle'_+ C_o - Y_3^s \langle s|o\rangle S_o & \langle s|o\rangle'_+ S_o - Y_3^s \langle s|o\rangle C_o \end{vmatrix} = 0, \\ & \begin{vmatrix} \langle p|e\rangle'_+ & -Y_1^p \langle p|e\rangle \\ \langle p|e\rangle'_+ C_e - Y_3^p \langle p|e\rangle S_e & \langle p|e\rangle'_+ S_e - Y_3^p \langle p|e\rangle C_e \end{vmatrix} = 0.\end{aligned}\tag{2.31}$$

<sup>10</sup>Se usa el método de Gauss para eliminar columnas del determinante.

Realizando las simplificaciones<sup>11</sup>  $Y_1^p = \frac{\varepsilon_1}{q_{1z}} \approx \frac{\varepsilon_1}{q} \approx \frac{\varepsilon_1}{q_{oz}}$ ,  $Y_3^p = -\frac{\varepsilon_3}{q_{3z}} \approx -\frac{\varepsilon_3}{q} \approx -\frac{\varepsilon_3}{q_{oz}}$  y  $Y_1^s = -Y_3^s \approx iq \approx iq_{oz}$ , se obtiene del cálculo de los determinantes:

$$-\frac{2\varepsilon_z^2(q_{ez}^2 - q_{oz}^2)^2 e^{\frac{\omega}{c}dq_{oz}}}{(\varepsilon_x - \varepsilon_z)^2 q_{oz}^2} = 0, \quad (2.32)$$

$$\tanh\left(\frac{\omega}{c}dq_{ez}\right) = -\frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)\varepsilon_z q_{oz} q_{ez}}{\varepsilon_1 \varepsilon_3 q_{oz}^2 + \varepsilon_z^2 q_{ez}^2}. \quad (2.33)$$

Haciendo uso del ángulo  $\varphi$  representado gráficamente en la Figura 2.1, y que no es más que el ángulo que el vector de onda en el plano forma con el eje x, se define la siguiente función:

$$\rho = i\sqrt{\frac{\varepsilon_z q^2}{\varepsilon_x q_x^2 + \varepsilon_y q_y^2}} = i\sqrt{\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x \cos^2 \varphi + \varepsilon_y \sin^2 \varphi}}. \quad (2.34)$$

Usando ahora las ecuaciones (2.25) donde en  $q_{oz}^2$  se toma únicamente el término en de orden  $q^2$ , la ecuación (2.33) resulta:

$$\tan\left(\frac{q\omega d}{c\rho}\right) = \frac{\rho \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{\varepsilon_z}}{1 - \rho^2 \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_3}{\varepsilon_z^2}}. \quad (2.35)$$

Cabe notar que de la ecuación (2.32) no se obtiene información de valor, pues la ecuación no tiene solución “no trivial”. Finalmente, a través de la propiedad  $\arctan\left(\frac{x+y}{1-xy}\right) = \arctan(x) + \arctan(y)$ , se llega al resultado central de esta sección:

$$q = \frac{c\rho}{\omega d} \cdot \left[ \arctan\left(\frac{\varepsilon_1 \rho}{\varepsilon_z}\right) + \arctan\left(\frac{\varepsilon_3 \rho}{\varepsilon_z}\right) + \pi l \right], \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.36)$$

donde  $l$  hace referencia al orden del modo considerado.

Particularizando al caso de una lámina uniaxial en la que el eje óptico se corresponde con el eje z, esto es,  $\varepsilon_z = \varepsilon_{\parallel}$  y  $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_{\perp}$ , se sigue la expresión usada en [37], entre otros, para estudiar PhPs hiperbólicos en láminas de h-BN. Definiendo  $\psi := -\rho = -i\sqrt{\frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}}}$ :

$$q = -\frac{c\psi}{\omega d} \cdot \left[ \arctan\left(\frac{\varepsilon_1}{\psi \varepsilon_{\perp}}\right) + \arctan\left(\frac{\varepsilon_3}{\psi \varepsilon_{\perp}}\right) + \pi l \right], \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (2.37)$$

Especialmente interesante es el hecho de que esta última ecuación también es obtenida en el caso en que el modo se propague en la dirección del eje x ( $\varepsilon_x = \varepsilon_{\perp}$  y  $\varepsilon_z = \varepsilon_{\parallel}$ ) o en la dirección del eje y ( $\varepsilon_y = \varepsilon_{\perp}$  y  $\varepsilon_z = \varepsilon_{\parallel}$ ). En [38], se lleva a cabo el estudio cualitativo de los polaritones anisótropos atendiendo a estos argumentos. En [36] se pueden apreciar las magníficas concordancias conseguidas entre las curvas de isofrecuencia obtenidas a partir

<sup>11</sup>De las ecuaciones de Fresnel para los medios 1 y 3 se tiene:  $q_{1,3z} = \sqrt{q^2 - \varepsilon_{1,3}} \approx q$ .

de la ecuación (2.36) con aquellas simuladas de forma numérica para una combinación variada de signos relativos entre las componentes en los ejes de la permitividad de la lámina del medio biaxial. Cabe notar además que, en función de la combinación tomada, se obtienen modos de volumen o de superficie, siendo estos últimos los que acaparan el protagonismo en este trabajo y para los cuales solo compete y goza de sentido el valor  $l = 0$ .

## 2.3. Ajuste analítico

En esta sección se empleará la expresión analítica deducida para la relación de dispersión de los PhPs en el régimen de pequeña longitud de onda de los modos, para realizar un ajuste en el caso de una lámina de  $\alpha - \text{MoO}_3$  sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2$  a frecuencias de terahercios, y así obtener información relevante acerca de la permitividad de este semiconductor en un régimen dispersivo en el que nunca antes se han estudiado estos fenómenos. Para ello, se hará hincapié en los distintos componentes que intervienen en el proceso. En primer lugar la consideración del reciente estudio realizado en [39], que ha llevado a cabo un análisis con un procedimiento muy similar, pero en el régimen infrarrojo. A continuación, se analizarán los métodos de obtención y naturaleza de los datos experimentales, para finalmente a través de la ecuación (2.36) obtener la valiosa información acerca de la respuesta óptica del  $\alpha - \text{MoO}_3$  en los THz.

### 2.3.1. Anisotropía en el plano

Los polaritones con dispersión anisótropa en la superficie de materiales de van der Waals habían sido deducidos con base en las características anisótropas en el plano tanto en la estructura iónica como en la electrónica. Además, su dispersión elíptica o hiperbólica había sido predicha para SPPs en fósforo negro [40]. Ahora bien, la visualización experimental de estos increíbles fenómenos en materiales naturales era una incógnita a resolver.

En 2018, Ma W., Alonso-González P. *et al* [9] son capaces de corroborar experimentalmente no solo la existencia (ya se había explorado en [41]) sino también la constatación cuantitativa de las propiedades más relevantes de los SPhPs con dispersión anisótropa en  $\alpha - \text{MoO}_3$ , tanto elíptica como hiperbólica, con longitudes de onda comparables a las de los SPPs en grafeno o los SPhPs en h-BN (60 veces más pequeñas que las asociadas a los fotones en el espacio libre) y con tiempos de vida (en el rango de los picosegundos) mucho mayores que estos a temperatura ambiente. Este material natural solventa la complejidad en la fabricación de heteroestructuras y metamateriales y supone también un filón en cuanto a la transferencia direccional de energía en la nanoescala.

Desde el punto cualitativo la anisotropía que se produce tiene origen mayoritariamente en la distribución anisótropa de los iones. Por ejemplo, además de las diferencias en las constantes de red en cada uno de los ejes, influye notablemente la diferencia en distancias (hasta un 7.2%) entre cada una de las láminas bidimensionales en que se agrupan los átomos según las direcciones dictadas por los ejes [100] y [001].

Consecuentemente, las diferentes direcciones vibracionales provocan la existencia de dos bandas *Restrahlen* a  $820\text{ cm}^{-1}$  y  $1010\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 2.3 se tienen las imágenes de amplitud de campo cercano del s-SNOM para las frecuencias  $\omega = 900\text{ cm}^{-1}$  y  $\omega = 990\text{ cm}^{-1}$ , ambas dentro de las bandas *Restrahlen* (RB) del  $\alpha\text{-MoO}_3$ .

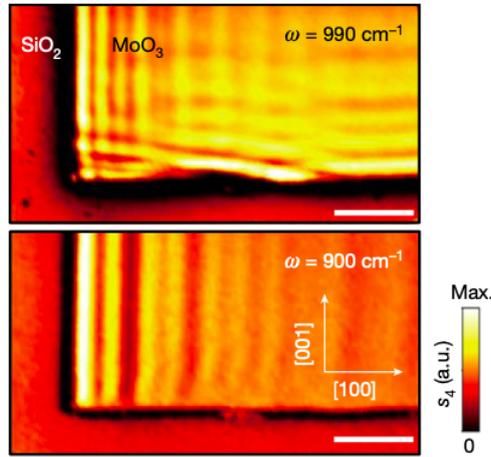


Figura 2.3: Amplitudes de campo cercano (arriba,  $\omega = 990\text{ cm}^{-1}$  y abajo,  $\omega = 900\text{ cm}^{-1}$ ) detectadas con el s-SNOM en una lámina de espesor  $250\text{ nm}$  de  $\alpha\text{-MoO}_3$  sobre  $\text{SiO}_2$ . La barra de escala es de  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Imagen tomada de [9].

Como se aprecia en la Figura 2.3, para el caso de  $\omega = 990\text{ cm}^{-1}$ , se mide diferente periodicidad en la sucesión de máximos y mínimos de intensidad en función del eje del plano considerado, es decir, las longitudes de onda de la excitación polaritónica en las direcciones [100] y [001] difieren, siendo  $\lambda_x = 950\text{ nm}$  y  $\lambda_y = 1200\text{ nm}$ . Ambas, eso sí, son muchos menores que la longitud infrarroja incidente de  $\lambda_0 = 11.1\text{ }\mu\text{m}$ . Cuando  $\omega = 900\text{ cm}^{-1}$  (panel inferior), la anisotropía es incluso más marcada, pues solo se producen oscilaciones de intensidad en la dirección determinada por [100]. Ahondando en estos aspectos, realizan un sondeo espectroscópico de línea a lo largo de las direcciones en el plano, obteniéndose lo expuesto en el panel izquierdo de la Figura 2.4.

Se tienen las amplitudes de campo cercano para distintas frecuencias dentro de las RBs, cuyos límites están indicados por las zonas sombreadas. Cabe destacar que  $\omega_{LO_1} = \omega_{TO_2} = 963\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. En la RB superior (U-RB) se tiene que a mayor frecuencia, mayor espaciado entre franjas (menor módulo de  $\mathbf{k}$ , lo que implica mayor

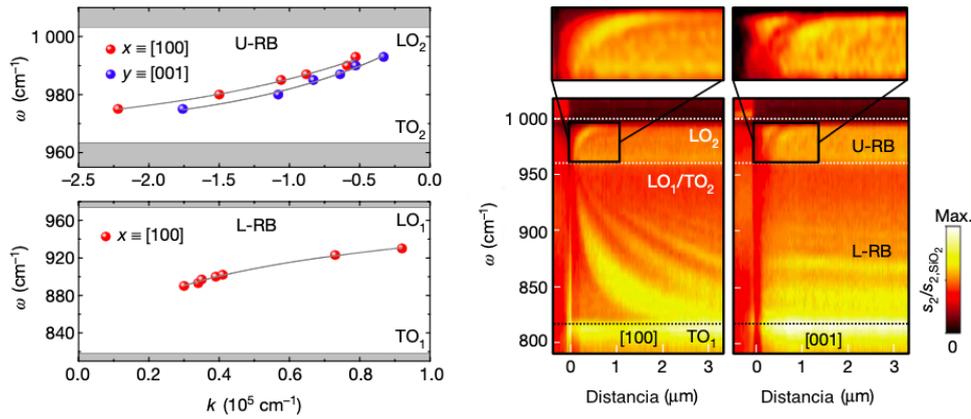


Figura 2.4: Izquierda: Espectroscopía de línea en la muestra de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ . Se indican las frecuencias de resonancia de los modos fonónicos transversales y longitudinales, que marcan los límites de las dos bandas *Restrahlen* (en los paneles superior e inferior se tienen las bandas *Restrahlen* superior e inferior respectivamente). Derecha: Dispersión de los polaritones en el espacio real según la dirección de cada eje en el plano entre  $800 \text{ cm}^{-1}$  y  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Nótese que los cortes a  $\omega$  constante (particularmente para  $900$  y  $990 \text{ cm}^{-1}$ ) en la subfigura derecha (izquierda) se corresponden con los cortes marcados por la dirección  $[001]$  ( $[100]$ ) en la Figura 2.3. Imágenes tomadas de [9].

longitud de onda del polaritón), es decir, se da velocidad de fase negativa, ya que, la velocidad de grupo ha de ser positiva para no violar el principio de causalidad (nótese el eje  $x$  con valores negativos en el panel superior de la subfigura izquierda).

En la RB inferior (L-RB) se da velocidad de fase positiva, ya que a mayor frecuencia menor espaciado. Cabe destacar también que a frecuencia fija, la traslación en la dirección  $[001]$  no supone oscilaciones (no hay dispersión en la dirección  $[001]$ ), indicando la no existencia de fonones en dicha dirección, en completa concordancia con lo analizado de la Figura 2.3. En el panel derecho de la Figura 2.4 se aprecian las relaciones de dispersión a través de las cuales Ma W. *et al* obtienen velocidades de grupo extremadamente pequeñas en la U-RB,  $\mathbf{v}_g \approx 0.8 \cdot 10^{-3} c$  a  $\omega = 985 \text{ cm}^{-1}$ .

Para acabar el estudio de las principales propiedades polaritónicas, realizan medidas análogas a las de la Figura 2.3, pero teniendo en cuenta todas las direcciones posibles en el plano, para luego a través de la transformada de Fourier representar la curva de isofrecuencia en la U-RB y en la L-RB ( $\omega = 983 \text{ cm}^{-1}$  y  $\omega = 893 \text{ cm}^{-1}$  de forma respectiva), revelando las ansiadas dispersiones elíptica e hiperbólica, representadas en la Figura 2.5.

En la Figura 2.5, además, se comparan los resultados con simulaciones numéricas. Para la banda *Restrahlen* superior se tiene dispersión elíptica con el eje mayor situado en el eje  $k_x$ , en analogía al caso  $\omega = 990 \text{ cm}^{-1}$ , donde se vio que  $\lambda_x < \lambda_y$ . Además, aparecen

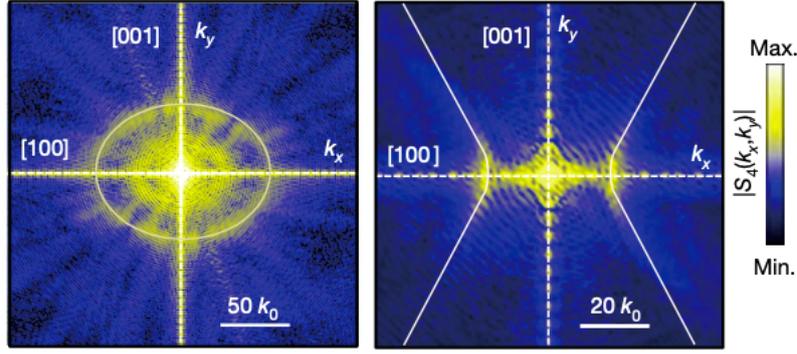


Figura 2.5: Curvas de isofrecuencias experimentales (dispersión elíptica a la izquierda y parabólica a la derecha a  $\omega = 983 \text{ cm}^{-1}$  y  $\omega = 893 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente) de polaritones en  $\alpha - \text{MoO}_3$ . Se comparan con simulaciones numéricas (trazos punteados en blanco). Imagen tomada de [9].

dos elipses que se atribuyen a los polaritones lanzados por la punta del AFM y aquellos lanzados por los bordes del material<sup>12</sup>. Por otro lado, en la L-RB se da dispersión hiperbólica con las ramas que se abren según el eje  $y$ , afianzando el hecho de que no esté permitida la propagación de polaritones en la dirección [001].

Con todo esto, se tiene una visión bastante detallada de las características notables de los SPhPs en el  $\alpha - \text{MoO}_3$ . El régimen en el que se ha desarrollado toda la explicación anterior, eso sí, es el régimen infrarrojo, régimen que ha centrado la mayor parte de los esfuerzos al ser de forma natural el rango de aparición más común de los SPhPs en materiales polares. Antes de ampliar el conocimiento al ansiado rango de los terahercios, cabe mencionar el procedimiento de un estudio de la permitividad del  $\alpha - \text{MoO}_3$  en MIR/FIR, el cual servirá de referencia para la labor en los terahercios.

### 2.3.2. Constante dieléctrica $\varepsilon$

De cara a la obtención de la permitividad en el régimen de los THz, se seguirá un método similar al llevado a cabo en [39] para el caso infrarrojo. En dicho artículo, se realiza micro-espectroscopía FTIR en *flakes* de  $\alpha - \text{MoO}_3$ , es decir, se toman precisos espectros de reflexión y transmisión del *flake* a lo largo de los ejes [100] y [001] (con el polarizador alineado a lo largo de dichas direcciones), para luego, a través de las relaciones de Kramers-Kronig, efectuar un ajuste a los datos experimentales. El hecho de que en las bandas *Reststrahlen* se produzca un aumento notable de la reflectividad, hace que los espectros de reflexión y transmisión sean sumamente válidos para estos fines. Se utiliza un formalismo TO-LO (véase subsección 1.2.4) para la modelización teórica de la permitividad de este material polar a introducir en las relaciones de Kramers-Kronig. El

<sup>12</sup>La intuición se sostiene en que ambas elipses tienen un factor 2 de diferencia en la longitud de los semiejes.

número de factores en la permitividad se toman en función del número de bandas de alta reflectividad observadas en el espectro experimental. Adicionalmente, y tras obtener los primeros valores para los parámetros libres en las ecuaciones de la permitividad teórica en cada uno de los ejes, se realizan simulaciones de *transfer matrix* y se comparan con medidas de campo cercano del s-SNOM para un refinamiento de dichos parámetros. Este procedimiento llevado a cabo de forma recursiva da lugar a los parámetros que minimizan la desviación media con respecto al espectro FTIR experimental.

Para el ajuste en los terahercios se considera igualmente el formalismo TO-LO. Con respecto a la respuesta del  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  en el régimen infrarrojo lejano/terahercios, se dispone de los resultados de espectroscopía de transmisión y reflexión proporcionados por Dr. Thales de Oliveira (Technische Universität Dresden). Para realizar dichas medidas se dispersaron partículas de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  mediante sonicación durante 30 minutos en isopropanol. Posteriormente, se situaron encima de polietileno de alta densidad (HDPE del término inglés *High Density Poly-ethylene*) para realizar medidas de reflexión y transmisión no polarizadas con ángulo de incidencia de 40 grados. El espectro se tiene en la Figura 2.6.

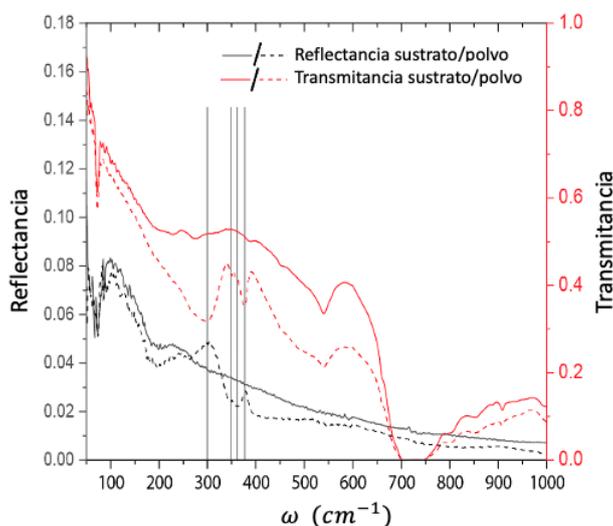


Figura 2.6: Espectroscopía de reflexión y transmisión no polarizadas para  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ . Las líneas verticales indican picos de reflectancia que podrían estar relacionados con la aparición de modos fonónicos. Imagen modificada de la proporcionada por Dr. Thales de Oliveira.

Además de esta información se poseen simulaciones de la permitividad del  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  con base en primeros principios (modelo ab-initio) y se tienen en cuenta dos referencias que predicen los posibles modos fonónicos en un amplio rango y con base en espectros de Raman y FIR [42] [43].

Con toda la información disponible expuesta, los datos experimentales a ajustar están también proporcionados por Dr. Thales de Oliveira, que mide mediante imágenes de campo cercano (s-SNOM) la dispersión de los SPhPs para determinados valores de frecuencia sobre láminas de  $\alpha - \text{MoO}_3$  de distintos espesores: 53 nm, 131 nm, 197 nm y 295 nm, así como las incertidumbres que dichas mediciones llevan asociadas en frecuencia (los láseres utilizados son pulsados en intervalos muy pequeños dando lugar a una pequeña incertidumbre en su energía promedio) y momento. El proceso que se realiza para llevar a cabo el ajuste posee las siguientes etapas:

- Tomar como primera referencia las predicciones del modelo ab-initio, resultando unos valores iniciales para las frecuencias que marcan cada una de las bandas *Restrahlen* en cada uno de los ejes.
- Comparar dichos valores con los datos experimentales de  $\omega_{TO}$  y  $\omega_{LO}$  reflejados en las referencias [42] [43], teniendo también en cuenta los picos detectados en el espectro de reflexión y transmisión de la Figura 2.6.
- Tras la consecución de un acuerdo general y el establecimiento de un número concreto de bandas *Restrahlen* en cada eje, se simula la permitividad mediante el formalismo TO-LO y se compara con aquella proporcionada por el modelo de primeros principios. La permitividad a partir del modelo TO-LO proporciona los parámetros libres a deducir con el objetivo de caracterizar la respuesta óptica del  $\alpha - \text{MoO}_3$  en el régimen de los THz. La expresión teórica general de la permitividad, siguiendo lo establecido en [39] y atendiendo a lo explicado para el modelo de Drude-Lorentz en la subsección 1.2.4 es:

$$\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_i^\infty \prod_j \left( \frac{(\omega_{ij}^{LO} - \omega^2 - i\gamma_{ij}\omega)^2}{(\omega_{ij}^{TO} - \omega^2 - i\gamma_{ij}\omega)^2} \right),$$

donde  $i = x, y, z$  y  $j = 1, 2, \dots$  es el número de bandas *Restrahlen* detectadas en el eje correspondiente. Como valores para las permitividades a alta frecuencia en cada uno de los ejes, se utilizan los deducidos en el estudio infrarrojo [39], esto es,  $\varepsilon_x^\infty = 5.78$ ,  $\varepsilon_y^\infty = 6.07$  y  $\varepsilon_z^\infty = 4.47$ .

- Adicionalmente, con esta información se simula la relación de dispersión de los SPhPs en el rango de frecuencias de las medidas experimentales a ajustar: [280  $\text{cm}^{-1}$ , 385  $\text{cm}^{-1}$ ]. Para esta simulación, se hace uso por un lado de la importante relación obtenida tras un gran esfuerzo analítico para la dispersión de SPhPs en láminas de medios biaxiales embebidas entre dos medios isótropos en régimen de gran índice de refracción de los modos, expuesta en la ecuación (2.36). Por otro lado,

se necesita en dicha ecuación conocer la permitividad de los medios isótropos que rodean la lámina, siendo estos aire ( $\epsilon_1 = 1$ ) y  $\text{SiO}_2$ , cuya permitividad es obtenida por interpolación con base en datos experimentales en MIR y THz presentes en [44] y [45]. En la siguiente figura se tiene la representación de dicha permitividad.

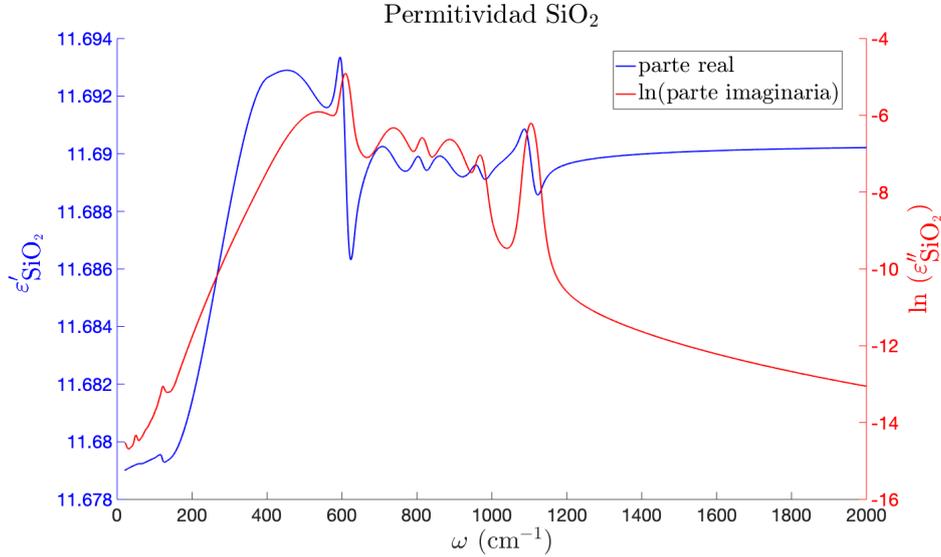


Figura 2.7: Permitividad dieléctrica del  $\text{SiO}_2$  entre 0 y 2000  $\text{cm}^{-1}$ . En azul y rojo parte real y logaritmo neperiano de la parte imaginaria, respectivamente. Datos obtenidos de [44] y [45].

- Tras comparar la relación de dispersión simulada con los puntos experimentales que se conocen, se refinan los parámetros libres y se repite el proceso de forma recursiva hasta alcanzar los parámetros que suponen un mayor ajuste promedio a toda la información disponible.

Con todo esto, se presentan a continuación los resultados obtenidos. En primer lugar, se representan las permitividades del  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  en cada eje, es decir, se tienen gráficamente las bandas *Restrahlen* y, consecuentemente, un acercamiento cualitativo al modo de dispersión de los SPhPs en cada régimen concreto de frecuencias. Si bien el objetivo primordial es la explicación de dichos conceptos en los terahercios, se establecerán también los resultados adicionales procedentes de [39] para el régimen infrarrojo. En las Figuras 2.8 (referida al infrarrojo) y 2.9 (referida a los terahercios) se aprecia, como es de esperar para un material biaxial, distintas permitividades para cada uno de los ejes y rangos espectrales estudiados. Además, es esencial el hecho de que en ambos rangos espectrales, dejando al margen la banda *Restrahlen* a  $441 \text{ cm}^{-1}$ , y considerando, por tanto, los rangos  $[262 \text{ cm}^{-1}, 390 \text{ cm}^{-1}]$  y  $[545 \text{ cm}^{-1}, 1007 \text{ cm}^{-1}]$ , la permitividad de al menos uno de los ejes presente signo negativo. El  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  posee dispersión anisótropa hiperbólica en dichos regímenes.

La primera banda observada en los dos rangos espectrales (IR y THz) se corresponde con un modo fonónico en el plano a lo largo de la dirección cristalina  $[001]$ , y se tiene en ambos casos que  $\varepsilon'_x > 0$ ,  $\varepsilon'_y < 0$ ,  $\varepsilon'_z > 0$  (nos fijaremos en las partes reales, esto es, el eje izquierdo de las figuras, ya que son las que determinan el tipo de dispersión). Las segundas bandas se corresponden con modos en las direcciones  $[100]$  y  $[010]$  para IR y THz respectivamente, ocurriendo opuestamente para la tercera banda *Reststrahlen* en ambos regímenes.

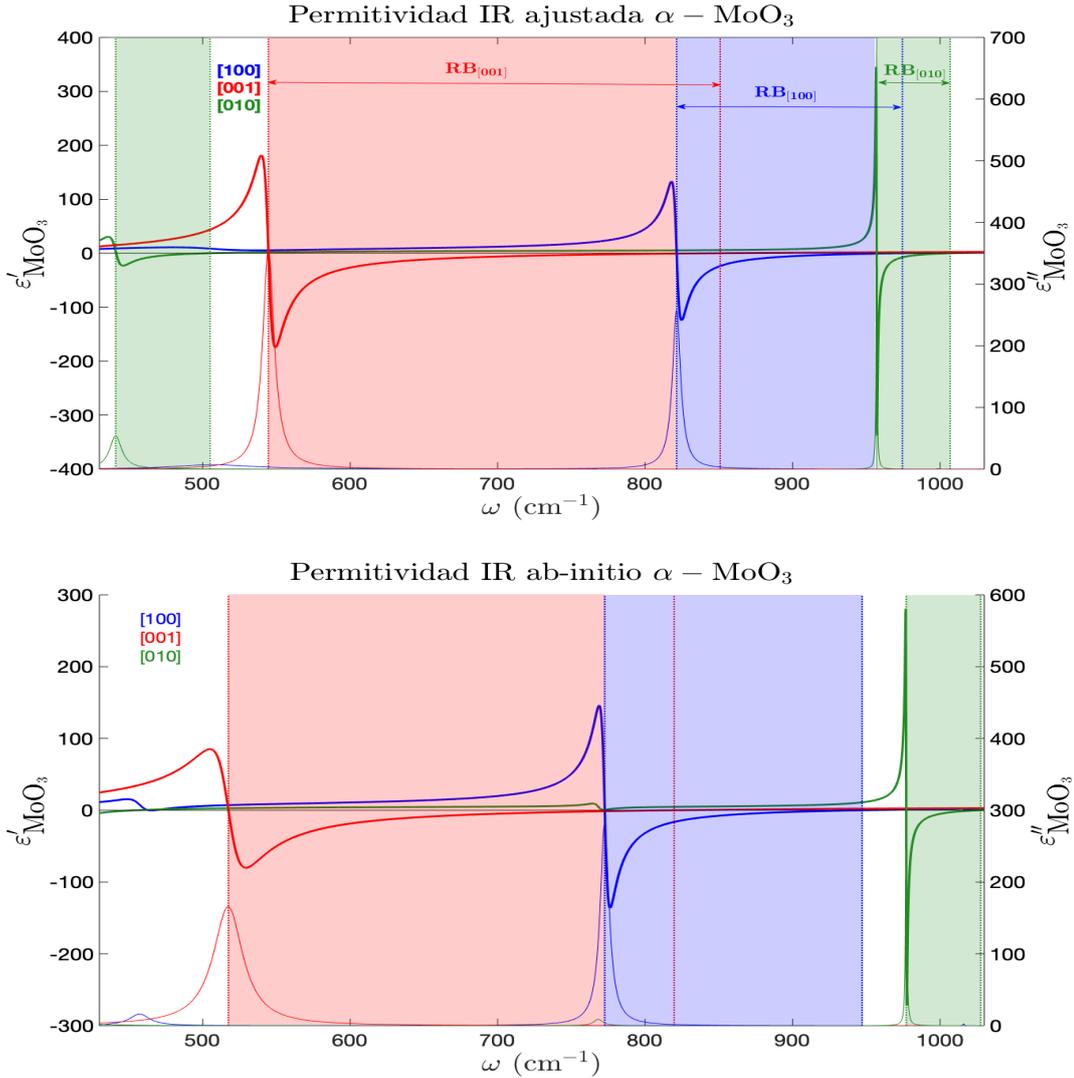


Figura 2.8: Arriba: permitividad dieléctrica fitteada en cada una de las direcciones cristalinas del  $\alpha - \text{MoO}_3$  en MIR/FIR. En azul y rojo, las componentes en el plano (correspondientes a los ejes x e y respectivamente) y en verde, la dirección cristalina fuera del plano y marcada por el eje z. Se observa el carácter hiperbólico de este material en el rango dispersivo infrarrojo medio/lejano. Abajo: permitividad dieléctrica en cada una de las direcciones cristalinas del  $\alpha - \text{MoO}_3$  obtenidas por primeros principios para MIR/FIR.

Para las segunda y tercera bandas en el rango infrarrojo se da, de forma respectiva,  $\varepsilon'_x < 0$ ,  $\varepsilon'_y > 0$ ,  $\varepsilon'_z > 0$  y  $\varepsilon'_x > 0$ ,  $\varepsilon'_y > 0$ ,  $\varepsilon'_z < 0$ . Ahora bien, en el caso de los terahercios se

aprecia una novedad con respecto a lo ya establecido, y es que en la banda consecuencia del modo fonónico en la dirección cristalina de fuera del plano, [010], son dos permitividades las que se vuelven negativas (dicho acontecimiento no afecta al carácter dispersivo), es decir,  $\varepsilon'_x > 0$ ,  $\varepsilon'_y < 0$ ,  $\varepsilon'_z < 0$ . Para la tercera banda,  $\varepsilon'_x < 0$ ,  $\varepsilon'_y > 0$ ,  $\varepsilon'_z > 0$ .

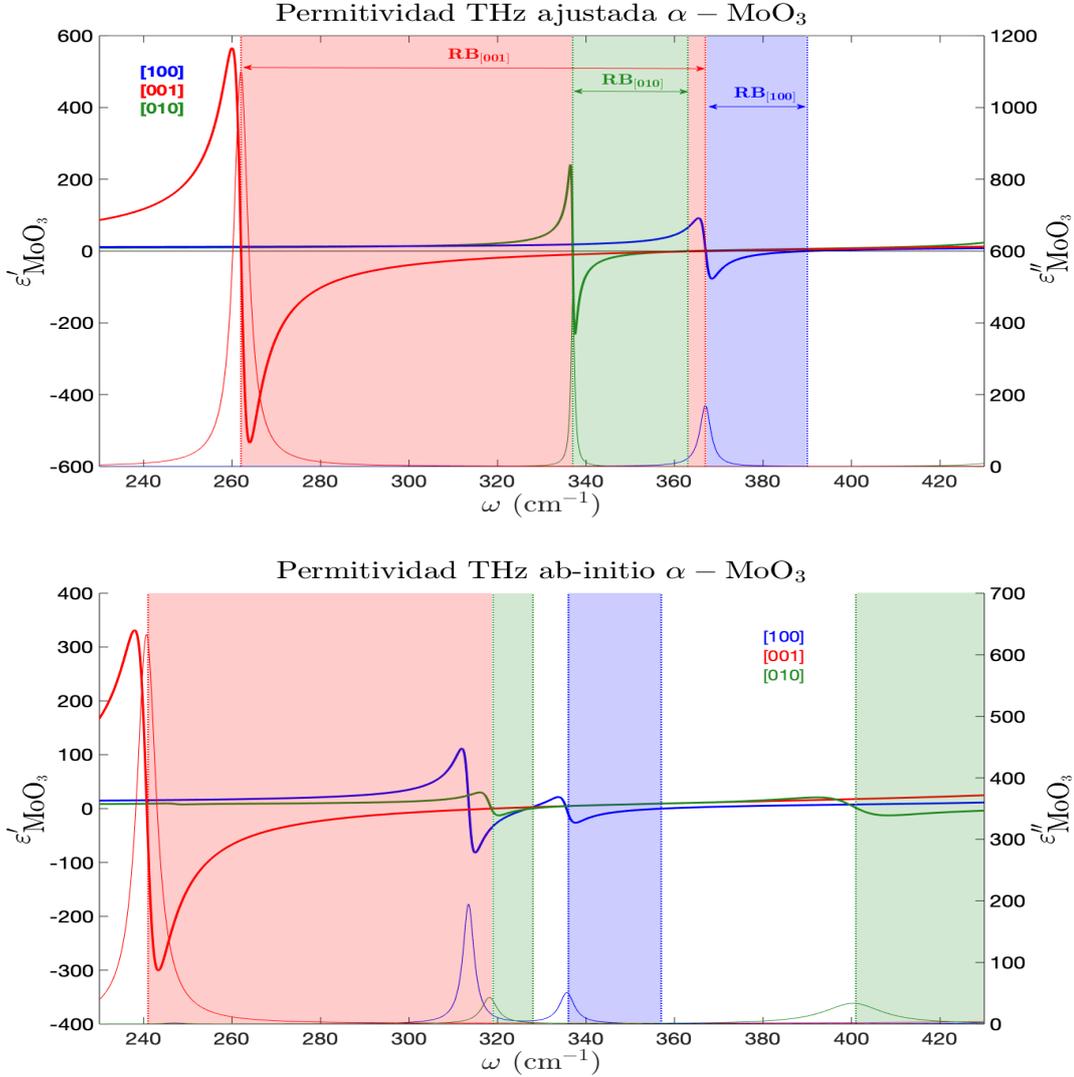


Figura 2.9: Arriba: permitividad dieléctrica ajustada en cada una de las direcciones cristalinas del  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  en THz. En azul y rojo, las componentes en el plano (correspondientes a los ejes x e y respectivamente) y en verde, la dirección cristalina fuera del plano y marcada por el eje z. Se observa al igual que en la figura anterior el carácter hiperbólico de este material, en este caso, en los terahercios. Abajo: permitividad dieléctrica en cada una de las direcciones cristalinas del  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  obtenidas por primeros principios para THz.

Analizando ahora las discrepancias entre los ajustes teóricos y los datos proporcionados por el modelo ab-initio, de forma general se aprecian ciertos desfases traslacionales entre los mismos a lo largo de los dos rangos considerados, es decir, en cada uno de los dos pares de gráficas. Este desfase es el causante de que la banda en la dirección [010]

que empieza en  $401 \text{ cm}^{-1}$  en la gráfica inferior (predicciones ab-initio) de la Figura 2.9 aparezca por contra en las predicciones teóricas (gráfica superior) del formalismo TO-LO de la Figura 2.8.

Una consecuencia importante de los desfases traslacionales es que, en ambos regímenes, se tiene que el modelo ab-initio no predice algún solapamiento de las bandas, lo que conllevaría la ruptura de los rangos espectrales de dispersión hiperbólicos en subrangos, como claramente se evalúa en las gráficas inferiores de las Figuras 2.8 y 2.9. Además, y de forma especial para los terahercios, alguna banda predicha por el modelo ab-initio no se ha considerado en las predicciones del formalismo TO-LO (sirva de ejemplo la banda en torno a los  $310 \text{ cm}^{-1}$ ) ya que cabe recordar que los parámetros libres introducidos en las predicciones teóricas del modelo de Lorentz son los que mejor ajustan en última instancia los datos experimentales de la dispersión de SPhPs en terahercios. En la Tabla 2.1 se resume cuantitativamente la información expresada y explicada con anterioridad.

		FORMALISMO TO-LO			AB-INITIO	
	Eje	$\omega_{TO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_{LO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\gamma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_{TO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_{LO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
<b>MIR</b>	x	506.7	534.3	68	449	467
	x	821.4	974.5	6.8	769	947
	x	998.7	999.2	1.3	1016	1018
	y	544.6	851.0	9.5	505	820
	z	441.0	505.0	10	401	455
	z	957.0	1007	0.6	976	1027
<b>THz</b>	x	367	390	3	336	357
	y	262	367	4	241	319
	z	367	363	1	319	328

Cuadro 2.1: Comparación cuantitativa de las predicciones del modelo ab-initio y el formalismo TO-LO para las bandas *Restrahlen* del  $\alpha - \text{MoO}_3$ .

A continuación, se tiene el ajuste resultante a los datos experimentales del modelo teórico para la relación de dispersión obtenida en la ecuación (2.36), donde en la misma se hace uso de la información acerca de las permitividades establecida con anterioridad, y de la permitividad del  $\text{SiO}_2$ . Se observan las dispersiones para distintos espesores a lo largo de las direcciones cristalinas en el plano (en azul para la dirección [100] y en rojo para la dirección [001]). A través de ellas, se puede apreciar un buen ajuste general, siendo las medidas con mejor ratio señal-ruido las obtenidas a lo largo de la dirección [001], como bien indican las barras de incertidumbre añadidas en la gráfica. Esto, por tanto, supone el culmen de la buena caracterización de la respuesta óptica del  $\alpha - \text{MoO}_3$  en el interesante régimen de los terahercios.

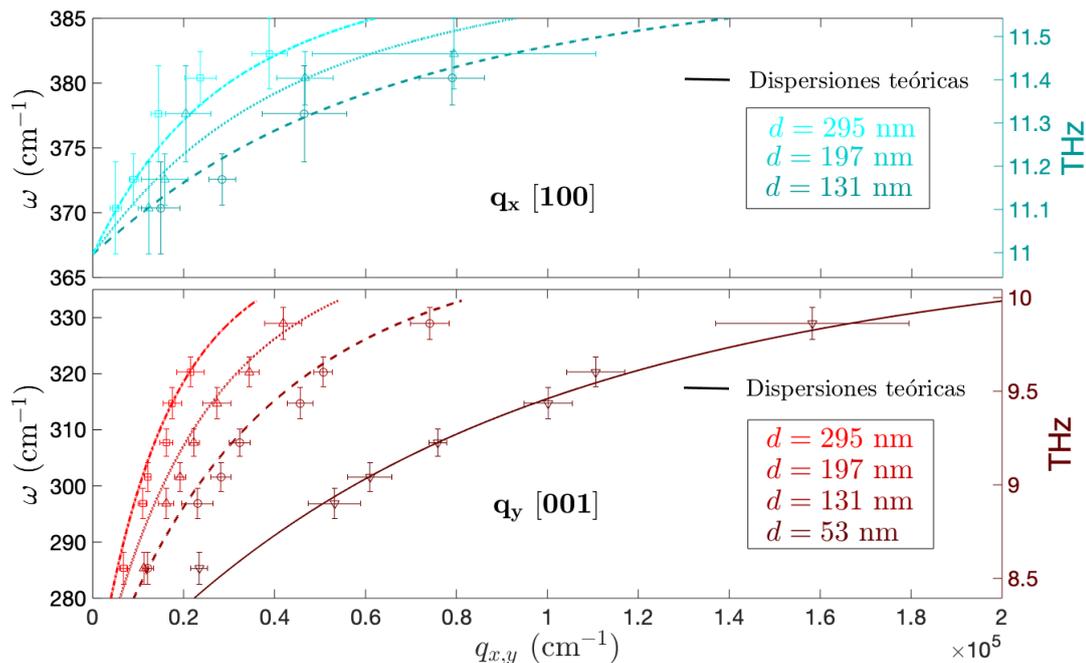


Figura 2.10: Ajuste teórico de la relación de dispersión de SPhPs en régimen de gran índice de refracción de los modos en láminas de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  entre aire y  $\text{SiO}_2$  para distintos espesores,  $d$ , de la lámina de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ . En la parte de arriba la banda correspondiente al modo fonónico en la dirección  $[100]$  y en la parte de abajo, el modo correspondiente a la dirección  $[001]$ . Estas bandas se corresponden con las representadas en azul y rojo respectivamente en la gráfica superior de la Figura 2.9. Se representan los puntos experimentales con sus incertidumbres en momento y frecuencia (datos experimentales proporcionados por Dr. Thales de Oliveira).

## Capítulo 3

# Estudio experimental del transporte en grafeno y $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>

El objetivo primordial de este capítulo era poner en funcionamiento un dispositivo de medición experimental de fenómenos de transporte electrónico en materiales bidimensionales. Para ello, se explicará brevemente el material bidimensional por excelencia, el grafeno, haciendo hincapié en los fenómenos que servirán de comprobación del buen funcionamiento del dispositivo. Se realizará un análisis de la estructura de bandas para llegar a la conductividad y, por tanto, a la resistividad del material.

Por otro lado, se desarrollarán también de forma breve generalidades de semiconductores, con especial mención para el Efecto Hall, para así extender las posibles medidas al material que ha copado los esfuerzos de la parte óptica, el  $\alpha$  - MoO<sub>3</sub>.

Una vez se tenga todo el fundamento teórico necesario, se procederá a explicar el funcionamiento del dispositivo de medición precisa del transporte con corriente alterna y las medidas que se pueden realizar, para finalmente profundizar en el ámbito experimental a través de, por un lado, las mediciones experimentales realizadas sobre una lámina de Co a modo de prueba del dispositivo y, por otro, la preparación experimental de muestras sobre las que ejecutar las experiencias de transporte definitivas.

### 3.1. Perspectiva general del transporte en grafeno

El carbono en su estado fundamental tiene una configuración en la que únicamente hay dos electrones fuera de subcapas cerradas, esto es,  $[C]= 1s^2 2s^2 2p^2$ . En estas condiciones, los átomos de carbono primeros vecinos se enlazarían a través de esos dos electrones de valencia mediante enlaces sigma a 120°. Sin embargo, desde el punto energético es favorable que uno de los electrones de la subcapa 2s promocióne a la subcapa 2p, que en

ese caso quedaría medio llena. La energía que se obtiene por la formación de 4 enlaces en vez de 2, supera a la que se obtendría formando únicamente dos sin haber precisado de cantidad de energía alguna para la excitación. Consecuentemente, cada átomo establece a través de 3 de sus electrones de valencia (un electrón  $s$  y dos  $p$ ) 3 enlaces  $\sigma$  de tipo covalente con tres electrones de valencia de cada uno de los tres átomos primeros vecinos, que se sitúan en los vértices de un triángulo equilátero. Estos enlaces  $\sigma$  son resultado de la hibridación de orbitales  $sp^2$ , los cuales, a su vez, surgen tras la hibridación de los orbitales atómicos  $s$ ,  $p_x$  y  $p_y$ . El electrón de valencia de tipo  $p$  restante forma los orbitales  $p_z$ , ortogonales al plano de la estructura y cuya hibridación con los orbitales vecinos, provoca el origen de los enlace  $\pi$  [46].

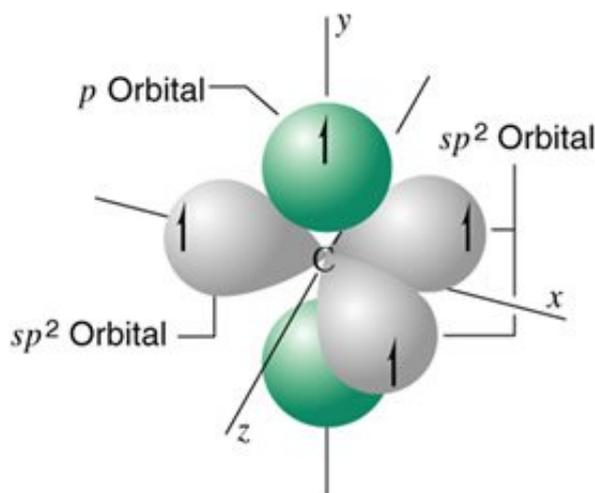


Figura 3.1: Orbitales atómicos de los electrones de valencia en los átomos de carbono de la red de grafeno. Se aprecian tres orbitales  $sp^2$  en el plano de la estructura y un orbital  $p_z$  ortogonal al mismo. La hibridación de dichos orbitales produce los enlace  $\sigma$  y  $\pi$  de forma respectiva. Imagen tomada de [47].

Por un lado, los enlaces  $\sigma$  determinan la estabilidad energética, propiedades elásticas y la estructura planar del grafeno. Además, son los responsables de la aparición de las bandas electrónicas  $\sigma$ , cuyas contribuciones al transporte electrónico son comúnmente despreciadas ya que se separan una energía de 6 eV con respecto a la energía de Fermi, una cifra más que apreciable. Por otro lado, los enlaces  $\pi$  se forman debido a la tendencia por parte de los electrones libres de deambular por el plano de la estructura estableciendo enlace con átomos vecinos. Estos enlaces originan las bandas  $\pi$ , que son las que portan la información relevante desde el punto de vista de las bandas y el transporte electrónicos<sup>1</sup> y que, debido a su naturaleza, hacen tremendamente sencillo el análisis de un material tan sumamente importante.

La estructura de bandas del grafeno se puede analizar de forma bastante precisa con ayuda del modelo *Tight Binding*. Para ello, se toma como se ha explicado un único orbi-

<sup>1</sup>Las bandas  $\pi$  llevan la información asociada a las excitaciones de baja energía.

tal  $p_z$  por sitio, con un único electrón por orbital, lo que lleva a que las bandas posean la mitad de llenado. Se toma además como  $t$  el término del hamiltoniano que refleja la interacción entre los orbitales presentes en cada uno de los átomos, es decir, la integral de salto o *hopping*, y se extiende la interacción únicamente a primeros vecinos, hecho que simplifica más si cabe el tratamiento analítico (consultar [48] para un tratamiento a segundos vecinos).

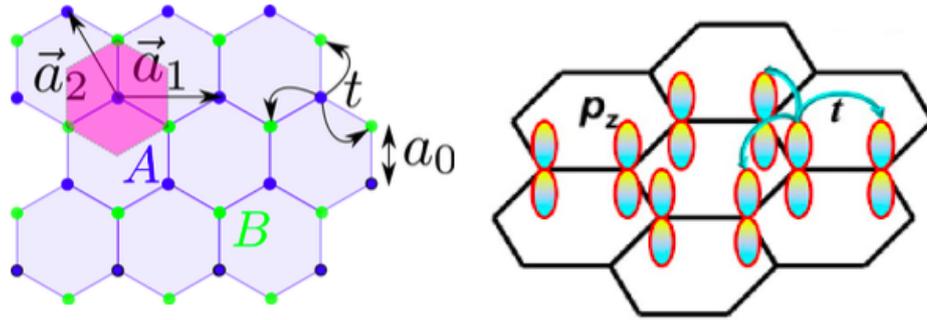


Figura 3.2: Izquierda: Red *honeycomb* del grafeno donde en azul y verde se representan los tipos de átomos de carbono no equivalentes en cuanto al medio que les rodea, es decir, los dos tipos de átomos que forman la base de la estructura y que por tanto se repiten de forma periódica. En rosa, se indica la celda de Wigner-Seitz y se representan los vectores de red  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$ , la integral de salto  $t \simeq -2.7$  eV y la distancia entre átomos de carbono primeros vecinos  $a_0 \simeq 1.42$  Å. Imagen tomada de [17]. Derecha: Representación de los orbitales  $p_z$ , cuya hibridación da lugar a los enlaces y, posteriormente, a las bandas  $\pi$ . Imagen tomada de [49].

La red de grafeno es una red bipartita y como tal, cada átomo interacciona con sus tres primeros vecinos, que son del tipo no equivalente, es decir, fijándose en el panel izquierdo de la Figura 3.1, cada átomo A interacciona con tres átomos B y viceversa. Definiendo la constante de red  $a := a_0\sqrt{3}$ , los vectores de la red directa y la recíproca son [17]:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= a(1, 0), \\ \mathbf{a}_2 &= a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \\ \mathbf{b}_1 &= \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right), \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}(0, 1).\end{aligned}$$

Nótese que los vectores de la red directa forman un ángulo de  $120^\circ$  mientras que los de la red recíproca forman un ángulo de  $60^\circ$ . Se considera ahora la base de Wannier, cuyos estados no son más que combinaciones lineales de estados Bloch que gozan de simetría

traslacional [50]. Para cada una de las subredes A y B:

$$|A, \mathbf{r}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |A, \mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_A\rangle, \quad |B, \mathbf{r}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |B, \mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_B\rangle,$$

donde  $\mathbf{R}_A$  y  $\mathbf{R}_B$  son las posiciones de los átomos A y B relativas al centro de la celda unidad considerada respectivamente, y la suma se extiende a todas las celdas unidad. El hamiltoniano *Tight Binding* toma la forma: [17] [46]

$$H = t \sum_{\mathbf{R}} \left\{ |A, \mathbf{R} - \mathbf{R}_A\rangle (\langle B, \mathbf{R} - \mathbf{R}_B| + \langle B, \mathbf{R} - \mathbf{R}_B| + \langle B, \mathbf{R} - \mathbf{R}_B|) + \text{c.c.} \right\},$$

donde c.c. indica el complejo conjugado. Usando los estados Bloch para introducir la notación en el espacio recíproco, se llega a que  $H = \sum_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}}^\dagger H_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}}$ , con  $\Phi_{\mathbf{k}}^\dagger = (\langle A, \mathbf{k}|, \langle B, \mathbf{k}|)$  y siendo

$$H_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 0 & t\phi(\mathbf{k}) \\ t\phi^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}$$

con

$$\phi(\mathbf{k}) = e^{ik_y a_0} + e^{ik_x a_0 \sqrt{3}/2} e^{-ik_y a_0/2} + e^{-ik_x a_0 \sqrt{3}/2} e^{-ik_y a_0/2}.$$

Exigiendo ahora una solución no nula para los coeficientes que acompañan a los estados Bloch de cada uno de los orbitales de la celda unidad, se obtiene:

$$\varepsilon_{\mathbf{k},\pm} = \pm t |\phi(\mathbf{k})| = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{k_y a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}. \quad (3.1)$$

A partir de esta expresión cabe destacar tres aspectos importantes. En primer lugar, es común tomar como origen de energías la energía *on-site* de los electrones para facilitar los cálculos y representaciones gráficas. Además, se tiene en el espectro una simetría electrón-hueco y, por último, como ya se ha dejado entrever con anterioridad, por haber un único electrón en cada orbital, la banda inferior está completamente llena, estando totalmente vacía la banda superior. En la Figura 3.3 se tiene la estructura de bandas obtenida a partir de la ecuación (3.1).

Nótese en este caso como, a diferencia de la parte óptica, en la relación de dispersión se tiene la energía en vez de la frecuencia. En la representación, se ven los puntos de Dirac, puntos del espacio recíproco en los que contactan (en ellos y solo en ellos) las bandas inferior y superior, justificando el hecho de que el grafeno tenga *gap* nulo de energía, adoptando un comportamiento semimetálico. Son seis puntos compartidos por tres zonas de Brillouin, por lo que se tienen realmente dos puntos independientes. En el caso de la representación realizada, se toman  $K = (\frac{-4\pi}{3a}, 0)$  y  $K' = (\frac{-4\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a})$ , obteniendo el resto sin más que efectuar traslaciones a través de los vectores de la red recíproca. Un aspecto

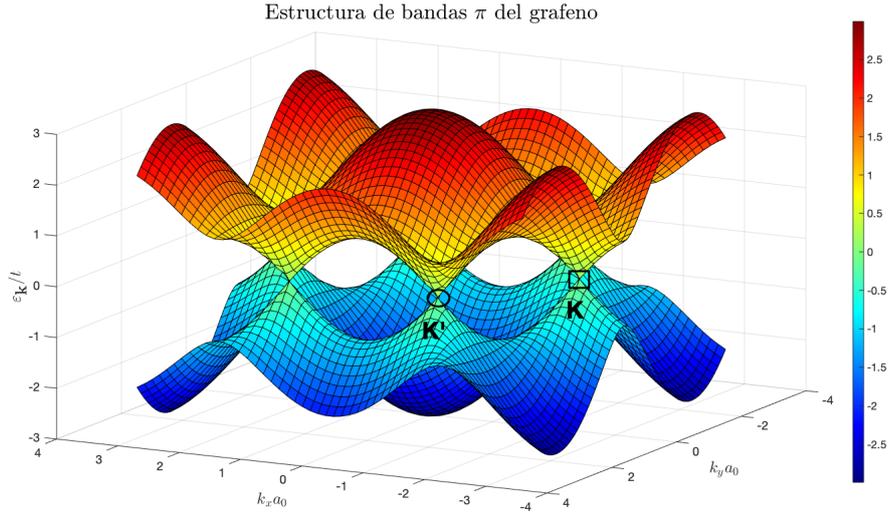


Figura 3.3: Estructura de bandas del grafeno. Se representan los puntos  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{K}'$  (puntos de Dirac) de especial simetría de la primera zona de Brillouin y delimitadores de la misma.

de suma relevancia es la forma funcional de las bandas en las cercanías de los puntos de Dirac, pues, mediante inspección visual de la Figura 3.3, se ve como la aproximación a través de la masa efectiva tan comúnmente usada en los semiconductores no tiene cabida en este caso. Claramente se aprecia que, en las cercanías de los puntos  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{K}'$ , las bandas distan en gran medida de tener una forma parabólica. Para profundizar en este hecho, se analizará el hamiltoniano de baja energía [17]. Se considera  $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ , donde  $\mathbf{K}$  es un punto de Dirac y  $\mathbf{q}$  es tal que  $\mathbf{q} \ll \mathbf{K}$ . Haciendo un desarrollo a primer orden en las exponenciales presentes en  $\phi(\mathbf{k})$ ,

$$\phi(\mathbf{k}) \simeq \frac{3}{2} i q_y a_0 - \frac{3}{2} q_x a_0,$$

por lo que hamiltoniano anteriormente estudiado es modificado de tal forma que

$$H_{\mathbf{k}} \simeq \frac{3}{2} a_0 t \begin{pmatrix} 0 & -q_x + i q_y \\ -q_x - i q_y & 0 \end{pmatrix},$$

dando lugar a las bandas  $\varepsilon_{\mathbf{q},\pm} \simeq \pm \frac{3ta_0}{2} |\mathbf{q}|$ . Es importante recalcar que en esta aproximación el momento se mide con respecto a los puntos de Dirac, esto es, el espectro se puede representar exclusivamente en términos de  $\mathbf{q}$ . Con lo cual, se llega a que la relación de dispersión es lineal y por tanto se tienen partículas sin masa (fermiones de Dirac) en analogía al caso relativista, eso sí, las del caso del grafeno con menor velocidad que  $c$ ,  $\varepsilon_{\mathbf{q},\pm} \simeq v_F |\mathbf{p}|$  con  $|\mathbf{p}| = \hbar |\mathbf{q}|$  y  $v_F \simeq c/300$  la velocidad de Fermi.

Con la intuición de que la linealidad del hamiltoniano en  $\mathbf{q}$  se traslade al espacio real, las componentes  $q_x$  y  $q_y$  se sustituyen por  $-i\partial_x$  e  $-i\partial_y$  respectivamente, resultando el

hamiltoniano real

$$H = \frac{3}{2}a_0t \begin{pmatrix} 0 & i\partial_x + \partial_y \\ i\partial_x - \partial_y & 0 \end{pmatrix} = -v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p},$$

donde  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$  es el vector de matrices de Pauli en el plano y por supuesto,  $\mathbf{p}$  es el operador momento en el plano. Además, a través de la resolución del problema de autovalores  $H\psi = E\psi$ , fácilmente se obtienen los estados propios asociados a cada una de las energías

$$\psi_{\mathbf{q},\pm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \chi_{\pm}, \quad (3.2)$$

donde

$$\chi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\theta_{\mathbf{q}/2}} \\ \pm e^{i\theta_{\mathbf{q}/2}} \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \theta_{\mathbf{q}} = \arctan\left(\frac{q_y}{q_x}\right).$$

El tratamiento introductorio desarrollado hasta este punto servirá de base de aplicación para la obtención en última instancia de la conductividad del grafeno prístino, esto es, no dopado. Antes, y como paso intermedio, a través de la Regla de Oro de Fermi, se obtendrá una expresión muy curiosa para la transmitancia.

Cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción lo hace a través de la absorción de un fotón. El hecho de que la banda de valencia en el grafeno esté completamente llena y que el *gap* sea nulo, hace que un fotón con cualquier  $\omega$  sea motivo de una excitación electrónica hacia la banda de conducción. Se hallará seguidamente la tasa de absorción de energía incidente por unidad de área.

La consideración del acoplamiento del campo electromagnético y los electrones se tiene, como no, a través de una perturbación guiada por el potencial vector  $\mathbf{A}$ . Con lo cual

$$H = H_0 + H' = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A}),$$

siendo  $e$  el módulo de la carga electrónica. Por considerar la incidencia de una onda plana monocromática, el potencial vector más adecuado toma la siguiente forma

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(A_0, 0)(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}).$$

Teniendo en cuenta como estados propios los obtenidos en la ecuación (3.2), se tiene usando la Regla de Oro de Fermi, donde se sabe el elemento de matriz de probabilidad de transición, que la tasa de transición es

$$T_{- \rightarrow +} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_+ | H' | \psi_- \rangle|^2 \rho, \quad (3.3)$$

con  $\rho$  la densidad de estados finales compatibles y  $H' = ev_F \sigma_x \frac{A_0}{2}$  la perturbación a primer

orden en teoría de perturbaciones dependientes del tiempo tal que

$$\langle \psi_+ | H' | \psi_- \rangle = -iev_F \frac{A_0}{2} \sin \theta_{\mathbf{q}}.$$

Finalmente, se llega a que

$$T_{\rightarrow\rightarrow}(\mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 v_F^2 \frac{|A_0|^2}{4} \sin^2 \theta_{\mathbf{q}} \delta(2v_F p - \hbar\omega). \quad (3.4)$$

De este resultado cabe precisar un par de detalles. La delta que aparece en la expresión analítica es consecuencia directa de la consideración de la densidad de estados finales, pues la tasa de transición es obviamente nula cuando la energía del fotón incidente,  $\hbar\omega$ , no coincide con la diferencia de energías entre los estados inicial y final,  $\Delta E = E_+ - E_- = 2\hbar kv_F$ . Por otro lado, la tasa de transición calculada es la correspondiente no solo a un valor concreto del vector de onda, sino también la asociada a unos determinados estados de espín y punto de Dirac. Para llegar a la expresión general, resta realizar la integración sobre todas esas posibles opciones y el resultado, con unidades de  $t^{-1}$ , es el tiempo de relajación de la excitación. Con todo esto:

$$\frac{1}{\tau} = 4 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} T_{\rightarrow\rightarrow}(\mathbf{k}) = \frac{\omega e^2 |A_0|^2}{\hbar^2 8}, \quad (3.5)$$

donde el factor 4 delante de la integral resulta de la multiplicación de los dos grados de libertad tanto en la coordenada de espín como en los puntos de Dirac no equivalentes.

Multiplicando ahora por la energía del fotón incidente, se llega a la potencia absorbida por unidad de área

$$W_{\text{abs}} = \frac{\hbar\omega}{\tau} = \frac{e^2 E_0^2}{8\hbar}, \quad (3.6)$$

ecuación en la que se ha usado la relación entre las amplitudes del potencial vector y del campo eléctrico incidente<sup>2</sup>. Considerando ahora que la potencia incidente es  $W_{\text{inc}} = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 E_0^2$ , se llega finalmente a la transmitancia:

$$T = 1 - \frac{W_{\text{abs}}}{W_{\text{inc}}} = 1 - \pi \cdot \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \hbar c} = 1 - \alpha\pi \simeq 97.7\%. \quad (3.7)$$

El valor hallado coincide con lo expuesto en las propiedades eléctricas de la subsección 1.5. Llama la atención que el valor obtenido solo dependa de constantes universales, resultado este, perteneciente a los reservados para situaciones excepcionales en el ámbito de la física, como aquella que conforma el grafeno en todo su conjunto. Lo que es más, dicho porcentaje es totalmente independiente de la frecuencia de la luz incidente o de cualquier otro parámetro del material. Cabe recordar en este punto que lo obtenido es

<sup>2</sup>La ecuación que liga ambas amplitudes establece que  $A_0 = -iE_0/\omega$ .

válido siempre que el desarrollo del momento en torno a los puntos de Dirac aplique, con la condición adicional de que se considere grafeno prístino.

Una vez obtenida la transmitancia, basta darse cuenta de la relación existente entre ella y la conductividad AC para automáticamente obtener la forma funcional de dicha vital magnitud en el contexto del transporte electrónico

$$T = \frac{1}{\left|1 + \frac{\sigma(\omega)}{2c\varepsilon_0}\right|^2} \Rightarrow \sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{2h} = \frac{e^2}{4\hbar} := \sigma_0, \quad (3.8)$$

llegando a una constante independiente de nuevo de cualquier parámetro del material y que se denomina la conductividad AC universal del grafeno.

Para completar el estudio teórico, se introducirá el efecto de la temperatura y, por tanto, de la distribución de Fermi en los resultados obtenidos. De igual forma se mencionará el caso del grafeno dopado.

A temperatura nula las promociones de los electrones a la banda de conducción brillan por su ausencia; sin embargo, a medida que la temperatura asciende y que, por tanto, la relación  $k_B T \ll \varepsilon_F$  empieza a perder validez<sup>3</sup>, la función escalón de la distribución de Fermi en el cero absoluto empieza a suavizarse en los bordes, dando lugar a la distribución de Fermi. Considerando tal hecho, la conductividad pasa a ser:

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_0 \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{4k_B T}\right). \quad (3.9)$$

Además, si se añade a la consideración de una temperatura finita el efecto del dopado, la conductividad tendrá la forma:

$$\sigma(\omega, T) = \frac{1}{2}\sigma_0 \left[ \tanh\left(\frac{\hbar\omega + 2\varepsilon_F}{4k_B T}\right) + \tanh\left(\frac{\hbar\omega - 2\varepsilon_F}{4k_B T}\right) \right]. \quad (3.10)$$

## 3.2. Generalidades de la física de semiconductores: Efecto Hall

Tras haber realizado un estudio introductorio del grafeno y haber obtenido la expresión de su conductividad<sup>4</sup>, es turno de profundizar brevemente en la física de los semiconductores, explicando los aspectos más generales y particularizando el fenómeno del Efecto Hall a dichos materiales, con el objetivo de que posteriormente sea plasmado

<sup>3</sup> $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  es la constante de Boltzmann y  $\varepsilon_F$  es la energía de Fermi.

<sup>4</sup>Nótese que los desarrollos realizados han tenido en cuenta el régimen de localidad.

todo lo expuesto sobre el  $\alpha - \text{MoO}_3$ .

Es sabido que únicamente las bandas electrónicas parcialmente llenas o parcialmente vacías contribuyen a la corriente eléctrica [51]. Los materiales aislantes, mencionados en la sección 1.2, tienen conductividad prácticamente nula debido a que sus bandas están, o bien totalmente llenas, o bien totalmente vacías. No obstante, si la separación entre el punto de mayor energía de la banda no vacía más energética (esto es, la banda de valencia) y el punto menos energético de la banda vacía con menos energía (banda de conducción) no es excesiva, (alrededor de un 1 eV), entonces la anchura finita de la región sobre la cual la distribución de Fermi cambia bruscamente, tiene consecuencias notables a temperaturas moderadamente altas. Una pequeña fracción de los estados electrónicos en las cercanías del límite superior de la banda de valencia son desocupados y los correspondientes electrones pasan a encontrarse en la banda de conducción. Tanto los electrones mencionados como los huecos que estos dejan en la banda de valencia tras su promoción, contribuyen a la corriente, suponiendo la base y origen de la semiconducción.

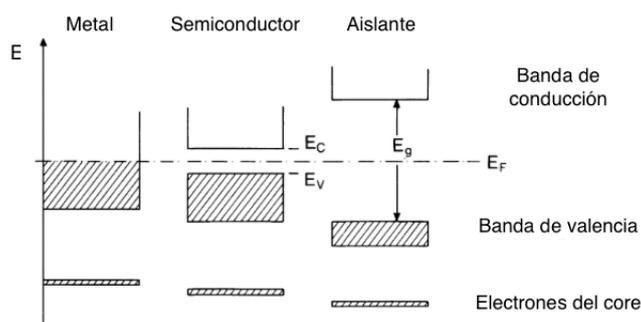


Figura 3.4: Diagrama de niveles para un metal, un semiconductor y un aislante. El metal tiene la banda medio llena incluso a temperatura nula. Para el semiconductor y el aislante el nivel de Fermi se sitúa entre la banda de valencia ocupada y la banda de conducción desocupada. Imagen modificada de [51].

El origen de la estructura de bandas de los materiales semiconductores típicos (silicio, germanio) radica en la mezcla de las funciones de onda  $s$  y  $p$  de los electrones, que a su vez produce la formación de orbitales híbridos  $sp^3$  los cuales en las cercanías de la posición de equilibrio constituyen los orbitales enlazante y antienlazante<sup>5</sup>, responsables de las bandas de valencia y conducción, respectivamente. Tras asignar los cuatro electrones  $s$  y los cuatro  $p$  a los estados de menor energía, la banda de valencia queda completamente llena, quedando totalmente vacía la banda de conducción, hecho que concuerda con lo explicado en líneas anteriores. Ahora bien, a medida que la temperatura crece, el parámetro de red sufre un aumento debido a la expansión térmica, provocando que la separación entre las bandas correspondientes a los orbitales enlazante y antienlazante dis-

<sup>5</sup>Nótese la analogía en dos dimensiones que presenta el grafeno.

minuya, disminuyendo por tanto el *gap* de energías. El comportamiento genérico del *gap* en función de T es lineal a temperaturas de laboratorio y cuadrático a bajas temperaturas.

Otro aspecto importante radica en el tipo de *gap* que presentan estos semiconductores. En el silicio y el germanio, el punto de la primera zona de Brillouin que se corresponde con el límite superior en energías de la banda de valencia, no coincide con aquel asociado al límite inferior de la banda de conducción, provocando características concretas de transferencia de momento en los procesos de excitación. Este tipo de *gap* de energías se denominan *gaps* indirectos. Por otro lado, semiconductores del grupo III-V (InSb, GaAs, GaSb, entre otros) poseen *gaps* directos, esto es, el tope de la banda de valencia se halla en la misma vertical<sup>6</sup> que el fondo de la banda de conducción.

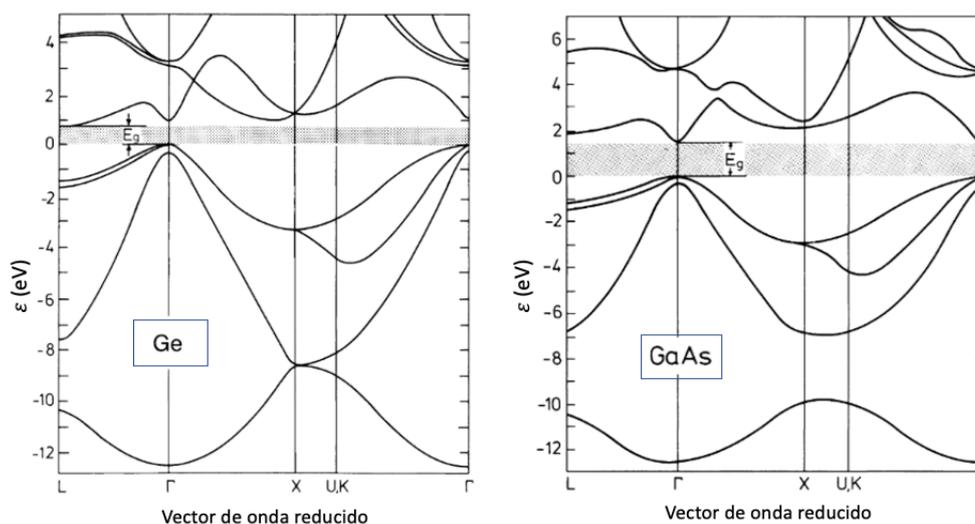


Figura 3.5: Estructura de bandas en las direcciones de los puntos de especial simetría del sólido de Si (izquierda) y GaAs (derecha). Imagen modificada de [51].

A través de las imágenes de la Figura 3.5 se puede introducir otra observación importante. El estudio del transporte electrónico en semiconductores se ve simplificado en gran forma a través de la consideración de las denominadas masas efectivas. Debido a que los estados que comúnmente aportan al transporte electrónico se hallan, o bien en las cercanías del límite inferior de la banda de conducción, o bien en las del límite superior de la banda de valencia, la forma funcional analítica de la estructura es simplificada a través de una aproximación parabólica, esto es, se considera que se tiene un sólido descrito por el modelo de Sommerfeld. Posteriormente, son esas masas efectivas las que entran a formar parte de las expresiones teóricas (en sustitución de la masa electrónica en reposo) deducidas del modelo de Drude, entre otros. Obviamente, las masas efectivas de los electrones y los huecos se corresponden con las bandas de conducción y valencia respectivamente.

<sup>6</sup>Se alude a la representación común de las bandas, donde en el eje x se representan las coordenadas del espacio recíproco.

Los semiconductores pueden ser intrínsecos o extrínsecos. Un semiconductor se dice intrínseco cuando los electrones y huecos libres<sup>7</sup> solo son consecuencia de excitaciones entre la banda de valencia y la banda de conducción. En este caso, se tiene que la concentración de portadores para electrones y huecos coincide. Considerando la dependencia en la temperatura de la función de Fermi (a temperatura no nula), se llega a que dichas densidades de portadores son dependientes de  $T$ .

Por otro lado, se dice que un semiconductor es extrínseco cuando las partículas responsables de la conducción no son consecuencia solamente de las excitaciones entre las bandas de valencia y conducción. A su vez, existen dos tipos de semiconductores extrínsecos: de tipo n y de tipo p. En los de tipo n, como el  $\alpha - \text{MoO}_3$ , la conducción es llevada por los electrones, siendo llevada a cabo por los huecos en el caso de los semiconductores de tipo p.

Además, los semiconductores tienen una característica especial que no se da en los metales, y es que su conductividad eléctrica puede verse alterada en varios órdenes de magnitud añadiendo pequeñas cantidades de otras sustancias. Esta adición, que cambia tan importantes propiedades físicas del semiconductor, determina el tipo concreto de conducción que el material efectúa, siendo esta propiedad la base en la que se apoya la electrónica. La densidad intrínseca de portadores del silicio a temperatura ambiente no es suficiente para alcanzar densidades de corriente aptas para el uso en dispositivos electrónicos. Las impurezas eléctricamente activas que se añaden al semiconductor, incrementan la concentración de portadores mediante la donación de electrones a la banda de conducción o la aceptación de los mismos provenientes de la banda de valencia. Estas impurezas se denominan donadoras y aceptoras respectivamente.

Se tiene una impureza donadora cuando, por ejemplo, para el caso de silicio, que posee cuatro electrones de valencia, se introduce en cierto punto de la red (correspondiente teóricamente a un átomo de silicio), un átomo pentavalente (As, Sb, etc.). Cuatro de los electrones de valencia de la impureza pasarán a formar enlaces con los electrones de valencia de los átomos de Si. Sin embargo, el quinto electrón quedará débilmente ligado al core monovalente positivo debido a efectos de apantallamiento. Esta ligadura débil hace que el electrón se disocie y pase a moverse “libremente” por la red, es decir, es excitado a la banda de conducción, contribuyendo al incremento de la densidad de portadores (de tipo n en este caso). Este efecto explicado se puede tratar cuantitativamente mediante un modelo de átomo hidrogenoide, pudiendo obtenerse la energía de ionización necesaria para que el electrón pase a la banda de conducción. Dicha energía se denomina energía de donador y es del orden del meV.

---

<sup>7</sup>Se entiende por electrones y huecos libres aquellos que aportan a la conductividad.

Por el contrario, cuando en uno de los puntos de red se inserta un átomo trivalente, la hibridación  $sp^3$  responsable de la estructura electrónica “acepta” fácilmente un electrón de la banda de valencia. El aceptor se dice que es ionizado cuando un electrón en la banda de valencia adquiere suficiente energía (energía de aceptor) como para ser excitado al nivel de aceptor.

En el caso más general, los semiconductores poseen ambos tipos de impurezas, es decir, tanto electrones como huecos aportan al proceso de conducción. Consecuentemente, mediante el modelo de Drude y varios aspectos anteriormente comentados, se tratará el Efecto Hall para este tipo de materiales, para luego proporcionar las expresiones en los casos límite de semiconductores de tipo n ( $p \approx 0$ ) y de tipo p ( $n \approx 0$ ).

Sea un campo eléctrico aplicado en la dirección longitudinal de la muestra, la cual se puede suponer en el plano XY, y sea un campo magnético perpendicular a la misma apuntando por tanto en la dirección z. Tratando en primer lugar el caso electrónico, del modelo de Drude se sabe que  $\mathbf{J}_e = -nev_e$  donde  $\mathbf{v}_e$  es la velocidad promedio de los electrones en el material y  $n$  es la densidad de portadores electrónicos. Usando esta relación, la ecuación de Drude (1.7) (donde en el término de fuerza se introduce, en este caso, la fuerza de Lorentz) resulta:

$$\frac{m_e}{ne^2\tau_e}\mathbf{J}_e + \frac{1}{ne}\mathbf{J}_e \times \mathbf{B} = \mathbf{E},$$

donde  $m_e$  es la masa (efectiva) electrónica y  $\tau_e$  es el tiempo de relajación electrónico. Nótese que la ecuación establecida se corresponde con el análisis del régimen estacionario, esto es, no se da dependencia temporal.

Efectuando las operaciones matriciales correspondientes se llega a que:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_D^e & \frac{B}{ne} & 0 \\ -\frac{B}{ne} & \rho_D^e & 0 \\ 0 & 0 & \rho_D^e \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} J_x^e \\ J_y^e \\ J_z^e \end{pmatrix} = \hat{\rho} \cdot \mathbf{J}_e,$$

donde  $\rho_D^e = \frac{m_e}{ne^2\tau_e}$  es la resistividad de Drude y su inverso,  $\sigma_D^e$ , la conductividad de Drude<sup>8</sup>. Invertiendo el tensor resistividad de la ecuación anterior, sacando como factor común la conductividad de Drude y tomando los términos de primer orden en B:

<sup>8</sup>El exponente indica que son los parámetros de Drude referidos a los electrones.

$$\begin{pmatrix} J_x^e \\ J_y^e \\ J_z^e \end{pmatrix} = \sigma_D^e \begin{pmatrix} 1 & -\frac{e\tau_e B}{m_e} & 0 \\ \frac{e\tau_e B}{m_e} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}.$$

Como el campo se aplica en el plano de la muestra, claramente no se tiene corriente alguna en el eje z, con lo cual:

$$\begin{pmatrix} J_x^e \\ J_y^e \end{pmatrix} = \sigma_D^e \begin{pmatrix} 1 & -\frac{e\tau_e B}{m_e} \\ \frac{e\tau_e B}{m_e} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}.$$

Análogamente para los huecos:

$$\begin{pmatrix} J_x^h \\ J_y^h \end{pmatrix} = \sigma_D^h \begin{pmatrix} 1 & \frac{e\tau_h B}{m_h} \\ -\frac{e\tau_h B}{m_h} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix},$$

donde  $\sigma_D^h = \frac{pe^2\tau_h}{m_h}$  es la conductividad de Drude para los huecos. Calculando ahora la densidad de corriente total:

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_x^e \\ J_y^e \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} J_x^h \\ J_y^h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_D^e + \sigma_D^h & -\sigma_D^e \cdot \frac{e\tau_e B}{m_e} + \sigma_D^h \cdot \frac{e\tau_h B}{m_h} \\ \sigma_D^e \cdot \frac{e\tau_e B}{m_e} - \sigma_D^h \cdot \frac{e\tau_h B}{m_h} & \sigma_D^e + \sigma_D^h \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}.$$

Conociendo las expresiones de las conductividades de Drude respectivas y tomando las movilidades de electrones y huecos<sup>9</sup>:

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = e \begin{pmatrix} n\mu_e + p\mu_h & -B(n\mu_e^2 - p\mu_h^2) \\ B(n\mu_e^2 - p\mu_h^2) & n\mu_e + p\mu_h \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}.$$

Ahora, cuando la corriente atraviesa la muestra en la dirección longitudinal y al mismo tiempo se aplica el campo magnético en la dirección perpendicular al plano de la lámina, la fuerza de Lorentz hace que los portadores de carga se acumulen en uno de los extremos (superior o inferior) de la muestra, dando lugar a una caída de potencial en la dirección transversal de la lámina, que a su vez induce un campo eléctrico que se opone a la acumulación de más portadores en el extremo correspondiente. La situación de equilibrio, por tanto, se da cuando la fuerza eléctrica inducida nivela la fuerza de Lorentz que ya no arrastra más portadores, esto es, ya no hay corriente en el eje y. Teniendo esto en cuenta, se toma la fila inferior en el sistema anterior,

$$E_x = -\frac{n\mu_e + p\mu_h}{B(n\mu_e^2 - p\mu_h^2)} E_y,$$

por lo que sustituyendo en la fila superior:

<sup>9</sup>El modelo de Drude deduce que, para electrones y huecos respectivamente,  $\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e}$  y  $\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h}$ .

$$J_x = - \left( e \frac{(n\mu_e + p\mu_h)^2}{B(n\mu_e^2 - p\mu_h^2)} + B(n\mu_e^2 - p\mu_h^2) \right) E_y.$$

Despreciando el segundo sumando, definiendo  $b := \mu_e/\mu_h$  y teniendo en cuenta que  $R_H = \frac{E_y}{J_x B}$  [52]:

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p - nb^2}{(p + nb)^2}. \quad (3.11)$$

Tanto las concentraciones de portadores como las movilidades de los mismos, son dependientes de la temperatura, por lo que el coeficiente Hall es lógicamente dependiente de la temperatura. Además, si se tienen los casos límite de semiconductores de tipo n y semiconductores de tipo p, los coeficientes resultan

$$R_H^n = -\frac{1}{ne}, \quad R_H^p = \frac{1}{pe}, \quad (3.12)$$

respectivamente. La expresión correspondiente al transporte por electrones es la que se tenía por objetivo constatar experimentalmente con el dispositivo de medida en el estudio del Efecto Hall en una lámina de  $\alpha$  - MoO<sub>3</sub>.

Tras presentar los fundamentos teóricos necesarios, se está en disposición de profundizar en la parte experimental.

### 3.3. Dispositivo experimental ACT y medidas de prueba

A continuación, se detallará el dispositivo experimental a poner a punto para la realización de las medidas experimentales con precisión para la comprobación de los fenómenos de transporte eléctrico. Se indicarán el tipo de medidas y hechos físicos que se pueden constatar, para posteriormente explicar unas medidas a modo de prueba realizadas en los Servicios Científico-Técnicos situados en la Escuela Politécnica de Mieres para una lámina de cobalto.

El dispositivo es la plataforma *Physical Property Measurement System* (PPMS) de Quantum Design, con la opción de transporte con corriente alterna, ACT, del término inglés *AC Transport* (otras opciones son las de transporte térmico, TTO, o transporte eléctrico, ETO). La opción ACT incorpora un paquete configurado para complementar la plataforma de medida PPMS con una fuente de precisión de corriente y un voltímetro también de precisión. La intensidad tiene una resolución de 0.02  $\mu$ A y un máximo de amplitud de 2 A, mientras que la precisión del voltaje puede llegar a ser de decenas

de nanovoltios. Es por esto que, con la opción ACT, se pueden establecer medidas muy variadas en lo que al transporte se refiere, incluso existe la opción de hacer rampas de corriente continua. Las medidas más generales con este dispositivo consisten en hacer pasar una corriente por la muestra y medir la caída de potencial a través de ella.

La opción ACT puede proporcionar una corriente alterna con frecuencia entre 1 Hz y 1 kHz. Esto significa que se obtiene mayor precisión y sensibilidad en las medidas que con instrumentos de medida con corriente continua, ya que las salidas que se analizan suelen tener una dependencia en tiempo similar a la de la excitación que guía el experimento. Así, las demás componentes pueden ser sustraídas, eliminando cualquier dependencia con el ruido presente o el offset DC, es decir, se aísla completamente mediante filtración digital la señal muestral propiamente dicha.

La opción ACT permite el análisis de cuatro tipos de medidas de transporte eléctrico con corriente:

- **Medida de resistividad:** se pueden llevar a cabo medidas de cuatro puntas de la resistividad de la muestra en las que dos cables se encargan de pasar la corriente a través de la lámina y otros dos se encargan de medir la caída de tensión. Los cables de corriente se sitúan en cada extremo de la serie de cuatro. En la Figura 3.6 se tiene la disposición experimental mencionada. Además, en los cables conductores de medida de tensión no cae apenas el voltaje por lo que se alcanza un alto grado de precisión en las medidas, eliminando en su máxima expresión las resistencias de los cables y los contactos. La muestra se sitúa en un portamuestras ACT con circuitos integrados y zonas de contacto etiquetadas (permiten hacer *wire bonding* o soldadura) para la medida de la tensión y la intensidad en dos canales diferentes que permite un montaje sumamente conveniente.

Obteniendo los valores de la intensidad,  $I$ , y la caída potencial en la muestra,  $V$ , se usa la Ley de Ohm para obtener la resistividad, parámetro fundamental en el estudio de materiales y que solo depende del material en sí y no de las dimensiones de la muestra, como así lo hace la resistencia. Fácilmente se puede obtener:

$$\rho = \frac{VA}{I\ell},$$

donde  $A$  y  $\ell$  son la sección de la muestra y la distancia entre los cables de medida del voltaje respectivamente, parámetros que se introducen en el software para el cómputo de la resistividad a partir de la resistencia  $R$ .

La corriente establece un campo eléctrico en la muestra, la cual puede tener forma

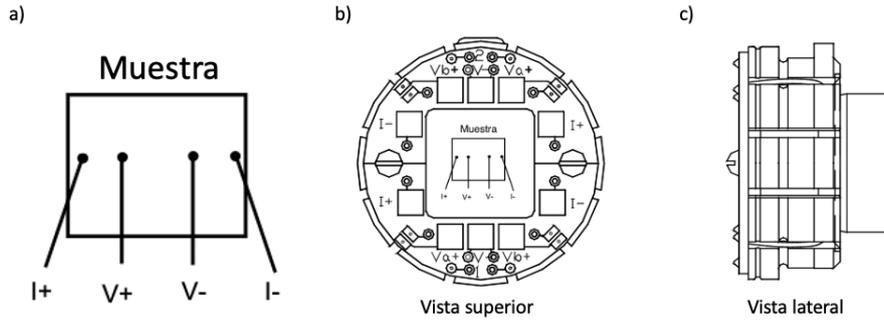


Figura 3.6: a) Diagrama geométrico de cables para la medida de la resistividad de la muestra mediante cuatro puntas. Se observa que los cables de tensión y corriente no contactan la muestra en el mismo punto. De ser así, se tendría una pequeña resistencia de contacto que, en este caso, se elimina. b) y c) Vistas superior y lateral del portamuestras con las zonas de medición. Imágenes obtenidas de [53].

laminar para el caso bidimensional que se trata, o forma de barra, entre otras, por lo que es aconsejable que los cables entre los que cae la tensión se coloquen en posiciones en las que las líneas de campo sean lo más rectas posibles, para conseguir una medición aún más precisa. En resumidas cuentas, es importante sacar partido a la sensibilidad instrumental producto de medir con cuatro cables.

El dispositivo aporta en la salida los valores en dB de los armónicos de la señal de tensión de respuesta en referencia a la señal fundamental y, aparte de cierta no linealidad, lleva información en su práctica totalidad acerca del ruido presente durante las medidas, siendo usualmente menores de -50 dB los armónicos asociados a mediciones limpias.

- **Medida del coeficiente Hall:** el coeficiente Hall se puede obtener a través de experimentos de cuatro o cinco puntas y la opción ACT permite también analizar la variación de la tensión Hall en función del campo magnético aplicado.

El coeficiente Hall toma la expresión:

$$R_H = \frac{E_H}{J_x B} = \frac{AV_H}{IB\ell}, \quad (3.13)$$

donde  $E_H \equiv E_y$  es el campo Hall que se opone a más acumulación de portadores,  $J_x$  es el módulo de la densidad de corriente en el eje x,  $V_H$  es el voltaje Hall y B es el campo magnético aplicado perpendicularmente a la lámina. Como se ha visto, dicho coeficiente Hall será positivo o negativo según el material conduzca por huecos o por electrones.

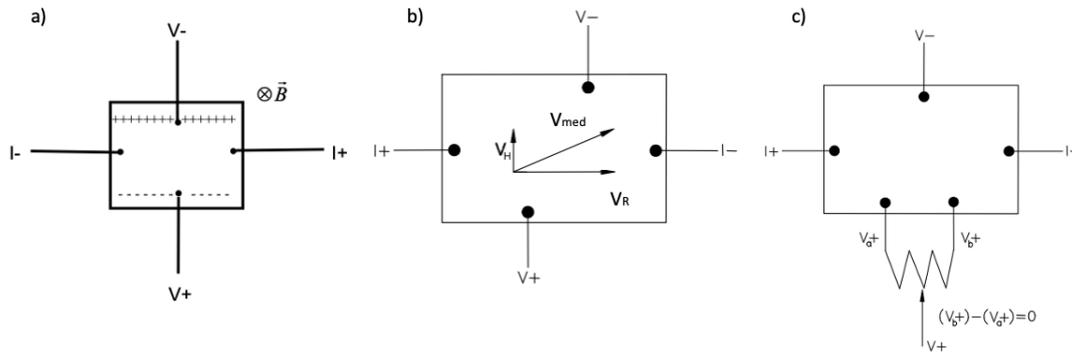


Figura 3.7: a) Diagrama de contactos para medidas de Efecto Hall con ejemplo esquemático de acumulación de portadores tras la aplicación de un campo magnético. b) Esquema de medición errónea en experimento Hall de cuatro puntas. c) Diagrama de contactos para medidas Hall con cinco puntas. Imagen modificada de [53].

Una observación importante radica en la obtención de la resistividad. Un modo preciso de obtener el coeficiente Hall es examinando cómo la resistividad Hall,  $\rho_H$  (el voltaje Hall en su defecto), varía con el campo magnético. Ahora bien, el dispositivo no hace diferencia a la hora de plasmar los resultados de la salida, en si las medidas de resistividad se han realizado en una configuración de medición Hall o en la configuración longitudinal explicada en el punto anterior. Es labor por tanto del usuario saber qué se corresponde realmente con la salida que se aprecia.

Si bien el experimento de cuatro puntas especificado hasta ahora sirve para dar cuenta experimental del efecto Hall, el campo Hall se superpone al campo creado por los cables de corriente, haciendo una medición extremadamente precisa algo complicado. Para medir únicamente la caída de tensión Hall, los cables de potencial han de ser meticulosamente perpendiculares al campo, ya que de no ser así la caída de potencial medida llevará no solo la componente Hall, sino también una componente que lleva dependencia en la resistencia de la muestra y el campo eléctrico. Estos dos últimos parámetros dependerían a su vez del campo magnético y la temperatura. Para paliar este efecto, se introduce un quinto cable según se tiene en el panel derecho de la Figura 3.7. Mientras el campo magnético es nulo, un potenciómetro entre los dos cables de tensión a uno de los lados (en el otro extremo solo habría uno) se encarga de quitar el offset debido a la resistencia de la muestra, para que posteriormente, una vez que un campo  $B$  es aplicado, se mida únicamente la caída de potencial Hall con ciertas componentes referidas a no idealidades de la instrumentación, que en esta ocasión si son posibles de sustracción mediante técnicas de filtrado AC. Aun así, a causa de la gran diferencia en módulo entre las caídas de tensión debidas a la resistencia del material y al efecto Hall, medidas con campos positivos y negativos son altamente recomendables para llevar a cabo esa

sustracción adicional de offset (ya que la señal Hall es impar en el campo magnético, mientras que la señal de magnetorresistencia es par).

Resta por último hacer dos observaciones de importancia en lo que a este tipo de medida se refiere. En primer lugar, nótese que el potenciómetro de la opción ACT es de 100  $\Omega$ . Este hecho es importante pues los resultados de los parámetros Hall asumen un valor determinado para la corriente a través de la muestra, que realmente es igual a la corriente aplicada únicamente si la resistencia de la muestra es mucho menor que la resistencia del potenciómetro. En segundo lugar, cabe comentar que al igual que en las medidas de resistividad, figuran en la salida el segundo y tercer armónico como indicadores, a grandes rasgos, de la limpieza de las medidas llevadas a cabo.

- **Medida de curva I-V:** siguiendo el mismo diagrama de conexiones que en las medidas de resistividad, es decir, el de la Figura 3.6, la opción ACT es capaz también de plasmar la curva I-V de la muestra. Para ello, la corriente continua a través de la muestra se aplica entre  $-I$  e  $I$  a pasos discretos<sup>10</sup>. A medida que la corriente que atraviesa la muestra va tomando los diferentes valores, se mide la caída de tensión a lo largo de la misma, para generar por último la gráfica de salida junto con las parejas de valores (I,V). Estas medidas son indicadas para detectar anomalías en la muestra y también percatarse de comportamientos, que siendo buenos, son no lineales, como puede ser el caso de un diodo.

Es recomendable en este aspecto medir de forma previa la línea de voltaje a excitación nula, para posteriormente a la obtención de la curva I-V sustraer el offset.

- **Medida de la corriente crítica:** la opción ACT propone un modo conveniente de medir corrientes críticas. Uno de los problemas más acuciados a la hora de medir la corriente crítica es hacer pasar demasiada corriente una vez el material se convierte en resistivo. La noción de corriente crítica alude al hecho de que los superconductores permanecen bajo el régimen de superconducción hasta cierto valor extremo de la corriente, valor a partir del cual ya empiezan a mostrar cierta resistencia. A ese valor límite es al que se denomina corriente crítica.

La corriente a través de la muestra se va incrementando a pasos discretos y pequeños, y para cada valor se mide la caída tensión, la cual ha de ser nula en el régimen de superconductividad. Cuando la muestra pasa a ser resistiva, la corriente

---

<sup>10</sup>Se pueden seleccionar hasta 256 pasos por cuadrante, entendiendo por cuadrante cada una de las 4 zonas en las que hay presentes distintos contextos en lo que a la intensidad se refiere: I creciente y positiva, I decreciente y positiva, I decreciente y negativa e I creciente y negativa.

que la atraviesa genera una diferencia de potencial no nula<sup>11</sup> y una vez que dicho valor crítico del voltaje es detectado, deja de circular corriente, evitando así una destrucción de la muestra, que en el caso estudiado será tremendamente delicada debido a sus dimensiones físicas. El software ACT establece como salida la intensidad a la que la dinámica de aumento de la corriente se para drásticamente, con un tiempo de respuesta de  $40 \mu s$  usando un tiempo de promediado corto y 5.2 ms en el caso de elegir un tiempo de promediado más amplio.

El software y el hardware del módulo ACT están instalados y preparados desde el inicio para la experimentación. Parte importante del hardware es el *Model 7100*, que no es más que el controlador de operaciones y al cual va unida la muestra con un cable en forma de Y que separa, por tanto, la señal de la muestra y la señal de excitación, evitando de esa forma distorsión y ruido. Es el *Model 7100* el que interpreta la información que le llega de los dos canales del portamuestras de la Figura 3.6.

El dispositivo ACT tiene capacidad, a través de sus dos canales, de analizar sin efectuar modificaciones en el montaje, dos muestras. Sus parámetros (entre otros,  $A$  y  $\ell$  tratados en los puntos anteriores) se introducen en el programa de ordenador, llamado centro de control de transporte AC, en el momento en que se crea un archivo de datos, para, a continuación, llevar a cabo alguna de las medidas explicadas. Los resultados quedan grabados en dicho archivo y guardan concordancia con los parámetros del material introducidos con anterioridad. Cabe destacar en este sentido que, para aprovechar la precisión de la opción ACT, es ideal realizar una litografía para tener alto grado de precisión en el conocimiento acerca de las dimensiones de las láminas.

Una vez se ha dado una visión general de los posibles funcionamientos del software ACT se plasmarán experimentalmente medidas de la resistividad y de la curva I-V de una lámina de cobalto en cuyas dimensiones no se hace hincapié, pues el único objetivo de las mismas radica en probar el buen funcionamiento del dispositivo experimental. Como utilidad de gran valor, la opción ACT, cuando muestra los resultados gráficamente por pantalla, introduce la forma funcional teórica a la que cabría ajustarse el resultado en caso de que la medida sea perfecta, dando visos directos del buen o mal comportamiento de la medida.

Con respecto a la disposición de los contactos y el montaje general, se utiliza lógicamente el esquema de la Figura 3.8 donde en el espacio de la segunda muestra, y por tanto, conectada al segundo canal, no se añade ninguna muestra adicional. Cabría por supuesto la posibilidad de introducirla y efectuar, por ejemplo, las medidas de efecto Hall

---

<sup>11</sup>El dispositivo mide dicha caída promediándola en cierto intervalo temporal para filtrar el ruido.

de cuatro puntas también explicadas.

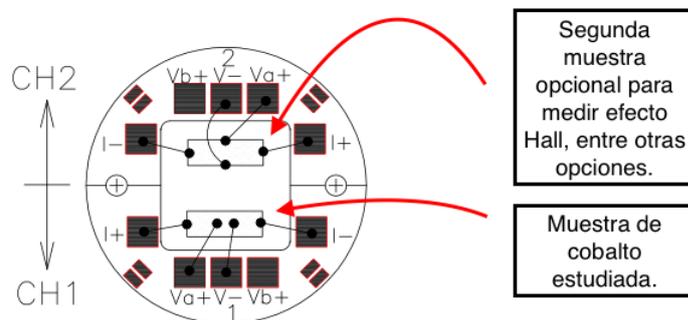


Figura 3.8: Diagrama de conexiones para el portamuestras con dos muestras. Cabe recalcar que en el caso que se realiza experimentalmente, se tiene, en realidad, una única lámina de cobalto. Imagen modificada de [53].

La opción ACT permite realizar medidas sobre una muestra y acto seguido sobre la otra (*sequence mode*) o bien una medida únicamente sobre una de ellas (*immediate mode*).

Atendiendo en primer lugar a la medida realizada acerca de la resistividad, se toma lógicamente en *immediate mode*. Una vez se sitúa la muestra encima del portamuestras, se introduce este dentro de la cámara de medida. Tras establecer las conexiones oportunas con el *Model 7100*, se crea el fichero de datos donde se introduce el nombre del material y las medidas de la lámina (en este caso se introduce  $A = 1 \text{ cm}^2$  y  $\ell = 1 \text{ cm}$ , pues no es más que para testear el dispositivo). A continuación, se selecciona la opción de medida de resistividad, *Resistivity* y seguidamente aparece el cuadro de diálogo en el que se seleccionan:

- Amplitud: en la casilla *Amplitude* se establece la amplitud (en mA) de la onda sinusoidal que sirve de excitación para la muestra.
- Frecuencia: en *Frequency* se introduce la frecuencia de la señal de excitación en Hz.
- Duración: en *Duration* se da el tiempo durante el cual el software ACT mide la caída de tensión a lo largo de la muestra.
- Modo de alta impedancia: se selecciona (viene por defecto) la casilla de *Constant Current Mode*, opción preferencial en la mayoría de aplicaciones y que hace referencia al modo de trabajo del hardware *Model 7100*.
- Se deja sin seleccionar la casilla de *Low Resistance Mode*, recomendada para medidas en que la muestra tiene resistencia por debajo del  $\mu\Omega$ , y se selecciona el *Always Autorange*, para que el dispositivo maneje de forma automática la ganancia a la hora de la medición de los voltajes.

- Se marca por último la opción de muestra 1, *Sample 1*. Todas las demás casillas se corresponden con parámetros y resultados de la medida que se haya llevado a cabo con inmediata anterioridad.

En la siguiente figura se ilustran las dos ventanas emergentes mencionadas. En el caso tratado de la lámina de cobalto, se realizan nueve medidas en las que se introducen distintas corrientes,  $I \in \{1 \text{ mA}, 0.1 \text{ mA}, 1 \mu\text{A}\}$ ; con distintas frecuencias,  $f \in \{3 \text{ Hz}, 30 \text{ Hz}, 300 \text{ Hz}\}$  y con duraciones tales que en cada una de ellas la señal realice 30 ciclos. En la parte derecha de la Figura 3.9 se tienen los parámetros de la primera medida ejecutada.

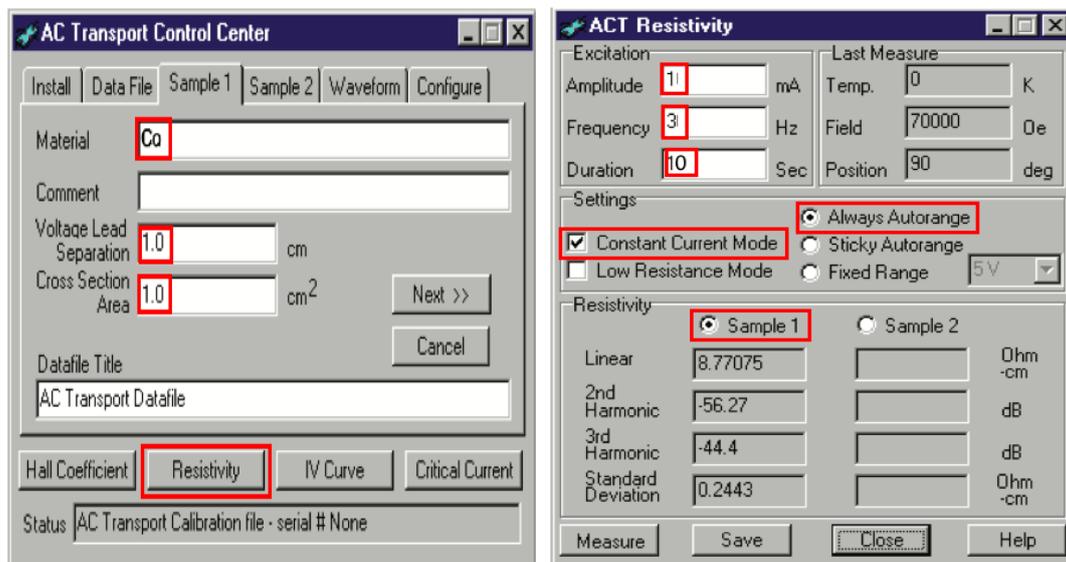


Figura 3.9: Ventanas interactivas a cumplimentar antes de ejecutar la medición. A la izquierda, la de creación del fichero del datos y a la derecha, la propia asociada a las medidas de resistividad, donde los valores de intensidad, voltaje y duración están asociados a la primera de las medidas llevadas a cabo. Imagen modificada de [53].

Para representar la salida de las medidas, el dispositivo realiza el promedio a los 30 ciclos y representa la gráfica, introduciendo además la gráfica que se esperaría idealmente. En la Figura 3.10 se tienen dos ejemplos de entre las nueve mediciones hechas. Se observa como la señal es detectada sin distorsión alguna, ajustándose de manera notable a la tendencia esperada y dando a entender que se tienen mediciones limpias y que el propio dispositivo funciona de manera más que correcta.

En la Tabla 3.1 se establecen los valores experimentales obtenidos (la opción ACT proporciona para  $I$ ,  $V$  y  $\rho$  el promedio de todos los valores medidos en cada realización experimental), así como los parámetros que marcan el contexto, esto es, temperatura, amplitud de corriente, frecuencia y duración de la medida. Nótese que no se aplica campo magnético.

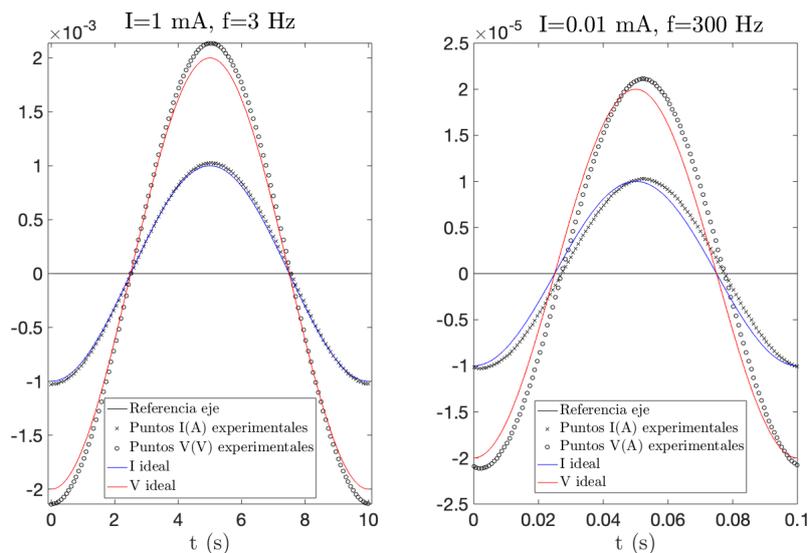


Figura 3.10: Resultados experimentales de dos de las nueve medidas ejecutadas. En línea sólida azul y roja la intensidad y el voltaje ideal respectivamente. En puntos y cruces los datos experimentales.

T (K)	I (mA)	f (Hz)	t (s)	V (mV)	$\rho$ ( $\Omega$ -cm)
288.393	1.026	3	10	$2.1987 \pm 0.0002$	$2.1427 \pm 0.0002$
288.392	0.1025	3	10	$0.22036 \pm 0.00004$	$2.1503 \pm 0.0004$
288.384	0.01027	3	10	$0.0220 \pm 0.0001$	$2.15 \pm 0.01$
288.388	1.026	30	1	$2.1991 \pm 0.0002$	$2.1431 \pm 0.0002$
288.395	0.1025	30	1	$0.2200 \pm 0.0001$	$2.147 \pm 0.001$
288.386	0.01027	30	1	$0.0220 \pm 0.0001$	$2.15 \pm 0.01$
288.428	1.026	300	0.1	$2.1981 \pm 0.0003$	$2.1422 \pm 0.0003$
288.387	0.1025	300	0.1	$0.2196 \pm 0.0001$	$2.142 \pm 0.001$
288.388	0.01027	300	0.1	$0.02200 \pm 0.00001$	$2.144 \pm 0.001$

Cuadro 3.1: Datos experimentales de las nueve medidas desarrolladas para los distintos valores de corriente y frecuencia.

Adicionalmente, se ha ejecutado un análisis de la curva I-V del cobalto. Para ello, se ha creado el fichero de una forma idéntica a la explicada anteriormente, con la salvedad de que, en la parte inferior de la ventana, se selecciona lógicamente la casilla de curva I-V y no la de resistividad. Una vez se abre el cuadro de diálogo referente a la curva I-V se rellenan los siguientes campos:

- Límite de intensidad: en la casilla *Current Limit* se indica la máxima amplitud de la corriente. En este caso se establecen 2 mA.
- Límites de potencia y voltaje: en las casillas *Power Limit* y *Voltage Limit* se introducen de forma respectiva 20 mW y 1000 mV. Estos límites se usan principalmente para proteger la muestra de posibles daños.
- *Settling time* y *Step Period*: el *Settling Time* es el tiempo que el dispositivo espera

en cada escalón de corriente antes de efectuar las medidas en el tiempo restante. El tiempo total se indica en *Step Period* en unidades de ciclos de potencia. Sabiendo la frecuencia de la línea de potencia, se obtiene el periodo de duración de la medida. Se introducen 5 ms y 2 ciclos.

- Puntos por cuadrante: en *Points per Quadrant* se establecen el número de escalones en cada cuadrante. En el caso de seleccionar cuatro cuadrantes se pueden tomar un máximo de 64 puntos en cada uno.
- Se seleccionan en la esquina superior derecha los cuadrantes a analizar y se marca las casillas *Constant Current Mode*, *Remove Voltage Offsets*, *Always Autorange* y *Sample 1*, donde la casilla *Remove Voltage Offsets* permite una medición del voltaje a intensidad nula para eliminar ese offset en todas las medidas subsiguientes.

En la Figura 3.11 aparece todo lo explicado en las líneas anteriores, mientras que en la Figura 3.12 se plasman gráficamente los resultados obtenidos en una de las experimentaciones llevadas a cabo, siendo los resultados, como se puede observar, tremendamente satisfactorios. La pendiente de la gráfica derecha de la Figura 3.12 es de  $G = 487.47 \pm 0.06 \text{ (k}\Omega\text{)}^{-1}$ , por lo que la resistividad resulta (recuérdese que se ha tomado  $A = 1 \text{ cm}^2$  y  $\ell = 1 \text{ cm}$ ),  $\rho = 2.0514 \pm 0.0002 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ , resultado muy similar a los expuestos en la Tabla 3.1.

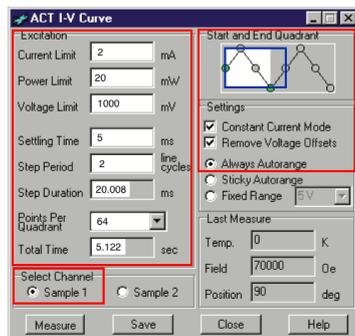


Figura 3.11: Ventana emergente para las medidas de curva I-V. Encuadradas en rojo, las casillas cumplimentadas. Encuadrados en azul, se hallan los cuadrantes durante los que se ejecutan las medidas de la Figura 3.12. Imagen modificada de [53].

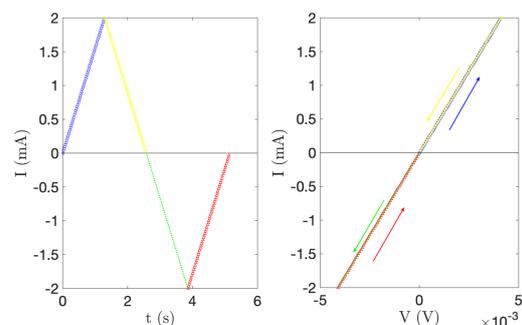


Figura 3.12: Izquierda: dinámica experimental de la intensidad en función del tiempo. Derecha: curva I-V experimental resultante de la dinámica de la izquierda. Las flechas indican el sentido de la aparición temporal de las parejas de valores.

Cabe destacar por último que en todas las experimentaciones desarrolladas los armónicos rondan los -90 dB, reforzando la idea de haber sido testigos de medidas limpias y satisfactorias en cuanto a los resultados acaecidos.

### 3.4. Preparación de muestras

Una vez se ha explicado de forma efectiva el funcionamiento del software ACT y se han comprobado experimentalmente sus tremendas cualidades, se detallará la preparación experimental de las muestras. Los dos objetivos principales son los materiales que se han mencionado y detallado durante todo el transcurso del trabajo, el grafeno y el  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ .

La preparación de las muestras tiene por objetivo poner contactos de oro en las láminas del sustrato que será de dióxido de silicio, eso sí, en la escala micrométrica, pues servirán de conexión para desarrollar las posteriores experiencias sobre las láminas 2D con la ayuda del software ACT. Con todo esto, la preparación consta de tres pasos esenciales: la litografía óptica, el *sputtering* y el *lift-off*.

La litografía óptica a su vez se conforma de tres procedimientos que son el vertido de resina y secado, el baño de rayos ultravioletas a modo de grabado y el revelado. Se explicarán con detalle todos estos procedimientos de forma meticulosa.

Una vez se está en el laboratorio, los primeros pasos antes de introducirse en la sala blanca de litografía con el mono de trabajo, consisten en encender la bomba rotatoria y abrir la línea de nitrógeno y el aire comprimido, para que todo funcione perfectamente en el interior de la sala. Numerosas son las ocasiones y en distintos aparatos en que se precisa de un pequeño vacío para sujetar las muestras, el cual no funciona sin abrir las líneas anteriormente expuestas. Ya se está en disposición, tras enfundarse el mono y los guantes, de entrar a la sala de litografía. Como se ha comentado, el primer paso consiste en el recubrimiento del sustrato con resina fotosensible Microposit S1813. Antes, se ha de encender la estufa donde tras el recubrimiento se procederá al secado. Se deja calentando (para evitar pérdidas de calor y por tanto ineficiencia, se cierra la ventana de ventilación que se suele dejar abierta tras acabar el proceso) para que una vez acabado el recubrimiento, la estufa ya esté a los  $90\text{ }^\circ\text{C}$  requeridos<sup>12</sup>.

Para el recubrimiento se hace uso del *spinner*<sup>13</sup>, un dispositivo con un disco central (hay varios tamaños dependiendo del tamaño de la muestra) y un agujero en el centro del disco que hace vacío y sirve de sujeción del sustrato de  $\text{SiO}_2$ . Es importante abrir la bomba de paso de vacío para que dicho efecto sea efectivo al encender el *spinner*. Se sitúa el sustrato encima del agujero de vacío y se vierte sobre la muestra la resina,

---

<sup>12</sup>En el manual de uso de la resina óptica se pueden consultar los grados a los que ha de estar a la estufa, así como la duración del proceso secado a esa temperatura.

<sup>13</sup>Como su propia palabra indica, el *spinner* tiene un disco central que gira a altas revoluciones, de forma que provoca que la resina se distribuya sobre la muestra.

que está guardada en nevera, con ayuda de una pipeta desechable de plástico de forma que se vierta por toda la muestra y no solamente por el centro. A mayor uniformidad del reparto inicial de la resina, más uniforme será el resultado una vez el *spinner* haya parado de girar. El *spinner* posee una tapa de plástico que se ha de cerrar para que en los giros no salga despedida resina. Se selecciona un giro a 5000 rpm, que representan un 83.4% de las 6000 rpm máximas que el aparato puede alcanzar (las rpm se indican en el dispositivo en forma de porcentaje) y son las indicadas para obtener un espesor de media micra aproximadamente. El resto de la resina, sería expulsada hacia los laterales en el transcurso del minuto en que se deja funcionar el dispositivo. Una vez se ha dado al botón *Stop* para que el *spinner* deje de girar, se levanta la tapa y se cierra la llave del vacío para poder separar la muestra con facilidad. En caso de que el recubrimiento no haya sido satisfactorio, se podría limpiar meticulosamente la muestra con acetona y repetir el procedimiento explicado.

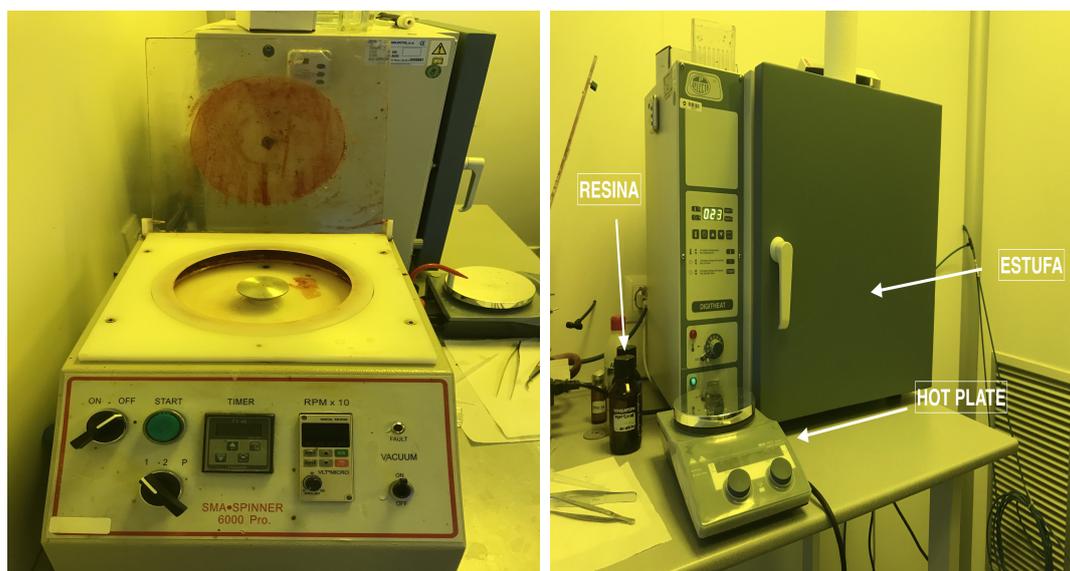


Figura 3.13: Izquierda: *Spinner*. Derecha: Estufa y *hot plate*.

Una vez se ha realizado el recubrimiento, se hace uso de la estufa para llevar a cabo el secado durante media hora a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Existen otras opciones para este proceso como es el *hot plate*, también presente en el laboratorio y que proporciona un secado más rápido, pues 2 minutos a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  son suficientes para tener las muestras secas. Como inconveniente con respecto a la estufa está el número de muestras que se pueden secar de forma simultánea. La estufa por ser una especie de horno permite introducir multitud de muestras a la vez, mientras que el *hot plate*, tiene claramente limitaciones espaciales. Se dejan secando las muestras y mientras tanto, se puede ir preparando el siguiente procedimiento, el grabado con ultravioletas.

El grabado se realiza para seleccionar la parte de la muestra (suele ser un motivo para servir de referencia o un dibujo más complicado para poner contactos) que uno pretende que se quede cubierto por la resina tras el revelado. Posteriormente, en el *sputtering*, se cubre la lámina al completo con cierto material (será oro en este caso) y tras el *lift-off*, se separa únicamente la parte grabada que presenta resina por debajo, quedando el negativo del motivo en oro, es decir, la lámina queda con los contactos micrométricos listos.

Se procede ahora al encendido general de la lámpara de UV y a la apertura de su llave de vacío, pues en la plataforma de 2 pulgadas donde se pondrá la muestra, también hay un agujero de vacío para una mejor sujeción de la lámina. Se enciende a continuación la unidad mediante una palanca y se enciende también la lámpara hasta que el voltaje se mantiene.

Se harán unos comentarios acerca de la alineadora presente en el conjunto de la lámpara. Recibe ese nombre debido a que es la utilidad que permite colocar la máscara en el lugar deseado, y de forma sumamente precisa, gracias a todos los mandos y tornillos micrométricos de manejo de los que dispone. La máscara por otro lado, es la plancha metálica que posee todos los motivos y dibujos que se deseen grabar. Nótese que los detalles de estos dibujos no son perceptibles a simple vista, pues son motivos micrométricos necesarios para el transporte con nanomateriales. Adicionalmente, el dispositivo posee microscopios y una pantalla integrada, a través de la que es factible la visualización de lo que se considere pertinente.

Una vez el secado está listo tras pasar la media hora, se extraen las muestras de la estufa. En situaciones en las que se pretende realizar un ataque químico agresivo puede ser recomendable un segundo curado en la estufa para endurecer aún más la resina (este segundo curado se suele realizar a unos 10-20 °C por encima). Se enciende el control de la lámpara y se realiza un test automático para comprobar que todo está correcto. Se coloca la muestra a grabar en la plataforma sujeta con el vacío y la máscara se sitúa en una plataforma superior situada unos centímetros más hacia dentro del dispositivo y justo debajo en la zona de alcance de los microscopios. La plataforma donde se coloca la muestra se mueve hacia dentro y hacia fuera a través de un carril, es decir, cuando se quiere proceder al grabado se empuja la plataforma hacia dentro y la muestra quedaría, en caso de haber efectuado una buena alineación, unos centímetros por debajo pero en la misma vertical del motivo de la máscara que se desea grabar. Al ser resina positiva, la parte opaca de la máscara, es decir, la que provoca reflexión (el dibujo propiamente dicho), es la que hace que la resina que está debajo no sea iluminada y consecuentemente se quede tras el revelado. La parte que es iluminada por el contrario se desprenderá. Tras

colocar la máscara en ese pedestal superior se activa el *Mask Vacuum* para asegurar la fijación de la misma. Es importante ser muy cuidadosos en general, y con este objeto en particular, pues su fabricación no es para nada trivial y el precio así lo refleja.

Cuando hay certeza de que la muestra está debajo del motivo y abarca toda su extensión, se da al botón de *Load* y la plataforma se eleva hasta que la lámina queda escasos milímetros por debajo la máscara. En caso de seguir con la certeza de que la colocación es apropiada se activa el botón *Contact*, para que hagan contacto muestra y máscara. A continuación, se presiona en el botón *Head Lock* para que la posición quede fijada, y se procede tras seleccionar una duración de 18 segundos en la opción *Exposure Time* del menú del software, al baño de UV activando la tecla *Expose*. En caso contrario, se activa la opción *Clear* y la plataforma con la muestra desciende de nuevo hasta la altura del carril. En ese caso, se procedería a un pequeño retoque de la posición con el objetivo de que en el próximo intento, ya sí, la alineación sea perfecta. Es importante tener la precaución de no dirigir la vista directamente hacia la fuente de UV mientras se efectúa el baño. Tras pasar los 18 segundos, se rueda la plataforma hacia nosotros y se extrae la muestra en la que se ha de percibir, aunque muy difusamente el motivo grabado. Precisamente, el objetivo del siguiente paso es revelar dicho grabado.

Tras apagar toda la maquinaria usada para el grabado, es turno ahora del revelado, que se lleva a cabo con la ayuda de un recipiente de revelador y otro de agua destilada. El revelador, MF319, es un ácido suave y protagoniza el primer paso. Se introduce con ayuda de las pinzas la muestra, con el motivo hacia arriba, en el recipiente del revelador, y se deja actuar durante un minuto aproximadamente. A medida que transcurre ese tiempo, se ha de percibir que la resina de la parte que ha sido iluminada en el paso anterior, se empieza a desprender de la lámina (se observan unas hebras muy delicadas flotando en el ácido). Una vez se considera que la resina sobrante ya se ha despegado, se coge de nuevo la muestra con las pinzas y se introduce en el recipiente con el agua destilada, en el que se deja durante 10-20 segundos, evento tras el cual se procede al secado meticuloso de las dos caras usando una pistola de nitrógeno seco. Este es un paso tremendamente importante, pues al contrario de lo que en un principio pueda parecer, el agua, a diferencia de la acetona, es muy difícil de secar bien, y de no hacer el proceso satisfactoriamente, pueden quedar surcos que obviamente deterioren el resultado final.

Tras completar el secado de la muestra, el resultado está dispuesto para ser analizado mediante microscopía de reflexión. En la Figura 3.14 se observan los resultados de algunas muestras trabajadas.

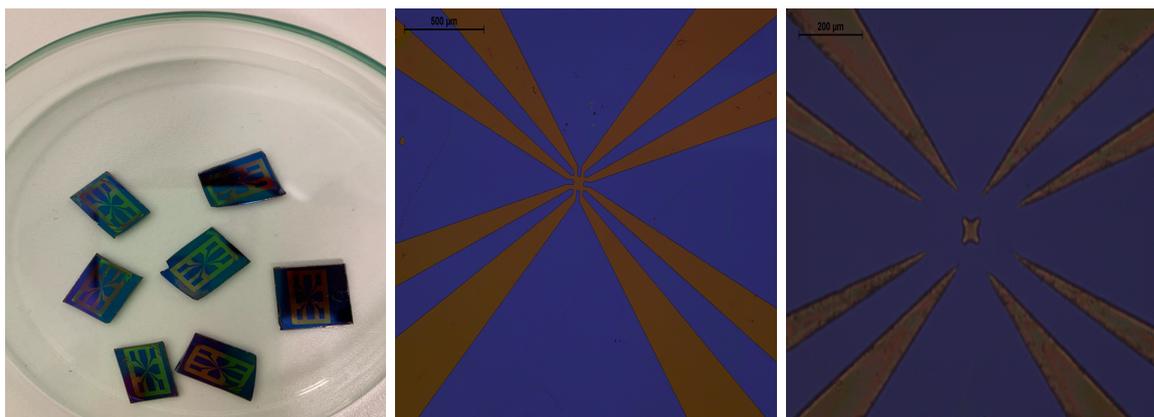


Figura 3.14: Resultado de la litografía óptica en las láminas de  $\text{SiO}_2$ . En el centro, resultado immaculado, con el motivo perfectamente definido y cubierto de resina. La barra de escala es de medio milímetro. A la derecha, se observa un mal resultado, debido quizás al exceso de tiempo en el revelador. La barra de escala es de 0.2 milímetros.

El proceso de litografía está completado. Es momento de embarcarse en el método de pulverización catódica o *sputtering*, cuyo objetivo final es el depósito en la muestra de una película de oro de espesor nanométrico. En este proceso, se usa una plataforma de deposición de capas finas conformada por varios módulos: la campana de *sputtering* (compartimento donde se lleva a cabo el procedimiento propiamente dicho), las bombas turbo y rotatoria (se conectan y desconectan con la campana a través de una palanca denominada válvula de fuerza y sirven para evacuar presión de la misma) y el conjunto de dispositivos electrónicos conectados al sistema que permiten el control y programación de los pasos realizados en el procedimiento de *sputtering*. En la Figura 3.15 se tiene una imagen general de la plataforma de trabajo.

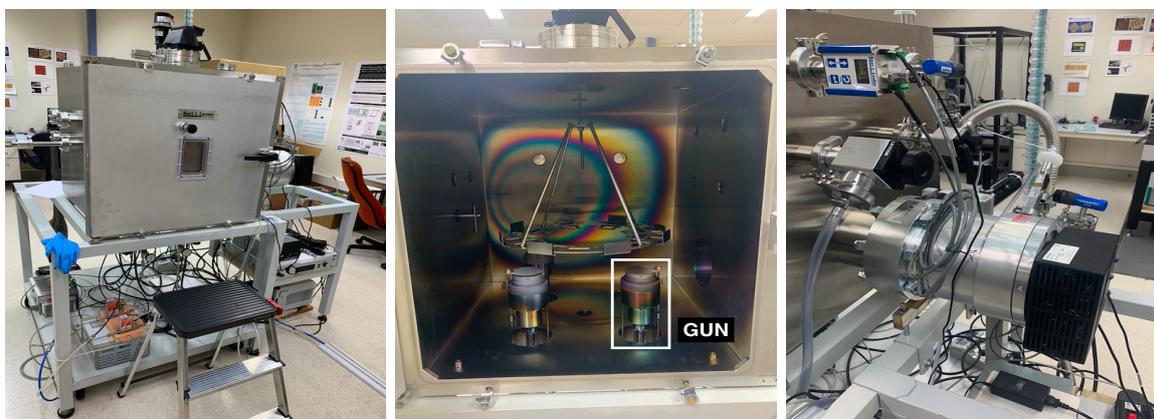


Figura 3.15: Plataforma de *sputtering* Kurt J. Lesker. A la izquierda y en el centro, exterior e interior de la campana, respectivamente. A la derecha, turbo, válvula de fuerza y rotatoria.

La campana está a una presión inferior a la presión atmosférica, por lo que antes de poder abrirla, se han de igualar ambas presiones en un proceso que se denomina venteo. Se cierra la válvula de fuerza para incomunicar la campana y la turbo (solo se pretende subir la presión de la campana) y se abre una llave situada en la parte inferior de la campana que ha de provocar un pequeño aumento de la presión en esta sin que varíen los parámetros barométricos de la turbo. Una vez se confirma tal suceso, se abre la llave de nitrógeno. Se procede a la apertura de la ruleta de venteo hasta que el medidor marca  $1.09 \cdot 10^3$  Torr (los detectores de presión son de convección), presión que tras cerrar la llave de venteo y la línea de nitrógeno, permite abrir la campana. En el interior de esta hay cuatro módulos, llamados *guns* (magnetrones) (véase imagen central de la Figura 3.15), en los que se puede llevar a cabo el *sputtering*<sup>14</sup>. Cada uno de ellos está formado por una montura de capas atornilladas. Entre esas capas, hay presentes un cátodo justo debajo del blanco del material con el que se recubre la muestra y un ánodo encima de dicho blanco. Antes de explicar más en detalle los aspectos físicos que rigen el proceso de *sputtering*, se detallarán los pasos restantes hasta llegar a la situación en que se inicia el método.

Con las muestras montadas en los *guns* correspondientes (se usa grasa de vacío para adherir la lámina al portamuestras), y tras introducir en cada *gun* el material que se pretende depositar (oro en este caso), se cierra la campana y se establece vacío dentro de ella, esencial en el proceso de *sputtering*. Para ello, se cierra la comunicación entre la rotatoria y la turbo y se hace bajar la presión en la campana hasta  $10^{-2}$  Torr, momento en el que se reabre la comunicación para efectuar el ultravacío, técnica para eliminar presiones espúreas y potenciales contaminantes. Se ha de dejar el proceso en marcha durante un día de forma aproximada hasta que se consigue el ultravacío, medido por un detector especial denominado *ion gauge* que se activa selectivamente cuando se quiere comprobar si dicho vacío está listo, instante en el que el *ion gauge* marca una presión de aproximadamente  $8 \cdot 10^{-8}$  Torr. Se abre a continuación, de forma delicada, la línea del argon para introducir el gas en la campana y ya se está en disposición de hacer el *sputtering*.

El *sputtering* magnetrón es una tecnología de deposición que involucra un plasma generado a partir del gas argon que se introduce y se regula a unas presiones en el rango de los mTorr. Se elige este gas debido a que es un gas noble (no reacciona químicamente), es relativamente pequeño como para ser arrastrado por el campo y relativamente grande como para arrancar los iones del blanco. La superficie del mismo es erosionada por los iones de argon de alta energía del plasma, y los átomos de oro liberados se desplazan por el vacío hasta depositarse en la muestra y formar, de esa manera, una fina película

---

<sup>14</sup>El *sputtering* llevado a cabo es de tipo magnetrón pues un campo magnético se aplica durante el proceso.

[54]. Se aplica una diferencia de potencial en continua (elemento esencial para la creación de un campo intenso) entre cátodo y ánodo<sup>15</sup>, separados una distancia milimétrica. De esta manera, aplicando un voltaje alto (típicamente de centenares de voltios en corriente continua) el campo eléctrico es muy intenso en esa región. Los electrones presentes en el gas argón son acelerados alejándose del cátodo y colisionan con átomos del propio argón, hecho que produce una repulsión electrostática de los electrones y por tanto la ionización del gas. El gas ionizado positivamente es a su vez acelerado hacia el cátodo dando lugar a colisiones de alta energía y provocando el desprendimiento de átomos de oro, con suficiente energía cinética como para alcanzar el sustrato. Durante este proceso tienen importancia los imanes que confinan a los electrones en órbitas circulares y en las cercanías de la superficie del objetivo (se aplica un campo magnético perpendicular al campo eléctrico), favoreciendo la generación del plasma y, por tanto, la deposición [54].

En la estructura de capas de los *guns*, hay una oblea de cobre debajo del oro que favorece la conductividad térmica y que, además, sirve de protección en el caso de perforar el blanco, para no afectar al magnetrón. Es importante también encender el sistema de refrigeración mediante agua, ya que en el transcurso del proceso se disipa potencia.

Normalmente, se establece un flujo de 5 mTorr para la introducción del argón en la campana. Esto se realiza abriendo una válvula de aguja de forma paulatina para evitar una subida de presión excesiva detrás de la turbo provocada por el gas remanente de anteriores experimentos. Es importante realizar una especie de simulación del procedimiento que se quiere llevar a cabo para comprobar si el plasma en dicha situación experimental estabiliza de forma positiva. Este proceso se denomina *presputtering*. Tras el mismo, se tiene que aplicando 100 W, el plasma estabiliza de forma satisfactoria<sup>16</sup>.

Adicionalmente, se han de tener en cuenta dos aspectos tras el *presputtering*. Por un lado, cada material tiene su ritmo de deposición particular, fundamentado en sus propiedades físicas y los parámetros de corriente, tensión, potencia y duración que se elijan para el experimento concreto. Por otro lado, los cuatro *guns* permiten hacer depósitos de varios materiales en varias muestras o incluso la elaboración de multicapas sobre una única. Para ello, dentro de la campana y uniendo los *guns*, hay un sistema de brazos rotatorios programable por ordenador para ir depositando en la muestra con un material específico o con distintos materiales y distintos espesores según se requiera. Mediante un software de ordenador, se programan los movimientos de rotación que ha de realizar la plataforma circular de la imagen central de la Figura 3.15. Estos movimientos se realizan para, o bien

---

<sup>15</sup>El ánodo comúnmente actúa como tierra.

<sup>16</sup>Cuando se habla de los parámetros con los que se ha llevado a cabo el *sputtering*, se suelen tratar las potencias efectuadas, pues guardan relación de proporcionalidad con la tasa de deposición.

poner una misma muestra encima de varios *guns* con el objetivo de fabricar multicapas, o bien ir poniendo sucesivamente varias muestras encima del *gun* que se requiera. Dentro de la campana, y manejable desde el exterior, hay un brazo que sirve para abrir y cerrar las compuertas de protección de las muestras. Estas evitan deposiciones no deseadas en el proceso de *sputtering* de otra de las láminas.

Para el caso que nos ocupa, y basados en experiencias anteriores se realiza *sputtering* sobre varias muestras en los *guns* 2 y 3 de 60 segundos (para que crezcan 60 nm de Au) a 100 W (el sistema proporciona después los valores de tensión e intensidad, 442 V y 225 mA de forma respectiva).

Tras finalizar el depósito con el Au se evacúa el argón de la campana, se cierran la válvula y la línea de argón, y se reabre la válvula de fuerza. Se cierra la línea de refrigeración y se apaga la fuente. Solo queda nivelar las presiones al día siguiente para abrir la campana y extraer las muestras para el *lift-off*.

El *lift-off* simplemente consiste en la introducción de las muestras en un recipiente con isopropanol que a su vez se deja de pie en un equipo de ultrasonidos con forma de cuenco y con unos milímetros de agua. La base física de tal procedimiento consiste en la aplicación de ultrasonidos que penetran en el recipiente que contiene a las muestras, y que son capaces de despegar la resina que se había quedado tras el revelado debido a que estaba debajo de la parte opaca de la máscara. Por supuesto, al levantar la resina, esta levanta consigo la película nanométrica de oro que tiene encima, quedando cubierto de oro únicamente los contactos que se deseaban poner en tan reducida escala.



Figura 3.16: Dispositivo de ultrasonidos para el *lift-off*.

Con el proceso llevado a cabo de esta manera, el resultado no es el ideal, tal y como se atestigua en las imágenes de la Figura 3.17. Tras introducir las muestras en el recipiente para el *lift-off*, se aprecia como el oro se empieza cuartear en exceso, desprendiendo parte

del oro de zonas en las que no cabía esperar tal comportamiento por no tener resina en la parte inferior, es decir, ser parte de los contactos propiamente dichos.



Figura 3.17: Muestras tras el *sputtering* y el *lift-off*. Se aprecia como los ultrasonidos han cuarteado en exceso la película de oro, perdiéndose la alta resolución micrométrica de los contactos.

Se pasa a creer que el problema reside en el hecho de usar únicamente oro para el *sputtering*, depositándolo directamente sobre el sustrato. Se decide, consecuentemente, depositar previamente cromo, para lo cual se realizan cuatro pruebas diferentes. Se usan como referencia las experiencias de otras realizaciones experimentales que usaron Cr (se tiene apuntado en el histórico que el Cr crece a razón de 15 nm/min a 100 W) y el objetivo final es realizar un recubrimiento de 4 nm de Cr y 40 nm de Au. Además, por un lado se prueba en algunas de las realizaciones a disminuir el flujo a 3.2 mTorr para favorecer la deposición del cromo y, por otro, a la hora de realizar el *sputtering* para dicho material, se establecen 50 W, para que el resultado final sea más rugoso y, por ende, gane adherencia. Los depósitos realizados son:

1. La primera de las muestras se recubre únicamente con 60 nm de Cr a 50 W y 3.2 mTorr con  $V=359$  V e  $I=137$  mA.
2. La segunda se cubre con 5 nm de Cr a 50 W y 3.2 mTorr con  $V=359$  V e  $I=138$  mA, además de 40 nm de Au a 100 W con  $V=469$  V e  $I=212$  mA.
3. La tercera lámina de silicio se deposita con los mismos parámetros que en el punto anterior, pero con la salvedad de que el flujo se establece en 5 mTorr (para el Cr, se tiene  $V=301$  V e  $I=165$  mA y para el Au,  $V=442$  V e  $I=225$  mA).
4. En la cuarta y última muestra se crecen 2 nm de Cr a 3.2 mTorr y 50 W con  $V=358$  V e  $I=138$  mA y también 40 nm de Au a 100 W con  $V=471$  V e  $I=221$  mA.

Todas las muestras, tras extraerlas de la plataforma de *sputtering* y someterlas al *lift-off*, no presentan anomalía alguna. Se está, por tanto, en disposición de realizar la

litografía sobre más muestras, para desarrollar el *sputtering* mencionado en las líneas inmediatamente anteriores, y para su posterior uso en los experimentos con la opción ACT en la Escuela Politécnica de Mieres. Sin embargo, no pudieron llevarse a cabo más experimentos debido al estado de confinamiento que tuvimos a partir del mes de marzo.

Entre la gran cantidad de experiencias de transporte con corriente que ofrece la opción, se pretenden realizar en un futuro aquellas para las que se han sentado no solamente los detalles experimentales, sino las bases teóricas. Dichas medidas son:

- Medida de la resistividad en una lámina de grafeno y el estudio de su dependencia con la temperatura.
- Análisis del Efecto Hall en una lámina de  $\alpha - \text{MoO}_3$ . Obtención del coeficiente Hall a partir de la ecuación (3.13), variando tanto la corriente como el campo magnético, y la comprobación del ajuste que se tiene a la expresión teórica obtenida en (3.12), obteniendo experimentalmente de esa forma, el signo de los portadores de carga. También se podría analizar la dependencia del voltaje Hall con la temperatura, para obtener una estimación de la densidad de portadores positivos y negativos presente en la lámina con ayuda de la expresión general de la ecuación (3.11).



# Conclusiones

Tras haber desarrollado los aspectos básicos más importantes de la metodología óptica y el transporte electrónico de los materiales bidimensionales, se han de recapitular las conclusiones de mayor entidad.

Desde la perspectiva óptica se han obtenido analíticamente las relaciones de dispersión de los polaritones en variados contextos experimentales. Además, se han analizado conceptos como el de vida media o longitud de propagación, esenciales estos en el estudio experimental de dichas cuasipartículas. En concreto, se ha calculado la relación de dispersión de los polaritones en una lámina biaxial y se ha utilizado dicha expresión funcional para caracterizar la respuesta óptica del  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> en el régimen de los terahercios, régimen espectral del que se han descrito sus llamativas aplicaciones y en el que no se habían detectado fonones polaritones de forma experimental hasta la fecha. Este hallazgo a buen seguro abrirá las puertas hacia numerosos estudios y en muy diversos materiales.

Con respecto la perspectiva del transporte electrónico, se han analizado en un marco teórico los aspectos a probar experimentalmente tras la puesta a punto de un dispositivo de medida de precisión en la Escuela Politécnica de Mieres. La expresión para la conductividad óptica del grafeno se ha logrado tras un básico pero interesante desarrollo de la estructura de bandas y la transmitancia de dicho material. Adicionalmente, aunque no han podido culminarse debido al extraordinario estado de confinamiento en el que nos hemos encontrado durante este curso, se han explicado las nociones esenciales en un estudio del transporte electrónico en semiconductores y han sido detallados los métodos de comprobación experimental de estos fenómenos con el dispositivo ACT.

Desde el punto de vista académico-personal, este trabajo ha servido para unificar y dar cuerpo a multitud de conceptos que se han visto en el transcurso de la carrera y, de forma especial, en el módulo de la Física de la Materia Condensada. La variedad de conceptos tratados en el trabajo y la mezcla entre estudios teóricos y experimentales que se han efectuado, me dejan con la sensación de haber realizado un trabajo completo y del que he aprendido infinidad de cosas, que a buen seguro me servirán en el futuro. Formación académica aparte, la vivencia de haber experimentado de cerca, aunque desde fuera, uno

de los ambientes, el de la investigación, en los que uno puede acabar desarrollando su carrera profesional, contribuyen en gran medida a una formación versátil, conclusión más que destacable de este recorrido que sirve de colofón al trabajo de años.

# Índice de Figuras

1.1.	Familias de materiales bidimensionales . . . . .	2
1.2.	Clases de polaritones . . . . .	10
1.3.	Esquema del sistema de ejes en la intercara de separación entre un medio transparente no magnético lineal e isótropo con permitividad $\varepsilon_1$ y un medio metálico isótropo con permitividad $\varepsilon_2(\omega)$ . . . . .	16
1.4.	Plasmones polaritones de volumen y de superficie en Ag sin pérdidas . . .	19
1.5.	Plasmones polaritones de volumen y de superficie en Ag con pérdidas . . .	20
1.6.	Diagrama de la configuración experimental empleada para la excitación de ondas de superficie en grafeno . . . . .	22
1.7.	Diagrama de la configuración experimental empleada para la excitación de ondas de superficie en $\alpha - \text{MoO}_3$ . . . . .	23
1.8.	Estructura del $\alpha - \text{MoO}_3$ . . . . .	23
2.1.	Esquema del sistema de ejes. Se tiene una lámina biaxial con tensor permitividad $\hat{\varepsilon}_2$ ( $-d < z < 0$ ), entre dos medios no magnéticos isótropos y lineales con permitividades $\varepsilon_1$ ( $z > 0$ ) y $\varepsilon_3$ ( $z < -d$ ) respectivamente. . . . .	36
2.2.	Esquema, a través de la notación de Dirac, de la dirección de las ondas en cada uno de los medios del problema. Arriba(abajo) vectores $s$ y $p$ de polarización en el medio 1 (medio 3) con ondas propagándose en el sentido positivo (negativo) del eje $z$ . En el medio, el material biaxial con vectores ordinario y extraordinario y ondas con propagación en ambos sentidos del eje $z$ . . . . .	38
2.3.	Amplitudes de campo cercano detectadas con el s-SNOM en una lámina de espesor 250 nm de $\alpha - \text{MoO}_3$ sobre $\text{SiO}_2$ . . . . .	45
2.4.	Izquierda: Espectroscopía de línea en la muestra de $\alpha - \text{MoO}_3$ . Derecha: Relación de dispersión de los polaritones en $\alpha - \text{MoO}_3$ según la dirección de cada eje en el plano . . . . .	46
2.5.	Curvas de isofrecuencias experimentales de polaritones en $\alpha - \text{MoO}_3$ . . . .	47
2.6.	Espectroscopía de reflexión y transmisión no polarizadas para $\alpha - \text{MoO}_3$ .	48
2.7.	Permitividad dieléctrica del $\text{SiO}_2$ entre 0 y $2000 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	50

2.8. Permitividades dieléctricas ajustada y teórica (ab-initio) en cada una de las direcciones cristalinas del $\alpha - \text{MoO}_3$ en MIR/FIR . . . . .	51
2.9. Permitividades dieléctricas ajustada y teórica (ab-initio) en cada una de las direcciones cristalinas del $\alpha - \text{MoO}_3$ en los THz . . . . .	52
2.10. Ajuste teórico de la relación de dispersión de SPhPs en régimen de gran índice de refracción de los modos en láminas de $\alpha - \text{MoO}_3$ entre aire y $\text{SiO}_2$ para distintos espesores de la lámina de $\alpha - \text{MoO}_3$ en los THz . . . . .	54
3.1. Orbitales atómicos de los electrones de valencia en los átomos de carbono de la red de grafeno . . . . .	56
3.2. Izquierda: Red <i>honeycomb</i> del grafeno. Derecha: Representación de los orbitales $p_z$ cuya hibridación da lugar a los enlaces y, posteriormente, a las bandas $\pi$ . . . . .	57
3.3. Estructura de bandas del grafeno . . . . .	59
3.4. Diagrama de niveles para un metal, un semiconductor y un aislante . . . . .	63
3.5. Estructura de bandas en las direcciones de los puntos de especial simetría del sólido de Si (izquierda) y GaAs (derecha) . . . . .	64
3.6. Diagrama geométrico de cables para la medida de la resistividad, y portamuestras con zonas de medición . . . . .	70
3.7. Diagrama de contactos para medidas de Efecto Hall, con esquemas de medición errónea y correcta de cuatro y cinco puntas, respectivamente . . . . .	71
3.8. Diagrama de conexiones para el portamuestras con dos muestras . . . . .	74
3.9. Ventanas interactivas a cumplimentar antes de ejecutar la medición de resistividad . . . . .	75
3.10. Resultados experimentales de las medidas de resistividad . . . . .	76
3.11. Ventana emergente para las medidas de curva I-V . . . . .	77
3.12. Resultados experimentales de la curva I-V en cobalto . . . . .	77
3.13. Izquierda: <i>Spinner</i> . Derecha: Estufa y <i>hot plate</i> . . . . .	79
3.14. Resultado de la litografía óptica en las láminas de $\text{SiO}_2$ . . . . .	82
3.15. Plataforma de <i>sputtering</i> Kurt J. Lesker . . . . .	82
3.16. Dispositivo de ultrasonidos para el <i>lift-off</i> . . . . .	85
3.17. Muestras tras el <i>sputtering</i> y el <i>lift-off</i> . . . . .	86

# Índice de Tablas

2.1. Comparación cuantitativa de las predicciones del modelo ab-initio y el formalismo TO-LO para las bandas <i>Reststrahlen</i> del $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	53
3.1. Datos experimentales de las nueve medidas desarrolladas para los distintos valores de corriente y frecuencia. . . . .	76



# Bibliografía

- [1] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y *et al* (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. **306**(5696): 666–669
- [2] Ajayan P, Kim P, Banerjee K (2016) Two-dimensional van der Waals materials. *Physics Today*. **69**: 38–44
- [3] Novoselov KS, Mishchenko A, Carvalho A, Castro-Neto AH (2016) 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*. **353**(6298)
- [4] Castellanos-Gómez A (2016) Why all the fuss about 2D semiconductors? *Nature Photonics*. **10**(4): 202–204
- [5] Kalantar-Zadeh K, Zhen-Ou J, Daeneke T, Mitchell A, Sasaki T *et al* (2016) Two dimensional and layered transition metal oxides. *Applied Materials Today*. **5**: 73–89
- [6] Azadmanjiri J, Srivastava V, Kumar P, Wang J, Yu A (2018) Graphene-supported 2D transition metal oxide heterostructures. *Journal of Materials Chemistry A*. **6**
- [7] Yang T, Song T, Callsen M, Zhou J, Chai J *et al* (2018) Atomically Thin 2D Transition Metal Oxides: Structural Reconstruction, Interaction with Substrates, and Potential Applications. *Advanced Materials Interfaces*. **6**: 1801160
- [8] Chen J, Badioli M, Alonso-González P, Thongrattanasiri S, Huth F *et al* (2012) Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons. *Nature*. **487**: 77–81
- [9] Ma W, Alonso-González P, Li S, Nikitin A, Yuan J *et al* (2018) In-plane anisotropic and ultra-low-loss polaritons in a natural van der Waals crystal. *Nature*. **562**(7728): 557–562
- [10] Maier SA (2007) Plasmonics: Fundamentals and Applications. *Springer*.
- [11] Born M, Wolf E, Bhatia AB, Clemmow PC, Gabor D *et al* (1999) Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. *Cambridge University Press*. 7th Edition.

- [12] Basov DN, Fogler MM, García de Abajo FJ (2016) Polaritons in van der Waals materials. *Science*. **354**(6309)
- [13] Greffet JJ, Carminati R, Joulain K, Mulet JP, Mainguy S *et al* (2002) Coherent Emission of Light by Thermal Sources. *Nature*. **416**: 61-64
- [14] Gobin A, Lee MH, Halas N, James W, Drezek R *et al* (2007) Near-Infrared Resonant Nanoshells for Combined Optical Imaging and Photothermal Cancer Therapy. *Nano letters*. **7**: 1929–1934
- [15] Folland TG, Nordin L, Wasserman D, Caldwell J (2019) Probing polaritons in the mid- to far-infrared. *Journal of Applied Physics*. **125**: 191102
- [16] Álvarez-Pérez G (2018) Polaritons in biaxial crystal. Master Thesis. CIC nanoGUNE, San Sebastián
- [17] Gonçalves PAD, Peres NMR (2015) An Introduction to Graphene Plasmonics. *World Scientific*.
- [18] Ju L, Geng B, Horng J, Girit C, Martin M *et al* (2011) Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials. *Nature Nanotechnology*. **6**: 630-634
- [19] Huang P, He Y, Cao C, Lu ZH (2014) Impact of lattice distortion and electron doping on  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> electronic structure. *Scientific reports*. **4**: 7131
- [20] Peelaers H, Chabinyo M, van de Walle C (2017) Controlling n-Type Doping in MoO<sub>3</sub>. *Chemistry of Materials*. **29**: 2563–2567
- [21] Kumar A, Pandey G (2017) Synthesis, Characterization, Effect of Temperature on Band Gap Energy of Molybdenum Oxide Nano Rods and Their Antibacterial Activity. *American Journal of Nanoscience*. **3**(4): 81–85
- [22] Sateesh B, Govindarajan S, English N, Yam C, Chen M (2018) Tweaking the Electronic and Optical Properties of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> by Sulphur and Selenium Doping: a Density Functional Theory Study. *Scientific Reports*. **8**: 1–12
- [23] Frindt RF (1966) Single Crystals of MoS<sub>2</sub> Several Molecular Layers Thick. *Journal of Applied Physics*. **37**(4): 1928–1929
- [24] Joensen P, Frindt FR, Morrison SR (1986) Single-layer MoS<sub>2</sub>. *Materials Research Bulletin*. **21**(4): 457–461
- [25] Sangwan V, Hersam M (2018) Electronic Transport in Two-Dimensional Materials. *Annual Review of Physical Chemistry*. **69**

- [26] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, Palacios T, Neumaier D *et al* (2014) Electronics based on two-dimensional materials. *Nature Nanotechnology*. **9**: 768–779
- [27] Jariwala D, Sangwan V, Lauhon L, Marks T, Hersam M (2014) Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *ACS nano*. **8**
- [28] Obaya JR (2018) Plasmones en grafeno: fenómenos cuánticos. Trabajo de Fin de Grado. Universidad de Oviedo
- [29] Novoselov KS, Jiang Z, Zhang Y, Morozov SV, Stormer HL *et al* (2007) Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science*. **315**(5817): 1379
- [30] Rafiee J, Mi X, Gullapalli H, Thomas AV, Yavari F *et al* (2012) Wetting transparency of graphene. *Nature Materials*. **11**(3): 217–222
- [31] Sharma V, Arya D, Jhildiyal M (2011) Terahertz Technology and Its Applications.
- [32] Ashish YP, Deepak DS, Kiran BE, Deelip VD (2013) Terahertz technology and its applications. *Drug Invention Today*. **5**(2): 157–163
- [33] Kemp M, Taday P, Cole B, Cluff JA, Fitzgerald A *et al* (2003) Security Applications of Terahertz Technology. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*. **5070**
- [34] Landau LD, Lifshitz EM (1984) Electromagnetic waves in anisotropic media. Chapter XI. *Electrodynamics of Continuous Media*. 2nd Edition. Pergamon. **8**: 331–357
- [35] Li P, Dolado I, Alfaro-Mozaz FJ, Casanova F, Hueso LE *et al* (2018) Infrared hyperbolic metasurface based on nanostructured van der Waals materials. *Science*. **359**(6378): 892–896
- [36] Álvarez-Pérez G, Voronin K, Volkov V, Alonso-González P, Nikitin A *et al* (2019) Analytical approximations for the dispersion of electromagnetic modes in slabs of biaxial crystals. *Physical Review B*. **100**
- [37] Dai S, Fei Z, Ma Q, Rodin AS, Wagner M *et al* (2014) Tunable Phonon Polaritons in Atomically Thin van der Waals Crystals of Boron Nitride. *Science*. **343**(6175): 1125–1129
- [38] Zheng Z, Xu N, Oscurato SL, Tamagnone M, Sun F *et al* (2019) A mid-infrared biaxial hyperbolic van der Waals crystal. *Science Advances*. **5**(5)
- [39] Álvarez-Pérez G, Folland TG, Errea I, Taboada-Gutiérrez J, Duan J *et al* (2019) Infrared permittivity of the biaxial van der Waals semiconductor  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> from near- and far-field correlative studies. *Applied Physics*.

- [40] Low T, Roldán R, Wang H, Xia F, Avouris P *et al* (2014) Plasmons and Screening in Monolayer and Multilayer Black Phosphorus. *Physical Review Letters*. **113**(10)
- [41] Zheng Z, Chen J, Wang Y, Wang X, Chen X *et al* (2018) Highly Confined and Tunable Hyperbolic Phonon Polaritons in Van Der Waals Semiconducting Transition Metal Oxides. *Advanced Materials*. **30**(13): 1705318
- [42] Seguin L, Figlarz M, Cavagnat R, Lassègues JC (1995) Infrared and Raman spectra of MoO<sub>3</sub> molybdenum trioxides and MoO<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O molybdenum trioxide hydrates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **51**(8): 1323–1344
- [43] Nazri G, Julien C (1992) Far-infrared and Raman studies of orthorhombic MoO<sub>3</sub> single crystal. *Solid State Ionics*. **53-56**: 376–382
- [44] Theiss W (1995) Optical Properties of Porous Silicon. PhD Thesis. Aachen University of Technology RWTH.
- [45] Dai J, Zhang J, Zhang W, Grischkowsky D (2004) Terahertz time-domain spectroscopy characterization of the far-infrared absorption and index of refraction of high-resistivity, float-zone silicon. *J. Opt. Soc. Am. B*. **21**(7): 1379–1386
- [46] Peres NMR (2010) Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction. *Reviews of Modern Physics*. **82**(3): 2673—2700
- [47] Hibridaciones del carbono.  
<https://www.textoscientificos.com/quimica/organica/hibridacion-carbono> Acceso: 21-06-2020.
- [48] Castro-Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK (2009) The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**: 109–162
- [49] Zhou M, Liu Z, Ming W, Wang Z, Liu F (2014) sd(2) Graphene: Kagome band in a hexagonal lattice. *Physical review letters*. **113**(23): 236802
- [50] Abergel DSL, Apalkov V, Berashevich JA, Ziegler K, Chakraborty T (2010) Properties of graphene: a theoretical perspective. *Advances in Physics*. **59**: 261–482
- [51] Ibach H, Lüth H (2009) Solid-state physics: An introduction to principles of materials science. *Springer-Verlag*. 4th Edition.
- [52] Ashcroft NW, Mermin ND (1976) Solid State Physics. *HRW international Editions*.

- [53] Quantum Design (2019) Physical Property Measurement System. AC Transport Option User's Manual.  
[https://web.njit.edu/~tyson/PPMS\\_Documents/PPMS\\_Manual/1584-100%20Rev.%20D4%20\(pq\)%20ACT.pdf](https://web.njit.edu/~tyson/PPMS_Documents/PPMS_Manual/1584-100%20Rev.%20D4%20(pq)%20ACT.pdf).
- [54] Angstrom Engineering. Magnetron Sputtering.  
<https://angstromengineering.com/tech/magnetron-sputtering/> Acceso: 23-06-2020.