



# Heteroestructuras basadas en calcogenuros de metales de transición acopladas con grafeno como medio de detección de moléculas gaseosas

Miguel Ángel Hernández Vázquez<sup>1</sup>, Daniel Olgún Melo<sup>1</sup>, Emmanuel Vallejo Castañeda<sup>2</sup>

1. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I. P. N. Unidad Querétaro. Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Qro. CP 76230, México

2. Escuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Apan-Calpulalpan Km. 8, Col. Chimalpa, C.P. 43920, Apan, Hidalgo, México  
[miguelhvazquez@outlook.com](mailto:miguelhvazquez@outlook.com)

## Introducción

Existen varios gases tóxicos que son difíciles de detectar, debido a su baja concentración en el aire o a la falta de tecnologías para su detección. Algunos ejemplos de estos gases son el monóxido de carbono (CO), el cual es un gas tóxico, explosivo, incoloro, inodoro e insípido; produce mareo y dolor de cabeza bajo ciertas concentraciones. El formaldehído (CH<sub>2</sub>O) es un gas incoloro que se utiliza mucho en productos comunes como materiales de construcción, muebles y productos de limpieza, además de que se ha relacionado con el cáncer en algunos estudios. El radón (Rn) es un gas incoloro, inodoro e insípido que se produce en forma natural en la corteza terrestre y que puede filtrarse en los edificios a través del suelo o el agua subterránea, asimismo, se ha relacionado con el cáncer de pulmón en algunos estudios y se considera un riesgo para la

salud pública [1-3]; estos por mencionar algunos ejemplos. La adsorción de otros gases como el nitrógeno (N<sub>2</sub>) y el vapor de agua es también importante debido a que forman parte, junto con el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), de los constituyentes de los afluentes de los productos de los gases de plantas de energía. Por lo tanto, analizar la selectividad de la adsorción de tales gases con respecto a la adsorción de CO<sub>2</sub> es importante, si se quiere separar y eliminar o transformar el CO<sub>2</sub> (gas que contribuye al efecto invernadero y al cambio climático). Escoger la superficie según su selectividad con respecto a la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre otros gases es una tarea complicada e importante.

Por otro lado, con la finalidad de proponer nuevas e innovadoras fuentes de energía, se ha estudiado el hidrógeno molecular y su adsorción. El proceso de adsorción, di-

sociación y desorción de hidrógeno molecular ha sido estudiado intensamente con la finalidad de almacenarlo como combustible vehicular. Debido a estos problemas es importante crear sensores que puedan ayudar a detectar gases tóxicos a través de la modificación de alguna de las propiedades fisicoquímicas de superficies, una vez que el gas es absorbido [4].

### Detección de moléculas gaseosas

Los sensores basados en transistores de efecto de campo (FET, del inglés field effect transistor) son un tipo de sensores frecuentemente utilizados en aplicaciones de detección, por su capacidad para medir con alta sensibilidad y en tiempo real. También son fácilmente escalables, así como la posibilidad de integrarlos en sistemas de medición en un solo chip. Un sensor FET convencional está compuesto por dos electrodos, la fuente y el electrodo de drenado, conectados por un material semiconductor de canal. El canal es sensible a la presencia de moléculas a analizar, las cuales se capturan en la superficie del material. La presencia de estas moléculas modula las características eléctricas del FET, como la corriente eléctrica entre la fuente y el drenaje, lo que permite detectar la presencia de las moléculas gaseosas [5, 6]. Algunas superficies que se han propuesto para la detección de gases son las que se basan en grafeno, debido a la escasez de defectos así como su alta reactividad con determinadas moléculas gaseosas. Sin embargo, a pesar de las sorprendentes propiedades del grafeno (como su alta conductividad térmica y eléctrica, alta resistencia mecánica y bajo peso) este sistema presenta un inconveniente para utilizarse como canal conductor para un sensor FET, pues este no cuenta con un ancho de banda prohibida. Se han pro-

puesto diversas estrategias para resolver ese problema, por ejemplo, la ingeniería de defectos, el dopaje con diferentes átomos o someter la capa de grafeno a esfuerzos. Otra posible estrategia es acoplar la capa de grafeno con otro material bidimensional para aprovechar las propiedades de ambos sistemas, un ejemplo de ello son los calcogenuros de metales de transición (CMTs), debido a que presentan propiedades que se pueden aprovechar en las aplicaciones con dispositivos electrónicos.

### Heteroestructuras basadas en calcogenuros de metales de transición acopladas con grafeno

Los calcogenuros de metales de transición son materiales que tienen la fórmula general  $MX_Y$ , donde M es un metal de transición de los grupos del 4 al 10 de la tabla periódica de los elementos químicos y X,Y son elementos de la familia de los calcógenos. La interacción entre los átomos M-(X, Y) es predominantemente covalente, mientras que las fuerzas de unión entre capas son interacciones de van der Waals; por esta razón es que también reciben el nombre de materiales van der Waals. Estos materiales presentan propiedades muy interesantes que los hacen atractivos para aplicaciones en nanoelectrónica, optoelectrónica y en espintrónica [7]. Aunque los CMTs son una familia de materiales que se encuentran muy bien definida, estructural y químicamente hablando, estos pueden presentar diversas propiedades eléctricas, las cuales van desde aislantes tales como el  $HfS_2$ , semiconductores como el  $MoS_2$  y el  $MoSe_2$ , semimetales como el  $WTe_2$  y el  $TiSe_2$  hasta metales como el  $NbS_2$  y el  $VSe_2$  [8, 9].

Cálculos teóricos, utilizando la teoría del funcional de la densidad electrónica, mues-

tran que al reducir la dimensionalidad de los dicalcogenuros de metales de transición ( $X=Y$ ), del caso en volumen al caso en monocapa (tres capas atómicas), hay un cambio de semiconductor con banda prohibida indirecta a uno con banda prohibida directa (figura 1). Para los sistemas en monocapa con la forma general  $MX_2$  y con  $X=Y$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $X, Y = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) presentan un fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC, del inglés Spin Orbit Coupling) debido a los orbitales  $d$  en el plano del átomo  $M$ , el SOC ocasiona una separación del máximo de la banda de valencia (VBM, del inglés Valence Band Maximum) en el punto  $K$  de la primera zona de Brillouin (1ZB). Por otra parte, para los sistemas en monocapa con  $X \neq Y$  también muestran un desdoblamiento del VBM tipo Zeeman alrededor de  $K$ , además del rompimiento de la degeneración de los niveles de energía tipo Rashba alrededor de  $\Gamma$  dentro de la 1ZB; este último debido principalmente a orbitales  $d$  del  $M$  perpendiculares al plano. Estos resultados muestran propiedades únicas de los TMCs que los hacen candidatos idóneos para aplicaciones en espintrónica y en nanoelectrónica en general [10].

Por sí solos, tanto el grafeno como una capa de un CMT tiene sus inconvenientes para aplicaciones en dispositivos electrónicos tipo FET, por ejemplo, la monocapa de  $\text{MoS}_2$  presenta una movilidad electrónica aproximadamente 10 veces menor que la del silicio (semiconductor que domina la industria electrónica actualmente), mientras que el grafeno no posee una brecha prohibida. Sin embargo, es posible aprovechar las ventajas de ambos materiales bidimensionales cuando los apilamos de forma vertical. Cuando se coloca una capa de  $\text{MoS}_2$  sobre una capa de grafeno se puede construir una válvula de espín, donde se aprovechan las reglas de selección óptica del  $\text{MoS}_2$  para poder inyectar espines polarizados al excitar el material con luz polarizada circularmente. Sin embargo, el  $\text{MoS}_2$  posee una longitud de difusión de espín corta debido a su fuerte acoplamiento espín-órbita y baja movilidad electrónica, por lo cual, para solucionar ese problema, se suele acoplar una capa de grafeno para difundir los espines a través del grafeno y no en el  $\text{MoS}_2$ , ya que el grafeno posee una mayor longitud de difusión de espín a temperatura ambiente [11]. También se ha

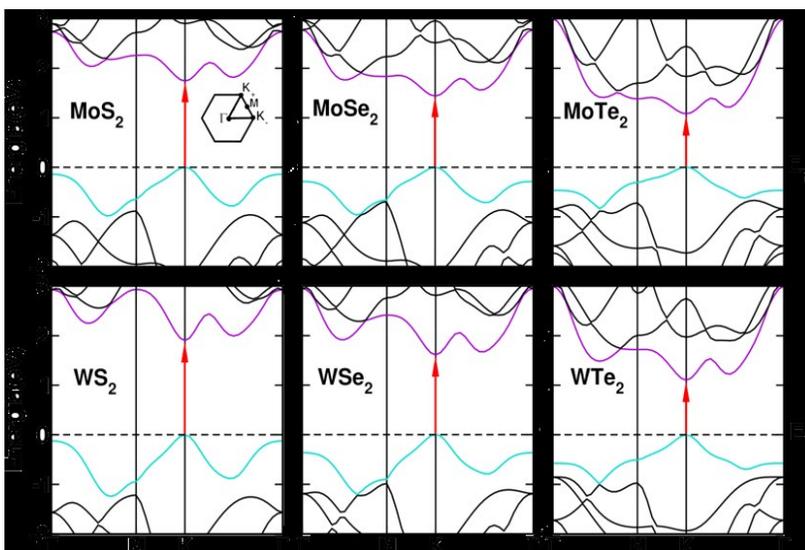


Figura 1. Estructura electrónica de bandas de compuestos tipo monocapa  $MX_2$  en la fase hexagonal. Se puede observar que los 6 semiconductores cuentan con una brecha de banda prohibida ( $E_g$ ) directa en el punto de alta simetría  $K$ . Los valores de energía de  $E_g$  van desde 1.3 a 1.8 eV.

demostrado que la heteroestructura vertical de  $\text{MoS}_2$  y grafeno es capaz de detectar concentraciones muy bajas de moléculas cuando se utiliza como canal conductor en un dispositivo tipo FET, además de lograr una operación de conmutación ultrarrápida del orden de milisegundos a temperatura ambiente, la cual es una de las respuestas más rápidas de sensores moleculares hechos en los últimos años [12]. Sin duda alguna, las heteroestructuras basadas en calcogenuros de metales de transición y grafeno cuentan con un alto potencial para aplicaciones en sensores moleculares debido a las sorprendentes propiedades que ambos materiales pueden aportar.

### Agradecimientos

Los autores agradecen los recursos computacionales del proyecto LANCAD, México y al CONAHCyT, México, el uso del cluster híbrido Xiuhcoatl de la Coordinación General de Información y Tecnologías de la Comunicación del CINVESTAV.

"The authors thankfully acknowledge the computational resources from LANCAD, Mexico and CONAHCyT, Mexico in the Supercomputer Hybrid Cluster Xiuhcoatl at General Coordination of Information and Communications Technologies (CGSTIC) of CINVESTAV."

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a la red de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica.

"The authors thankfully acknowledge the computer resources, technical expertise and support provided by the Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, CONACYT member of the network of national laboratories."

### Referencias

- [1] CDC Works 24/7. (2023, 26 de abril). Centers for Disease Control and Prevention. Recuperado el 6 de mayo de 2023, de <https://www.cdc.gov/>
- [2] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (s. f.). Recuperado el 6 de mayo de 2023, de <https://www.atsdr.cdc.gov/>
- [3] U.S. Environmental Protection Agency | US EPA. (2023, 24 de abril). Recuperado el 6 de mayo de 2023, de <https://www.epa.gov/>
- [4] E. Vallejo & P. L. Pérez. Magnetic transitions in CO adsorption on graphene-based surfaces. *Physics Letters A*, 425, 127883 (2022).
- [5] P. Bergveld. The impact of MOSFET-based sensors. *Sensors and Actuators*, 8(2), 109-127 (1985).
- [6] M. Sedki, Y. Chen & A. Mulchandani. Non-carbon 2D materials-based field-effect transistor biosensors: recent advances, challenges, and future perspectives. *Sensors*, 20(17), 4811 (2020).
- [7] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh & H. Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4), 263-275 (2013).
- [8] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, & W. Tang. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like  $\text{MX}_2$  ( $\text{X}=\text{Mo}, \text{Nb}, \text{W}, \text{Ta}$ ;  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) monolayers. *Physica B: Condensed Matter*, 406(11), 2254-2260 (2011).
- [9] J. L. Wilson & A. D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73), 193-335 (1969).
- [10] M. Á. Hernández-Vázquez, A. de Luna Bugallo & D. Olguín. Janus monolayers of transition metal dichalcogenides: A DFT study. *Physica status solidi (b)*, 259(1), 2100248 (2022).
- [11] Y. K. Luo, J. Xu, T. Zhu, G. Wu, E. J. McCormick, W. Zhan & R. K. Kawakami. Opto-valleytronic spin injection in monolayer MoS. *Nano Lett.* 2017, 17, 6, 3877-3883 (2017).
- [12] R. Tripathi & A. Misra. A novel approach towards molecular memory device in gate tunable structure of  $\text{MoS}_2$ -graphene. *Nano Research*, 14, 177-184 (2021).