



VNiVERSIDAD
D SALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA FUNDAMENTAL

MATERIALES 2D PARA DISPOSITIVOS ELÉCTRICOS PONIBLES

Autor:

María Estévez Ballesteros

Supervisado por:

Dr. Mario Amado Montero

Dra. Ana María Pérez Muñoz

D. Mario Amado Montero y D.ª Ana María Pérez Muñoz CERTIFICAN que el presente Trabajo de Fin de Grado, titulado MATERIALES 2D PARA DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS PONIBLES, ha sido realizado bajo su dirección por D.ª María Estévez Ballesteros.

En Salamanca, 6 de Julio de 2021

Fdo.: Mario Amado Montero

Fdo.: Ana María Pérez Muñoz

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	1
ÍNDICE DE TABLAS	3
RESUMEN.....	5
PALABRAS CLAVE	5
ABSTRACT	6
KEY WORDS	6
TEXTILES INTELIGENTES Y ELECTRÓNICA PONIBLE.....	8
1. Fibras conductoras.....	9
1.1. Fibras conductoras tratadas.....	12
2. Tintas conductoras.....	12
3. Dispositivos electrónicos embebidos en telas	14
MATERIALES 2D	16
1. ¿Qué son los materiales 2D?	16
2. Dicalcogenuros de metales de transición. Características.....	17
2.1 MoS ₂	18
2.2 WSe ₂	20
3. Aplicaciones en sensores	25
3.1 Biosensores	25
3.2 Fotodetectores.....	27
3.3 Sensores de gases flexibles	32
3.3.1 Basados en MoS ₂	33
3.3.2 Basados en WSe ₂	38
CONCLUSIONES.....	42
REFERENCIAS.....	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. (a) Hilo metálico retorcido: El hilo metálico se retuerce alrededor del hilo de polímero; (b) Recubrimiento metálico: El hilo de polímero se recubre física o químicamente con una fina capa de metal. (c) Fibras metálicas: El hilo conductor está formado por multifilamentos metálicos. (Figura obtenida de la referencia [23]).	10
Figura 2. (a) Alambre recubierto de metal combinado en tubo de hierro. (b) Varias reducciones de diámetro de tubo. (c) Agrupación de tubos. (d) Lixiviación, realización de fibras. (Figura obtenida de la referencia [23]).	10
Figura 3. Resistencia de la tinta frente a las pasadas de impresión. (Figura obtenida de la referencia [23]).	14
Figura 4. Esquema de la estructura cristalina de la monocapa de WSe_2 , (a) vista lateral y (b) vista superior. (c) Dispersiones de energía de la monocapa de WSe_2 , indicando que la monocapa de WSe_2 es un semiconductor de banda prohibida directa con una banda prohibida de $\sim 1,6$ eV. (d) Algunas propiedades físicas básicas del bulk de WSe_2 . Las constantes de red a y c representan la longitud lateral (distancia entre dos adyacentes en el plano de los átomos de selenio) y la altura de una celda unitaria en el WSe_2 , respectivamente. (Figura obtenida de la referencia [38]).	22
Figura 5. (a) Imagen óptica de una película de WSe_2 que muestra las regiones monocapa (1L), bicapa (2L) y tricapa (3L). (b) Imagen de AFM de la muestra mostrada en (a). (c) Imagen de AFM de la monocapa de WSe_2 . (d) Perfil de altura del WSe_2 medido a lo largo de la línea roja en (c). (e) Mapa Raman de la muestra mostrada en (a). (f) Imagen de mapeo Raman de la intensidad del pico A_{1g} , la barra de color de la derecha muestra la intensidad del pico A_{1g} . El mapeo Raman fue tomado en la muestra mostrada en (a). La longitud de onda del láser utilizado para la espectroscopia Raman es de 632 nm. (Figura obtenida de la referencia [38]).	23
Figura 6. (a) Alineaciones de banda de algunos metales de contacto potencial y Al_2O_3 con respecto a la de WSe_2 . EC y EV representan los bordes de la banda de conducción y banda de valencia del WSe_2 , respectivamente. (b) Esquema del FET monocapa de WSe_2 con puerta trasera, el silicio altamente dopado con n sirve como puerta trasera. (c) Imagen óptica de los FET monocapa de WSe_2 fabricados. (d) Características de salida ($I_{ds}-V_{ds}$) de los FETs de compuerta trasera con Al (10 nm) /Au (100 nm) para diferentes valores de V_{bg} , el recuadro muestra las características de entrada ($I_{ds}-V_{bg}$). Este dispositivo se midió tras el recocido a 380 K durante 1 h en el vacío, la longitud y la anchura del dispositivo son 1.2 y 3.5 mm. el dispositivo son 1.2 y 3 μm , respectivamente. Espesor del dieléctrico de la puerta trasera (Al_2O_3) = 72 nm y constante dieléctrica = 8. (Figura obtenida de la referencia [38]).	24
Figura 7. (a) Fabricación de los FETs flexibles de MoS_2 sobre una oblea de SiO_2 -Si y recubiertos con una capa de poli(metilmacrilato) (PMMA), transfiriendo los dispositivos flotantes a un sustrato de PET flexible que contiene un electrodo de puerta trasera de ITO y una capa dieléctrica de Al_2O_3 de alta-k. (b) Curva de transferencia (corriente de drenaje frente a tensión de puerta) de un FET de MoS_2 flexible, medida en los estados plano y estirado. La curva de transferencia se desplaza bajo una	

tensión aplicada del 0,07%. (c) Curvas de transferencia medidas para un FET de MoS₂ flexible sobre el sustrato Al₂O₃-ITO-PET después de 20, 60 y 80 ciclos de flexión, que no muestran ninguna degradación de las propiedades eléctricas después de ciclos repetidos. (d) Tensión de umbral (V_{th}) de los FETs flexibles de MoS₂ en función del número de ciclos de flexión a diferentes radios de flexión de 7 cm (cuadrado), 2,5 cm (círculo) y 0,9 cm (triángulo) correspondientes a una tensión aplicada de 0,07, 0,2 y 0,54%, respectivamente. La V_{th} no cambió significativamente ni siquiera después de 180 ciclos de flexión. (Figura obtenida de la referencia [19]). 26

Figura 8. Propiedades electrónicas y de foto-respuesta del fotodetector de WSe₂. (a) Vista transversal de la estructura de un fotodetector de WSe₂ junto con las conexiones eléctricas utilizadas para caracterizar el dispositivo. (b) Fotocorriente en función del voltaje a 635 nm y 90 mW cm⁻². Foto-respuesta en función del tiempo del fotodetector de WSe₂ a una tensión de polarización de 0,2 V bajo varias iluminaciones: (c) 370 nm, 25 mW cm⁻², (d) 532 nm, 20 mW cm⁻², (e) 635 nm, 90 mW cm⁻² y (f) 1064 nm, 42 mW cm⁻². (g) Una respuesta separada y ciclo de reinicio a 635 nm, 90 mW cm⁻² y 0,2 V de tensión de polarización. (h) Fotocorriente medida en función de la densidad de potencia incidente a una tensión de polarización de 10 V. (Figura tomada de la referencia [55]). 29

Figura 9. Diagrama de bandas del fotodetector de WSe₂. El diagrama de bandas del dispositivo (a) en el estado inicial y (b) teniendo en cuenta las pequeñas barreras Schottky en los contactos. No hay corriente eléctrica en equilibrio ni iluminación. E_f es la energía del nivel de Fermi, E_c es la energía mínima de la banda de conducción, E_v es la energía máxima de la banda de Valencia, V_{ds} es la tensión aplicada y GND es la abreviatura de tierra. (c) El diagrama de bandas del dispositivo bajo polarización e iluminación. Los pares electrón-hueco se generan bajo iluminación y son eficientemente separados por el campo eléctrico aplicado. (d) El nivel de energía correspondiente de los materiales utilizados en este dispositivo. (Figura tomada de la referencia [48]). 30

Figura 10. Medidas de estabilidad en el aire del fotodetector transparente y flexible. (a) Imagen óptica y (b) ilustración esquemática de los fotodetectores de WSe₂ fabricados en estado de flexión, y el recuadro de (b) es la definición del radio de curvatura. La foto-respuesta dependiente del tiempo del fotodetector con una intensidad de luz constante (635 nm, 90 mW cm⁻²) y una tensión de polarización de 0,2 V bajo diferentes radios de curvatura: (c) R=10 mm, (d) R=7 mm y (e) R=5 mm. (f) Estabilidad a largo plazo del fotodetector WSe₂ a una tensión de polarización de 0,2 V bajo la iluminación de 635 nm, 90 mW cm⁻². (Figura tomada de la referencia [48]). 31

Figura 11. Diagrama de flujo que ilustra el desarrollo de un sensor químico-resistivo flexible mediante el uso de materiales TMDs 2D para su aplicación en la detección de gases inorgánicos y orgánicos. (Figura tomada de la referencia [62]). 33

Figura 12. (a) Representación esquemática del crecimiento directo de MoS₂ sobre sustrato flexible mediante CVD. (b) Representación esquemática, y (c) fotografía en condición de flexión y sin flexión, del sensor de gas flexible de MoS₂. (d, e) Respuesta del sensor de gas a los gases NO₂ y NH₃ para diferentes concentraciones en condiciones de flexión y sin flexión. (Figura tomada de la referencia [67]. Copyright 2009, publicado por The Royal Society of Chemistry). 35

Figura 13. (a) Esquema y fotografía de la matriz de FETs de MoS₂ del sensor, y (b) respuesta de detección de humedad de la matriz de FETs de MoS₂ en condiciones planas y de curvatura. Figura

tomada de la referencia [68]. Copyright © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) Imagen SEM y fotografía del sensor flexible de MoS₂ con electrodo de grafeno. Figura obtenida de la referencia [78]. Copyright © 2015, American Chemical Society. (d) Ilustración esquemática de la síntesis de capas verticales de MoS₂ en 2D mediante un método de transferencia de capas asistido por agua. (e, f) Imágenes SEM de vista superior y lateral de los pilares de SiO₂/Si recubiertos con capas de MoS₂. (g) Comparación de las respuestas de detección de humedad de diferentes sensores flexibles de MoS₂ para diferentes morfologías. (Figura tomada de la referencia [71]. Copyright 2009, publicado por The Royal Society of Chemistry). 37

Figura 14. (a) Ilustración esquemática de la síntesis del sensor de gas basado en MoS₂-Au. (b, c) Respuesta de detección de gases de los sensores flexibles de MoS₂ y MoS₂-Au para diferentes compuestos orgánicos volátiles. (d) Representación esquemática del mecanismo de detección de gases de los sensores de MoS₂ y MoS₂-Au. (Figura tomada de la referencia [76]. Derechos de autor © 2019, American Chemical Society). 37

Figura 15. (a) Representación esquemática de la síntesis a baja temperatura de WSe₂ mediante el proceso de selenización vertical asistida por plasma. (b) Fotografía de una película de WSe₂ a gran escala sobre un sustrato flexible de PI. Reproducida con permiso de la ref. [82]. Copyright 2018, American Chemical Society (c) Imagen óptica de la aleación flexible WS_{0.96}Se_{1.04} de gas flexible. (d) Respuesta de detección de gas del sensor de aleación a diferentes ciclos de flexión. (e) Respuesta de detección de gas del sensor de WS_{0.96}Se_{1.04} y WSe₂ a 100ppm de NO₂ con diferentes ciclos de flexión. (f) Sistema de pulsera que comprende un sensor de gas de aleación WS_{0.96}Se_{1.04} flexible y un diodo emisor de luz. (g) Los LEDs muestran diferentes estados para diferentes concentraciones (0, 10, 20, 50 y 100 ppm) de NO₂. (Figura tomada de la referencia [86]. Derechos de autor 2018, American Chemical Society). 40

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades eléctricas de las fibras de monofilamentos metálicos. (Tabla obtenida de la referencia [23]). 11

Tabla 2. Comparación de las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y térmicas entre las capas atómicamente finas del MoS₂ y el grafeno. (Tabla obtenida de la referencia [19]). 20

La mayoría de nosotros en algún momento de nuestra infancia, adolescencia o, quien sabe, en edades más tardías hemos soñado con magia, superpoderes o con ser capaces de diseñar trajes tan maravillosos como los que llevaban *Los Increíbles*, capaces de adaptarse a sus habilidades; con crear materiales capaces de frenar los poderes del villano de turno o con la esperanza de que nos llegara una carta de *Hogwarts* y *Dumbledore* nos regalara una capa de invisibilidad. Y ahora, cuando en algún momento pensaste o te dijeron “tienes que crecer” es cuando me doy cuenta de que nunca hay que hacerlo del todo, porque es la imaginación y la capacidad de soñar la que hace que la ciencia exista, que evolucione y que hagamos realidad la ficción. Y sino, que se lo digan a Julio Verne que estaría maravillado con todo lo que hemos logrado hasta ahora.

La elección de este trabajo representa esos sueños y gracias a que no sólo fueron míos, hoy en día podemos hablar de textiles inteligentes y electrónica ponible, de sus comienzos, sus aplicaciones, de los que aún están en estudio y de lo que queremos conseguir con ellos.

RESUMEN

De las ambiciones del ser humano por alcanzar lo inalcanzable, de vivir lo más cómodamente posible y de su curiosidad innata surge en general la ciencia y en particular el tema a tratar en este trabajo: los materiales 2D para dispositivos electrónicos ponibles.

En los últimos años hemos querido estar más conectados con el entorno y con nosotros mismos, soñando con poder hacerlo de forma simultánea a través de dispositivos cada vez más pequeños, precisos y transportables. Con el objetivo de tener una vida más cómoda y un conocimiento más amplio, no sólo de la ciencia, sino también de nuestro propio cuerpo, realizando medidas de nuestras pulsaciones y nuestra temperatura corporal, entre otros factores, para poder llevar prendas o complementos que nos adviertan en caso de peligro, de nuestra situación física en un momento dado, o de mantener o regular nuestro calor corporal, entre otras aplicaciones. Dichos dispositivos y prendas dotadas de fibras conductoras o de sensores forman parte de nuestra vida desde hace tiempo y un ejemplo de ello son los trajes ignífugos que emplean los bomberos o los relojes inteligentes. Lo maravilloso de este mundo portable es que su estudio nos hizo descubrir la utilidad de los materiales bidimensionales (2D), cuyo descubrimiento llegó tras levantar la primera piedra del camino que nos guiaría hacia ellos: el grafeno. El primer material con estas características en ser descubierto y el que abrió ante nosotros un mundo fascinante de posibilidades.

El trabajo que presento a continuación es una explicación lo más detallada posible de cómo se lleva a cabo ese mundo partiendo de lo más general hasta lo más concreto. A lo largo de él hablaré de los textiles inteligentes y la electrónica ponible, centrándome en algunos procesos para su realización como las fibras y tintas conductoras y los dispositivos electrónicos embebidos en telas. Después daré paso a los materiales 2D y dicalcogenuros de metales de transición (TMD), centrándome exclusivamente en el MoS_2 y el WSe_2 , donde expondré sus características y propiedades. Por último, comentaré algunos sensores realizados mediante dichos compuestos químicos y finalizaré con las conclusiones obtenidas.

PALABRAS CLAVE

Dispositivos inteligentes, textiles inteligentes, dispositivos portátiles, sensores, *wearables*, materiales 2D, TMDs, FETs, CVD, *bandgap*, nanohojas, grafeno, MoS_2 , WSe_2 , alta-k, espectroscopia Raman, barrera de Schottky.

ABSTRACT

From the ambitions of human beings to reach the unreachable, to live as comfortably as possible, and from their innate curiosity arises science in general and the topic to be addressed in this work: 2D materials for wearable electronic devices.

In recent years we have wanted to be more connected with the environment and with ourselves, dreaming of being able to do so simultaneously through increasingly small, precise, and transportable devices. With the aim of a more comfortable life and a broader knowledge, not only of science, but also of our own body, making measurements of our heart rate and body temperature, among other factors, to be able to wear clothes or accessories that warn us in case of danger, of our physical situation at a given time, or to maintain or regulate our body heat, among other applications. Such devices and garments equipped with conductive fibers or sensors have been part of our lives for a long time and an example of this is the fireproof suits used by firefighters or smartwatches. The wonderful thing about this portable world is that its study led us to discover the usefulness of two-dimensional (2D) materials, the discovery of which came after lifting the first stone on the road that would lead us towards them: graphene. Graphene was the first material with these characteristics to be discovered and the one that opened before us a fascinating world of possibilities.

The work that I present below is an explanation as detailed as possible of how this world is carried out, starting from the most general to the most concrete. Throughout it I will discuss smart textiles and wearable electronics, focusing on some processes for their realization such as conductive fibers and inks and electronic devices embedded in fabrics. Then I will give way to 2D materials and transition metal dichalcogenides (TMD), focusing exclusively on MoS₂ and WSe₂, where I will expose their characteristics and properties. Finally, I will comment on some sensors made utilizing these chemical compounds and I will end with the conclusions obtained.

KEY WORDS

Smart devices, smart textiles, wearable devices, sensors, 2D materials, TMDs, FETs, CVD, bandgap, nanosheets, graphene, MoS₂, WSe₂, high-k, Raman spectroscopy, Schottky barrier.

TEXTILES INTELIGENTES Y ELECTRÓNICA PONIBLE

En las últimas décadas el ser humano ha buscado la interacción digital con objetos cotidianos que le permitan mejorar su día a día y su comodidad. El florecimiento del internet de las cosas (IoT) y la posibilidad de monitorizar datos y comunicar diferentes dispositivos a través de internet ha revolucionado el panorama tecnológico actual e impulsado el auge de los textiles inteligentes y la electrónica embebida en tejidos, permitiendo al usuario medir sus señales vitales o crear una interfaz con la cual sea posible interactuar con algo realmente cotidiano: la ropa.

Este ha sido uno de los motivos que han hecho del estudio de los materiales algo fundamental en el diseño de dispositivos inteligentes. Sin embargo, a pesar de que dichos dispositivos están evolucionando a pasos agigantados, aún están en el comienzo de su desarrollo y se espera que jueguen un papel importante en nuestro futuro, en sectores como el laboral, seguridad, salud, ocio, decoración, etc. No obstante, aunque estemos presenciando su comienzo, ya contamos con una variedad bastante amplia de textiles inteligentes. Hasta tal punto que, hoy en día, este tipo de telas o tejidos son capaces de tomar diferentes colores, adaptarse a tallas, temperaturas corporales, estados de ánimo, combatir el estrés, inducir al sueño, proporcionar aislamiento térmico, perfumar e incluso destruir microorganismos y, por tanto, el mal olor que estos puedan causar. De lo dicho anteriormente podemos deducir que, los textiles inteligentes son aquellos capaces de detectar y reaccionar a condiciones medioambientales o a estímulos mecánicos, térmicos, químicos, eléctricos o magnéticos con el objetivo de conseguir beneficios para sus usuarios. Esto se puede conseguir convirtiendo los tejidos en materiales activos o bien incorporando electrónica en los mismos.

En los últimos años se han seguido diferentes caminos con el fin de funcionalizar los tejidos convencionales, naturales o sintéticos, para mejorar sus propiedades térmicas, su flexibilidad o su dureza. Además, su carácter natural aislante hace que mejorar la conductividad eléctrica de los tejidos se haya convertido en un reto fundamental a la hora de integrar sensores o dispositivos en los mismos. Por un lado, se ha buscado introducir fibras intrínsecamente conductoras o hilos metalizados, usando comúnmente nano-hilos de plata [1], de oro [2] o de cobre [3], pero también se busca incorporar nanopartículas conductoras aplicadas a la superficie y recubrimientos o nano-acabados de los textiles con diferentes materiales que mejoran su conductividad [4]. Además, se ha logrado integrar en los textiles las llamadas fibras inteligentes, que cambian sus propiedades ante la variación de estímulos tales como la luz, el calor o el sudor, transformando los tejidos convencionales en materiales activos como fotodetectores o sensores térmicos y de presión [5]. Por otro lado, la electrónica portable o en inglés *wearable* engloba todos aquellos dispositivos y sensores que se incorporan en la ropa o en el cuerpo y que permiten monitorizar en tiempo real diferentes señales. Múltiples avances se han llevado a cabo en la búsqueda de sensores y dispositivos portátiles, sobre todo, en el ámbito de la salud [6], desarrollando biosensores [7] [8], prótesis bio-inspiradas [9] o electrocardiogramas portátiles [10], así como también diodos emisores de luz (LED) [11], fotodetectores [12], sensores de presión [13] o dispositivos para almacenar energía [14]. Esta electrónica aprovecha fenómenos físicos, principalmente eléctricos que, una vez adaptados,

enviados y procesados, pueden aportar los datos requeridos. Podemos encontrar diferentes tipos de sensores *wearables* que actúan de diferentes formas:

- Termoactivos: Sensores que reaccionan al calor cambiando su color, conductividad o forma.
- Fotoactivos: Por acción de la luz pueden modificar de color o almacenar energía para posteriormente transmitirla.
- Electroactivos: Pueden variar su color, emitir luz, cambiar de forma o aumentar su temperatura con el paso de una corriente eléctrica a través de ellos.
- Bioactivos: Fibras que poseen propiedades beneficiosas para la salud debido a su composición. Como por ejemplo las fibras hidratantes, dermoprotectoras, aislantes, etc.

En la incorporación de elementos electrónicos a la vestimenta humana la clave es la sustitución de estructuras rígidas por otras flexibles para que permitan adaptarse a los tejidos o al cuerpo además de resistir los golpes y el lavado [15]. Así, en la fabricación de dispositivos se busca utilizar materiales flexibles de ahí que los utilizados sean los semiconductores inorgánicos o los polímeros orgánicos [16,17]. El descubrimiento de los materiales 2D, compatibles con sustratos flexibles y con excepcionales propiedades electrónicas y ópticas, abre todo un mundo de posibilidades convirtiéndose en idóneos candidatos para la electrónica flexible y los sensores de tecnologías biomédicas [18,19]. Además, la electrónica impresa sobre sustratos flexibles es un área de gran interés debido a su fabricación de bajo coste y la posibilidad de obtener productos electrónicos multifuncionales a gran escala. Con los años, se han desarrollado una serie de técnicas de impresión consiguiendo imprimir una amplia gama de materiales, tanto conductores como aislantes, en diversos sustratos [20]. La impresión de circuitos, dispositivos y sensores con tintas de materiales abre un mundo de posibilidades en la electrónica flexible [21]. Más allá de las tintas conductoras convencionales de plata o cobre, las tintas basadas en grafeno y materiales bidimensionales (TMDs o hBN) están ganando cada vez más atención debido a sus excepcionales propiedades optoelectrónicas, electroquímicas y mecánicas convirtiéndose en candidatos idóneos para diseñar circuitos impresos en textiles.

A continuación, se explicará con detalle algunas de las distintas vías que se han seguido con el fin de funcionalizar los tejidos convencionales o bien de integrar directamente dispositivos electrónicos en las telas.

1. Fibras conductoras

Las fibras conductoras se emplean para diseñar textiles que conducen electricidad y hasta ahora se han empleado en salas limpias y para trajes de bomberos, entre otros muchos usos, pero en el futuro su uso puede generalizarse incluso a la vestimenta normal, debido a la incidencia que tiene sobre el confort la disipación de cargas eléctricas generadas, por ejemplo, mediante el roce entre fibras sintéticas.

Hay diferentes maneras de producir tejidos conductores de la electricidad, entre ellas, empleando fibras intrínsecamente conductoras, fibras con partículas conductoras aplicadas en su superficie, mediante hilos híbridos o hilos metalizados [22]. Un método consiste en integrar hilos conductores en una estructura textil, por ejemplo, tejiendo [23]. Sin embargo, la integración de hilos conductores en una estructura es un proceso complejo y rara vez uniforme, ya que hay que garantizar que el tejido conductor de la electricidad sea cómodo de llevar o suave al tacto, en lugar de duro y rígido (Figura 1):

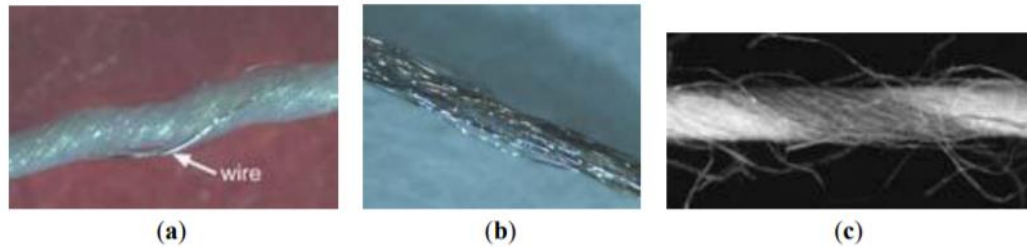


Figura 1. (a) Hilo metálico retorcido: El hilo metálico se retuerce alrededor del hilo de polímero; (b) Recubrimiento metálico: El hilo de polímero se recubre física o químicamente con una fina capa de metal. (c) Fibras metálicas: El hilo conductor está formado por multifilamentos metálicos. (Figura obtenida de la referencia [23]).

El proceso convencional para producir fibras metálicas es el trefilado, un proceso de producción mecánico. Este proceso se caracteriza por sus varias etapas, denominadas tren grueso, medio, fino y de cardado (Figura 2).

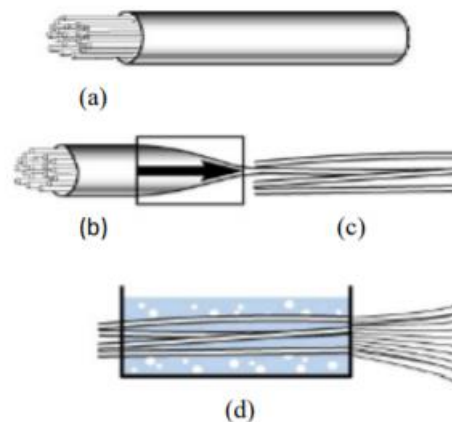


Figura 2. (a) Alambre recubierto de metal combinado en tubo de hierro. (b) Varias reducciones de diámetro de tubo. (c) Agrupación de tubos. (d) Lixiviación, realización de fibras. (Figura obtenida de la referencia [23]).

La matriz de trefilado, utilizada para dibujar la fibra, consiste en una montura de acero con un núcleo de carburo de cerámica o diamante. El diámetro inicial del hilo metálico varía en función del material.

Para el cobre, por ejemplo, suele ser de 8 mm, mientras que para el hierro es de 5mm. Tras el trefilado, el hilo se recuece a temperaturas que oscilan entre 600 y 900°C. Posteriormente, se temple. El alambre fino se enrolla en un cilindro de trefilado giratorio.

Las estructuras del tejido pueden proporcionar una red compleja que puede utilizarse como circuitos eléctricos elaborados con numerosos componentes conductores y no conductores de la electricidad, y estructurarse para tener múltiples capas y espacios para alojar dispositivos electrónicos. Inicialmente, los hilos conductores eran principalmente empleados en áreas técnicas: prendas para salas blancas, ropa militar, aplicaciones médicas y fabricación de productos electrónicos. Las estructuras textiles que presentan conductividad o cumplen una función electrónica o computacional se denominan electro-textiles y pueden tener una gran variedad de funciones, como aplicaciones antiestáticas, blindaje contra interferencias electromagnéticas, aplicaciones electrónicas, absorción de infrarrojos o ropa de protección en zonas explosivas.

La Tabla 1 muestra las propiedades eléctricas de varios hilos en diferentes categorías. Se concluye que la densidad del hilo conductor en el electro-textil repercutirá en la eficacia de la conductividad. Por lo tanto, al aumentar la densidad del hilo de la tela tejida, se puede lograr un mayor nivel de conductividad eléctrica. Sin embargo, esto supondrá un mayor coste de fabricación debido a que, si los comparamos con los hilos típicos de los tejidos, los hilos conductores empleados son más caros [23,24]. Para obtener una conductividad más eficiente, la elección más favorable parece ser el monofilamento de cobre plateado, ya que la eficiencia en la conductividad resulta de la minimización de pérdida conductiva. A parte de eso, su coeficiente térmico resistivo es el más elevado, lo que le hace el mejor conductor, puesto que dicho coeficiente hace referencia al incremento relativo de la resistividad de los conductores por cada grado que aumenta su temperatura.

Metal	Electrical Properties				
	Conductivity [S·m/mm ²]	Resistivity [Ω·mm ² /m]	Thermal Coefficient of Resistance [10 ⁻⁶ K ⁻¹]		
			Min	Typ	Max
Cu	58.5	0.0171	3900	3930	4000
Cu/Ag	58.5	0.0171	3900	4100	4300
Ag 99%	62.5	0.0160	3800	3950	4100
Ms * 70	16.0	0.0625	1400	1500	1600
Ms/Ag	16.0	0.0625	1400	1500	1600
AgCu	57.5	0.0174	3800	3950	4100
Bronze	7.5	0.1333	600	650	700
Steel 304	1.4	0.7300		1020	
Steel 316L	1.3	0.7500		1020	

Tabla 1. Propiedades eléctricas de las fibras de monofilamentos metálicos. (Tabla obtenida de la referencia [23]).

1.1. Fibras conductoras tratadas

En lugar de fijar la electrónica a los sustratos textiles, los hilos del textil pueden ser fusionados con la electrónica. También se pueden producir fibras conductoras recubriendo las fibras con metales, sustancias galvánicas o sales metálicas. Los revestimientos pueden aplicarse a la superficie de las fibras, los hilos o incluso el tejido para crear textiles conductores de la electricidad. Los procesos de recubrimiento textil más comunes son el chapado químico, la deposición evaporativa, el *sputtering* y el recubrimiento del textil con un polímero conductor.

La ventaja de los revestimientos es que son adecuados para muchos tipos de fibras y producen una buena conductividad sin alterar significativamente las propiedades del sustrato, como la densidad, la flexibilidad y la manejabilidad. No obstante, la adhesión entre el metal y las fibras, así como la resistencia a la corrosión, pueden dar lugar a problemas. Curiosamente, es posible hacer un tejido conductor mediante un tratamiento de recubrimiento, aunque las principales aplicaciones de este sea la protección contra la carga de electricidad estática y las interferencias electromagnéticas (EMI). Esto es debido a que la resistividad superficial (R_s) de los textiles normales va desde más de $10^5 \Omega/\text{sq}$ hasta textiles acabados antiestáticamente y textiles conductores para aplicaciones de EMI y calefacción donde R_s puede ser inferior a $100 \Omega/\text{sq}$ [23].

2. Tintas conductoras

También se pueden producir textiles electrónicos interactivos utilizando tintas conductoras. En primer lugar, las tintas conductoras deben contener un precursor metálico altamente conductor adecuado como las nanopartículas (NPs) de Ag, Cu y Au, y un vehículo portador. La mayoría de ellas son de base acuosa: el agua es el principal componente de la tinta y, para limitar los contaminantes, debe ser lo más pura posible. Estas tintas especializadas pueden imprimirse sobre diversos materiales, entre ellos los textiles, para crear patrones eléctricamente activos. La serigrafía también hace que la integración con la electrónica planar sea más sencilla que con los sistemas de hilos conductores. Entre las tecnologías existentes para imprimir material conductor en diferentes sustratos, la inyección de tinta en lámina y la serigrafía son las mejores para trabajos de bajo volumen y alta precisión.

Las impresoras de inyección de tinta son flexibles y versátiles, y pueden configurarse con relativamente poco esfuerzo. Ofrecen un menor rendimiento y una menor resolución. Son muy adecuadas para materiales solubles y de baja viscosidad, como los semiconductores orgánicos. Con materiales de alta viscosidad, como los dieléctricos orgánicos, y partículas dispersas, como las tintas metálicas inorgánicas, se producen dificultades debido a la obstrucción de las boquillas. Dado que la tinta se deposita mediante gotas, se reduce el espesor y la homogeneidad de la dispersión. La utilización simultánea de muchas boquillas y la pre-estructuración del sustrato permiten mejorar la productividad y la resolución, respectivamente.

Para la impresión por chorro de tinta, las tintas deben respetar los siguientes requisitos: alta conductividad eléctrica, resistencia a la oxidación, secado sin obstruir la boquilla durante la impresión, buena adherencia al sustrato, menor agregación de partículas, viscosidad y tensión superficial adecuadas. Las tintas también pueden contener aditivos que se utilizan para afinar las propiedades de la tinta o para añadir propiedades específicas, aumentando así su rendimiento. Después de la impresión de una tinta basada en NPs metálicas, para formar un patrón impreso conductor, las partículas deben sinterizarse para crear una conectividad continua entre ellas y obtener la percolación eléctrica. La sinterización es el proceso de soldar las partículas entre sí a temperaturas inferiores al punto de fusión del metal correspondiente, lo que implica fenómenos de difusión superficial en lugar de un cambio de fase entre el sólido y el líquido. Por ejemplo, en el caso de las tintas basadas en NPs de oro (de 1,5 nm de diámetro), se ha comprobado experimentalmente que la temperatura de fusión es tan baja como 380°C, mientras que en el caso de las tintas basadas en NPs de plata (de 15 a 20 nm de diámetro), se puede obtener una sinterización completa hasta 180°C.

La serigrafía es adecuada para la fabricación de productos eléctricos y electrónicos debido a su capacidad para producir capas gruesas y estampadas a partir de materiales pastosos. El procedimiento de serigrafía es un proceso de estarcido que comprende la impresión de una pasta viscosa a través de una pantalla de tela estampada y suele ir seguido de un proceso de secado. El método puede aplicarse a sustratos planos o cilíndricos. Dependiendo de los materiales del sustrato y de los requisitos de las estructuras impresas, también puede ser necesaria una densificación a alta temperatura. Este método puede producir líneas conductoras de materiales inorgánicos, pero también capas aislantes y pasivantes. En general, el rendimiento es de unos 50m²/h con una resolución inferior a 100 μm. Si se optimizan las condiciones del proceso y el material, la resolución puede reducirse a 30 micrómetros línea/espacio en sustratos flexibles delgados. Este método versátil y comparativamente sencillo se utiliza principalmente para capas conductoras y dieléctricas, pero también se pueden imprimir semiconductores orgánicos.

Sin embargo, aunque la impresión directa de pistas conductoras sobre un tejido es una técnica versátil, a veces, muestra sus límites. La mayoría de las tintas y pastas conductoras se basan en relleno y de plata y sufren de fragilidad. Durante la impresión, uno de los límites de este elemento químico es el grosor. Por ejemplo, se necesitan varias pasadas para conseguir una capa de 40μm de grosor y la resistencia eléctrica depende del número de pasadas aplicadas (Figura 3).

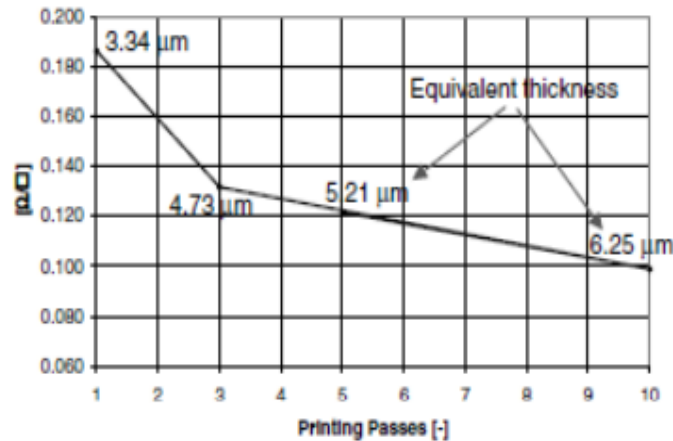


Figura 3. Resistencia de la tinta frente a las pasadas de impresión. (Figura obtenida de la referencia [23]).

La electrónica impresa supone un avance para la electrónica, más allá de las tecnologías convencionales basadas en el silicio, abriendo la posibilidad de construir diodos emisores de luz, baterías y transistores imprimiendo materiales funcionales en líquido, como polímeros orgánicos, nanopartículas y nanotubos gracias a las técnicas de inyección de tinta y deposición por pulverización [25], que pueden imprimir estos materiales sobre sustratos rígidos o flexibles a baja temperatura y en grandes superficies y, lo que es más importante, a un coste muy bajo. No obstante, el rendimiento de los dispositivos impresos está limitado por los materiales contenidos en las tintas y la manera en la que estas se disponen sobre el sustrato de destino.

3. Dispositivos electrónicos embebidos en telas

Un dispositivo electrónico embebido o empotrado es un sistema de computación diseñado para realizar una o varias funciones. En contraposición a los ordenadores, cuyo propósito es más general y, en consecuencia, están diseñados para abarcar una amplia gama de necesidades, estos dispositivos se diseñan para cubrir necesidades específicas. En un sistema embebido la mayoría de los componentes se encuentran incluidos en una placa base y, por lo general, se pueden programar directamente en el lenguaje ensamblador del microprocesador o microcontrolador incorporado sobre el mismo o, también, se pueden emplear lenguajes como C o C++. En aquellos casos en los que el tiempo de respuesta de la aplicación no sea un factor crítico ni altamente determinante, se pueden usar lenguajes orientados a objetos como JAVA. Estos sistemas trabajan de forma autónoma y se caracterizan por funcionar de forma ininterrumpida y sin necesidad de mantenimiento. Además, en gran medida, se pueden modificar en función de las necesidades de uso, aumentando sus posibles aplicaciones.

El avance de la nanotecnología ha hecho posible la construcción de dispositivos electrónicos directamente en la superficie o en el interior de fibras individuales [26] que tienen un grosor típico

de varias decenas de micras. Sin embargo, la aplicación de las funciones electrónicas a conjuntos de fibras porosas, altamente deformables y tridimensionales, y su mantenimiento durante el desgaste suponen un gran reto, tanto para la comprensión teórica como la aplicación práctica. No obstante, la unión de las tecnologías textiles, la ingeniería eléctrica y la electrónica, hace posible la combinación de la velocidad y la capacidad de la electrónica moderna con la naturaleza flexible, llevable y continua de los conjuntos de fibras. La naturaleza jerárquica (fibra-hilo-tejido-producto) de esas estructuras finas las hace especialmente adecuadas para la fabricación de electrónica portátil.

El impulso tecnológico es integrar los sensores y la electrónica en los textiles de manera que se mantengan el uso y las ventajas de la ropa. Por tanto, hay que combinar un alto nivel de integración textil con aspectos de fiabilidad, comodidad y resistencia al lavado. Los sensores adecuados para su integración en la ropa deben ser no invasivos y deben ser capaces de controlar parámetros de salud y bienestar. El enfoque común es tomar técnicas de medición relativamente sencillas y utilizar el procesamiento de señales y el análisis multiparamétrico para obtener los parámetros fisiológicos de interés. Con lo dicho anteriormente, podemos concluir que, los dispositivos electrónicos embebidos son tejidos que incorporan elementos electrónicos e interconexiones, presentando una flexibilidad y tamaño difícil de lograr con otras técnicas de fabricación de productos electrónicos. Los componentes y las interconexiones son intrínsecas al tejido, por lo que son menos visibles y no son susceptibles de enredarse o engancharse con los objetos circundantes.

MATERIALES 2D

Los últimos años han supuesto una revolución tecnológica tanto en ciencia básica como en la investigación industrial debido al auge de los materiales bidimensionales (2D). El descubrimiento del grafeno, y de toda la familia de materiales 2D que vinieron después como, por ejemplo, el nitruro de boro hexagonal (h-BN), el siliceno, es fósforo negro o fosforero (BP) o los dicalcogenuros de metales de transición (TMD); mediante la exfoliación mecánica del grafito reduciendo su espesor hasta una capa atómica, ha permitido fabricar y estudiar dispositivos con propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas y fotoeléctricas [27,28] que compiten, e incluso superan, al silicio y que nos permiten entrever la llegada de un mundo tecnológico más allá de los dispositivos tipo MOSFET o CMOS [29,30]. Los materiales 2D poseen una relación de aspecto límite, donde la anchura y la longitud de los dispositivos son órdenes de magnitud mayor que su espesor, lo que modifica sustancialmente su estructura de bandas [31,32] en comparación con los semiconductores más usados como son el Si y los III-V. En general, poseen una reducida masa efectiva de portadores en la superficie de Fermi, tienen una alta movilidad de los mismos y, además, son de naturaleza ambipolar. Debido al carácter bidimensional, estos materiales son muy elásticos y robustos frente a tensiones externas, por lo que se presentan como candidatos ideales para su aplicación en la electrónica flexible. A parte de esto, son extremadamente sensibles a cambios en el ambiente, debido a que todos sus átomos son superficiales por lo que, mediante varios métodos como, por ejemplo, el tratamiento de superficie, el dopaje químico, procesos físicos o a través de contactos de electrodos; los dispositivos electrónicos y fotoeléctricos basados en materiales bidimensionales pueden modularse fácilmente. Esta propiedad les sitúa en el foco de atención para la fabricación de sensores o biosensores y sensores de gases y sirve como punto de partida para este proyecto, donde se abordará su implementación en sustratos flexibles y textiles.

A continuación, vamos a explicar qué son los materiales 2D, centrándonos en las tintas conductoras y los dispositivos, comentar las características del disulfuro de molibdeno (MoS_2) y del diselenuro de tungsteno (WSe_2), los sensores que podemos fabricar con estos compuestos, la aplicación y la física detrás de un sensor y en su desarrollo experimental.

1. ¿Qué son los materiales 2D?

Los materiales bidimensionales se caracterizan por integrar una especie de mosaico, formado por iones y electrones, que cubre un plano. Estrictamente, reciben el nombre de materiales 2D porque el movimiento de sus electrones está restringido a dos dimensiones.

El primer material de estas características en ser descubierto fue el Grafeno en el año 2004 por los físicos André K. Geim y Konstantin Novoselov, de la universidad de Manchester. Este alótopo del

carbono está compuesto por una única capa de átomos de carbono distribuido en los vértices de una red hexagonal. Dicha forma hexagonal, similar a la de un panel de abejas, se debe a los enlaces covalentes que se generan a partir de la superposición de los orbitales híbridos sp en los carbonos enlazados. Siendo, por tanto, un material de dos dimensiones (2D). Dicha disposición de sus átomos y su estructura 2D le confieren excepcionales capacidades térmicas y conductivas, gran dureza, transparencia, flexibilidad y elasticidad, etc. Su descubrimiento se vería compensando pocos años después con la concesión del Nobel y, como vemos, abrió un mundo nuevo de posibilidades para la investigación y la tecnología.

Sin embargo, el grafeno no es el único material con carácter bidimensional. Más de una década después de su hallazgo y aislamiento el número de materiales 2D se ha multiplicado, hasta tal punto que, desde mediados del siglo pasado, los materiales compuestos por capas apiladas como el grafito, el fosforeno, el diseleniuro de molibdeno, el disulfuro de tungsteno, el nitruro de boro o los dicalcogenuros de metales de transición (TMD) han sido objeto de numerosos estudios. Así mismo, los físicos de estado sólido ya habían iniciado el camino hacia la electrónica bidimensional al centrarse en las superficies de contacto entre materiales laminares semiconductores, como el arseniuro de galio y otros. Estas investigaciones dieron lugar a la física del gas de electrones bidimensional, así como al interesante efecto Hall cuántico, un fenómeno descubierto en 1980 por Klaus von Klitzing, quien cinco años más tarde recibiría por ello el premio Nobel de física.

El atractivo de este universo en miniatura se encuentra en que las propiedades de una sustancia pueden cambiar drásticamente en función de su tamaño, ya que, a medida que nos acercamos a la monocapa atómica, las leyes cuánticas dominan y los electrones adquieren un nuevo comportamiento, lo que confiere al material unas propiedades imposibles de alcanzar en el sistema tridimensional. De esta forma, algunos semiconductores, como el grafito de las minas de los lápices, se convierten en semimetales como el grafeno. Pero, además, las películas de uno o pocos átomos de espesor pueden combinarse entre sí, como si se trataran de piezas de lego, lo que amplía considerablemente el abanico de posibilidades.

En este trabajo vamos a centrarnos en el estudio de los dicalcogenuros de metales de transición, en concreto, en el disulfuro de molibdeno y el diseleniuro de tungsteno. Haciendo hincapié en sus características y aplicaciones.

2. Dicalcogenuros de metales de transición. Características

Como ya hemos comentado previamente, los materiales flexibles, estirables y plegables, incluidos los semiconductores inorgánicos, los polímeros orgánicos, el grafeno y los dicalcogenuros de metales de transición (TMD) están atrayendo una gran atención en ámbitos como la electrónica vestible, las tecnologías biomédicas, pantallas plegables y biosensores portátiles para el cuidado de la salud [19]. En este contexto, los materiales 2D, especialmente los TMDs, han ganado la atención mundial en los últimos años por su posible aplicación en transistores de efecto de campo (FET), circuitos integrados, fotodetectores, dispositivos de memoria, sensores químicos y biológicos, baterías de iones de litio,

catálisis de evolución del hidrógeno y supercondensadores [33,34]. Las ventajas se derivan de la elevada relación superficie-volumen y de las propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas y ópticas únicas. Los TMDs son materiales inorgánicos en capas que presentan una variedad de características electrónicas que van desde la semiconductividad hasta la superconductividad, lo que hace que estos materiales en capas sean potencialmente útiles en la nanoelectrónica de próxima generación. Materiales como MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂, h-BN, Bi₂Te₃ y Bi₂Se₃ han sido considerados como posibles materiales para fabricar dispositivos nanoelectrónicos debido a sus propiedades y facilidad de fabricación. Sin embargo, a continuación, nos vamos a centrar exclusivamente en el MoS₂ y el WS₂.

2.1 MoS₂

El disulfuro de molibdeno (MoS₂) es un compuesto químico inorgánico y cristalino que, como hemos comentado previamente, pertenece a la familia de los TMD y está formado por azufre y molibdeno. Debido a sus excepcionales propiedades electrónicas, entre las que se encuentran el *bandgap* y la movilidad de portadores de carga sintonizables, el MoS₂ ha despertado especial interés. Sus capas atómicas pueden emplearse como canal o dieléctrico de puerta para fabricar transistores de campo (FET) atómicamente finos para dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Este artículo [35] presenta brevemente el procesamiento y la caracterización espectroscópica de las capas atómicas del MoS₂ de gran superficie, así como las diferentes estrategias para mejorar la movilidad de los portadores de carga y la velocidad de conmutación de los FETs de MoS₂ mediante la integración de dieléctricos con alta- κ , capas de encapsulación y otros materiales laminares 2D de van der Waals.

Se han preparado nano-hojas [19] de MoS₂ atómicamente finas en diferentes tipos de sustratos rígidos y flexibles empleando la exfoliación mecánica [36], la exfoliación electroquímica [37], la sulfuración térmica del molibdeno metálico o la descomposición química de vapor (CVD) empleando óxido de molibdeno (MoO₃) [38] y la descomposición de tiomolibdatos, o lo que es lo mismo, la descomposición de compuestos que contienen un oxianion con molibdeno en su estado de oxidación más alto de 6. En [37] prepararon nano-planchas de MoS₂ atómicamente finas mediante la exfoliación electroquímica de cristales de MoS₂. Al hacerlo mostraron tamaños laterales del rango de 5-50 μ m, mucho más grande en comparación con las nano-hojas de MoS₂ exfoliadas mecánica y químicamente en fase líquida. El FET de puerta trasera fabricado con nano-placas de MoS₂ mostró una movilidad de efecto campo (μ_{FE}) de 1.2 cm²/Vs y una relación de corriente *on/off* de 1x10⁶, comparable a la de las nano hojas preparadas mediante exfoliación micromecánica. El CVD controlado por capas es una de las técnicas más adecuadas para realizar nano planchas de MoS₂ de gran superficie para la electrónica.

La Tabla 2, adjunta a continuación, compara las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y térmicas tanto del grafeno y del MoS₂. Como ya sabíamos, vemos que existe una diferencia en el *bandgap*, siendo cero para el grafeno mientras que una monocapa de MoS₂ se comporta como un semiconductor de *bandgap* directo en torno a 1.9 eV. La ausencia de *bandgap* en el grafeno no es beneficiosa desde el punto de vista de aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas, donde el MoS₂ es un material más interesante para este tipo de aplicaciones, debido a su brecha de banda finita. El fotodetector, un tipo de sensor del que hablaremos más adelante, basado en grafeno muestra una

respuesta fotosensible relativamente baja de 0.5 mA/W, debido a su brecha de banda nula, en comparación con la altísima respuesta de 880 A/W para una longitud de onda de 561 nm dada por una monocapa de MoS₂, puesto que un fotodetector basado en una monocapa de MoS₂ es 10⁶ más alto que el del grafeno, debido a la existencia de *bandgap* directo. Dicho *bandgap*, de unos 1.9 eV aproximadamente, da lugar a un elevado coeficiente de absorción y, por lo tanto, la monocapa de MoS₂ es muy sensible a los fotones y es un mejor absorbente de la luz que el grafeno. Sin embargo, el grafeno presenta una movilidad de portadores superior que la de las películas en capas del MoS₂. El módulo de Young ha resultado ser casi el doble en la monocapa del grafeno, en comparación con la monocapa de MoS₂ bajo medidas de nanoindentación similares. Por otro lado, el módulo de flexión elástico de 9.61 eV para la monocapa de MoS₂ es aproximadamente siete veces mayor que el de 1.4 eV del grafeno, porque la monocapa de MoS₂ consiste en una capa de azufre-molibdeno-azufre (S-Mo-S), o lo que es lo mismo en una estructura de tres capas de aproximadamente 0.65 nm, que hereda más interacciones atómicas que una sola capa atómica de grafeno. También podemos observar que, la transmitancia óptica de una sola capa atómica del grafeno es del 97.7%, mientras que para una bicapa de MoS₂ es del 96.7%. Los datos también nos dicen que, la conductividad térmica del grafeno de una o varias capas oscila entre 1500-5300 W/mK, comparativamente mucho mayor que la del MoS₂ de una capa fina. Finalmente, de la tabla extraemos que, la estabilidad térmica hasta 1.050°C e índice de refracción de 4.49 a 651 nm del MoS₂ es mucho más elevada que la del grafeno.

Propiedades	Grafeno	MoS ₂
Bandgap (eV)	0 (Cono de Dirac)	1.8 (parabólica)
Transparencia óptica (%)	97.7	96.7 (2L)
Fotosensibilidad	0.5 mA/W	880 A/W
Movilidad (cm ² /Vs)	(2-3.5) X 10 ⁵	10-500
Módulo de Young (GPa)	1000	270
Fuerza de ruptura (Gpa)	130	16-30
Módulo de flexión (eV)	1.4	9.61
Conductividad térmica (W/mK)	5300	34.5 (RT)
	1500 (pocas capas)	52 (pocas capas)
Conductividad eléctrica (S/cm)	2000	0.1-1 (pocas capas)
Estabilidad térmica (°C)	601	1050
Índice de refracción	3.135 (670 nm)	4.49 (651 nm)

Tabla 2. Comparación de las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y térmicas entre las capas atómicamente finas del MoS₂ y el grafeno. (Tabla obtenida de la referencia [19]).

Para desarrollar dispositivos de ultra alta velocidad, es esencial que las capas atómicas de MoS₂ posean una alta movilidad de portadores de carga y velocidad de conmutación. Para resolver este problema los investigadores han utilizado materiales dieléctricos de alta-K, es decir, materiales con una constante dieléctrica (k) alta en comparación con el dióxido de silicio, para diseñar la movilidad de los portadores de carga y la velocidad de los FET de MoS₂. Este concepto se demostró, por primera vez, depositando una capa de HfO₂ con una alta-K como dieléctrico de puerta sobre un canal monocapa de MoS₂, donde los FETs de MoS₂ mostraron una alta movilidad de 217cm²/Vs y una relación de corriente I_{on}/I_{off} de 1x10⁸, debido a la reducida dispersión de Coulomb inducida por el dieléctrico de HfO₂ de alta-K. Numerosos estudios han demostrado que la movilidad de los portadores de carga y la relación I_{on}/I_{off} de los FETs de MoS₂ pueden ser diseñados de 4 a 1460cm²/Vs y de 1x10⁴ a 1x10⁹, respectivamente, mediante la integración de dieléctricos de alta-K, como los fluoropolímeros, HfO₂, Al₂O₃, ZrO₂ y SrTiO₃. Basándose en estos conceptos los FETs de MoS₂ flexibles de alto rendimiento, con alta movilidad y velocidad ultra alta, para dispositivos electrónicos portátiles. Las capas atómicas flexibles de MoS₂ muestran potencial para competir con los semiconductores inorgánicos convencionales, los CNT y los materiales 2D como el grafeno y el fosforeno.

2.2 WSe₂

Este artículo [39] presenta un estudio sistemático del diseño y del alto rendimiento de transistores de efecto campo (FET), de tipo n, de una monocapa de diseleniuro de tungsteno (WSe₂), mediante la selección del metal de contacto basándose en el entendimiento de la física entre el contacto del metal y la monocapa de WSe₂. Las medidas del dispositivo respaldadas, a partir de primeros principios, por los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT), indican que los orbitales d del metal de contacto juegan un rol clave en la formación de contactos óhmicos de baja resistencia con

monocapas de WSe_2 . De esta manera, el indio (In) produce una pequeña resistencia de contacto óhmico con el WSe_2 y, en consecuencia, los FETs In- WSe_2 con compuerta trasera alcanzan una corriente de encendido récord de $210\mu\text{A}/\mu\text{m}$, que es el valor más alto alcanzado por cualquier FET monocapa basado en dicalcogenuros de metales de transición (TMD) hasta la fecha. También consiguieron una movilidad de electrones de $142\text{cm}^2/\text{Vs}$ (con una relación de corriente ON/OFF superior a 10^6) con los FETs de In- WSe_2 a temperatura ambiente, siendo, también, la movilidad de electrones más alta registrada hasta la fecha para cualquier material TMD de monocapa con compuerta trasera. El rendimiento del FET de WSe_2 de tipo n se mejoró aún más mediante la deposición de Al_2O_3 sobre el WSe_2 para suprimir la dispersión de Coulomb. En el entorno dieléctrico de alta-k, la movilidad de los electrones FET de Ag- WSe_2 alcanzó aproximadamente $202\text{cm}^2/\text{Vs}$ con una relación ON/OFF de más de 10^6 y una elevada corriente de encendido de $205\mu\text{A}/\mu\text{m}$. Teniendo en cuenta un informe reciente [40] sobre el FET de WSe_2 de tipo p, esta demostración de un FET de WSe_2 de tipo n de alto rendimiento corrobora el magnífico potencial del WSe_2 para aplicaciones de lógica digital complementaria.

Como ya dijimos previamente, pero que ahora mostramos en la Figura 4c, los TMDs monocapa como el MoS_2 y el WSe_2 son semiconductores de brecha de banda directa. En comparación con los materiales semiconductores tradicionales, como el silicio, el Ge o los materiales III-V, las películas TMD 2D tienen superficies prístinas libres de enlaces colgantes. Estas superficies pueden reducir la dispersión de la rugosidad de la superficie, lo que da lugar a movilidades elevadas, y también reducir las trampas de interfase, lo que da lugar a una baja densidad de estados de interfaz semiconductor-dieléctrico. Otra característica importante de las películas TMD 2D es su grosor atómico que permite una electrostática eficiente, es decir, un control más fácil de la carga del canal mediante el voltaje de puerta. Estas extraordinarias propiedades de los TMDs 2D, que son conocidas por ser beneficiosas para el diseño de FETs de canal ultracorto, se deben principalmente a la naturaleza “estratificada” de los materiales que las derivan, en los que las capas adyacentes se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals relativamente débiles.

En comparación con el ampliamente estudiado MoS_2 monocapa, los estudios centrados en la monocapa de WSe_2 son todavía muy limitados. Como material semiconductor, el volumen (*bulk*) de WSe_2 posee una buena estabilidad (Figura 4d) y es más resistente a la oxidación en ambientes húmedos que los sulfuros. Los dispositivos de cristal de WSe_2 *bulk* se han estudiado con movilidades hasta $500\text{cm}^2/\text{Vs}$ [31] obtenidas después de deducir la resistencia de contacto, que muestran el excelente potencial del WSe_2 para aplicaciones de dispositivos. Recientes trabajos experimentales [40] y teóricos [39] han demostrado que la monocapa de WSe_2 es el primer material TMD en el que se observa un comportamiento conductor de tipo p, utilizando un metal con una alta función de trabajo (Pd) como contacto, logrando una alta movilidad FET de alrededor de $250\text{cm}^2/\text{Vs}$. Esta importante propiedad proporciona una posibilidad prometedora para diseñar y fabricar circuitos lógicos digitales complementarios, en la misma monocapa de WSe_2 , si se consigue simultáneamente un dispositivo de WSe_2 tipo n de alto rendimiento seleccionando el metal de contacto adecuado. Sin embargo, se ha descubierto que una alta resistencia de contacto es un factor clave que puede influir de manera significativa en el rendimiento del dispositivo de los FET de WSe_2 *bulk*, ya que la movilidad extraída es de $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ sin correcciones de contacto [31], y los FET de

WSe₂ de una capa. Por lo tanto, es necesario explorar métodos para formar contactos de baja resistencia con la monocapa de WSe₂ para conseguir FETs de WSe₂ de alto rendimiento. El reciente trabajo teórico llevado a cabo por W. Liu *et al.* [39] ha demostrado que es posible formar un contacto óhmico de tipo n con una monocapa de WSe₂ mediante los metales de contacto adecuados, lo que proporciona una guía para la selección y exploración experimental para conseguir FETs de WSe₂ de tipo n. En este artículo, presentan FETs de WSe₂ de tipo n de alto rendimiento y con compuerta trasera con corriente de encendido de 210 μA/μm a V_{ds}=3V y I_{ON}/I_{OFF} mayor que 10⁶ con una movilidad de electrones de 142 cm²/Vs. La movilidad de los electrones puede incrementar hasta 202 cm²/Vs en un dispositivo con puerta trasera con esa relación de intensidades y una corriente de encendido de 205 μA/μm a V_{ds}=3V, depositando una capa dieléctrica de alta-K (Al₂O₃) sobre la región del canal del FET de WSe₂.

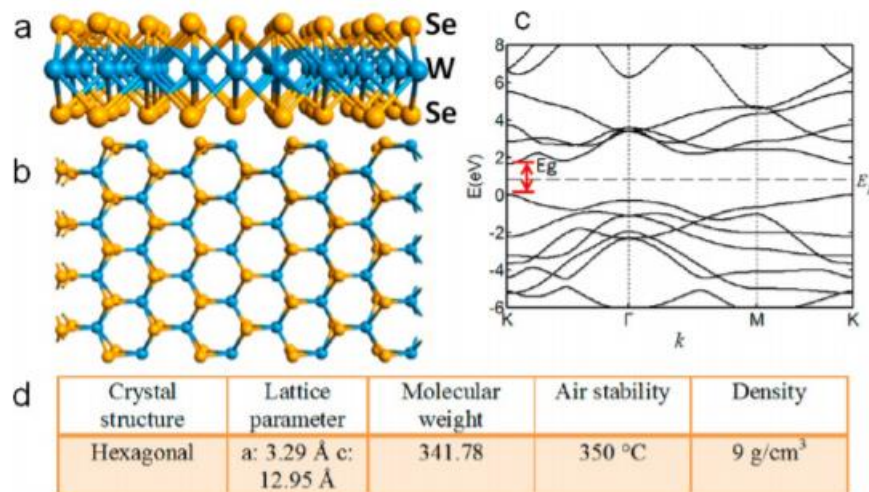


Figura 4. Esquema de la estructura cristalina de la monocapa de WSe₂, (a) vista lateral y (b) vista superior. (c) Dispersiones de energía de la monocapa de WSe₂, indicando que la monocapa de WSe₂ es un semiconductor de banda prohibida directa con una banda prohibida de ~1,6 eV. (d) Algunas propiedades físicas básicas del bulk de WSe₂. Las constantes de red a y c representan la longitud lateral (distancia entre dos adyacentes en el plano de los átomos de selenio) y la altura de una celda unitaria en el WSe₂, respectivamente [39].

Las películas delgadas de WSe₂ (Figura 5a) se prepararon por exfoliación mecánica sobre sustratos de 72nm de Al₂O₃/Si, altamente dopados con n. La película de Al₂O₃ se depositó mediante deposición de capa atómica mejorada por plasma a 300°C. Posteriormente, se identificó el espesor de la película de WSe₂ mediante un microscopio óptico y un microscopio de fuerza atómica (AFM). Se ha demostrado que la interferencia óptica permite discernir el espesor y el número de capas de WSe₂ a partir del contraste de intensidad en un microscopio óptico con luz visible [41]. La Figura 5b muestra la imagen de AFM de una película de WSe₂ correspondiente a la muestra mostrada en la Figura 5a. La Figura 5c muestra la imagen de AFM de la zona delgada, con el contraste óptico más claro, marcada por el círculo rojo de la Figura 5b. Aproximadamente, el grosor de esta capa es de alrededor

0.7nm, que es igual al espesor de la monocapa de WSe₂ (Figura 5d). La correlación entre el contraste óptico y el número de capas de WSe₂ está marcada en la Figura 5a.

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica usada, en química y física de la materia condensada, para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios y otros [42–44]. Se basa en el análisis de una pequeña fracción de luz dispersada por la muestra analizada al incidir sobre ella un haz de luz monocromático; la luz dispersada presenta unos cambios frecuenciales (bandas Raman) respecto a la luz incidente que son característicos de la composición molecular del material analizado.

Dentro de la familia de materiales TMD, el WSe₂ y el MoS₂ tienen cuatro modos activos de Raman no degenerados, E_{2g}², E_{2g}¹, E_{1g} y A_{1g} [45]. Se ha demostrado que los modos E_{2g}¹ y A_{1g} tienen un comportamiento dependiente del espesor. El modo E_{2g}¹ en el plano es originalmente de las vibraciones fuera de fase de los dos átomos de calcogenuro con respecto al átomo de metal [46]. El modo A_{1g} corresponde a las vibraciones fuera del plano de los átomos de calcogenuro en direcciones opuestas. Los espectros Raman de películas delgadas de MoS₂ han sido estudiados en [46,47] y se ha demostrado que ayudan a identificar el espesor. Sin embargo, no existe ningún estudio de este tipo para las películas delgadas de WSe₂, que son más delgadas que tres capas atómicas. La Figura 5e muestra los espectros de Raman de las películas monocapa, tricapa y el *bulk* de WSe₂. A diferencia de las películas delgadas de MoS₂, la posición del pico E_{2g}¹ tiende a ser constante, mientras que la posición del pico A_{1g}, que hace referencia al desplazamiento Raman, disminuye a medida que aumenta el número de capas como se muestra en la Figura 5e. La Figura 5f muestra un mapa de Raman de la intensidad del pico A_{1g}. Combinada con la imagen óptica de WSe₂ (Figura 5a), la intensidad de A_{1g} (Figura 5f) refleja el espesor de la película de Wse₂ de pocas capas, lo que indica que la intensidad del pico A_{1g} puede estimar el grosor de las películas de Wse₂ constituidas por pocas capas.

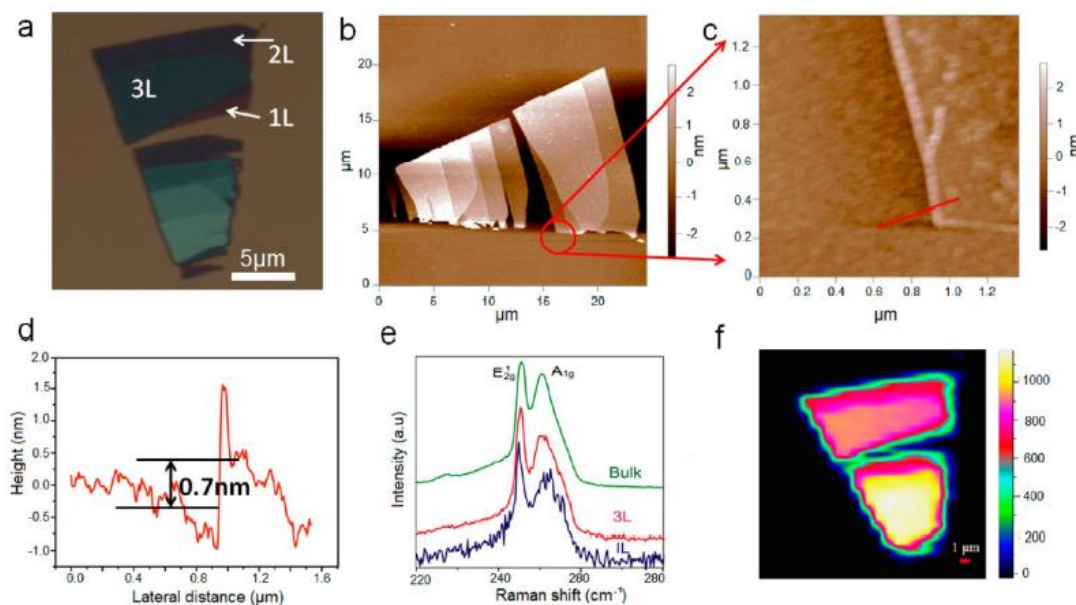


Figura 5. (a) Imagen óptica de una película de WSe₂ que muestra las regiones monocapa (1L), bicapa (2L) y tricapa (3L). (b) Imagen de AFM de la muestra mostrada en (a). (c) Imagen de AFM de la monocapa de WSe₂. (d) Perfil de

altura del WSe_2 medido a lo largo de la línea roja en (c). (e) Mapa Raman de la muestra mostrada en (a). (f) Imagen de mapeo Raman de la intensidad del pico A_{1g} , la barra de color de la derecha muestra la intensidad del pico A_{1g} . El mapeo Raman fue tomado en la muestra mostrada en (a). La longitud de onda del láser utilizado para la espectroscopia Raman es de 632 nm. (Figura obtenida de la referencia [39]).

El anterior trabajo teórico de W. Liu *et al.* demostró que los metales de baja función de trabajo son una buena opción para poder obtener pequeñas alturas de barrea Schottky (SB) de tipo n con WSe_2 [39]. Una barrera de Schottky hace referencia a la unión entre un metal y un semiconductor en la que una región de transición, formada en la superficie del semiconductor, se comporta como una barrera rectificadora. Por lo tanto, se seleccionaron Ti, Ag, In y Al como posibles metales de contacto para el WSe_2 , debido a sus pequeñas funciones de trabajo, como se muestra en la Figura 6a. Se fabricaron dispositivos FET de WSe_2 con puerta en sustratos de 72nm de Al_2O_3 . Las regiones de fuente y drenaje se definieron mediante litografía de haz de electrones seguida de metalización. La Figura 6b muestra el esquema de un FET monocapa de WSe_2 con puerta trasera y en la Figura 6c vemos la imagen, obtenida mediante un microscopio óptico, del dispositivo FET fabricado. Como se esperaba, el FET de WSe_2 con un contacto de Al presenta un comportamiento de transistor de canal n, como se muestra en la Figura 6d, ya que la corriente de drenaje aumenta con una polarización de puerta positiva. Sin embargo, la $I_{ds}-V_{ds}$ del FET de Al- WSe_2 tiene un comportamiento no lineal a valores de V_{ds} inferiores a 3V. Además, la aplicación de grandes sesgos positivos de puerta trasera (en torno a 20 V) no puede modular significativamente la I_{ds} a bajos V_{ds} , menores que 3V, lo que implica la posible formación de contacto de Schottky, o barrera rectificadora, entre el Al y el WSe_2 .

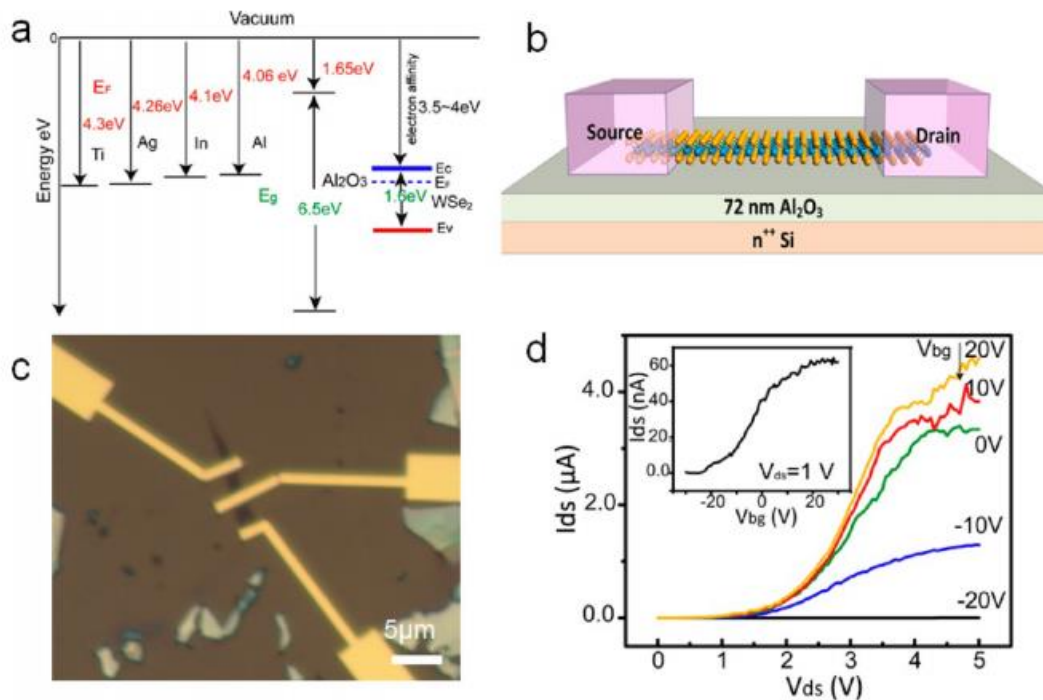


Figura 6. (a) Alineaciones de banda de algunos metales de contacto potencial y Al_2O_3 con respecto a la de WSe_2 . E_C y E_V representan los bordes de la banda de conducción y banda de valencia del WSe_2 , respectivamente. (b) Esquema del FET monocapa de WSe_2 con puerta trasera, el silicio altamente dopado con n sirve como puerta trasera. (c) Imagen

óptica de los FET monocapa de WSe_2 fabricados. (d) Características de salida ($I_{ds}-V_{ds}$) de los FETs de compuerta trasera con Al (10 nm) /Au (100 nm) para diferentes valores de V_{bg} , el recuadro muestra las características de entrada ($I_{ds}-V_{bg}$). Este dispositivo se midió tras el recocido a 380 K durante 1 h en el vacío, la longitud y la anchura del dispositivo son 1.2 y 3.5 mm. el dispositivo son 1.2 y 3 μ m, respectivamente. Espesor del dieléctrico de la puerta trasera (Al_2O_3) = 72 nm y constante dieléctrica = 8. (Figura obtenida de la referencia [39]).

3. Aplicaciones en sensores

3.1 Biosensores

Las capas atómicamente finas de MoS_2 presentan una alta sensibilidad ante un gran número de especies químicas y biológicas, así como a contaminantes, a la presión táctil y a los movimientos del cuerpo humano, por lo que las películas finas de este compuesto químico se han investigado para desarrollar diferentes tipos de sensores y nuevas aplicaciones de los FET basados en MoS_2 . En [48] se demuestra la utilidad de biosensores FET basados en MoS_2 para la detección de cambios de pH, mostrando un amplio rango de detección de pH entre 3-9 y una sensibilidad 74 veces mayor que la del biosensor de grafeno. J. Shan *et al.* [49] desarrollaron un biosensor mediante un FET de puerta trasera de MoS_2 de dos capas para la detección de glucosa, mostrando una sensibilidad de $260.75 \text{ mA Mm}^{-1}$, un amplio rango de detección lineal de 300 nM a 30 nM, y un límite de detección muy bajo de 300nm con un tiempo de respuesta rápido menor a 1s. Otros biosensores fabricados con FETs basados en capas atómicas de MoS_2 son el biosensor para la detección de biomarcadores de cáncer [35], el sensor de tensión para detectar los movimientos del cuerpo humano [50] y los sensores piezoeléctricos [37,38]. Estos sensores tienen un gran potencial en la electrónica portátil y la optoelectrónica, en la robótica y en herramientas de diagnóstico clínico en la industria de la salud.

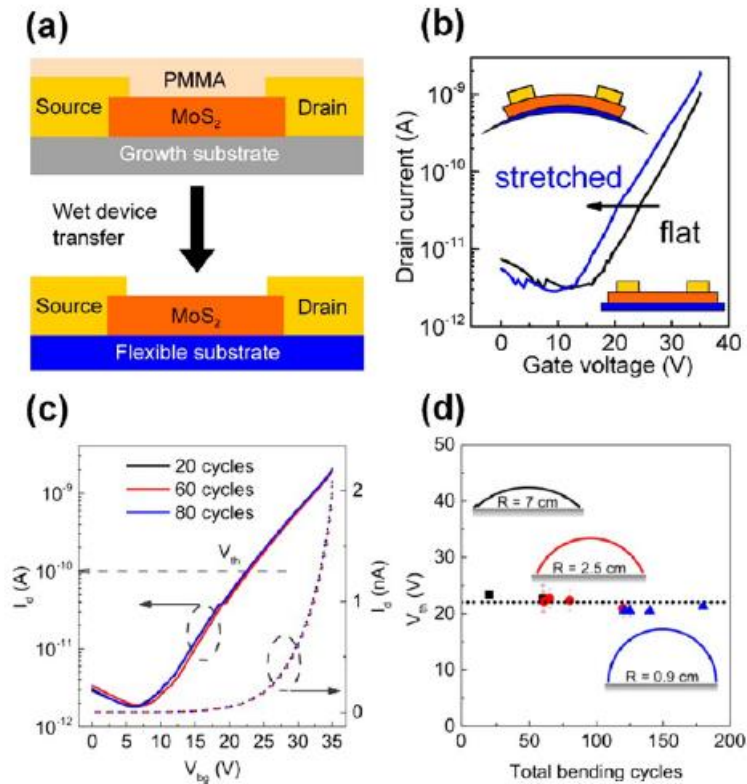


Figura 7. (a) Fabricación de los FETs flexibles de MoS₂ sobre una oblea de SiO₂-Si y recubiertos con una capa de poli(metilmetacrilato) (PMMA), transfiriendo los dispositivos flotantes a un sustrato de PET flexible que contiene un electrodo de puerta trasera de ITO y una capa dieléctrica de Al₂O₃ de alta-k. (b) Curva de transferencia (corriente de drenaje frente a tensión de puerta) de un FET de MoS₂ flexible, medida en los estados plano y estirado. La curva de transferencia se desplaza bajo una tensión aplicada del 0,07%. (c) Curvas de transferencia medidas para un FET de MoS₂ flexible sobre el sustrato Al₂O₃-ITO-PET después de 20, 60 y 80 ciclos de flexión, que no muestran ninguna degradación de las propiedades eléctricas después de ciclos repetidos. (d) Tensión de umbral (V_{th}) de los FETs flexibles de MoS₂ en función del número de ciclos de flexión a diferentes radios de flexión de 7 cm (cuadrado), 2,5 cm (círculo) y 0,9 cm (triángulo) correspondientes a una tensión aplicada de 0,07, 0,2 y 0,54%, respectivamente. La V_{th} no cambió significativamente ni siquiera después de 180 ciclos de flexión. (Figura obtenida de la referencia [19]).

En la Figura 7 se muestra el proceso de fabricación de los FETs de MoS₂ sobre un sustrato flexible de tereftalato de polietileno (PET), las curvas de transferencia (I_d - V_{bg}) de los FETs sobre el sustrato Al₂O₃-ITO-PET medidas en los estados plano y estirado en diferentes ciclos de flexión y la variación de la tensión umbral (V_{th}) en función de los ciclos de flexión a diferentes radios de curvatura. Los FETs de MoS₂ son muy sensibles a la tensión aplicada y la espectroscopia de reflexión óptica confirmó que la piezoresistividad en MoS₂ se origina debido al cambio de banda inducido por la deformación y que la sensibilidad a la tensión aplicada puede ajustarse, en más de un orden de magnitud, con el cambio de nivel de Fermi del MoS₂ a través del voltaje aplicado. Además, el cambio en el nivel de Fermi asociado a la tensión aplicada y el borde de la banda de conducción presentan una relación lineal. Dichos FETs mostraron factores de calibre sintonizables en la puerta. Las curvas I_d - V_{bg} para 20,60 y 80 ciclos de flexión no mostraron ninguna variación en el rendimiento del sensor. Además, el efecto del cambio de V_{th} es mínimo a diferentes radios de curvatura (R) de 7, 2.5 y 0.9cm, lo que respalda la estabilidad mecánica y la reproducibilidad de los sensores de deformación piezoresistivos flexibles, incluso después de 180 ciclos de flexión.

3.2 Fotodetectores

Uno de los tipos de sensores en los que más se emplean estos materiales son los denominados fotodetectores. Sensores que generan una señal eléctrica dependiente de la luz u otra radiación electromagnética que recibe. Algunos están basados en el efecto fotoeléctrico, otros en el fotovoltaico, fotoelectroquímico o en la fotoconductividad. Sin embargo, Mientras que varios fotodetectores basados en materiales TMD convencionales, como MoS_2 y WSe_2 , ya han demostrado alta eficiencia [51,52], siguen existiendo algunos problemas que deben ser superados para las aplicaciones prácticas. En primer lugar, la mayoría de los materiales TMD se obtienen habitualmente por exfoliación mecánica; los tamaños de estos TMD transferidos se limitan en su mayoría a unas pocas decenas de micrómetros, y carecen de uniformidad lo que dificulta el procesamiento de estos materiales para aplicaciones de dispositivos. Además, los materiales existentes adolecen de flexibilidad porque se han construido sobre sustratos rígidos. Recientemente se informó de que se había desarrollado con éxito un método de deposición de vapor químico (CVD) para la preparación de escamas de WSe_2 de gran superficie [53], pero el rendimiento de este proceso es muy bajo y las escamas producidas sufren de baja movilidad de portadores causada por una grave dispersión [54]. Los fotodetectores ensamblados también producen bajas fotocorrientes lo que significa que los dispositivos tienen una débil capacidad anti-interferencia. En segundo lugar, debido a las restricciones de la brecha de banda, estos fotodetectores muestran respuestas extremadamente bajas cuando trabajan por debajo de la brecha de banda del semiconductor, y los fotodetectores de este tipo que responden a la banda ancha pueden ser sensibles en un amplio rango de longitudes de onda, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. En tercer lugar, la mayoría de los fotodetectores están contruidos rígidamente sobre sustratos de Si/SiO_2 y, por tanto, son incompatibles con los sustratos flexibles, lo que restringe su aplicación a dispositivos portátiles [55]. En consecuencia, la preparación a gran escala de fotodetectores transparentes, flexibles y de banda ancha sigue siendo un reto importante para el futuro desarrollo de sistemas optoelectrónicos ponibles.

Para demostrar la capacidad de respuesta de un fotodetector fabricado con WSe_2 , véase la Figura 8, [56] aplican un voltaje de drenaje-fuente (V_{ds}) constante utilizando la configuración mostrada en la Figura 8a, y las propiedades de foto-respuesta se miden bajo iluminación directa de luz monocromática. Miden las características de corriente-voltaje (I-V) a temperatura ambiente, bajo iluminación de luz visible ($\lambda = 635 \text{ nm}$, 90 mW cm^{-2}) y en la oscuridad. La dependencia correspondiente de la fotocorriente ($I_{pc} = I_{light} - I_{dark}$) con respecto a la V_{ds} aplicada se representa en la Figura 8b, que indica que la fotocorriente tiene una dependencia lineal con respecto a V_{ds} . Un voltaje elevado de polarización aumentaría la eficiencia de separación de los pares electrón-hueco y reduciría el tiempo de tránsito de los portadores. Cuando consideran que un voltaje de funcionamiento bajo es adecuado para aplicaciones prácticas, simplemente miden la fotocorriente en función del tiempo (I_{pc} -t) mediante la aplicación de una tensión de polarización de 0.2 y girando periódicamente la iluminación a 370, 532, 639 y 1064 nm, con intensidades de luz de 25, 20, 90 y 42 mW cm^{-2} , respectivamente. Los resultados correspondientes se muestran en las Figura 8c-f donde, para cada curva I_{pc} -t, el dispositivo muestra una pronunciada fotocorriente y una buena

reproducibilidad, confirmando así su capacidad de banda ancha. Este es el rango de respuesta más amplio de la se ha informado hasta la fecha para los TMD, mientras que la corriente oscura (corriente eléctrica relativamente pequeña que fluye a través de dispositivos fotosensibles), la fotocorriente y el ruido están casi al mismo nivel, lo que refleja la estabilidad de la foto-respuesta del dispositivo. El tiempo de respuesta y la relación entre la intensidad de la luz incidente y la fotocorriente también representan parámetros críticos para un fotodetector flexible. La Figura 8g representa la característica de fotocorriente transitoria para el dispositivo de la Figura 8e con mayor detalle, mostrando el proceso de subida y bajada. Cuando se enciende la luz, la corriente inicialmente incrementa bruscamente a un estado de alta conductancia, antes de volverse relativamente lenta. Por el contrario, cuando se apaga la luz, el dispositivo muestra una rápida relajación de la corriente. En este artículo [56] Z. Zheng *et al.*, definieron la subida y el tiempo de decaimiento del fotodetector como el tiempo que tarda el dispositivo en alcanzar el 90% del valor de equilibrio a partir de la corriente inicial, y viceversa, respectivamente. En este caso, se puede calcular que el tiempo de subida es de 0.9s, que es muy comparable a los valores citados para muchos fotodetectores basados en TMD [57–59], y el tiempo de decaimiento se estima en 2s. La fotocorriente dependiente de la densidad de potencia se muestra en la Figura 8h. Claramente, la fotocorriente aumenta con el incremento de la intensidad de la luz, lo que es coherente con el hecho de que una fuerte intensidad de luz incidente generaría un mayor número de portadores.

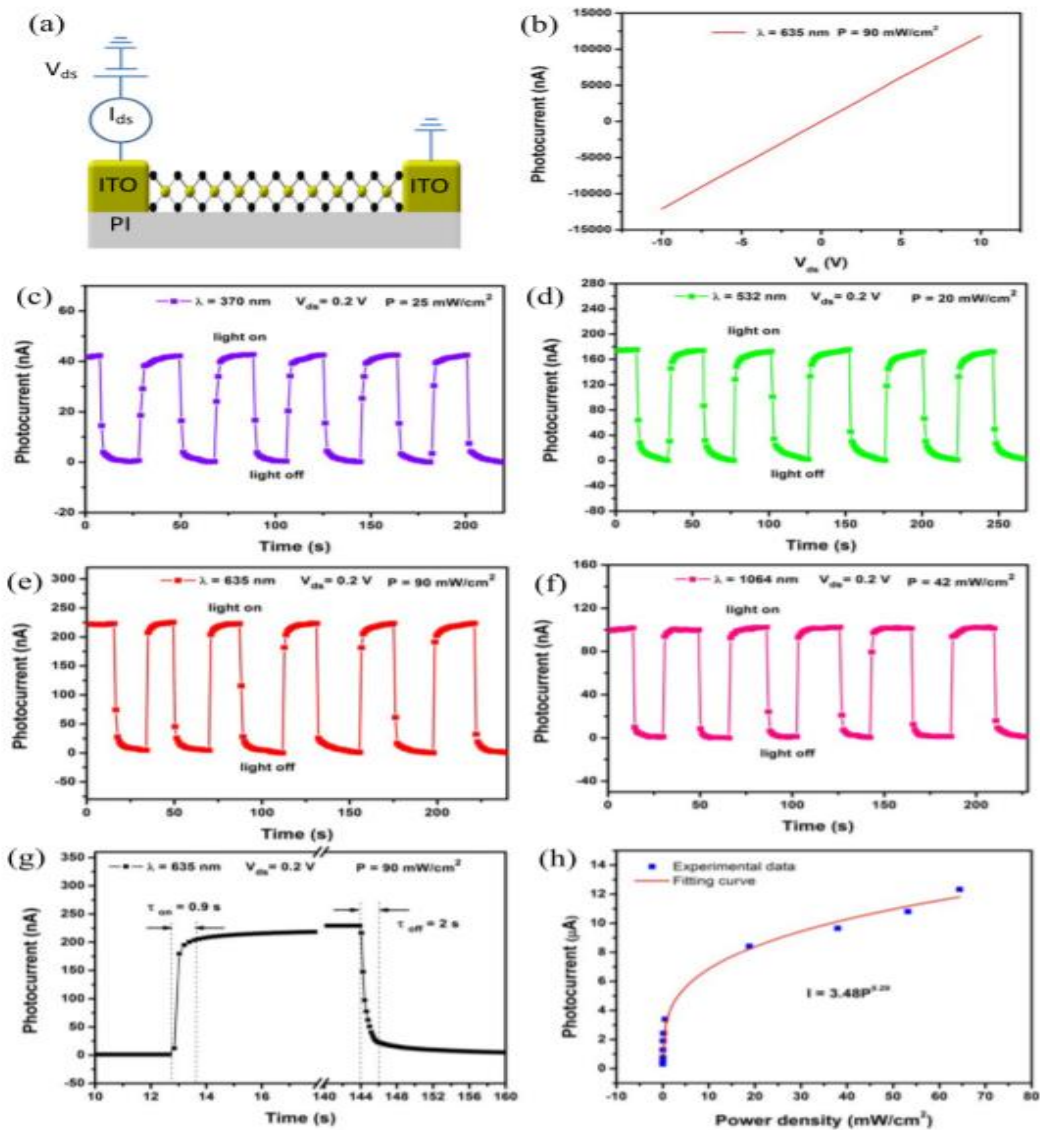


Figura 8. Propiedades electrónicas y de foto-respuesta del fotodetector de WSe₂. (a) Vista transversal de la estructura de un fotodetector de WSe₂ junto con las conexiones eléctricas utilizadas para caracterizar el dispositivo. (b) Fotocorriente en función del voltaje a 635 nm y 90 mW cm⁻². Foto-respuesta en función del tiempo del fotodetector de WSe₂ a una tensión de polarización de 0,2 V bajo varias iluminaciones: (c) 370 nm, 25 mW cm⁻², (d) 532 nm, 20 mW cm⁻², (e) 635 nm, 90 mW cm⁻² y (f) 1064 nm, 42 mW cm⁻². (g) Una respuesta separada y ciclo de reinicio a 635 nm, 90 mW cm⁻² y 0,2 V de tensión de polarización. (h) Fotocorriente medida en función de la densidad de potencia incidente a una tensión de polarización de 10 V. (Figura tomada de la referencia [56]).

El rol de los contactos de los electrodos en el rendimiento de los transistores basados en TMD es significativo [60]. Antes de que se formen los contactos, como se ilustra en la Figura 9a, ITO y WSe₂ tienen diferentes energías de Fermi. Entonces, cuando el dispositivo está en estado de equilibrio, se caracteriza por barreras de Schottky bajas en los contactos de los electrodos de ITO y la película de WSe₂, como se muestra en la Figura 9b. Cuando el dispositivo se ilumina con una foto-energía de 1.076 eV, la película de WSe₂ absorbe la luz y excita un gran número de pares de electrones-huecos, que pueden ser separados rápidamente por la aplicación de un sesgo de drenaje-fuente; conduciendo, a su vez, a un aumento en la densidad de portadores libres. Dichos portadores deben

superar luego la barrera de Schottky durante el proceso de transporte (Figura 9c). Sin embargo, las características lineales de la relación entre I-V del dispositivo, en condiciones de oscuridad muestran que se forman buenos contactos óhmicos en los contactos entre los electrodos ITO y la película de WSe₂. Esto es debido a la discrepancia en la función de trabajo, relativamente pequeña, entre los electrodos ITO y la película WSe₂ [61] (Figura 9d). Como tiene un contacto óhmico para este tipo de portadores, pueden inyectarse eficazmente en el electrodo ITO bajo un voltaje aplicado y dominarán el transporte, independientemente de la lentitud del otro tipo. Es importante señalar que, los buenos contactos óhmicos se consideran beneficiosos para la producción de una alta fotocorriente [60]. La característica principal de un contacto óhmico es que ofrece una inyección de portadores de la banda de conducción a la de electrodos sin obstrucciones, y viceversa, por tunelización, permitiendo así una alta movilidad y densidad de corriente. Cuando el contacto óhmico está incorporado en un fotodetector, el mecanismo de foto-detección se basa en los cambios en la conductancia intrínseca de la capa activa de WSe₂ bajo la irradiación de luz. Mantener un buen contacto óhmico permite al dispositivo minimizar los efectos de la resistencia de contacto y enfatizar el efecto del estado de la superficie, lo cual es fundamental para el rendimiento del dispositivo [62].

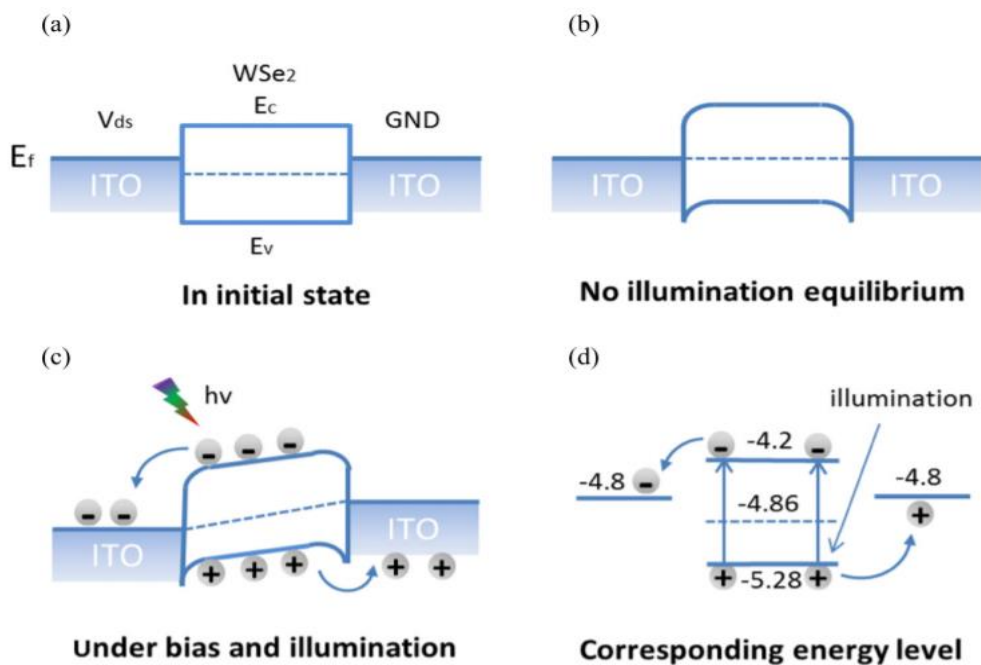


Figura 9. Diagrama de bandas del fotodetector de WSe₂. El diagrama de bandas del dispositivo (a) en el estado inicial y (b) teniendo en cuenta las pequeñas barreras Schottky en los contactos. No hay corriente eléctrica en equilibrio ni iluminación. E_f es la energía del nivel de Fermi, E_c es la energía mínima de la banda de conducción, E_v es la energía máxima de la banda de Valencia, V_{ds} es la tensión aplicada y GND es la abreviatura de tierra. (c) El diagrama de bandas del dispositivo bajo polarización e iluminación. Los pares electrón-hueco se generan bajo iluminación y son eficientemente separados por el campo eléctrico aplicado. (d) El nivel de energía correspondiente de los materiales utilizados en este dispositivo. (Figura tomada de la referencia [49]).

La flexibilidad y la estabilidad del aire son también parámetros muy importantes para los dispositivos flexibles que se utilizan en los sistemas electrónicos *wearables*. La Figura 10a muestra una imagen del fotodetector transparente y flexible fabricado [56], en su estado flexionado. El orden de la

distribución del fotodetector se muestra en la ilustración esquemática de la Figura 10b. Para evaluar la flexibilidad del fotodetector WSe_2 , el rendimiento optoelectrónico del dispositivo, bajo una luz incidente de intensidad constante, se ha tenido que medir con precisión para varios radios de curvatura. Las fotocorrientes correspondientes se muestran en las Figura 10c-e. Cuando se comparan con los datos originales, dados en la Figura 8e, las respuestas solo disminuyen ligeramente, y la reducción se estima menor que el 5%, incluso cuando el detector está doblado con un radio de curvatura de 5mm, demostrando, así, la superioridad en flexibilidad del fotodetector fabricado. Además, para confirmar la estabilidad del aire del dispositivo propuesto, lo colocaron en una atmosfera de aire durante un mes, y la capacidad de respuesta fue entonces reevaluada. Como se muestra en la Figura 10f, el dispositivo aun produce una pronunciada fotocorriente con buena reproducibilidad, mostrando una excelente concordancia con los datos iniciales, y demostrando así su estabilidad a largo plazo. Teniendo en cuenta los resultados anteriores, este fotodetector WSe_2 transparente ofrece una flexibilidad superior y estabilidad en el aire y, por lo tanto, tiene un gran potencial de aplicación en dispositivos optoelectrónicos *wearables*.

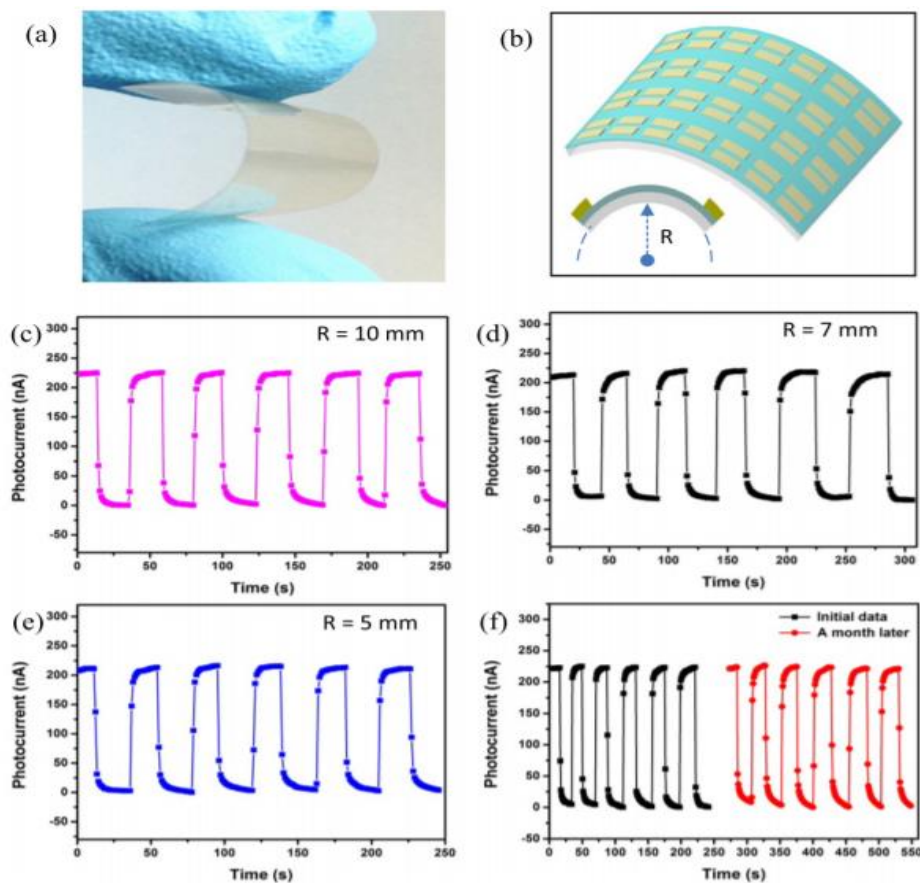


Figura 10. Medidas de estabilidad en el aire del fotodetector transparente y flexible. (a) Imagen óptica y (b) ilustración esquemática de los fotodetectores de WSe_2 fabricados en estado de flexión, y el recuadro de (b) es la definición del radio de curvatura. La foto-respuesta dependiente del tiempo del fotodetector con una intensidad de luz constante (635 nm , 90 mW cm^{-2}) y una tensión de polarización de $0,2\text{ V}$ bajo diferentes radios de curvatura: (c) $R=10\text{ mm}$, (d) $R=7\text{ mm}$ y (e) $R=5\text{ mm}$. (f) Estabilidad a largo plazo del fotodetector WSe_2 a una tensión de polarización de $0,2\text{ V}$ bajo la iluminación de 635 nm , 90 mW cm^{-2} . (Figura tomada de la referencia [49]).

Además, para una amplia variedad de aplicaciones, podemos depositar películas de WSe_2 de gran área y altamente cristalinas en múltiples sustratos, incluyendo Si/SiO₂ convencional, poliimida (PI) transparente y comercial, y sustratos de vidrio transparente, para luego ensamblar estas películas en fotodetectores. Curiosamente, estos dispositivos también exhiben un comportamiento de conmutación claro y una buena capacidad de respuesta, mostrando, así, la amplia compatibilidad de estas películas de WSe_2 con la técnica de deposición de láser pulsado (PLD).

3.3 Sensores de gases flexibles

En esta parte del trabajo vamos a discutir la idoneidad de diferentes materiales 2D para dispositivos electrónicos flexibles de bajo consumo, centrándonos en los sensores químicos para detectar contaminantes atmosféricos orgánicos e inorgánicos, como se ilustra en la Figura 11. También se destacará la importancia de los sensores químicos flexibles basados en los materiales TMDs vistos previamente, MoS₂ y WSe_2 , a base de baterías, utilizables para aplicaciones de sensores vestibles y e-textiles. La estabilidad del sensor, la sensibilidad y el tiempo de respuesta/recuperación son algunos de los factores clave que se abordaran, en función de las limitaciones de cada material. También nos centraremos en los mecanismos de detección y en los nuevos conceptos para sensores de gas basados en materiales TMDs 2D y, por último, analizaremos los principales retos y las posibles soluciones para la implementación comercial de los sensores químicos flexibles [63].

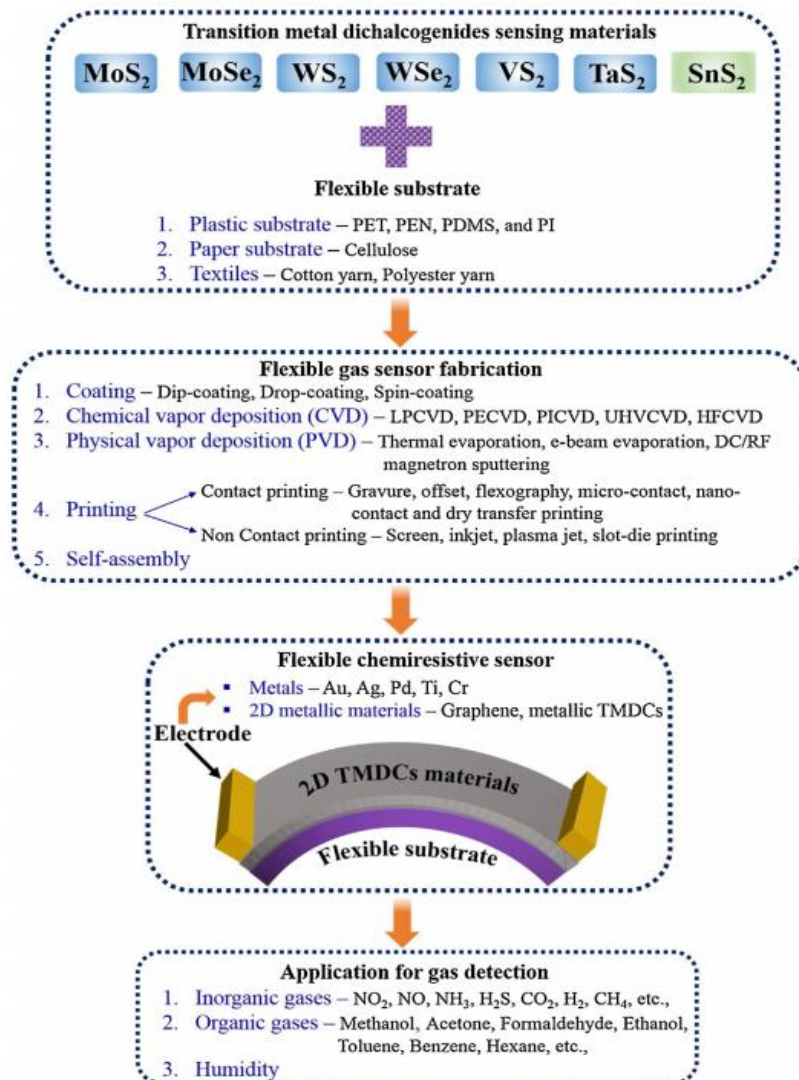


Figura 11. Diagrama de flujo que ilustra el desarrollo de un sensor químico-resistivo flexible mediante el uso de materiales TMDs 2D para su aplicación en la detección de gases inorgánicos y orgánicos. (Figura tomada de la referencia [63]).

3.3.1 Basados en MoS₂

La excelente absorción de gases, la alta flexibilidad y transparencia del MoS₂ lo convierten en un candidato destacado para su empleo en la emergente tecnología flexible de detección de gases.

Burman *et al.* [64] estudiaron las características de detección del sensor de gas basado en MoS₂ de tipo p para el gas NH₃ a diferentes temperaturas, en un rango de 70-90 °C. Se observó que el sensor mostraba una ligera sensibilidad al NH₃ en un entorno de mayor humedad, sin embargo, el sensor se deterioró en presencia de la humedad. Además, la respuesta al gas empeoró debido a que la flexión aumenta la separación interplanar y la distancia entre los límites de las fibras adyacentes, lo que incrementa, a su vez, la resistencia de la capa de detección, ya que se crea un obstáculo en el movimiento del portador de carga. Por otro lado, entre todos los métodos de fabricación, el proceso de deposición química de vapor (CVD) es el proceso más común para sintetizar nanohojas de MoS₂ puras y altamente cristalinas [65]. Sin embargo, el requisito de alta temperatura para el crecimiento del material MoS₂ en el proceso CVD es el principal obstáculo para la síntesis de este material

directamente en sustratos flexibles. Por ello, se requiere un paso adicional para transferir las nanohojas de MoS₂ crecidas por CVD desde un sustrato rígido a un sustrato flexible. No obstante, este proceso adicional de transferencia deteriora la calidad de la nanohoja de MoS₂ al crear microgrietas, arrugas, contaminación y defectos [66,67]. A parte de esto, dicho proceso está limitado, también, a la producción a pequeña escala. En ese contexto, Zhao *et al.* [68] propusieron un método de CVD a una temperatura de 200°C, empleando Mo(CO)₆ y H₂S como precursores. Sintetizaron directamente el MoS₂ sobre un sustrato flexible de PI, como se muestra en la Figura 12a, y el sensor flexible fabricado mostró una alta sensibilidad a NO₂ y NH₃ en un rango de 25-500 ppm de concentración a temperatura ambiente. Además, el flexible mostró una respuesta de gas estable hasta 6000 ciclos de flexión e incluso una mayor sensibilidad hasta 4000 ciclos de flexión. El aumento de la sensibilidad del sensor tras la flexión se atribuyó a una mayor absorción de gas en los sitios de borde más activos, que se generaron en las microgrietas durante la flexión de los bordes.

Para mejorar la flexibilidad, la estabilidad y la sensibilidad de los sensores de gas basados en MoS₂ para aplicaciones portátiles en IoT, los electrodos metálicos de los dispositivos sensores quimicoresistivos/FET podrían ser sustituidos por materiales metálicos 2D. El mecanismo de detección del sensor de grafeno/MoS₂ se explicó mediante un modelo de resistencia a partir de un cambio en el valor de la resistencia total (resistencia del canal de MoS₂ y resistencia del electrodo de grafeno) del dispositivo. Bajo la exposición al gas, además del cambio en el valor de la resistencia del canal de MoS₂ a través del mecanismo de transferencia de carga, el cambio en el valor de la resistencia de los electrodos de grafeno también contribuyó a mejorar la sensibilidad del sensor.

Además, la detección de la humedad mediante el uso de materiales 2D también se ha convertido en una herramienta eficaz para realizar la inducción de señales sin contacto y de largo alcance para desarrollar dispositivos electrónicos avanzados flexibles y portátiles. El MoS₂ monocapa crecido por CVD también ha mostrado la respuesta a las moléculas de agua cambiando su concentración de portadores a través del mecanismo de transferencia de carga y fue verificado mediante técnicas experimentales de Raman y fotoluminiscencia (PL) por Zho *et al.* [69]. Al variar la humedad de 0 a 40%, la absorción de las moléculas de agua desplazó la posición de los picos de Raman A_{1g} del MoS₂ hacia una energía más alta debido a un cambio en las interacciones electrón-fonón [70]. Asimismo, bajo la misma concentración de humedad, la intensidad del PL de la monocapa de MoS₂ se ha mejorado con la activación de la recombinación de excitones neutros (X⁰) debido a la inducción de nuevos centros de recombinación tras la transferencia de electrones del MoS₂ a las moléculas de agua [71]. En este contexto, también fabricaron un conjunto de sensores de humedad altamente sensibles utilizando una monocapa de MoS₂ depositada sobre un sustrato flexible de polidimetilsiloxan (PDMS) o, lo que es lo mismo, dimeticona, para obtener una sensación de contacto, como se muestra en la Figura 13a. El conjunto de sensores mostró una excelente propiedad de detección de humedad sin contacto después de reconocer el objeto húmedo a través de la imagen de mapeo de la humedad. Además, el grupo de sensores flexibles de MoS₂ mostró características de detección similares a las de las moléculas de agua en sus estados plano y doblado. La sensibilidad del sensor de MoS₂ se mejoró combinando la orientación y estructura física de las capas de MoS₂ constituyentes.

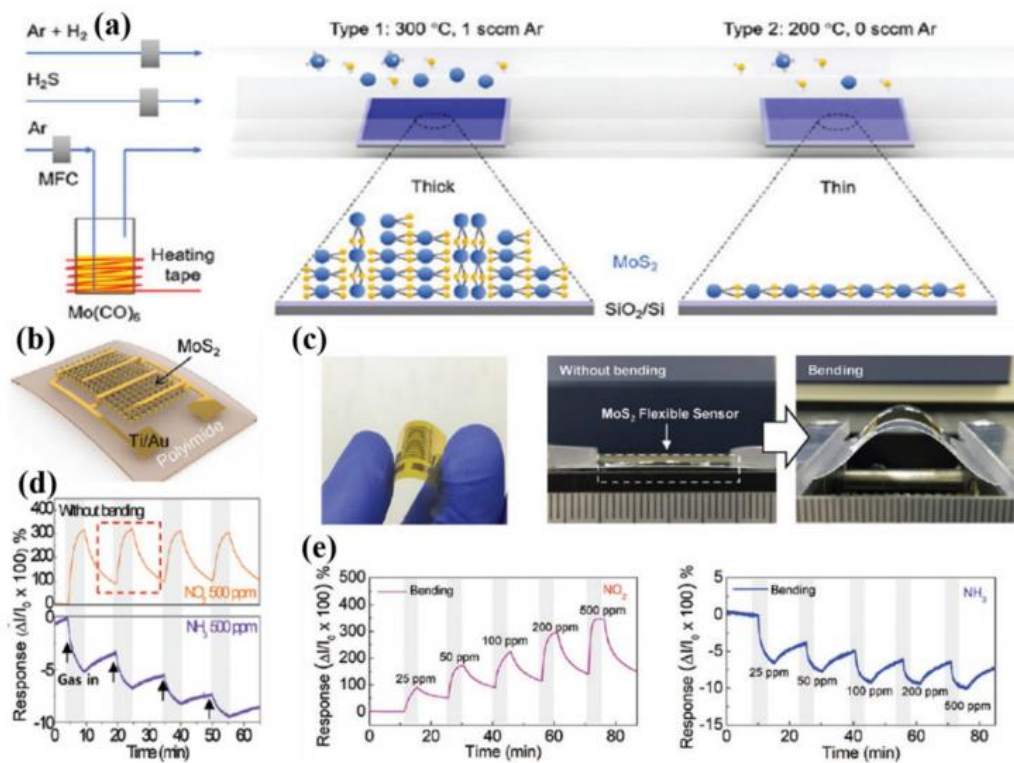


Figura 12. (a) Representación esquemática del crecimiento directo de MoS₂ sobre sustrato flexible mediante CVD. (b) Representación esquemática, y (c) fotografía en condición de flexión y sin flexión, del sensor de gas flexible de MoS₂. (d, e) Respuesta del sensor de gas a los gases NO₂ y NH₃ para diferentes concentraciones en condiciones de flexión y sin flexión. (Figura tomada de la referencia [68]. Copyright 2009, publicado por The Royal Society of Chemistry).

Islam *et al.* [72] informaron sobre un nuevo enfoque para fabricar MoS₂ ordenado en tres dimensiones (3D) con capas alineadas verticalmente y sustrato flexible, que posteriormente lo emplearon para aplicarlo en sensores de detección de humedad. En ese artículo, sintetizaron el MoS₂ alineado verticalmente en pilares de SiO₂/Si, ordenados por fotolitografía, como plantillas y luego se transfirió a un sustrato flexible de PDMS mediante un proceso de transferencia asistido por agua, como se muestra en la Figura 13d. El MoS₂ flexible alineado verticalmente con pilares ordenados en 3D con patrón mostró una sensibilidad 7 veces mayor a la humedad, que el MoS₂ alineado verticalmente sin patrón, porque los enlaces colgantes expuestos, así como los sitios afectados aumentaron drásticamente a través de la relación superficie-volumen, mejoraron la captación de moléculas de agua. Además, el MoS₂ flexible ordenado en 3D con capas alineadas verticalmente, mostró una respuesta de detección similar tras la flexión con un radio de curvatura de 6 mm, lo que indica una gran flexibilidad mecánica del sensor. Cabe destacar que, el sensor flexible no mostró ninguna degradación de importancia en la respuesta de detección, incluso transcurrido un mes, lo que sugiere una estabilidad a largo plazo, una gran robustez estructural y una fuerte unión química con el sustrato PDMS. Por otro lado, la funcionalización de la capa de detección mediante el uso de nanopartículas de metal noble y material conductor se ha utilizado para mejorar la selectividad y la estabilidad en el ambiente atmosférico del sensor [73]. En este contexto, He *et al.* [74] fabricó una

matriz de transistores de película delgada flexible (TFT) de MoS₂ inalterado y MoS₂ funcionalizado con partículas de Pt sobre un sustrato de polietileno tereftalato para la detección de NO₂. Al funcionalizar el canal activo de MoS₂ con partículas de Pt se mostró una mejora en la sensibilidad. El aumento de la sensibilidad se debió a un cambio en la barrera de Schottky entre las nanopartículas de MoS₂ y Pt tras la absorción de moléculas de gas. Por lo tanto, la sensibilidad de los sensores de gas frente a determinadas moléculas de gas puede aumentarse fácilmente mediante la funcionalización de la película 2D depositada mediante nanopartículas metálicas debido a sus efectos sinérgicos. Estas nanopartículas forman la unión y cambian la concentración de portadores en la hetero-interfaz, lo que da lugar a una sensibilidad muy elevada. A parte de la alta sensibilidad, la selectividad también podría mejorarse mediante la funcionalización de las nanopartículas en la capa de detección.

Cho *et al.* [75] fabricaron sensores de gas empleando MoS₂ funcionalizado con diferentes tipos de nanopartículas de Al y Pd y se observó que el MoS₂ decorado con Al mostraba una mayor sensibilidad al NO₂ y, sin embargo, el MoS₂ decorado con Pd mostró más sensibilidad al gas NH₃. La alta sensibilidad y selectividad de las nanopartículas metálicas se debió a los mecanismos de sensibilización química y electrónica [76]. Las nanopartículas a través de la sensibilización química aumentaron la superficie activa en la capa sensora de MoS₂ como sitios de absorción para interactuar con más moléculas de gas y el efecto de sensibilización electrónica indica que, las diferentes funciones de trabajo de las nanopartículas metálicas y del MoS₂, perturban la concentración de portadores de la capa de detección de MoS₂ debido a su transferencia de electrones; convirtiéndose en las características de detección selectiva del gas. Recientemente, Chen *et al.* [77] examinaron las características de detección selectiva del gas de MoS₂ y MoS₂ funcionalizado con Au para compuestos orgánicos volátiles (COV), mediante estudios experimentales y teóricos. Fabricaron sensores flexibles de MoS₂ y MoS₂-Au depositados sobre el sustrato de PET, como se muestra en la Figura 14a. Para mejorar la flexibilidad y la estabilidad de los sensores químicos individuales basados en MoS₂, Kim *et al.* [78] mezclaron nanotubos de carbono, de pared simple, con nano-placas de MoS₂ en 2D y los transfirieron a un sustrato PET.

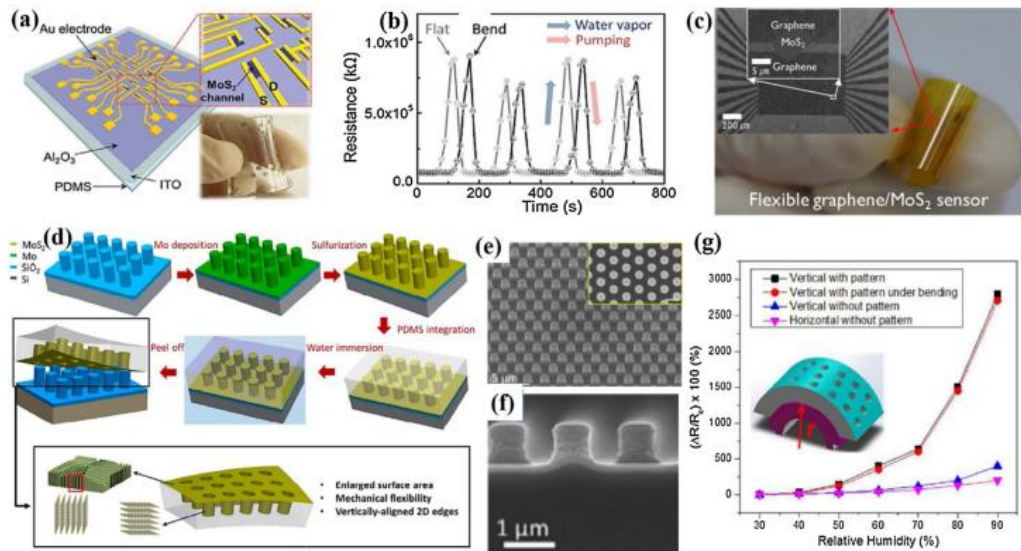


Figura 13. (a) Esquema y fotografía de la matriz de FETs de MoS₂ del sensor, y (b) respuesta de detección de humedad de la matriz de FETs de MoS₂ en condiciones planas y de curvatura. Figura tomada de la referencia [69]. Copyright © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) Imagen SEM y fotografía del sensor flexible de MoS₂ con electrodo de grafeno. Figura obtenida de la referencia [79]. Copyright © 2015, American Chemical Society. (d) Ilustración esquemática de la síntesis de capas verticales de MoS₂ en 2D mediante un método de transferencia de capas asistido por agua. (e, f) Imágenes SEM de vista superior y lateral de los pilares de SiO₂/Si recubiertos con capas de MoS₂. (g) Comparación de las respuestas de detección de humedad de diferentes sensores flexibles de MoS₂ para diferentes morfologías. (Figura tomada de la referencia [72]. Copyright 2009, publicado por The Royal Society of Chemistry).

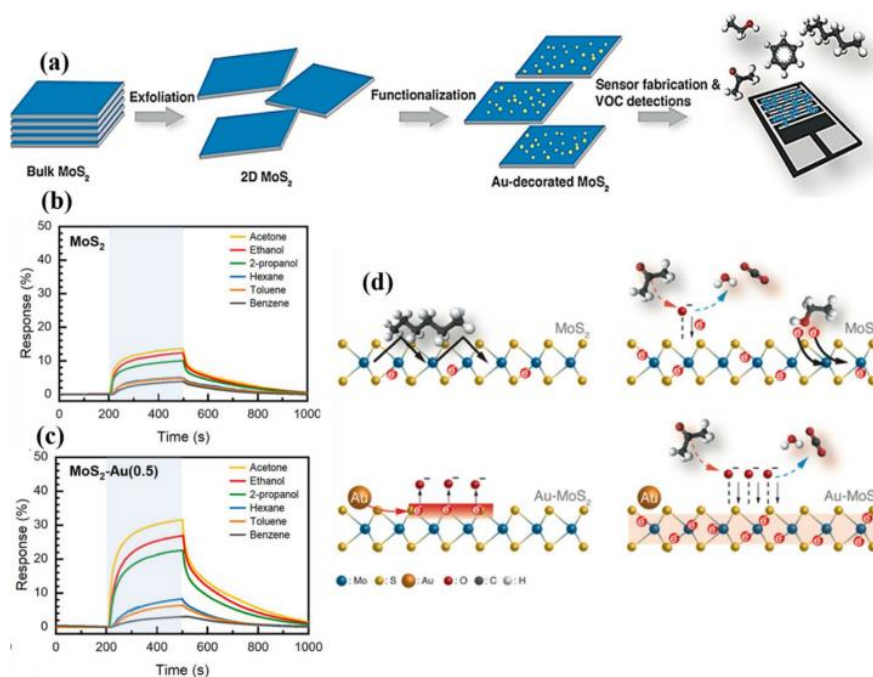


Figura 14. (a) Ilustración esquemática de la síntesis del sensor de gas basado en MoS₂-Au. (b, c) Respuesta de detección de gases de los sensores flexibles de MoS₂ y MoS₂-Au para diferentes compuestos orgánicos volátiles. (d) Representación esquemática del mecanismo de detección de gases de los sensores de MoS₂ y MoS₂-Au. (Figura tomada de la referencia [77]. Derechos de autor © 2019, American Chemical Society).

A partir de los resultados de detección anteriores, se observa que el rendimiento de detección del sensor flexible de MoS₂ podría mejorarse mediante la modificación de la superficie, la funcionalización, el compuesto y la hetero-estructura del MoS₂. Sin embargo, todos estos procesos o enfoques suelen aumentar la complejidad, el coste, el tiempo y la capacidad de control para desarrollar un sensor de gas altamente flexible de cara a su comercialización. En particular, el sensor de humedad basado en la estructura FET de MoS₂ requiere un alto voltaje de polarización de puerta para lograr una sensibilidad muy alta, lo que supone un alto consumo de energía, una complejidad de fabricación y un gasto de vida útil [69,74]. Para abordar todos estos problemas, la estimulación mecánica se ha observado como un enfoque sencillo, económico y estable para desarrollar sensores flexibles basados en materiales 2D, porque estos materiales tienen una estructura altamente cristalina y una excelente flexibilidad [80,81].

3.3.2 Basados en WSe₂

Como en la mayoría de los materiales TMDs, el WSe₂ se sintetizó primero en un sustrato rígido y luego se transfirió a un sustrato flexible para su utilización en aplicaciones electrónicas flexibles y portátiles. Sin embargo, el método de transferencia de polímeros degrada el rendimiento del dispositivo debido a las arrugas, los arañazos y los residuos del polímero [82]. Se han realizado muchos esfuerzos para la síntesis directa de materiales 2D en un sustrato flexible. Medina *et al.* [83] fabricaron directamente un sustrato flexible de PI mediante WSe₂ (Figura 15 a-b) y lo emplearon para detectar gas NO₂. Para ello llevaron a cabo un proceso de plasma acoplado inductivamente para la selenización a baja temperatura de una película de WO_x previamente depositada sobre un sustrato PI y, en este proceso, el WSe₂ se formó a través de la descomposición del óxido de tungsteno en presencia de iones de selenio de alta energía. Se observó que el sensor basado en WO_x/WSe₂ mostraba una excelente sensibilidad del 20% *parts per billion* (ppb) al NO₂ a temperatura ambiente, debido a la modulación de la región de agotamiento en la interfaz del WO_x de tipo n bajo la exposición al NO₂. Además, al inicio, el sensor flexible mostró una ligera disminución de la sensibilidad al gas NO₂, a temperatura ambiente, después de un ángulo de flexión de 45° pero siguió funcionando hasta un ángulo de 75°. A parte de esto, Li *et al.* [84] comunicaron la posibilidad de un sensor de gas NO₂ altamente sensible empleando WSe₂ depositándolo mediante abrasión en el papel altamente flexible. Después de cubrir la superficie y rellenar el hueco de fibras de celulosa del papel de sustrato flexible a través de las escamas de WSe₂, el sensor flexible mostró una sensibilidad de 1000% 10ppb al NO₂ a temperatura ambiente. Sin embargo, el sensor mostró una recuperación incompleta a temperatura ambiente, debido a la fuerte absorción de NO₂ en la película sensora de WSe₂. Además de la alta sensibilidad al NO₂ del sensor, su proceso de fabricación y el tiempo de preparación, inferior a un minuto, proporciona una forma rápida e inteligente de desarrollar un sensor de gas flexible. Por otra parte, el sensor es muy barato de elaborar y no conlleva ningún diseño complejo, reduciendo así los residuos electrónicos.

Ko *et al.* [85] demostraron la existencia de un sensor de gas portátil de alto rendimiento, mediante la aleación WS_{2-x}Se_{2-2x}, fabricado sobre un sustrato de PET flexible. El sensor de aleación WS_{0.96}Se_{1.04} mostró una respuesta aproximadamente dos veces mayor al NO₂ a temperatura ambiente en

comparación con el sensor de WSe_2 prístino (Figura 15e). El sensor basado en la aleación mostró una mayor sensibilidad al gas NO_2 por dos razones: en primer lugar, por la modulación de la concentración de portadores de huecos, controlada en $\text{WS}_{0.96}\text{Se}_{1.04}$ a través del mecanismo de sensibilización electrónica, ya que la exposición al NO_2 provocó que la concentración de huecos de la aleación fuera mayor, en comparación con el WSe_2 debido a la baja concentración de huecos en la aleación; y en segundo lugar, porque la transferencia de carga directa entre la molécula de gas NO_2 y el material sensor de la aleación fue mayor. El sensor de aleación flexible mostró una mayor respuesta al gas NO_2 al aumentar los ciclos de flexión a 10.000 (Figura 15d). Durante el proceso de formación mecánica el aumento de la respuesta del sensor se atribuyó a los bordes reactivos creados a través de arrugas y microgrietas por la tensión y energía de absorción del gas NO_2 en los bordes donde es mayor en comparación con el plano basal de los materiales TMDs. A parte de esto, el sensor mostró sólo un 5% de variación en su respuesta al gas, después de tres meses, lo que supone una buena estabilidad (Figura 15e). Además, el sensor de aleación se integró con el módulo LED y un microcontrolador para desarrollar un sensor de gas de pulsera portátil, que genera información sobre la detección de NO_2 mediante el encendido del LED (Figura 15 f, g).

Como se ha presentado anteriormente, en todos los sensores de gas flexibles y portátiles basados en WSe_2 , se observó que los materiales de los electrodos del sensor flexible estaban hechos de materiales rígidos o duros, como Au, Pt, Ti, Pd, etc. Sin embargo, los materiales de los electrodos también deben de ser flexibles y estirables para los dispositivos portátiles de alto rendimiento. Por tanto, se desarrolló un sensor de gas de alto rendimiento, flexible, que se puede llevar y lavar, empleando NbSe_2 2D como electrodos y WSe_2 como capa de detección [86]. Curiosamente, el sensor mostró una respuesta de detección a los gases incluso después del proceso de lavado convencional. La excelente estabilidad del sensor en un entorno tan duro como el químico y el mecánico durante el lavado lo convierte en un sensor de gases que se puede llevar y lavar.

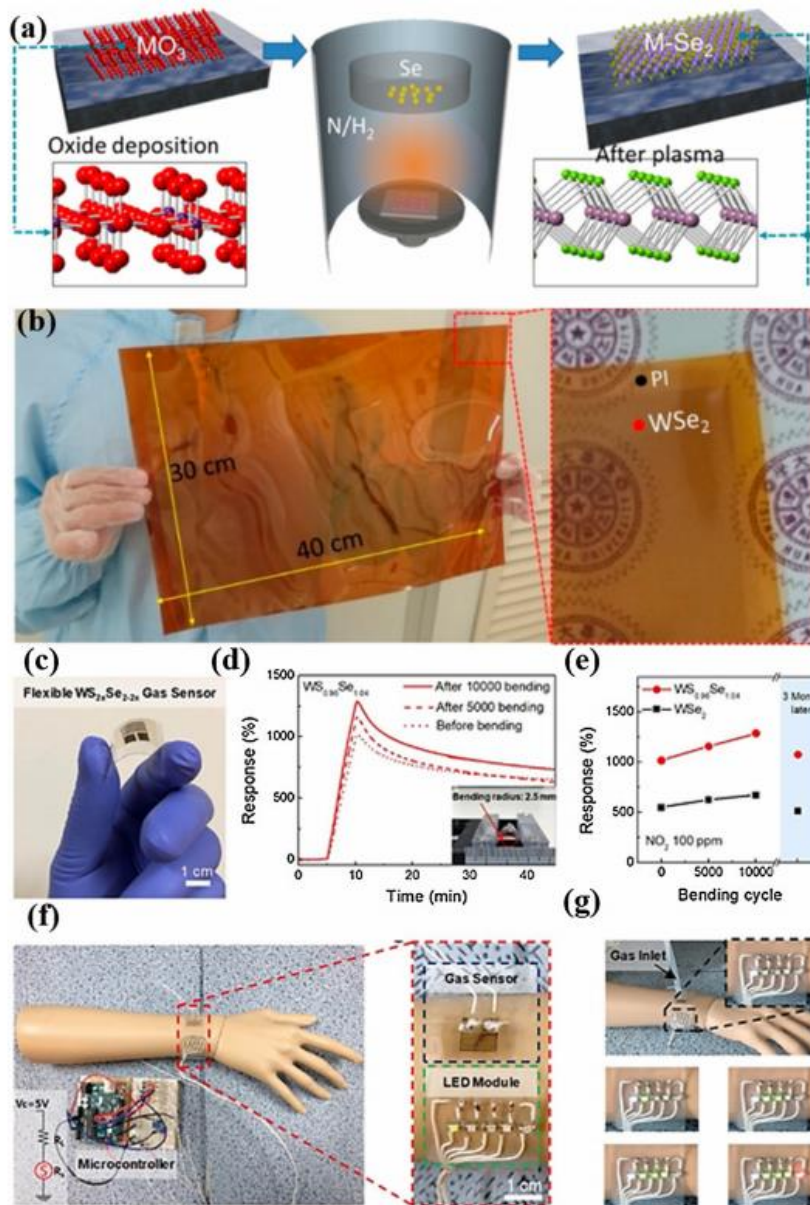


Figura 15. (a) Representación esquemática de la síntesis a baja temperatura de WSe_2 mediante el proceso de selenización vertical asistida por plasma. (b) Fotografía de una película de WSe_2 a gran escala sobre un sustrato flexible de PI. Reproducida con permiso de la ref. [83]. Copyright 2018, American Chemical Society (c) Imagen óptica de la aleación flexible $WS_{0.96}Se_{1.04}$ de gas flexible. (d) Respuesta de detección de gas del sensor de aleación a diferentes ciclos de flexión. (e) Respuesta de detección de gas del sensor de $WS_{0.96}Se_{1.04}$ y WSe_2 a 100ppm de NO_2 con diferentes ciclos de flexión. (f) Sistema de pulsera que comprende un sensor de gas de aleación $WS_{0.96}Se_{1.04}$ flexible y un diodo emisor de luz. (g) Los LEDs muestran diferentes estados para diferentes concentraciones (0, 10, 20, 50 y 100 ppm) de NO_2 . (Figura tomada de la referencia [87]. Derechos de autor 2018, American Chemical Society).

Curiosamente, se observa que los sensores de gas basados en materiales TMDs muestran un mejor rendimiento en la detección de gases a temperatura ambiente. Estos materiales tienen un gran potencial para sustituir la tecnología de sensores basados en óxido metálico, debido a sus extraordinarias propiedades de flexibilidad, transparencia y elasticidad. Desde un punto de vista energético, consumen menos energía en comparación con los sensores de gas de óxido metálico disponibles en el mercado, lo que reduce los efectos térmicos en el cuerpo humano. Además, poseen

un diseño más simple lo que facilita su proceso de fabricación, reduciendo los costes de producción, y tienen un mayor funcionamiento a largo plazo. Esto hace que los TMDs sean adecuados para su aplicación en sensores de nano-gas orientados a la piel y a los textiles electrónicos mediante la nanotecnología flexible, ya que ofrecen un grosor a escala atómica de gran flexibilidad y transparencia.

CONCLUSIONES

Especialmente en el caso de los textiles inteligentes y la electrónica ponible, las propiedades táctiles como la elasticidad, la recuperación, la caída, el cizallamiento y el tacto son muy importantes y por esa razón, las fibras que se emplean deben ser finas y los tejidos deben tener un peso bajo por unidad de superficie. Estas exigencias son incompatibles con los materiales y geometrías que se necesitan para una conductividad eléctrica razonable, porque la incorporación de elementos como hilos metálicos dentro de textiles aumenta la rigidez y reduce la elasticidad.

Las ventajas de las fibras conductoras, en las que se emplean fibras metálicas, son su resistencia, su fácil disponibilidad para la creación de tejidos y dispositivos a bajo coste y su resistencia al lavado y a la transpiración. Sin embargo, no pueden proporcionar un calentamiento uniforme y pueden dañarse con el paso del tiempo. Además, son más pesadas que la mayoría de las fibras textiles, dificultando así la producción de mezclas homogéneas. Por otro lado, la ventaja de los revestimientos, en contraposición a los hilos metálicos, es que son adecuados para muchos tipos de fibras y producen una buena conductividad sin alterar significativamente las propiedades del sustrato, como la densidad, la flexibilidad y la manejabilidad. No obstante, también tienen sus inconvenientes, como problemas de adhesión entre el metal y las fibras y su escasa resistencia a la corrosión.

Gracias a los avances en nanotecnología el tamaño de los dispositivos electrónicos se ha reducido, lo que ha hecho posible que puedan construirse directamente en la superficie o en el interior de fibras individuales con un grosor del orden de micras. Aun así, la aplicación de las funciones electrónicas a conjuntos de fibras porosas, deformables y tridimensionales, así como su mantenimiento durante el desgaste presenta ciertas deficiencias y supone un reto complejo de abordar. Sin embargo, con el fin de subsanar todas las anteriores dificultades, los últimos años se han llevado a cabo un amplio estudio sobre los materiales 2D. Estos materiales presentan excepcionales capacidades térmicas y conductivas, gran dureza, transparencia, flexibilidad y elasticidad, así como una alta sensibilidad a cambios en el ambiente, entre otras características. En este contexto, los TMDs se han postulado como la mejor opción para el futuro de la electrónica *wearable*. Esto es debido a que los materiales TMDs en capas muestran un *bandgap* semiconductor dependiente de la capa y dicho comportamiento ha puesto sobre la mesa la posibilidad de fabricar transistores de efecto campo (FET) flexibles y vestibles en aplicaciones de IoT.

Entre todos los TMDs hasta ahora estudiados, este trabajo se centró en el MoS₂ y el WSe₂ donde se ha resumido la preparación, caracterización y aplicaciones de las nanohojas de ambos compuestos. Contexto que aprovechamos para comentar sus aplicaciones en biosensores, fotodetectores y sensores de gases flexibles. Estos sensores, a pesar de encontrarse aún en fase inicial y que aún hay incógnitas que resolver en relación con sus propiedades de detección, su estabilidad ante las condiciones atmosféricas, auto reparación y biocompatibilidad; juegan un papel importante en sectores tales, como la medicina. Un ejemplo de ello lo encontramos en el biosensor que desarrolló, en 2017, un grupo de investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), el cual

es capaz de detectar el VIH durante la primera semana tras la infección. Esto pone en relieve el crucial papel que pueden tomar estos avances tecnológicos y científicos en materias tan importantes como la precoz prevención de enfermedades, mediante su análisis y diagnóstico clínico, el control de la contaminación ambiental, la transformación industrial y la prevención a la exposición de gases tóxicos entre otras.

En conclusión, aunque es posible que el uso de sensores químicos para aplicaciones de IoT necesite una recopilación, procesamiento y comunicación más eficiente de los datos requeridos, el futuro de los textiles inteligentes y la electrónica ponaible se presenta ante nosotros como un mundo increíblemente versátil y lleno de oportunidades, que hará nuestra vida más cómoda e interesante, científicamente hablando, dando paso cada vez a más avances tecnológicos, algunos de ellos imposibles hoy en día de prever.

“La última maravilla siempre es la más sorprendente, y si esta progresión se mantiene no sé en qué parará todo esto.”

Veinte mil Leguas de Viaje Submarino

Julio Verne

REFERENCIAS

- [1] G. W. Huang, H. M. Xiao, and S. Y. Fu, *Wearable Electronics of Silver-Nanowire/Poly(Dimethylsiloxane) Nanocomposite for Smart Clothing*, *Scientific Reports* **5**, (2015).
- [2] S. Gong, W. Schwalb, Y. Wang, Y. Chen, Y. Tang, J. Si, B. Shirinzadeh, and W. Cheng, *A Wearable and Highly Sensitive Pressure Sensor with Ultrathin Gold Nanowires*, *Nature Communications* **5**, (2014).
- [3] J. Song, J. Li, J. Xu, and H. Zeng, *Superstable Transparent Conductive Cu@Cu₄Ni Nanowire Elastomer Composites against Oxidation, Bending, Stretching, and Twisting for Flexible and Stretchable Optoelectronics*, *Nano Letters* **14**, 6298 (2014).
- [4] H. Souri and D. Bhattacharyya, *Highly Stretchable Multifunctional Wearable Devices Based on Conductive Cotton and Wool Fabrics*, *ACS Applied Materials and Interfaces* **10**, 20845 (2018).
- [5] L. Wang, X. Fu, J. He, X. Shi, T. Chen, P. Chen, B. Wang, and H. Peng, *Application Challenges in Fiber and Textile Electronics*, *Advanced Materials*.
- [6] Y. Khan, A. E. Ostfeld, C. M. Lochner, A. Pierre, and A. C. Arias, *Monitoring of Vital Signs with Flexible and Wearable Medical Devices*, *Advanced Materials*.
- [7] K. D. Dorfman, D. Z. Adrahtas, M. S. Thomas, and C. D. Frisbie, *Microfluidic Opportunities in Printed Electrolyte-Gated Transistor Biosensors*, *Biomicrofluidics*.
- [8] N. Liu, R. Chen, and Q. Wan, *Recent Advances in Electric-Double-Layer Transistors for Bio-Chemical Sensing Applications*, *Sensors (Switzerland)*.
- [9] Y.-L. Park, B.-R. Chen, N. O P´ Erez-Arancibia, D. Young, L. Stirling, R. J. Wood, E. C. Goldfield, and R. Nagpal, *Design and Control of a Bio-Inspired Soft Wearable Robotic Device for Ankle-Foot Rehabilitation*, *Bioinspiration & Biomimetics Bioinspir. Biomim* **9**, 17 (2014).
- [10] M. K. Yapici, T. Alkhidir, Y. A. Samad, and K. Liao, *Graphene-Clad Textile Electrodes for Electrocardiogram Monitoring*, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **221**, (2015).
- [11] M. He, K. Zhang, G. Chen, J. Tian, and B. Su, *Ionic Gel Paper with Long-Term Bendable Electrical Robustness for Use in Flexible Electroluminescent Devices*, 2017.
- [12] A. Satharasinghe, T. Hughes-Riley, and T. Dias, *An Investigation of a Wash-Durable Solar Energy Harvesting Textile*, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **28**, 578 (2020).
- [13] Y. Zang, F. Zhang, C. A. Di, and D. Zhu, *Advances of Flexible Pressure Sensors toward Artificial Intelligence and Health Care Applications*, *Materials Horizons*.

- [14] A. Nozariasbmarz, H. Collins, K. Dsouza, M. H. Polash, M. Hosseini, M. Hyland, J. Liu, A. Malhotra, F. M. Ortiz, F. Mohaddes, V. P. Ramesh, Y. Sargolzaeiaval, N. Snouwaert, M. C. Özturk, and D. Vashae, *Review of Wearable Thermoelectric Energy Harvesting: From Body Temperature to Electronic Systems*, Applied Energy.
- [15] A. Nag, S. C. Mukhopadhyay, and J. Kosel, *Wearable Flexible Sensors: A Review*, IEEE Sensors Journal.
- [16] F. Carpi and D. de Rossi, *Electroactive Polymer-Based Devices for e-Textiles in Biomedicine*, IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine.
- [17] M. Barbaro, A. Caboni, P. Cosseddu, G. Mattana, and A. Bonfiglio, *Active Devices Based on Organic Semiconductors for Wearable Applications*, IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine **14**, 785 (2010).
- [18] W. Lu, P. Yu, M. Jian, H. Wang, H. Wang, X. Liang, and Y. Zhang, *Molybdenum Disulfide Nanosheets Aligned Vertically on Carbonized Silk Fabric as Smart Textile for Wearable Pressure-Sensing and Energy Devices*, ACS Applied Materials and Interfaces **12**, 11825 (2020).
- [19] E. Singh, P. Singh, K. S. Kim, G. Y. Yeom, and H. S. Nalwa, *Flexible Molybdenum Disulfide (MoS₂) Atomic Layers for Wearable Electronics and Optoelectronics*, ACS Applied Materials and Interfaces.
- [20] S. Khan, L. Lorenzelli, and R. S. Dahiya, *Technologies for Printing Sensors and Electronics over Large Flexible Substrates: A Review*, IEEE Sensors Journal **15**, 3164 (2015).
- [21] S.-H. Ke, Q.-W. Xue, C.-Y. Pang, P.-W. Guo, W.-J. Yao, H.-P. Zhu, and W. Wu, *Printing the Ultra-Long Ag Nanowires Inks onto the Flexible Textile Substrate for Stretchable Electronics*, Nanomaterials **9**, 686 (2019).
- [22] J. S. Martín, *Los Tejidos Inteligentes y El Desarrollo Tecnológico de La Industria Textil*, Técnica Industrial **268**, 39 (2007).
- [23] M. Stoppa and A. Chiolerio, *Wearable Electronics and Smart Textiles: A Critical Review*, Sensors **14**, 11957 (2014).
- [24] Y. Ouyang and W. J. Chappell, *High Frequency Properties of Electro-Textiles for Wearable Antenna Applications*, IEEE Transactions on Antennas and Propagation **56**, 381 (2008).
- [25] J. Li, M. M. Naiini, S. Vaziri, M. C. Lemme, and M. Östling, *Inkjet Printing of MoS₂*, Advanced Functional Materials **24**, 738 (2014).
- [26] W. Zeng, L. Shu, Q. Li, S. Chen, F. Wang, and X. M. Tao, *Fiber-Based Wearable Electronics: A Review of Materials, Fabrication, Devices, and Applications*, Advanced Materials.
- [27] S. Jo, D. Costanzo, H. Berger, and A. F. Morpurgo, *Electrostatically Induced Superconductivity at the Surface of Ws₂*, Nano Letters **15**, A (2015).

- [28] B. W. H. Baugher, H. O. H. Churchill, Y. Yang, and P. Jarillo-Herrero, *Optoelectronic Devices Based on Electrically Tunable P-n Diodes in a Monolayer Dichalcogenide*, *Nature Nanotechnology* **9**, 1 (2014).
- [29] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A. N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. Hee Hong, J. H. Ahn, J. Min Kim, H. Zirath, B. J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. di Matteo, I. A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander, and J. Kinaret, *Science and Technology Roadmap for Graphene, Related Two-Dimensional Crystals, and Hybrid Systems*, *Nanoscale* **7**, 4587 (2015).
- [30] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, *A Roadmap for Graphene*, *Nature*.
- [31] V. Podzorov, M. E. Gershenson, C. Kloc, R. Zeis, and E. Bucher, *High-Mobility Field-Effect Transistors Based on Transition Metal Dichalcogenides*, *Applied Physics Letters* **84**, 3301 (2004).
- [32] D. Braga, I. Gutiérrez Lezama, H. Berger, and A. F. Morpurgo, *Quantitative Determination of the Band Gap of WS₂ with Ambipolar Ionic Liquid-Gated Transistors*, *Nano Letters* **12**, 5218 (2012).
- [33] A. K. Singh, S. Andleeb, J. Singh, H. T. Dung, Y. Seo, and J. Eom, *Ultraviolet-Light-Induced Reversible and Stable Carrier Modulation in MoS₂ Field-Effect Transistors*, *Advanced Functional Materials* **24**, 7125 (2014).
- [34] B. Radisavljevic, M. B. Whitwick, and A. Kis, *Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS₂*, *ACS Nano* **5**, 9934 (2011).
- [35] L. Wang, Y. Wang, J. I. Wong, T. Palacios, J. Kong, and H. Y. Yang, *Functionalized MoS₂ Nanosheet-Based Field-Effect Biosensor for Label-Free Sensitive Detection of Cancer Marker Proteins in Solution*, *Small* **10**, 1101 (2014).
- [36] H. Li, J. Wu, Z. Yin, and H. Zhang, *Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets*, *Accounts of Chemical Research* **47**, 1067 (2014).
- [37] N. Liu, P. Kim, J. H. Kim, H. Ye, S. Kim, and C. J. Lee, *Large-Area Atomically Thin MoS₂ Nanosheets Prepared Using Electrochemical Exfoliation*, *ACS Nano* **8**, 6902 (2014).

- [38] D. Dumcenco, D. Ovchinnikov, O. L. Sanchez, P. Gillet, D. T. L. Alexander, S. Lazar, A. Radenovic, and A. Kis, *Large-Area MoS₂ Grown Using H₂S as the Sulphur Source*, *2D Materials* **2**, 44005 (2015).
- [39] W. Liu, J. Kang, D. Sarkar, Y. Khatami, D. Jena, and K. Banerjee, *Role of Metal Contacts in Designing High-Performance Monolayer n-Type WSe₂ Field Effect Transistors*, *ACS Publications* **13**, 1983 (2013).
- [40] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey, *High Performance Single Layered WSe₂ P-FETs with Chemically Doped Contacts*, n.d.
- [41] M. M. Benameur, B. Radisavljevic, S. Sahoo, H. Berger, and A. Kis, *Visibility of Dichalcogenide Nanolayers*, n.d.
- [42] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy* (2003).
- [43] S. P. Mulvaney and C. D. Keating, *Raman Spectroscopy*, *Analytical Chemistry*.
- [44] W. Kiefer, *Raman Spectroscopy of Microparticles in Laser Light Traps*, n.d.
- [45] *Photoluminescence Emission and Raman Response of Monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂*, Osapublishing.Org (n.d.).
- [46] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, and S. Ryu, *Anomalous Lattice Vibrations of Single and Few-Layer MoS₂*, n.d.
- [47] H. Li, Q. Zhang, C. Chong Ray Yap, B. Kang Tay, T. Hang Tong Edwin, A. Olivier, and D. Baillargeat, *From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering*, *Adv. Funct. Mater* **22**, 1385 (2012).
- [48] D. Sarkar, W. Liu, X. Xie, A. C. Anselmo, S. Mitragotri, and K. Banerjee, *MoS₂ Field-Effect Transistor for next-Generation Label-Free Biosensors*, *ACS Nano* **8**, 3992 (2014).
- [49] J. Shan, J. Li, X. Chu, M. Xu, F. Jin, X. Wang, L. Ma, X. Fang, Z. Wei, and X. Wang, *High Sensitivity Glucose Detection at Extremely Low Concentrations Using a MoS₂-Based Field-Effect Transistor*, *RSC Advances* **8**, 7942 (2018).
- [50] P. Sahatiya and S. Badhulika, *Wireless, Smart, Human Motion Monitoring Using Solution Processed Fabrication of Graphene–MoS₂ Transistors on Paper*, *Advanced Electronic Materials* **4**, 1700388 (2018).
- [51] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, and H. Zhang, *Single-Layer MoS₂ Phototransistors*, *ACS Nano* **6**, 74 (2012).
- [52] N. R. Pradhan, J. Ludwig, Z. Lu, D. Rhodes, M. M. Bishop, K. Thirunavukkuarasu, S. A. McGill, D. Smirnov, and L. Balicas, *High Photoresponsivity and Short Photoresponse Times in Few-Layered WSe₂ Transistors*, *ACS Applied Materials and Interfaces* **7**, 12080 (2015).

- [53] J. Huang, L. Yang, D. Liu, J. Chen, Q. Fu, Y. Xiong, F. Lin, and B. Xiang, *Large-Area Synthesis of Monolayer WSe₂ on a SiO₂/Si Substrate and Its Device Applications*, *Nanoscale* **7**, 4193 (2015).
- [54] J. D. Yao, Z. Q. Zheng, J. M. Shao, and G. W. Yang, *Stable, Highly-Responsive and Broadband Photodetection Based on Large-Area Multilayered WS₂ Films Grown by Pulsed-Laser Deposition*, *Nanoscale* **7**, 14974 (2015).
- [55] Y. L. Liu, C. C. Yu, K. te Lin, T. C. Yang, E. Y. Wang, H. L. Chen, L. C. Chen, and K. H. Chen, *Transparent, Broadband, Flexible, and Bifacial-Operable Photodetectors Containing a Large-Area Graphene-Gold Oxide Heterojunction*, *ACS Nano* **9**, 5093 (2015).
- [56] Z. Zheng, T. Zhang, J. Yao, Y. Zhang, J. Xu, and G. Yang, *Flexible, Transparent and Ultra-Broadband Photodetector Based on Large-Area WSe₂ Film for Wearable Devices*, *Nanotechnology* **27**, 225501 (2016).
- [57] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, and A. Kis, *Ultrasensitive Photodetectors Based on Monolayer MoS₂*, *Nature Nanotechnology* **8**, 497 (2013).
- [58] N. Letters, Q. Wang, K. Xu, Z. Wang, F. Wang, Y. Huang, M. Safdar, X. Zhan, F. Wang, Z. Cheng, and J. He, *Van Der Waals Epitaxial Ultrathin Two Dimensional Nonlayered Semiconductor for Highly Efficient Flexible Optoelectronic Devices*, *Nano Letters* **15**, 1183 (2015).
- [59] N. Liu, H. Tian, G. Schwartz, J. B. H. Tok, T. L. Ren, and Z. Bao, *Large-Area, Transparent, and Flexible Infrared Photodetector Fabricated Using P-N Junctions Formed by N-Doping Chemical Vapor Deposition Grown Graphene*, *Nano Letters* **14**, 3702 (2014).
- [60] W. Zhang, M. H. Chiu, C. H. Chen, W. Chen, L. J. Li, and A. T. S. Wee, *Role of Metal Contacts in High-Performance Phototransistors Based on WSe₂ Monolayers*, *ACS Nano* **8**, 8653 (2014).
- [61] X. Hu, X. Zhang, L. Liang, J. Bao, S. Li, W. Yang, and Y. Xie, *High-Performance Flexible Broadband Photodetector Based on Organolead Halide Perovskite*, *Advanced Functional Materials* **24**, 7373 (2014).
- [62] K. Deng and L. Li, *CdS Nanoscale Photodetectors*, *Advanced Materials* **26**, 2619 (2014).
- [63] R. Kumar, N. Goel, M. Hojamberdiev, and M. Kumar, *Transition Metal Dichalcogenides-Based Flexible Gas Sensors*, *Sensors and Actuators, A: Physical*.
- [64] D. Burman, A. Sharma, and P. K. Guha, *Flexible Large MoS₂ Film Based Ammonia Sensor*, *IEEE Sensors Letters* **2**, 1 (2018).
- [65] S. Wang, Y. Rong, Y. Fan, M. Pacios, H. Bhaskaran, K. He, and J. H. Warner, *Shape Evolution of Monolayer MoS₂ Crystals Grown by Chemical Vapor Deposition*, *Chemistry of Materials* **26**, 6371 (2014).

- [66] J. Shi, D. Ma, G. F. Han, Y. Zhang, Q. Ji, T. Gao, J. Sun, X. Song, C. Li, Y. Zhang, X. Y. Lang, Y. Zhang, and Z. Liu, *Controllable Growth and Transfer of Monolayer MoS₂ on Au Foils and Its Potential Application in Hydrogen Evolution Reaction*, ACS Nano **8**, 10196 (2014).
- [67] M. Park, Y. J. Park, X. Chen, Y. K. Park, M. S. Kim, and J. H. Ahn, *MoS₂-Based Tactile Sensor for Electronic Skin Applications*, Advanced Materials **28**, 2556 (2016).
- [68] Y. Zhao, J. G. Song, G. H. Ryu, K. Y. Ko, W. J. Woo, Y. Kim, D. Kim, J. H. Lim, S. Lee, Z. Lee, J. Park, and H. Kim, *Low-Temperature Synthesis of 2D MoS₂ on a Plastic Substrate for a Flexible Gas Sensor*, Nanoscale **10**, 9338 (2018).
- [69] J. Zhao, N. Li, H. Yu, Z. Wei, M. Liao, P. Chen, S. Wang, D. Shi, Q. Sun, and G. Zhang, *Highly Sensitive MoS₂ Humidity Sensors Array for Noncontact Sensation*, Advanced Materials **29**, 1 (2017).
- [70] Y. Wang, C. Cong, C. Qiu, and T. Yu, *Raman Spectroscopy Study of Lattice Vibration and Crystallographic Orientation of Monolayer Mos₂ under Uniaxial Strain*, Small **9**, 1 (2013).
- [71] J. O. Varghese, P. Agbo, A. M. Sutherland, V. W. Brar, G. R. Rossman, H. B. Gray, and J. R. Heath, *The Influence of Water on the Optical Properties of Single-Layer Molybdenum Disulfide*, Advanced Materials **27**, 2734 (2015).
- [72] Y. Jung, M. A. Islam, J. H. Kim, T. J. Ko, C. Noh, S. Nehate, M. G. Kaium, M. Ko, D. Fox, L. Zhai, C. H. Cho, K. B. Sundaram, T. S. Bae, Y. Jung, and H. S. Chung, *Three Dimensionally-Ordered 2D MoS₂ Vertical Layers Integrated on Flexible Substrates with Stretch-Tunable Functionality and Improved Sensing Capability*, Nanoscale **10**, 17525 (2018).
- [73] S. Y. Cho, H. J. Koh, H. W. Yoo, J. S. Kim, and H. T. Jung, *Tunable Volatile-Organic-Compound Sensor by Using Au Nanoparticle Incorporation on MoS₂*, ACS Sensors **2**, 1 (2017).
- [74] Q. He, Z. Zeng, Z. Yin, H. Li, S. Wu, X. Huang, and H. Zhang, *Fabrication of Flexible MoS₂ Thin-Film Transistor Arrays for Practical Gas-Sensing Applications*, Small **8**, 1 (2012).
- [75] B. Cho, J. Yoon, S. K. Lim, A. R. Kim, S. Y. Choi, D. H. Kim, K. H. Lee, B. H. Lee, H. C. Ko, and M. G. Hahm, *Metal Decoration Effects on the Gas-Sensing Properties of 2D Hybrid-Structures on Flexible Substrates*, Sensors (Switzerland) **15**, 24903 (2015).
- [76] M. E. Franke, T. J. Koplín, and U. Simon, *Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter?*, Small.
- [77] W. Y. Chen, C. C. Yen, S. Xue, H. Wang, and L. A. Stanciu, *Surface Functionalization of Layered Molybdenum Disulfide for the Selective Detection of Volatile Organic Compounds at Room Temperature*, ACS Applied Materials and Interfaces **11**, 34135 (2019).
- [78] S. Kim, J. Han, M. A. Kang, W. Song, S. Myung, S. W. Kim, S. S. Lee, J. Lim, and K. S. An, *Flexible Chemical Sensors Based on Hybrid Layer Consisting of Molybdenum Disulfide Nanosheets and Carbon Nanotubes*, Carbon **129**, 1 (2018).

- [79] B. Cho, J. Yoon, S. K. Lim, A. R. Kim, D. H. Kim, S. G. Park, J. D. Kwon, Y. J. Lee, K. H. Lee, B. H. Lee, H. C. Ko, and M. G. Hahm, *Chemical Sensing of 2D Graphene/MoS₂ Heterostructure Device*, ACS Applied Materials and Interfaces **7**, 16775 (2015).
- [80] A. King, G. Johnson, D. Engelberg, W. Ludwig, and J. Marrow, *Measurement of Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, Science **321**, 385 (2008).
- [81] S. Bertolazzi, J. Brivio, and A. Kis, *Stretching and Breaking of Ultrathin MoS₂*, ACS Nano **5**, 9703 (2011).
- [82] Y. C. Lin, C. C. Lu, C. H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, and P. W. Chiu, *Graphene Annealing: How Clean Can It Be?*, Nano Letters **12**, 414 (2012).
- [83] H. Medina, J. G. Li, T. Y. Su, Y. W. Lan, S. H. Lee, C. W. Chen, Y. Z. Chen, A. Manikandan, S. H. Tsai, A. Navabi, X. Zhu, Y. C. Shih, W. S. Lin, J. H. Yang, S. R. Thomas, B. W. Wu, C. H. Shen, J. M. Shieh, H. N. Lin, A. Javey, K. L. Wang, and Y. L. Chueh, *Wafer-Scale Growth of WSe₂ Monolayers Toward Phase-Engineered Hybrid WO_x/WSe₂ Films with Sub-Ppb NO_x Gas Sensing by a Low-Temperature Plasma-Assisted Selenization Process*, Chemistry of Materials **29**, 1 (2017).
- [84] IEEE Electron Devices Society and Institute of Electrical and Electronics Engineers, *Two-Dimensional Tungsten Diselenides Integrated on Paper Substrate for Highly Flexible and Sensitive Gas Sensor*, 2019.
- [85] K. Y. Ko, S. Lee, K. Park, Y. Kim, W. J. Woo, D. Kim, J. G. Song, J. Park, J. H. Kim, Z. Lee, and H. Kim, *High-Performance Gas Sensor Using a Large-Area WS₂XSe₂-2x Alloy for Low-Power Operation Wearable Applications*, ACS Applied Materials and Interfaces **10**, 34163 (2018).
- [86] B. Cho, A. R. Kim, D. J. Kim, H. S. Chung, S. Y. Choi, J. D. Kwon, S. W. Park, Y. Kim, B. H. Lee, K. H. Lee, D. H. Kim, J. Nam, and M. G. Hahm, *Two-Dimensional Atomic-Layered Alloy Junctions for High-Performance Wearable Chemical Sensor*, ACS Applied Materials and Interfaces **8**, 2 (2016).
- [87] K. Y. Ko, S. Lee, K. Park, Y. Kim, W. J. Woo, D. Kim, J. G. Song, J. Park, J. H. Kim, Z. Lee, and H. Kim, *High-Performance Gas Sensor Using a Large-Area WS₂XSe₂-2x Alloy for Low-Power Operation Wearable Applications*, ACS Applied Materials and Interfaces **10**, 34163 (2018).

