



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN
LUIS POTOSÍ**

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACIÓN DE
MICROESTRUCTURAS DE MATERIALES
SEMICONDUCTORES**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

M.C. FANCISCO JAVIER ROCHA REINA

ASESORES:

DR. EDGAR ARMANDO CERDA MÉNDEZ

DR. RAÚL EDUARDO BALDERAS NAVARRO

San Luis Potosí S.L.P. Enero 2021



TESIS DE DOCTORADO

CARACTERIZACIÓN DE MICROESTRUCTURAS DE MATERIALES
SEMICONDUCTORES

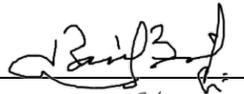
FRANCISCO JAVIER ROCHA REINA

COMITÉ QUE ACEPTA LA TESIS:

Director de tesis: Dr. Edgar Armando Cerda Méndez



Codirector de tesis: Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro



Sinodal: Dr. Luis Felipe Lastras Martínez



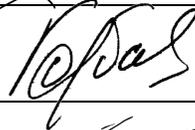
Sinodal: Dr. Osvaldo Del Pozo Zamudio



Sinodal: Dr. José Manuel Flores Camacho



Sinodal: Dr. Andrei Gorbachev



Sinodal Externo: Dr. Andrés de Luna Bugallo



ENERO-2021

Dedicatoria

A mis padres Francisco Javier Rocha Ramírez y Araceli Reina Hernández, por ser el mejor ejemplo de perseverancia, esfuerzo, trabajo y lucha. Por todo el amor, apoyo y felicidad que me han dado. Los grandes pilares de mi vida, los amo.

A mis hermanas, Cynthia, Karen y Nancy, por su paciencia, cariño y apoyo. Por la compañía a lo largo del camino. Todo mi amor y admiración para ustedes.

A Carolina, por soportar y acompañarme en la travesía. Por todo el equilibrio, amor y respeto que le brindas a mi vida. Te amo.

A mi familia, amigos, profesores y compañeros por el apoyo, enseñanzas y ejemplos que cada uno ha dejado en mi persona. Gracias infinitas.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por la infraestructura facilitada, por todos los conocimientos y experiencias transmitidos a través del personal académico, administrativo de la Facultad de Ciencias y del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica.

A mi director de Tesis, Dr. Edgar Armando Cerda Méndez por su entrega, compromiso y profesionalismo. Agradezco el tiempo invertido en mi persona, y la confianza brindada durante este trabajo de tesis, así como las enseñanzas y conocimientos que has dejado en mí. Todo mi respeto y admiración para ti.

A mi co-director de tesis, Dr. Raúl Eduardo Baldera Navarro, por los consejos, confianza y amistad brindada durante todos estos años y durante el presente trabajo de tesis. Por brindar la infraestructura y facilidades para poder desarrollar mi proyecto de tesis. Por el tiempo y esfuerzo dedicado. Agradezco todo el apoyo, te admiro mucho.

Al Dr. Osvaldo Del Pozo Zamudio, por las atenciones brindadas, consejos, experiencia y compañía durante mi proyecto de tesis. Gracias por el tiempo brindado.

Al Dr. Andrei Gorbachev, por la colaboración y facilidades para poder realizar el presente trabajo de tesis.

Al Dr. Andrés de Luna Bugallo del CINVESTAV unidad Querétaro, por la colaboración en el presente trabajo de tesis y las facilidades otorgadas a través Laboratorio Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Recubrimientos Avanzados.

Al Dr. Antonio del Río Portilla del Instituto de Energías Renovables UNAM, por la colaboración y facilidades otorgadas para el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Al Dr. Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez del CIACYT-UASLP por las facilidades otorgadas para realizar mediciones utilizadas en el presente trabajo de tesis.

A mis sinodales Dr. Osvaldo Del Pozo Zamudio, Dr. Andrei Gorbachev, Dr. José Manuel Flores Camacho. Dr. Luis Felipe Lastras Martínez y Dr. Andrés de Luna Bugallo por las recomendaciones dadas en este trabajo, su apoyo y su tiempo.

A mis compañeros y amigos que pertenecen al grupo de trabajo, Ángel, Héctor, Gabriel, Jacob, Cigarrillo, que brindaron apoyo y retroalimentación en el presente trabajo de tesis.

A todo el personal académico, administrativo, técnico, limpieza y seguridad del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica que participó directa o indirectamente en el trabajo de investigación, que brindó siempre disponibilidad y apoyo desinteresado.

A mis amigos, Margarita, Rosario y Claudia (Claudia y Rosario), Erika, Óscar, Betty, Jorge Daniel, Marce, Marco, Norma, Gil, Emanuel, César, Piro, Paco, Dany, Vero, Humberto, Erik, Raúl, Chema, por todo su cariño, respeto y apoyo siempre. Por hacer el camino mas llevadero. Los quiero y admiro.

A todos mis amigos y compañeros del equipo de softbol de Ciencias por las tardes y noches de deporte y convivencia y las alegrías brindadas.

A Julia, Lila, Efrén y toda la familia Noyola Gaitán, por el apoyo, tiempo, consejos, enseñanzas y cariño brindados.

A CONACYT por el apoyo, recursos e incentivos brindados durante todo mi trabajo de tesis.

Es difícil mencionar a todas las personas involucradas, sin embargo, pido disculpas por las omisiones que obviamente fueron involuntarias.

Resumen

Los materiales semiconductores han jugado un papel esencial para el desarrollo de la humanidad. Esto debido a las múltiples aplicaciones tecnológicas y científicas de este tipo de materiales que han propiciado el postrarnos en la modernidad en la que vivimos. Donde los múltiples dispositivos desarrollados a partir de materiales semiconductores están al alcance de todos, los cuales, son cada vez más pequeños y de mayor eficiencia energética.

Dentro del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica una de las principales líneas de estudio es la fabricación y posteriormente la caracterización de materiales semiconductores. Desde la creación del instituto una de las familias de materiales que han tenido gran importancia de estudio son los materiales semiconductores III-V. Se han desarrollado diferentes crecimientos de materiales y aleaciones de esta familia. Además, se han desarrollado dispositivos optoelectrónicos basados en estos. Por otro lado, en 2014 se inició el interés y por primera vez el estudio y producción de materiales ultradelgados llamados semiconductores bidimensionales; en específico la familia de los dicalcogenuros de metales de transición.

Motivados por las propiedades de estas familias de semiconductores para el desarrollo de posibles aplicaciones optoelectrónicas, así como la implementación de sistemas para caracterizar los materiales se desarrolló el presente trabajo de tesis. Aquí se reporta el diseño, desarrollo y caracterización de una microcavidad óptica con materiales semiconductores bidimensionales embebidos, como preámbulo para su aplicación en dispositivos emisores de luz polarizada.

Este trabajo se llevó en colaboración con Instituto de Energías Renovables-UNAM y el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Querétaro. Para el estudio de las propiedades spinoriales de estos materiales se diseñó e implementó un sistema de microscopía de efecto Kerr magneto-óptico. Por último, en segunda línea de estudio se reporta el trabajo realizado sobre el crecimiento por epitaxia en fase

líquida y caracterización óptica y composicional del sistema semiconductor III-V de GaAs en fase líquida sobre sustratos GaP (001) el cual se realizó en condiciones fuera de equilibrio termodinámico.

Abstract

Semiconductor materials have played an essential role in the development of humanity. This is due to the multiple technological and scientific applications of this type of materials that have favored prostrating us in the modernity in which we live. Where the multiple devices developed from semiconductor materials are available to everyone, which, are increasingly smaller and more energy efficient.

Within the Optical Communication Research Institute, one of the main lines of study is the synthesis and characterization of semiconductor materials. Since the creation of the institute one of the families of materials that have had great importance for study are the materials III-V semiconductors. Different growths of materials and alloys have been developed from this family. Furthermore, optoelectronic devices based on these have been developed. On the other hand, in 2014 the interest began and for the first time the study and production of ultra-thin materials called two-dimensional semiconductors; specifically, the family of metal dichalcogenides from transition.

Motivated by the properties of these families of semiconductors for the development of possible optoelectronic applications, as well as the implementation of systems to characterize the materials of the present thesis work were developed. Here we report the design, development, and characterization of an optical microcavity with materials two-dimensional embedded semiconductors, as a preamble for their application in devices polarized light emitters.

This work was carried out in collaboration with the Instituto de Energías Renovables-UNAM and the Center for Research and Advanced Studies of the IPN-Querétaro Unit. For the study of the spinorial properties of these materials, a microscopy system was designed and implemented the magneto-optical Kerr effect. Finally, the second line of

study reports the work is done on growth by epitaxy in the liquid phase and optical and compositional characterization of the system III-V semiconductor of GaAs in the liquid phase on GaP substrates (001) which was carried out under conditions out of thermodynamic equilibrium.

Índice

Capítulo 1	1
1. Introducción	2
Capítulo 2	5
2. Microcavidades ópticas con materiales dimensionales embebidos	6
2.1. Materiales bidimensionales	7
2.2. Silicio poroso	21
2.3. Microcavidades ópticas	26
2.4. Diseño y fabricación de microcavidades ópticas de silicio poroso con bidimensionales embebidos	32
2.5 Caracterización de microcavidad óptica con materiales bidimensionales embebidos	38
2.6. Análisis de resultados	43
2.7 Conclusiones	47
Referencias	49
Capítulo 3	53
3. Diseño e implementación de microscopio de efecto Kerr magneto-óptico	54
3.1. Efecto Kerr magneto-óptico	55
3.2. Diseño del sistema de medición de efecto Kerr	63
3.3. Simulación de rotación, elipticidad de Kerr y campo magnético.	67
3.4. Implementación del sistema	71
3.5. Análisis de resultados	73
3.6. Conclusiones	75

Referencias	76
Capítulo 4	77
4. Crecimiento de micropirámides de GaAs en fase líquida sobre sustratos de GaP (001)	78
4.1. Semiconductores III-V	79
4.2. Epitaxia de semiconductores con desacople de red	81
4.3. Síntesis de micropirámides	87
4.4 Caracterización de microestructuras piramidales.....	91
4.5 Análisis de resultados.....	107
4.6 Discusión.....	111
4.7 Conclusiones	113
Referencias	114
Capítulo 5	117
5. Conclusiones y perspectivas	118

Lista de Figuras

Figura 1 Simulación de reflectancia para la transición de acople débil a acople fuerte donde se aumenta la energía de acoplamiento g y se observa la aparición de dos nuevos eigenestados, en este caso E_0 es la energía a la cual está centrada la resonancia de la microcavidad.	29
Figura 2 Comportamiento de cruce evitado de las resonancias de la cavidad y el excitón en presencia de acople fuerte donde se distinguen dos modos híbridos, Las líneas azules delgadas representan el sistema en ausencia de acople fuerte.	30
Figura 3 Diagrama de microcavidad óptica con materiales bidimensionales embebidos propuesta.	32
Figura 4 Diagrama de celda electroquímica para fabricación de reflectores de Bragg de Silicio poroso.	34
Figura 5 Diagrama de sistema de deposición química de vapores para la síntesis de materiales bidimensionales.	36
Figura 6 Diagrama de proceso de transferencia de materiales bidimensionales: a) Se sintetiza el material bidimensional DMT sobre un sustrato de SiO_2 . b) Se coloca una película de PMMA sobre el sustrato. c) Se retira la película de PMMA del sustrato con lo que se desprende cierta cantidad de material. d) Posteriormente, la película se coloca sobre el reflector de Bragg. d) Se disuelve la película de PMMA y el material bidimensional se deposita sobre el reflector.	37
Figura 7 Diagrama del sistema de medición modular de reflectancia y dispersión angular de luz en espacio recíproco. Camino óptico rojo, entrada de luz incidente sobre la muestra. Camino óptico en verde para inspección óptica. Camino óptico amarillo, camino principal para aumento telescópico de la muestra en configuración modular.	40
Figura 8 Caracterización de fotoluminiscencia a $T= 300$ K: a) micrografía óptica 100x de una monocapa de WS_2 sobre un reflector de Bragg, b) micrografía óptica 100x de	

una monocapa de WS ₂ s embebida dentro de la microcavidad de Silicio Poroso, c) Espectros de fotoluminiscencia normalizados de monocapa de WS ₂ sobre el reflector de Bragg (rojo) y embebida en la cavidad (azul).	43
Figura 9 a) Micrografía óptica de WS ₂ sobre reflector de Bragg, b) medición normalizada de Reflectancia del reflector de Bragg con (rojo) y sin (azul) WS ₂	44
Figura 10 Espectros de reflectancia de microcavidad de Silicio poroso donde se observa la resonancia del modo de la cavidad (azul) y reflectancia de microcavidad con WS ₂ embebido (rojo) donde se observa una resonancia adicional al del modo de la cavidad.	45
Figura 11 a) Medición de la dispersión de la microcavidad de Silicio poroso donde se puede observar la resonancia del modo de la cavidad y b) la dispersión de microcavidad con WSe ₂ embebido donde se observa una resonancia adicional al del modo de la cavidad.	46
Figura 12 Geometrías del efecto Kerr magneto-óptico.	59
Figura 13 Diagrama de luz polarizada linealmente que atraviesa un retardador de media onda, donde sufre una rotación del eje de polarización.	63
Figura 14 Diagrama de luz polarizada linealmente que atraviesa un retardador de un cuarto de onda donde la resultante es luz polarizada circularmente.	64
Figura 15 Diagrama del sistema de microscopía Kerr en la configuración para medir geometrías longitudinal y transversal de efecto Kerr magneto-óptico.	65
Figura 16 Diagrama del sistema de microscopía Kerr en la configuración para medir geometría polar de efecto Kerr magneto-óptico.	66
Figura 17 Simulación de la diferencia entre estado de polarización sin cambios (Azul) y con un cambio en $\Delta\theta K = 300 \mu rad$ y $\Delta\epsilon K = 300 \mu rad$ (Rojo), para la configuración sensible a la rotación de Kerr.	68

Figura 18 Simulación de la diferencia entre estado de polarización sin cambios (Azul) y con un cambio en $\Delta\theta_K = 300 \mu rad$ y $\Delta\epsilon_K = 300 \mu rad$ (Rojo), para la configuración sensible a la rotación de Kerr.....	69
Figura 19 Simulación de campo magnético aplicado del sistema de magnetos del sistema de microscopía Kerr.....	70
Figura 20 a) Medición de muestra CoFeB sin aplicar campo magnético (mediciones 700 a 910) y aplicando campo magnético con el sistema de magnetos a distancia mínima (mediciones 911 a 1150) donde se observa un cambio notable en la intensidad de la señal debido al campo aplicado. b) Medición de muestra CoFeB aumentando y disminuyendo gradualmente el campo magnético donde la señal es máxima cuando la distancia entre magnetos es mínima.....	73
Figura 21 a) Medición de muestra CoFeB aplicando campo magnético controlando la distancia entre magnetos con adquisición de lock-in a frecuencia f donde se observa un cambio en la señal a una distancia de 9 mm. b) Medición de muestra CoFeB aplicando campo magnético controlando la distancia entre magnetos con adquisición de lock-in a frecuencia $2f$ en este caso no se observa un cambio notable en la señal.....	74
Figura 22 Diagrama del sistema de epitaxia en fase líquida.....	87
Figura 23 Curva de temperatura utilizada para el crecimiento por epitaxia en fase líquida donde T^L es la temperatura liquidus y T_C es la temperatura de crecimiento...	88
Figura 24 Micrografía óptica 10X de las distintas muestras crecidas con distintos tiempos de contacto y temperaturas de crecimiento, dentro de los círculos rojos se observan pits debido a la disolución del sustrato.....	92
Figura 25 Densidad de pirámides por unidad de área (1 cm^2) de cada muestra crecida.....	93
Figura 26 Altura promedio de las micropirámides para cada una de las muestras crecidas.....	94

Figura 27 Tasa de crecimiento estimada para todas las muestras crecidas dada en $\mu\text{m}/\text{min}$	95
Figura 28 Mapeos de distribución normalizada de intensidad de fotoluminiscencia de las muestras crecidas.	98
Figura 29 Espectros de fotoluminiscencia extraídas del centro del plano superior de una pirámide de las muestras crecidas, en líneas punteadas se señala la longitud de onda central para cada espectro	99
Figura 30 a) Ancho medio estimado para cada una de las muestras indicadas, b) corrimiento en longitud de onda hacia el azul del centro de la pirámide hacia la periferia para cada muestra crecida.	100
Figura 31 Estimación de la concentración de átomos de fósforo a partir de la longitud de onda de emisión para cada muestra.	102
Figura 32 a) Micrografía SEM de la una pirámide correspondiente a la muestra M5, así como los mapeos de distribución de Galio (amarillo), Arsénico (naranja) y Fósforo (magenta) que son los elementos que componen la pirámide.	104
Figura 33 Espectro de energía dispersada de Rayos X correspondiente a la muestra M5.	105
Figura 34 Porcentaje de átomos de fósforo medido para cada una de las muestras en diferentes puntos de interés. Se observa que la cantidad de átomos de P es mayor en los vértices y el plano (111) y menor cantidad en el plano superior.	106
Figura 35 a) mapeo de fotoluminiscencia correspondiente a la muestra M4 donde la distribución de intensidad es mostrada. b) Espectros de fotoluminiscencia de los puntos de interés marcados en el mapeo, donde la diferencia en intensidad y el corrimiento en longitud de onda es observado.	108
Figura 36 Comparación de la concentración de fósforo de las diferentes muestras en el plano superior entre las mediciones de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X y la estimada por fotoluminiscencia.	109

Figura 37 a) Micrografía SEM de una micropirámide correspondiente a la muestra M4 y su mapeo de distribución de átomos de fósforo. b) Mediciones de concentración de fósforo en diferentes puntos de interés correspondientes a los vértices y bordes, plano (111) y el plano superior de la pirámide. 110

Capítulo 1

1. Introducción

La modernidad en la que se ha postrado el ser humano se debe en gran medida al éxito del desarrollo de tecnología y ciencia a lo largo del tiempo. Desde la fabricación y utilización de herramientas rudimentarias de piedra, pasando por la edad del hierro y los metales, la revolución industrial hasta llegar a las puertas de una siguiente revolución donde el punto de inflexión se centra en el internet de las cosas y la homogeneización del hombre con su entorno. La cantidad de dispositivos y herramientas de uso común que inundan nuestras vidas son el resultado de los distintos trabajos de investigación que se realizan en todo el mundo. Estos han traído como consecuencia junto con el crecimiento de la población, la globalización y un mayor flujo de la información, el estrechamiento de las distancias, y la conexión de los lugares más remotos del planeta. Durante las últimas décadas el avance tecnológico ha ocurrido a pasos agigantados, principalmente debido a la implementación de sistemas optoelectrónicos de materiales semiconductores. En esta línea, el Si y Ge han sido los materiales dominantes para aplicaciones, sin embargo, las exigencias en cuanto a nuevas funcionalidades, miniaturización de los dispositivos, el aumento de las potencias de trabajo y minimizar el consumo energético, han propiciado la búsqueda de nuevos materiales.

En este capítulo mostraremos el preámbulo del presente trabajo de tesis que se desarrolló tridireccionalmente. Primero, se realizó un trabajo en torno a la aplicación de materiales semiconductores bidimensionales dentro de un sistema resonador óptico. La segunda línea de estudio abordará el trabajo realizado con el diseño e implementación de un sistema de microscopía de efecto Kerr magneto-óptico. Por último, el estudio que se llevó a cabo sobre la caracterización de microestructuras piramidales crecidas con materiales semiconductores III-V.

En el Capítulo 2 se detallará el trabajo realizado sobre el diseño, síntesis y caracterización de una microcavidad óptica con materiales bidimensionales embebidos como parte activa, con la finalidad de observar interacción luz-materia en el régimen

de acople fuerte, como preámbulo para el desarrollo de dispositivos emisores de luz con polarización modulada basados en estas microcavidades. La microcavidad consiste en dos reflectores llamados “reflectores distribuidos de Bragg” que se disponen uno enfrente del otro para confinar fotones en la región espacial definida por una capa delgada que los separa. La microcavidad se diseñó para que tuviera una resonancia centrada en la energía de la banda prohibida de una monocapa de disulfuro de tungsteno (WS_2). El WS_2 es un material semiconductor bidimensional (tipo grafeno) perteneciente a la familia de los llamados dicalcogenuros de metales de transición (DMTs). El dispositivo resonante se caracterizó con mediciones de fotoluminiscencia, reflectancia y dispersión angular de luz en espacio recíproco. Aunque se logró implementar la técnica para fabricar dispositivos de microcavidad que contengan monocapas, los resultados no fueron concluyentes respecto al fenómeno de interacción luz-materia en el régimen de acople fuerte.

En el Capítulo 3 se describe el diseño e implementación de un sistema de microscopía de efecto Kerr magneto-óptico con el propósito de caracterizar espacialmente el spin en diferentes materiales. El efecto Kerr magneto-óptico es esencialmente el cambio en la polarización de un haz de luz debido a la birrefringencia producida por una superficie magnética. El sistema que se desarrolló tiene potencial para medir las tres configuraciones, longitudinal, transversal y polar, del efecto. Para inducir el efecto Kerr se desarrollaron dos sistemas, el primero aplicando campo magnético y el segundo aplicando corriente al sistema. Se realizaron mediciones de calibración en una muestra magnética de CoFeB, obteniendo buenos resultados para la medición de efecto Kerr polar. La medición en las configuraciones longitudinal y transversal, así como la caracterización de materiales bidimensionales se plantea como trabajo a futuro.

Por último, en el Capítulo 4 se abordará el trabajo realizado sobre la formación de microestructuras piramidales truncadas cristalinas mediante la técnica de crecimiento de GaAs en fase líquida sobre sustratos GaP (001). El crecimiento de las pirámides se realizó bajo condiciones fuera de equilibrio termodinámico. Las pirámides crecidas tienen bases rectangulares con los lados largos orientados a lo largo de la dirección

[110] y sus dimensiones varían con las condiciones de crecimiento. Sorprendentemente, las tasas de crecimiento encontradas son mucho más altas que las reportadas para el crecimiento de capas epitaxiales en condiciones cercanas al equilibrio. Posteriormente, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia y espectrometría de dispersión de energía de rayos X espacialmente resueltas que muestran que el crecimiento corresponde a estructuras formadas por una aleación de GaAsP donde el P se incorpora desde el substrato de manera no homogénea debido a la disolución de este.

En el Capítulo 5 detallaremos las conclusiones generales y perspectivas del presente trabajo de tesis.

Capítulo 2

2. Microcavidades ópticas con materiales dimensionales embebidos

En el presente capítulo, se abordará el trabajo realizado sobre el diseño, síntesis y caracterización de una microcavidad óptica con materiales bidimensionales embebidos como parte activa y con la finalidad de observar interacción luz-materia en el régimen de acople fuerte. Dicho sistema tiene potencial para el desarrollo de dispositivos emisores de luz con polarización modulada. La microcavidad consiste en dos reflectores llamados reflectores distribuidos de Bragg. Los reflectores se fabricaron de silicio poroso por medio de una reacción electroquímica controlada efectuada en silicio cristalino. El proceso de síntesis de los materiales bidimensionales fue el método de deposición química de vapores (CVD por sus siglas en inglés, Chemical Vapor Deposition). Para la caracterización del material se realizaron mediciones espacialmente localizadas de fotoluminiscencia en el material bidimensional localizado sobre el reflector inferior de Bragg, dentro y fuera de la cavidad. En breve, se observó un espectro donde existen dos picos, uno correspondiente al del WS_2 y otro a longitudes de onda más altas. Existe un corrimiento hacia el rojo entre el espectro fuera de la cavidad y el espectro dentro de la misma. Dentro de la cavidad se pueden observar dos resonancias, cuando existe material embebido. Por último, se realizaron mediciones de dispersión angular de luz en espacio recíproco donde al igual que en reflectancia se puede observar la dispersión del modo fundamental de la cavidad, pero se observa una vez más dispersión de otro modo de más baja energía. Los resultados observados se pueden atribuir posiblemente a la acción de un trión que puede ser resultante de cargas libres residual y superficiales del reflector inferior que interactúan con el dicalcogenuro.

2.1. Materiales bidimensionales

Desde el descubrimiento del grafeno en 2004 por Andrei Geim y Kostya Novoselov se propició el estudio, síntesis y desarrollo de una nueva familia de materiales con un gran potencial de aplicación tecnológicas y científicas para distintas ramas de la ciencia: los materiales bidimensionales (2D)^[1].

Son llamados materiales 2D porque están formados por una sola monocapa de átomos o moléculas que forman una red cristalina. Estos materiales se obtienen a partir de sus respectivas fases en bulto o tridimensionales, los cuales, son llamados materiales multilaminares. Dichos materiales se caracterizan por tener fuerzas de atracción fuertes (enlaces covalentes) entre los átomos situados en el mismo plano o monocapa, pero tienen fuerzas de atracción débiles fuera del plano o entre cada una de las capas del material, fuerzas tipo de Van der Waals. Estas características permiten que se puedan desprender (exfoliar) fácilmente algunas capas del material para su estudio^[2,3].

Existen diferentes tipos de materiales 2D y para su clasificación, la más simple, es dividir los materiales en dos grupos principales: los que se encuentran en su forma alotrópica, donde la monocapa se conforma de átomos de un solo elemento y los que se encuentran en forma de compuestos. En este último tipo, la monocapa está formada por moléculas de átomos de dos o más elementos^[4].

Dentro de los materiales 2D alotrópicos podemos mencionar el grafeno que es una monocapa de grafito, formada por una red hexagonal de átomos de carbono y fue el primer material 2D descubierto. El Grafeno posee una elevada movilidad electrónica, se comporta como semimetal cuyo valor de banda prohibida es prácticamente cero y posee una gran resistencia mecánica. Es un material flexible y cuasi transparente y posee una elevada conductividad térmica. Existen análogos elementales del grafeno como siliceno, germaneno, estaneno y fosforeno, que son otras formas alotrópicas de bidimensionales; sin embargo, algunos de ellos solo se pueden obtener con métodos de

crecimiento complejos como crecimientos por haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés Molecular Beam Epitaxy)^[5].

Por otro lado, existen materiales cuya monocapa está formada por átomos de diferente especie. Podemos encontrar con propiedades dieléctricas como el nitrato de boro (hBN), que es un material que se encuentra en una red hexagonal, cuyas aplicaciones sirven como sustrato para la deposición de otros materiales bidimensionales. Además, el hBN es un material transparente por lo que se utiliza para encapsulamiento de monocapas o heteroestructuras bidimensionales. También podemos encontrar óxidos bidimensionales como MoO_3 o WO_3 . Algunos compuestos metálicos bidimensionales son VSe_2 , TaS_2 , o TiSe_2 , por mencionar algunos. Sin embargo, la familia de materiales que son de gran interés para el presente trabajo son los DMTs^[4].

2.1.1 Dicalcogenuros de metales de transición

Una de las familias más estudiadas en el área de los materiales 2D son los DMTs que tienen una forma estequiométrica MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \dots$, $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). La principal propiedad de los DMTs es que cuando se encuentran en monocapa son semiconductores de brecha energética directa, al contrario de su estado en bulto, donde las transiciones electrónicas son indirectas. Estos materiales poseen excelentes propiedades ópticas como la absorción y emisión de luz, son cuasi transparentes en el espectro visible, son flexibles, poseen movilidad de portadores que puede ser comparada con materiales semiconductores III-V (10^2 - $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[6]. Por otro lado, debido al rompimiento de la inversión de simetría y al fuerte acoplamiento espín-orbital los estados electrónicos de los valles tienen diferentes quiralidades y conducen al comportamiento de dicroísmo circular selectivo de valle en los DMTs^[3,7-9].

Paralelamente, ha surgido recientemente otro campo de investigación que ha ido ganando fuerza en los últimos años. Se trata de dispositivos basados en heteroestructuras fabricadas apilando diferentes cristales 2D. El principio básico es tomar una monocapa y colocarla encima de otra monocapa o cristal de pocas capas y posteriormente, agregar otro cristal 2D y así sucesivamente. La estructura resultante

representa un material artificial ensamblado en una secuencia elegida. Las propiedades de las monocapas ensambladas contribuyen cada una a las propiedades generales de la heteroestructura. Los enlaces covalentes fuertes proporcionan estabilidad en el plano de los cristales 2D, mientras que fuerzas relativamente débiles, similares a las de Van-der-Waals, son suficientes para mantener la estructura unida^[10]. Estas propiedades de los DMTs han propiciado un atractivo potencial para el desarrollo aplicaciones a dispositivos en diversas ramas de la ciencia como química, biomédica u optoelectrónica. En las siguientes subsecciones se detallarán algunas de las propiedades más importantes de los DMTs que serán resumidas en la Tabla 1.

2.1.1.1. Disulfuro de Molibdeno

El disulfuro de molibdeno (MoS_2) es el material más estudiado de los DMTs. Tiene una estructura en capas de S–Mo–S enlazados covalentemente y está enlazado a capas adyacentes por interacciones débiles (fuerzas de van der Waals). Cada monocapa de MoS_2 tiene un espesor de ~ 0.65 nm. El MoS_2 en bulto tiene una banda prohibida indirecta en 1.29 eV^[11] y tiene un color negro debido a la absorción de la luz visible. Cuando el MoS_2 se encuentra en monocapa es un semitransparente y el ancho de banda prohibida aumenta a 1.88 eV a temperatura ambiente debido a efectos de confinamiento cuántico. Además, la banda prohibida del MoS_2 cambia a directa cuando se encuentra en monocapa. El cambio a banda prohibida directa también ocurre en los materiales enlistados en las siguientes subsecciones. Debido a la geometría hexagonal tiene dos transiciones electrónicas llamados excitones *A* y *B* en ~ 1.83 -1.90 eV y ~ 1.98 -2.06 eV, respectivamente que son relativamente independientes del número de capas. Tiene propiedades de absorción y transporte de portadores muy buenas^[12].

La espectroscopía Raman se ha convertido en un método para la identificación e ilustración de la evolución estructural del material. La técnica consiste en la medición de un cambio de frecuencia de la luz dispersada por un material al incidir un haz de luz sobre el mismo. Al incidir un haz de excitación sobre la muestra el material dispersa luz en todas direcciones. Algunas de esas dispersiones son inelásticas con pequeños

cambios en frecuencia debido a la forma en que vibran los átomos y pueden ser medidas. Estas frecuencias de dispersión son generalmente conocidas como modos de vibración ^[13]. Generalmente se han estudiado dos picos Raman en MoS₂, E_{2g}^1 y A_{1g} que están asociados a los modos vibracionales atómicos dentro y fuera del plano, respectivamente. De mediciones realizadas de bulto a monocapa sistemáticamente se pueden resaltar tres reglas de cambio en este material. E_{2g}^1 tiene un corrimiento al azul mientras A_{1g} sufre un corrimiento hacia el rojo al disminuir el número de capas. El modo E_{2g}^1 se encuentra en $\sim 384 \text{ cm}^{-1}$ y el modo A_{1g} está localizado en $\sim 405 \text{ cm}^{-1}$ ambos para una monocapa. Estos corrimientos propician que la distancia entre los modos disminuya de acuerdo al número de capas del material, la diferencia de frecuencias espacial entre E_{2g}^1 y A_{1g} para bulto y monocapa es alrededor de 25 cm^{-1} y 19 cm^{-1} respectivamente. Por último, la intensidad de los dos picos aumenta casi linealmente hasta la cuarta monocapa, para posteriormente disminuir cuando se aumenta el número de capas^[13].

2.1.1.2. Diseleniuro de Molibdeno

A temperatura ambiente la energía de banda prohibida en bulto se encuentra en el cercano infrarrojo en 1.1 eV mientras que el de una monocapa las transiciones excitónicas A y B se encuentran en 1.57 eV y 1.82 eV respectivamente^[13]. Es un material semitransparente y tiene un tiempo de vida de los excitones más largo que el MoS₂^[14].

En cuanto a la espectroscopía Raman el modo de vibración principal del MoSe₂ corresponde al A_{1g} el cual, al igual que el MoS₂, presenta un corrimiento hacia el rojo al disminuir el número de capas y es muy pequeño ($\Delta\omega \sim 2 \text{ cm}^{-1}$). Este modo se sitúa en un rango de 240.5 a 242.5 cm^{-1} y puede variar dependiendo de la fuente de excitación láser y del proceso de síntesis del material. Otro aspecto importante con el que podemos identificar monocapas es que cuando aumenta el número de las mismas, aparecen otros modos vibracionales como el E_{2g}^1 (286 cm^{-1}) y el B_{2g}^1 (353 cm^{-1}); sin

embargo, la intensidad de estos es muy baja comparada con el modo principal y posteriormente desaparecen cuando tenemos material en bulto^[13].

2.1.1.3. Diseleniuro de Tungsteno

El diseleniuro de tungsteno (WSe₂) de estructura cristalina en el plano de la capa Se-W-Se. Exhibe una banda prohibida indirecta en el infrarrojo cercano a 1,2 eV en bulto. Los excitones directos *A* y *B* se han informado en el rango de 1.4 - 1.8 eV y en 2.30 eV, respectivamente a temperatura ambiente^[15]. Es un material semitransparente, con alta eficiencia cuántica de fotoluminiscencia^[16] y alto rompimiento de spin inducido por acoplamiento de espín-órbita comparado con otros DMTs^[17]. El WSe₂ tiene excelentes propiedades de movilidad electrónica ($>100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a temperatura ambiente^[18].

En mediciones de espectroscopia Raman el WSe₂ en mediciones en bulto encontramos dos señales Raman distintas a 248 y 250.8 cm^{-1} correspondientes a E_{2g}^1 y A_{1g} , además también podemos encontrar el modo longitudinal armónico $2LA$. Sin embargo, para monocapas el modo E_{2g}^1 desaparece. Al aumentar el número de capas podemos encontrar el modo B_{2g}^1 . La intensidad de los modos vibracionales disminuye al aumentar el número de capas^[13].

2.1.1.4. Disulfuro de Tungsteno

El disulfuro de tungsteno WS₂ tiene estructura cristalina planar S-W-S. La transición indirecta del material en bulto la encontramos en 1.32 eV. Para una monocapa, la banda prohibida puede variar en un rango de 1.9 a 2.03 eV en el excitón A medido a temperatura ambiente; esto debido a el substrato portador, el método empleado para su síntesis, entre otros factores. El excitón B de WS₂ se ha reportado en un rango de 2.35 a 2-4 eV^[19]. El material tiene una extraordinaria emisión de fotoluminiscencia y muestra un alta eficiencia cuántica (6%) comparado con otros DMTs como MoS₂ ($\approx 0.01 \%$)^[20]. Tiene un acople spin-orbita fuerte (rompimientos de spin inducidos de hasta 220 meV) y acople intercapa (aplicado para pocas capas)^[21]. Es un material de

gran relevancia en los últimos años debido a distintas propiedades reportadas como grado de libertad de los valles, generación de triones, la emisión de un solo fotón, formación de excitón-polaritones, emisión estimulada, electroluminiscencia con quiralidad selectiva, excelentes propiedades de transporte de portadores, entre otras características que lo han convertido en un candidato prometedor para aplicaciones en nanoelectrónica, optoelectrónica, espintrónica y valleytronics de próxima generación ya que todas estas propiedades son reportadas a temperatura ambiente^[18,22,23].

En el caso de espectroscopía Raman el material exhibe tres modos principales, E_{2g}^1 ($\sim 357 \text{ cm}^{-1}$), A_{1g} ($\sim 419 \text{ cm}^{-1}$) y el $2LA$ ($\sim 351 \text{ cm}^{-1}$) para una monocapa. En el caso de los modos E_{2g}^1 y A_{1g} , existen un corrimiento hacia el azul y hacia el rojo respectivamente cuando disminuye el número de capas desde bulto a monocapa, la intensidad de los modos no aumenta ni disminuye significativamente respecto al número de capas. En este material la intensidad del modo $2LA$ domina sobre los demás modos principales y disminuye su intensidad con la cantidad de capas del material^[24].

El WS_2 es el material con el que se trabajó principalmente y a partir de sus propiedades ópticas y electrónicas, se diseñó y fabricó la microcavidad óptica reportada en este trabajo.

Material	Energía de banda prohibida bulto (eV)	Energía de banda prohibida monocapa (eV)	Modos vibracionales (cm^{-1})
MoS_2	1.29	1.88	$E_{2g}^1(\sim 384)$ $A_{1g}(\sim 405)$

MoSe ₂	1.1	1.57	A_{1g} (~ 240.5)
WSe ₂	1.2	1.4	A_{1g} (~ 250.8)
WS ₂	1.32	1.9 a 2.03	E_{2g}^1 (~357 cm ⁻¹) A_{1g} (~419 cm ⁻¹) $2LA$ (~ 351 cm ⁻¹)

Tabla 1 Propiedades de dicalcogenuros de metales de transición.

2.1.2. Síntesis de materiales bidimensionales

Existen distintos métodos de producción de materiales bidimensionales. Principalmente se detallan cuatro de ellos. El primero es la exfoliación mecánica, que fue el método utilizado para obtener por primera vez grafeno, es el de más bajo costo y el más sencillo. Sin embargo, está limitado en cuanto a las dimensiones del material obtenido y la homogeneidad estructural del mismo. La exfoliación en fase líquida es otro de los métodos de bajo costo, en donde podemos obtener un gran número de monocapas, pero con un tamaño muy pequeño. El siguiente método es MBE, el cual es el método de síntesis más complejo y costoso; sin embargo, la homogeneidad y calidad de la muestra es muy alta, así como el tamaño de las monocapas solo está limitado por el tamaño del sustrato de crecimiento. Por último, hablaremos del método que se utilizó en el presente trabajo de tesis, el crecimiento por deposición química de vapores (CVD por sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition) que tiene la ventaja de producir muestras de gran calidad y homogéneas y con monocapas depositadas en la mayor parte del sustrato sobre el que se sintetizaron.

2.1.2.1. Exfoliación micromecánica

La exfoliación mecánica, también llamado método de “Scotch Tape”. En este método, como insumos solo se necesita una cinta adhesiva, el material en bulto que se va a exfoliar y el sustrato. La metodología para seguir es relativamente sencilla y rápida. Primero, se secciona la cinta adhesiva con la que se trabajará, en seguida, se coloca sobre el material en bulto. Posteriormente, se despega la cinta del material en bulto, al despegar parte del material quedará adherido a la cinta. Después, la cinta donde se encuentra el material se adhiere al sustrato y, por último, se despega del mismo. Una cierta cantidad del material contenido en la cinta previamente quedará depositado sobre el sustrato, donde podremos encontrar material con múltiples capas de grosor, desde material en bulto hasta monocapas^[12,25].

Como se mencionó, la exfoliación mecánica tiene una gran ventaja sobre otras técnicas de síntesis. Esto debido a que podemos obtener monocapas con un costo muy bajo y el tiempo en el cual se realiza la síntesis es mínimo. Además, el material puede ser reutilizado una gran cantidad de veces. La desventaja de este método respecto a otros es que no se puede controlar de una manera eficiente el área de la monocapa, la distribución en el sustrato de material ni el número de monocapas producidas. Sin embargo, se han obtenido áreas de monocapas de algunos cientos de micras. Por otro lado, es un método de gran importancia debido a su aplicación para la fabricación de heteroestructuras de Van der Waals.

2.1.2.2. Exfoliación líquida

La exfoliación líquida se puede clasificar en cuatro diferentes variantes, oxidación, intercalación, intercambio iónico, clivaje ultrasónico. La principal característica de este método es que se utiliza un solvente para dispersar el material que se va a exfoliar y desprender las monocapas en la solución. La metodología en general es similar para todas las variantes y se divide en tres procesos principalmente. Primero, el proceso de inmersión, en el cual se coloca el solvente y el material que se va a exfoliar y generalmente se aplica un proceso de agitación o sonicado para poder dispersar el

material en el solvente de una manera sencilla. El segundo, es la exfoliación en el cual la solución se sónica y se centrifuga para obtener el material delgado donde podemos encontrar una cierta cantidad del material 2D. El ultimo, es el de relajación o estabilización de los materiales que se exfoliaron.

La cantidad de material 2D obtenido mediante este método es muy alta si se encuentra un solvente con que tenga una tensión superficial similar a la del material bidimensional ya que esto permite una mayor concentración de material al haber una mayor dispersión del mismo. La desventaja es que generalmente se obtiene material de un tamaño muy pequeño en comparación con otros métodos y la cantidad de material utilizada en este método es mayor al de exfoliación mecánica, por ejemplo^[12,26].

2.1.2.3. Epitaxia por haces moleculares

MBE es un método de crecimiento de películas delgadas o monocristales. Se realiza en ambientes controlados en ultra alto vacío generalmente. EL método consiste a grandes rasgos en calentar los materiales elementales en celdas hasta una temperatura de sublimación. Posteriormente, se inciden sobre un substrato monocristalino haces atómicos o moleculares de los componentes elementales en fase vapor, los cuales interactúan entre sí formando una reacción y posteriormente derivado en el crecimiento cristalino^[27].

Este método es el más complejo y costoso de todos, ya requiere un gran gasto energético, de material y tiempo, además, las condiciones de crecimiento son muy rigurosas. A pesar de esto, la calidad de los cristales 2D es realmente alta, contiene una gran homogeneidad debido al control atómico del crecimiento y el cristal se crece en toda la extensión del substrato.

2.1.2.4. Deposición química de vapores

CVD es un método que nos ofrece un gran control sobre la cantidad de monocapas y el área de las mismas sobre un determinado substrato. Consiste depositar películas delgadas sobre un substrato que se obtienen generalmente de uno o más precursores en

forma de vapor. El proceso consiste en colocar los precursores y el sustrato dentro de un tubo de cuarzo que se sitúa a su vez dentro de un horno. El horno se calienta hasta la temperatura de evaporación de los precursores. Los precursores evaporados se descomponen o reaccionan químicamente para dar lugar a la formación de la película delgada. Todo el proceso se realiza en un ambiente controlado. Usualmente se pueden formar a partir de las reacciones químicas algunos subproductos, que son eliminados por medio de un flujo de gas inerte dentro del tubo cuarzo donde se llevan a cabo las reacciones

CVD es un método de síntesis relativamente costoso y complejo. Sin embargo, la deposición del material será uniforme en la mayor parte de la extensión del sustrato y por lo tanto el área de la película delgada estará definida por la superficie del mismo. Es un método que nos permite entonces obtener grandes áreas de monocapas. Cabe mencionar que las monocapas 2D de DMTs generalmente crecen con geometría triangular debido a su estructura cristalina. Las monocapas de WS₂ embebidas en la microcavidad fabricada se crecieron mediante este método de síntesis. Los detalles del crecimiento se mostrarán en una sección posterior^[9,12,28].

2.1.2. Aplicaciones de materiales bidimensionales

Debido a las distintas propiedades mecánicas, físicas y químicas, de los materiales 2D, se han convertido en potenciales candidatos para el desarrollo de distintos dispositivos y aplicaciones tecnológicas, en diferentes áreas, como la optoelectrónica, espintrónica, química, biomédica, entre otras. En las siguientes subsecciones se revisarán algunas de las aplicaciones que se han desarrollado con materiales 2D en los últimos años en las áreas de interés que son la optoelectrónica y fotónica.

2.1.2.1. Aplicaciones de sensado

En el rubro de sensado, se han reportado diferentes trabajos, en la mayoría se elaboran las muestras mediante exfoliación mecánica. Se han desarrollado un sin número de

sensores, basados en transistores de efecto de campo. Principalmente utilizados para la detección de biomoléculas, gases y humedad.

En cuanto a la detección de gases altamente tóxicos y contaminantes como NO_2 y NH_3 , se han desarrollado sensores a partir de MoS_2 con sensibilidades de detección de hasta 20 partes por billón, en este caso, la monocapa decreta o incrementa su conductancia dependiendo del gas en cuestión^[29]. También se han reportado trabajos respecto a sensores de humedad a temperatura ambiente donde pueden detectar cambios muy pequeños de humedad, midiendo la corriente de salida del transistor, con un voltaje constante^[30]. En el aspecto biológico se han reportado sensores concentraciones de ADN. Se fabrican funcionalizando monocapas de WS_2 o MoS_2 para poder sensar secuencias específicas de ADN midiendo cambios en la emisión de fotoluminiscencia de la muestra. Además, se han reportado trabajos para sensar ciertos tipos de proteínas y biomoléculas. Se han desarrollado sensores a partir de heteroestructuras como MoS_2 -grafeno y WS_2 -grafeno, para la detección de ciertos compuestos químicos como peróxido de hidrógeno o acetaminofeno (paracetamol) por mencionar algunos^[31].

2.1.2.2. Aplicaciones de emisión de luz

Debido a las propiedades de emisión de los DMTs donde existe una emisión excitónica estable y a una alta eficiencia cuántica, tienen gran potencial para la aplicación en dispositivos emisores ultradelgados y flexibles. En cuanto a los dispositivos emisores de luz bidimensionales (2DLEDs, por sus siglas en inglés Bidimensional Light Emitting Diode) podemos mencionar al menos cuatro diferentes tipos, emisores excitónicos, emisores cuánticos, emisores de valle y láseres basados en materiales semiconductores 2D, desarrollados con distintas técnicas de crecimiento como CVD y exfoliación mecánica^[32].

Dentro de los 2DLEDs excitónicos se han reportado dispositivos basados en monocapas de WSe_2 y MoS_2 , en el primer caso encontramos uniones p-n de monocapas con dopaje electrostático, en el caso de MoS_2 , la unión p-n se realiza con una

monocapa tipo n del material y silicio tipo P en bulto. Por otro lado, se han reportado dispositivos basados en heteroestructuras de Van de Waals, generalmente combinando múltiples monocapas de diferentes materiales, como MoS₂ o WS₂ con hBN, desarrollando estructuras de pozos cuánticos donde se aumente la eficiencia cuántica significativamente, utilizando como electrodos monocapas de grafeno. Otro de los trabajos reportados es sobre heteroestructuras similares a las anteriores, sin embargo, el grado de complejidad aumenta debido a que son formadas por más de un material 2D semiconductor, como MoSe₂ y MoS₂, con lo que se han desarrollado dispositivos sintonizables eléctricamente^[32-34].

Los sistemas de emisión de un solo fotón han tomado gran relevancia debido al desarrollo de tecnologías de información cuántica. Por lo tanto, se ha hecho un esfuerzo por la implementación de dispositivos emisores de un solo fotón ultradelgados bombeados eléctricamente basados en heteroestructuras 2D. Donde se han reportado algunos 2DLEDs cuánticos basados no solo en monocapas sino también en algunas cuantas de WSe₂.

Respecto a las 2DLEDs de valle se han reportado distintos dispositivos donde se aprovechan las propiedades de valletrónica únicas en los DMTs 2D, todo esto debido al fuerte acople spin-orbita presente en los materiales. Se ha demostrado la polarización del valle en monocapas de WSe₂ y MoSe₂, donde cada uno de los valles se acopla solo con uno de los estados del spin electrónico, esto da como resultado la emisión de luz circularmente polarizada. Se han reportado distintos 2DLEDs donde se puede sintonizar el estado de polarización circular emitido con un campo magnético externo o con la dirección de la corriente inyectada en el dispositivo^[32].

Por último, se ha reportado emisión laser, que son dispositivos donde el medio activo está formado por materiales 2D como WS₂, MoS₂ o WSe₂ los cuales son embebidos en cavidades resonantes como cavidades de microdisco o cavidades verticales, cavidades de microesfera-microdisco y nanocavidades de cristal fotónico respectivamente^[32].

2.1.2.3. Aplicaciones de fotodetección

Se han reportado fototransistores de gran estabilidad basados en monocapas y bicapas y tricapas de MoS_2 , que presentan fotorrespuesta ultrasensible en un rango espectral en el visible. Por otro lado, se han fabricado fototransistores de multicapas de MoS_2 con gran fotorrespuesta en el cercano infrarrojo. Se han experimentado con otros materiales DMTs, como WS_2 y MoSe_2 que tienen tiempos de respuesta rápidos. Otro tipo de fotodetectores se han desarrollado basados en heteroestructuras de Van der Waals como heteroestructuras de WS_2 con puntos cuánticos de PbS que trabaja en el infrarrojo. Una heteroestructura similar se desarrolló con MoS_2 donde se obtuvo un rango de trabajo desde el visible hasta el infrarrojo^[32].

2.1.2.3. Aplicaciones fotovoltaicas

La creación de celdas solares flexibles ha sido otra de las aplicaciones potenciales de los materiales 2D. El grafeno es uno de los materiales que más se han utilizado en este rubro ya que absorbe la luz solar eficientemente. Una monocapa puede llegar a absorber el 2.3% de la luz solar. Se han reportado celdas solares donde el grafeno es depositado sobre silicio donde se forma una barrera de Schottky en la cual se pueden formar fácilmente excitones debido a la gran movilidad de electrones en la monocapa del grafeno. Esto genera un voltaje el cual puede ser aprovechado. Otra vertiente de celdas solares son las que se basan en DMTs. Estas celdas pueden absorber del 5% al 10% de la incidencia de luz solar en distintos rangos del visible. Se han reportado heterouniones MoS_2 y silicio o MoS_2 y grafeno para la creación de celdas solares con eficiencias cercanas a 5% y 10%, respectivamente^[8,35,36].

2.1.2.4. Aplicaciones de interacción luz-materia

En el ámbito de interacción luz-materia en el régimen de acople fuerte a temperatura ambiente, los DMTs han jugado un papel de gran relevancia. Una aplicación interesante es la creación de condensados de polaritones a temperatura ambiente los cuales comparten múltiples propiedades con condensados Bose-Einstein atómicos, los cuales solo existen a temperaturas cercanas al cero absoluto. Se ha observado régimen de

acople fuerte en un sistema de MoS₂ embebido en una microcavidad planar, donde la estructura de una monocapa de MoS₂ situada entre dos capas espaciadoras de SiO₂ donde son crecidos DBRs en ambos lados^[37,38]. Por otro lado, se ha demostrado acople fuerte de excitón-fotón en heteroestructuras de pozos cuánticos de MoSe₂ y hBN embebidos dentro de una microcavidad^[39]. Por último, se ha fabricado un sistema sintonizable de microcavidad con una monocapa de WS₂ embebida, donde pueden controlar la brecha energética entre ambas ramas polaritónicas eléctricamente^[40].

2.2. Silicio poroso

El silicio poroso (SiP) es un material que se descubrió hace más de medio siglo en los laboratorios Bell como un accidente al realizar experimentos de electropulido de silicio, sin embargo, encontraron que bajo ciertas condiciones de corriente aplicada y composición de la solución el Si no se disolvía uniformemente, pero se producían agujeros nanométricos en la capa. El SiP sigue teniendo un gran interés científico debido sus propiedades de fotoluminiscencia y electroluminiscencias muy diferentes al Si en bulto y a que es un material muy versátil estructuralmente que puede ser aplicado a diferentes sistemas de micro y nanoestructuras aplicadas en diferentes áreas como la optoelectrónica o la fotónica. Debido a esta versatilidad, en el presente trabajo de tesis se fabricaron los DBRs de la microcavidad a partir de este material. El SiP se puede clasificar dependiendo de los tamaños de poro, que puede variar desde unos cuantos nanómetros hasta algunos micrómetros. Bajo este lineamiento podemos hablar de microporos, a los que tienen un diámetro de poro menor a 2 nm. Los mesoporos son aquellos cuyo diámetro oscila entre 2 y 50 nm. Por último, encontramos macroporos, los cuales son aquellos cuyo diámetro es mayor a 50 nm. Otros aspectos morfológicos importantes que definen las propiedades de la capa de SiP crecida es la orientación y forma de poro, la ramificación de poros y la profundidad de éstos^[41].

2.2.1. Proceso de fabricación

Una de las ventajas más importantes de las estructuras de SiP es que pueden ser producidas de una manera simple y fácil, al mismo tiempo el costo de producción de estas es realmente bajo. La fabricación del silicio poroso se realiza mediante un proceso de anodización electroquímica. Dicho método consiste en tener contacto físico entre una oblea de Si de bulto y una solución acuosa de HF diluida en algún alcohol (etanol, isopropanol, pentanol) a diferentes concentraciones.

El proceso de fabricación se lleva a cabo en una celda electrolítica que es un dispositivo donde se transforma una corriente eléctrica en una reacción química de oxidación-reducción que no tiene lugar de modo espontáneo. En muchas de estas reacciones se

descompone una sustancia química, por lo que dicho proceso recibe el nombre de electrólisis. En la celda electrolítica la reacción de oxidación-reducción es producida por la energía eléctrica de las cargas que la atraviesan. La celda es la pieza más importante del sistema de fabricación de SiP ya que de ella depende la homogeneidad de las estructuras de silicio poroso. Es fabricada con materiales resistentes a la corrosión, generalmente teflón.

Existen otros factores determinantes en la morfología y las propiedades de la capa del SiP. Los parámetros de control más importantes son la concentración de la solución de HF, la densidad de corriente aplicada, tiempo de anodizado, temperatura y el dopaje de las obleas de Si empleadas para la producción de SiP. Estos parámetros determinan la velocidad de síntesis, la porosidad o el umbral de electropulido^[42].

2.2.2. Propiedades del silicio poroso

El SiP tiene distintas propiedades químicas, morfológicas, electrónicas y ópticas que lo hacen un material atractivo para aplicaciones tecnológicas en diferentes dispositivos. En las siguientes subsecciones abordaremos algunas de las más importantes.

En el primer momento de síntesis los enlaces dominantes son entre Si y H, sin embargo, conforme pasa el tiempo la muestra comienza a oxidarse, reemplazando átomos de H con átomos de O, con lo que modifica la luminiscencia del material^[42].

La propiedad estructural más importante del SiP es la formación de cristales nanométricos extensivamente conectados, los cuales tienen tamaños menores al radio de Bohr en el Si, implicando efectos de confinamiento cuántico que dan como resultado una notable luminiscencia en el material^[42].

Uno de los aspectos importantes en capas de SiP es incremento de la brecha de banda prohibida en comparación con el Si en bulto que está dado por un cambio de energía igual de la parte inferior de la banda de conducción a alta energía y de la parte superior de la banda de valencia a baja energía. La naturaleza de las transiciones sigue siendo

indirecta, aunque se puede formar una brecha de banda cuasi-directa en los nanocristales de Si formados^[42].

La fuerte luminiscencia del SiP es una de las más importantes propiedades del material en comparación con el Si. La banda fotoluminiscente que ha atraído más atención tecnológica es la banda visible de rojo a amarillo. Su interés radica en que esta banda puede excitarse eléctricamente de manera eficiente. Por otro lado, tiene un rango muy amplio de sintonización espectral ya que el pico de fotoluminiscencia puede sintonizarse desde el infrarrojo cercano, a través del rango visible hasta el violeta. Por último, esta banda se observa a partir de silicio de alta porosidad independientemente del tiempo transcurrido desde su fabricación.

El índice de refracción proporciona una medida directa de la densidad óptica de un material. El índice de refracción del silicio poroso depende en gran medida de la porosidad y puede describirse como una mezcla de silicio y aire. Como consecuencia el índice efectivo del SiP es menor que el del Si en bulto. Por lo tanto, al modular la porosidad del silicio poroso da como resultado ópticamente la sintonización del índice de refracción.

El análisis del coeficiente de absorción del SiP muestra que su dependencia energética sigue una tendencia como la de un semiconductor de brecha indirecta similar al Si, pero con un desplazamiento al azul^[41].

2.2.3. Aplicaciones del silicio poroso

Debido a las propiedades previamente analizadas aunado a propiedades de biocompatibilidad se han desarrollado aplicaciones del SiP en diferentes áreas, principalmente en biología, química y óptica.

Entre todas las áreas en las que el silicio poroso es un material relevante, la biología es uno de los campos más destacados. Hay varias razones para este interés: el SiP es inorgánico y se puede esterilizar, el proceso de formación de poros se puede controlar

con precisión, puede ser portador con fármacos o especies bioactivas, es biocompatible y biodegradable. Además, el silicio poroso tiene la capacidad de degradarse completamente con compuestos no tóxicos en soluciones biológicas [41-43].

Las propiedades ópticas y/o eléctricas del SiP han dado paso al desarrollo de dispositivos de sensado en áreas de la química o biología. Se han reportado, sensores interferométricos en los que la respuesta óptica de la estructura de silicio poroso se altera con la introducción del elemento a detectar en los poros. Las estructuras de silicio poroso pueden ser capas simples que muestran franjas de Fabry Perot bien resueltas o estructuras multicapa como filtros Rugate.

El SiP puede usarse como un sustrato plantilla para crecer distintas estructuras complejas ya que se puede aprovechar la morfología de la capa como la porosidad, el tamaño de los poros y la profundidad de estos. Estas características estructurales se pueden ajustar de manera precisa al controlar los parámetros de crecimiento. Se han sintetizado fibras, tubos o capas porosas de varios materiales replicando la estructura porosa de silicio y tiene la ventaja de crear fácilmente matrices ordenadas en áreas grandes, de micro y nanoestructuras con control estructural. Este es el método generalmente usado para la fabricación de agujas de sílice^[41,43].

Las aplicaciones del SiP más relevantes para este trabajo son las relacionadas con la óptica. El SiP es un material muy adecuado para desarrollar dispositivos ópticos basados en estructuras multicapa. Esto debido a que se puede controlar de manera precisa el índice de refracción de cada capa, con lo que un haz de luz puede interactuar con distintas interfaces dieléctricas produciendo interferencia. Basados en este principio de interferencia, se han reportado múltiples dispositivos ópticos con SiP. Se han fabricado DBRs con diferentes índices de refracción y espesores. La aplicación más común de los DBR de silicio poroso es el filtrado de luz. Se han reportado microcavidades Fabry-Perot constan de dos DBR de SiP paralelos separados por una capa espaciadora. Las microcavidades se pueden utilizar como filtros pasa banda o como detectores de sustancias como etanol, metanol y acetona. Por otro lado, espejos

omnidireccionales son multicapas que reflejan la luz para cualquier ángulo de incidencia y para cualquier polarización en cierto rango de longitud de onda basados en SiP. Por último, también se ha utilizado el SiP para el desarrollo de guías de ondas. Las guías de ondas basadas en multicapas han atraído un gran interés porque su mecanismo de guía es completamente diferente a las guías de ondas convencionales basadas en la reflexión interna total. Las guías de ondas de silicio poroso se han utilizado especialmente para la detección, donde la infiltración de líquidos en los poros da como resultado cambios de fase inducidos o variación de la intensidad de la luz guiada^[41-43].

2.3. Microcavidades ópticas

Una microcavidad óptica o microresonador óptico es un dispositivo que confina fotones en volúmenes muy pequeños por recirculación resonante. Este mecanismo mejora significativamente la interacción luz-materia. En una microcavidad ideal (sin pérdidas) la luz se confina indefinidamente. En sistemas reales la desviación de esta condición ideal se describe por el factor de calidad Q de la cavidad que es proporcional al tiempo de confinamiento de los fotones dentro de la misma. El factor Q se puede calcular como:

$$Q = \frac{f}{\Delta f}, \quad (1)$$

Donde f es la frecuencia de resonancia de la cavidad y Δf está dada por el semi-ancho de la resonancia de la cavidad. En las recientes décadas se han desarrollado distintas técnicas para fabricar microcavidades con factores Q más altos y con volúmenes de modo más pequeños impulsando estudios desde física fundamental hasta dispositivos fotónicos funcionales^[44].

Existen diferentes tipos de microresonadores ópticos. Entre estos podemos encontrar toroides o esferas de silicio con guías de onda de fibra óptica acopladas, cristales fotónicos y microdiscos resonadores con guías de onda^[44,45]. Para nuestro trabajo se diseñó y caracterizó una cavidad planar que consiste de dos reflectores de Bragg distribuidos (DBR's por sus siglas en inglés Distributed Bragg Reflector), y la zona activa donde se confina la luz. Los DBRs son estructuras fotónicas formadas por múltiples capas periódicas que varían entre un índice de refracción alto y un índice de refracción bajo, que generalmente se obtiene mediante alternancia de capas de dos materiales diferentes, con capas de aleaciones con diferentes concentraciones, capas con diferentes espesores, entre otros. Cada una de estas capas aportará una reflexión parcial a la estructura que acopladas interfieren constructivamente formando un reflector de alta calidad.

La reflectividad de un DBR depende del número de capas y de la diferencia de índices de refracción y está dada por ^[46]:

$$R = \frac{n_0 n_2^{2m} - n_3 n_1^{2m}}{n_0 n_2^{2m} + n_3 n_1^{2m}}, \quad (2)$$

donde n_0 es el índice de refracción del medio de origen, n_1 y n_2 son los índices de las dos capas alternantes que conforman el DBR y n_3 es el índice del medio externo al DBR. Por último, m es el número de pares con alternancia de índice alto y bajo que conforman el reflector.

Otro aspecto para considerar de un DBR es el ancho de la banda $\Delta\lambda_0$ de reflectancia el cual depende únicamente de la diferencia entre los índices de refracción de las capas alternadas que lo conforman. $\Delta\lambda_0$ está dado por: ^[46]

$$\frac{\Delta\lambda_0}{\lambda_0} = \frac{4}{\pi} \sin^{-1} \left[\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right], \quad (3)$$

donde λ_0 es la longitud de onda donde está centrado el DBR y n_1 y n_2 son los índices de las dos capas alternantes donde $n_2 > n_1$.

2.3.1 Aplicaciones de microcavidades

Existe una gran cantidad de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y fotónicos de las microcavidades, principalmente en el área de emisores de luz, también en el área de sensores y por último aplicaciones para física fundamental como lo son el estudio de algunas propiedades cuánticas de la interacción de luz-materia por mencionar algunas.

2.3.1.1 Emisores de luz

El control de la emisión espontánea a través del efecto Purcell es una de las aplicaciones más importantes que han tenido las microcavidades. En esta línea podemos hablar en general de diodos emisores de luz (LED por sus siglas en inglés Light Emitting Diode) de microcavidad donde la eficiencia cuántica aumenta considerablemente comparación

en comparación con LEDs convencionales^[47]. Por otro lado, en trabajos más recientes se pueden hablar de LEDs de polaritones que son cuasipartículas cuyas propiedades se detallarán en secciones subsecuentes^[48]. Los LEDs basados en perovskitas muestran un gran potencial en aplicaciones como displays o iluminaciones ya que comúnmente se pueden fabricar películas de gran eficiencia cuántica de fotoluminiscencia. Sin embargo, una limitante importante de este tipo de dispositivos es la baja eficiencia de acoplamiento de la luz en estas películas. Uno de las posibles soluciones para aumentar el acople de luz con el material es embebiéndolo dentro de una microcavidad con lo que se ha logrado producir LEDs de perovskita con una eficiencia cuántica externa de hasta 20.2 % ^[49]. Por otro lado, la aplicación a láseres de microcavidad has sido ampliamente estudiada durante mucho tiempo^[44,50,51].

2.3.1.2 Aplicaciones en sensores

En el ámbito de sensado se puede hablar del uso de microresonadores para numerosas aplicaciones en el área de biosensores, como detección de secuencias de mutaciones en ADN, detección de proteínas, ultrasensado de ácidos nucleicos, detección, cinética biomolecular entre muchos otros^[52]. Se han reportado aplicaciones en sensores de humedad donde se aplica un recubrimiento de un polímero que responde a la humedad en una microcavidad, la respuesta del mismo aumenta en dos órdenes de magnitud en comparación con otros sensores convencionales^[53]. Por otro lado, aplicaciones de sensado de solventes orgánicos y pesticidas presentes en el agua se han reportado utilizando una microcavidad de silicio poroso cuya resonancia cambia dependiendo de la concentración de estas sustancias en el agua^[54,55].

2.3.1.3 Interacción luz-materia en el régimen de acople fuerte

La posibilidad de sintonizar los estados de energía de un átomo o molécula podría ofrecer una gran cantidad de aplicaciones en muchas áreas, como la química, la fotónica, la detección y la física no lineal, por ejemplo. Una de las más importantes aplicaciones de las microcavidades es el estudio de la interacción luz-materia en el régimen de acople fuerte. Para hablar acople las frecuencias de la transición atómica o

molecular y el campo electromagnético deben coincidir y la energía de acople debe ser mayor a las pérdidas del sistema acoplado. El acoplamiento depende básicamente de tres parámetros: γ que es el inverso del tiempo de vida de los estados excitados o la tasa de emisión. κ , dado por el inverso del tiempo de vida del fotón en una cavidad vacía. Por último, de la energía de acoplamiento, g . Existen dos tipos de acople, débil ($g < \kappa, \gamma$) y fuerte ($g > \kappa, \gamma$). En primera instancia se forma acoplamiento débil, en este caso la luz confinada cambia la tasa de emisión de la transición entre dos niveles de un átomo o molécula A este fenómeno se le conoce como efecto Purcell. En este caso, si colocamos un sistema emisor de dos niveles en una cavidad óptica, la densidad local de estados va a aumentar lo que produce que la emisión espontánea del sistema se amplifique^[44,56]. Cuando la energía de acoplamiento aumenta hasta llegar a un punto en que la tasa de intercambio coherente de energía entre luz y materia es más alta que la tasa de decaimiento y este intercambio se vuelve reversible se habla de régimen de acople fuerte (ver Figura 1). En este régimen, se forman dos nuevos eigenestados (o estados propios) híbridos con diferentes energías en lugar de los eigenestados originales.

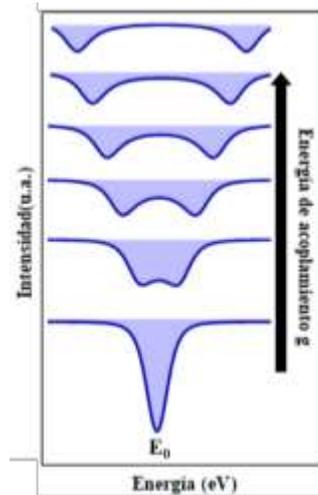


Figura 1 Simulación de reflectancia para la transición de acople débil a acople fuerte donde se aumenta la energía de acoplamiento g y se observa la aparición de dos nuevos eigenestados, en este caso E_0 es la energía a la cual está centrada la resonancia de la microcavidad.

Este efecto es conocido como rompimiento de Rabi. Experimentalmente lo que se observa en un sistema fuertemente acoplado es que existe una brecha de energía para cualquier valor del vector de onda (k). A este efecto observado se le llama cruce evitado, que significa que, en resonancia, las ramas de los estados hibridados se repelen entre sí^[56,57] (ver Figura 2).

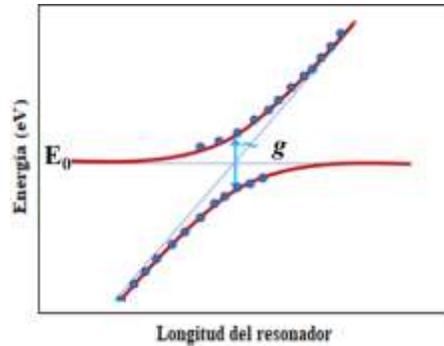


Figura 2 Comportamiento de cruce evitado de las resonancias de la cavidad y el excitón en presencia de acople fuerte donde se distinguen dos modos híbridos, Las líneas azules delgadas representan el sistema en ausencia de acople fuerte.

La energía es mínima en $k=0$, que corresponde a la luz que viaja perpendicular al plano de la muestra. Como resultado de este nuevo estado de coherencia luz-materia en el régimen de acople fuerte se forma una cuasipartícula llamada polaritón. Los polaritones poseen una masa efectiva de $\sim 10^{-4}$ - 10^{-5} más ligera que la del electrón. Estas cuasipartículas tienen carácter bosónico debido a que tanto el excitón como el fotón involucrados tienen spin entero. Los polaritones se han utilizado para crear condensados de estilo Bose-Einstein con algunos ordenes de magnitud de temperatura más alta que condensados atómicos. Aunque estos condensados no están en equilibrio y son disipativos han servido para el estudio de una amplia gama de fenómenos físicos relacionados con condensados Bose-Einstein como superfluidez o formación de vórtices^[56,58,59].

Se han fabricado microcavidades semiconductoras con factores de calidad muy altos ya que el tiempo de vida de los polaritones está restringido directamente por el tiempo de vida de los fotones dentro de una cavidad. En la región activa de la cavidad se sitúan

estructuras de baja dimensionalidad como pozos o puntos cuánticos, con comportamiento excitónico fuerte. El material más utilizado para la microcavidades semiconductoras es el GaAs. Por otro lado, se han reportado condensados polaritónicos en sistemas de pozos cuánticos de GaAs/AlAs embebidos en la cavidad; así como en aleaciones ternarias como InGaAs o AlGaAs^[60]. Los polaritones pueden escapar de la cavidad por medio de su componente con carácter fotónico y los fotones resultantes retienen las características como fase, densidad, spin y momento de la cuasipartícula (polaritón) original.

La mayoría de los experimentos de interacción luz-materia en el régimen de acople fuerte en materiales semiconductores basados en AlGaAs se realizan a baja temperaturas del orden de 10 a 20 K. Sin embargo, existen algunos trabajos que se han realizado a temperatura ambiente, como lo son los basados en materiales bidimensionales^[61-63].

2.4. Diseño y fabricación de microcavidades ópticas de silicio poroso con bidimensionales embebidos

En este trabajo se diseñó y fabricó una microcavidad óptica con materiales 2D embebidos en colaboración con el **Instituto de Energías Renovables-UNAM** y el **Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Querétaro**. En específico se utilizó WS_2 como material activo dentro de la cavidad perteneciente a la familia de los DMTs. La cavidad se desarrolló básicamente con un proceso de cuatro pasos. Primero se fabricó el DBR inferior y después se sintetizó el WS_2 . El tercer proceso es la transferencia de las monocapas del material 2D al DBR inferior. Por último, se fabrica el DBR superior, con los mismos parámetros que el inferior; sin embargo, este se despega de la oblea de Si en la que se fabricó y se coloca mecánicamente sobre el DBR inferior que contiene las monocapas de WS_2 . Con esta metodología se completa la microcavidad (Figura 3).

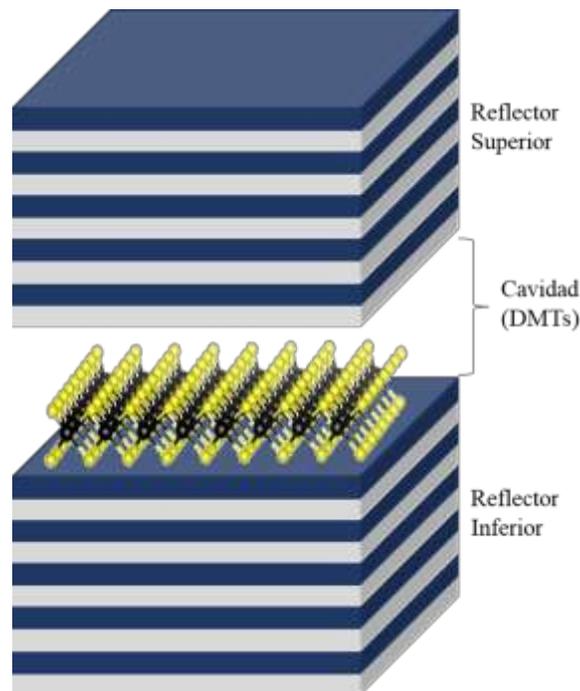


Figura 3 Diagrama de microcavidad óptica con materiales bidimensionales embebidos propuesta.

El método de síntesis de los materiales 2D se realizó mediante CVD por el Dr. Andrés de Luna Bugallo en el CINVESTAV-Querétaro. Los DBRs se fabricaron a partir de estructuras multicapa de SiP. Por otro lado, para la transferencia de los materiales 2D se utilizó Polimetilmetacrilato (PMMA). En las siguientes subsecciones se abordarán los detalles acerca de los procesos que se llevaron a cabo para el desarrollo de la microcavidad.

2.4.1. Reflectores de Bragg de Silicio Poroso

Para la microcavidad se diseñaron los dos DBRs a partir de SiP. Previamente se describieron las propiedades de un DBR, el cual se forma a partir de un conjunto de pares de capas. Cada par contiene una alternancia de índice de refracción alto y bajo. Con los pares crecidos se logra desarrollar una estructura óptica que mediante interferencia constructiva es altamente reflejante para cierta banda del espectro electromagnético.

El DBR de SiP se fabrica mediante anodizado electroquímico de una oblea de Si. Para lograr la alternancia de índices de refracción se controla la porosidad de las capas. En principio, con SiP podemos modular el índice de refracción en un rango que abarca desde el índice de refracción del aire hasta el índice de refracción del Si cristalino. Por lo tanto, para obtener capas con un índice de refracción más bajo, se fabrican capas con alto grado porosidad. Para obtener un índice de refracción alto, se disminuye la porosidad de las capas fabricadas.

Existen diferentes configuraciones de celda electrolítica. Referente al presente trabajo se utilizó una celda de teflón de un solo tanque, en configuración vertical (Ver Figura 4). Se utiliza teflón ya que es un material inerte, es un material que no es tóxico, es impermeable, soporta altas y bajas temperaturas, es aislante y, por último, tiene una gran resistencia a la corrosión provocada por el electrolito que utilizamos. Las celdas electrolíticas con esta configuración generalmente constan de ciertas partes principales. En particular, el tanque o cuerpo de la celda es en donde se vierte la solución electrolítica. Dicho tanque incluye un orificio en su parte inferior el cual está en

contacto con la oblea de silicio. Además, este orificio determina el área de anodizado de la muestra y en nuestro caso el área circular tiene un diámetro de 15 mm. Como cátodo se usa un electrodo de platino y una placa de cobre se utiliza como ánodo. El ánodo, se encuentra en contacto con la oblea de Si. La celda se sella mecánicamente utilizando un sistema de tornillos y o-ring para evitar fugas del electrolito.

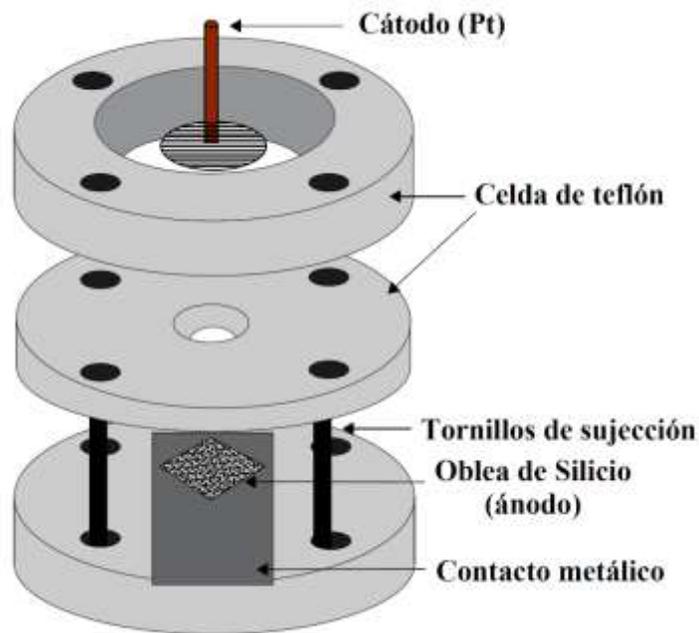


Figura 4 Diagrama de celda electroquímica para fabricación de reflectores de Bragg de Silicio poroso.

Para la fabricación se utiliza como electrolito una solución de HF con una concentración menor al 40% diluida con etanol. La concentración durante la reacción es constante. La porosidad y el espesor de las capas de SiP crecidas son los parámetros que determinarán las propiedades de la estructura y serán fabricadas controlando la corriente inyectada y el tiempo de anodizado. Cada vez que cambiemos la densidad de corriente se creará una nueva capa porosa a partir de la última interfaz. La calidad de la muestra depende de la homogeneidad de las capas. Esto se logra evitando la

acumulación de burbujas sobre la superficie de la muestra durante la reacción electroquímica. Por otro lado, es de gran importancia la calidad de la oblea de Si con la que se está trabajando.

Para la cavidad se diseñaron y fabricaron DBRs centrados en 630 nm. Se utilizó WS₂ como material activo, cuya energía de banda prohibida se sitúa en un rango alrededor de esta longitud de onda (610-650 nm). El DBR inferior servirá como sustrato para depositar las monocapas de WS₂. El DBR superior se despegará de la oblea de Si por electropulido inyectando una corriente alta [42].

2.4.2 Síntesis de materiales bidimensionales

Para la síntesis de las monocapas de WS₂ se utilizó un sistema de CVD, el cual consiste en un horno tubular de cuarzo, en el cual se colocan la muestra y los precursores en un bote de alúmina. Estos últimos se evaporan propiciando reacciones de síntesis sobre el sustrato. El sistema tiene un sistema de flujo controlado de gas inerte para inducir la interacción de los vapores generados a partir de los precursores, y así formar el material y al mismo tiempo evacuar los productos residuales. El esquema del sistema de crecimiento se ilustra en la Figura 5 [64].

Para la síntesis, primero se coloca WO₂ que es el precursor de W en la reacción. Posteriormente, se sitúa frente al precursor el sustrato sobre el cual se va a depositar el material 2D formado, en este caso se utiliza un sustrato de SiO₂/Si. Como precursor de S se coloca S en polvo, a una distancia de alrededor de 20 cm. Por lo tanto, de izquierda a derecha encontramos el sustrato, WO₂ y S en polvo en ese orden. Se conecta el flujo de gas inerte, que en este caso es Ar, el flujo de este va de derecha a izquierda, para que los vapores generados al aumentar la temperatura puedan interactuar y formar el material sobre el sustrato de SiO₂/Si. La temperatura de síntesis que se utilizó para la fabricación de WS₂ fue de 1000 °C y esta temperatura se estableció durante un tiempo de 45 min. Por último, la muestra se enfría naturalmente [65].

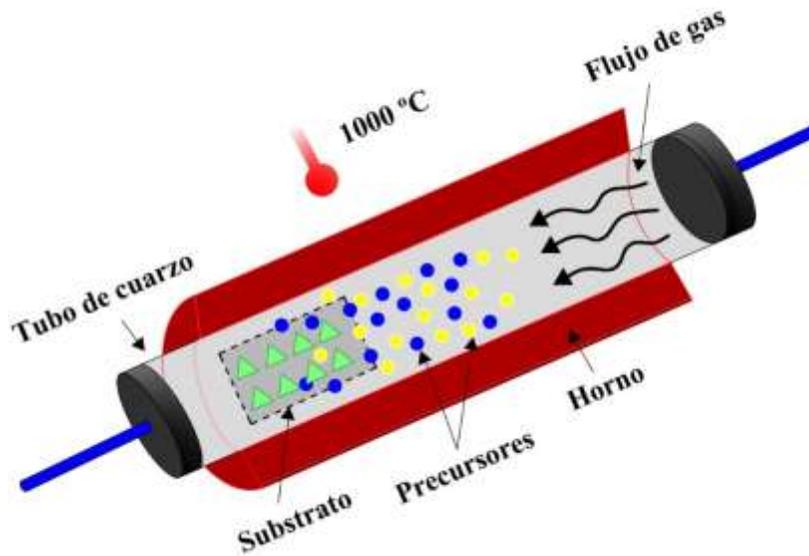


Figura 5 Diagrama de sistema de deposición química de vapores para la síntesis de materiales bidimensionales.

2.4.3 Transferencia de materiales bidimensionales

Como se detalló en las dos anteriores secciones para completar la cavidad se fabrican los DBRs y los materiales 2D por separado. Para transferir el WS_2 desde el sustrato de SiO_2 sobre el cual fue depositado hasta el DBR inferior se sigue una metodología desarrollada utilizando (PMMA). Este es un polímero altamente transparente que se puede sintetizar a partir de la polimerización de del monómero metacrilato de metilo.

Antes de realizar la transferencia primero se limpia la muestra de SiO_2/Si que contiene el material 2D.

Segundo, se realiza el recubrimiento de la muestra con PMMA (950 PMMA A4) el cual se encuentra en presentación líquida. Para tener un recubrimiento uniforme se utiliza un spin coater el cual por medio de centrifugación en dos pasos; 2500 rpm con una aceleración de 1000 rpm^2 durante 10 s y 2500 rpm con una aceleración de 2500 rpm^2 durante 60s, se logra obtener una capa de alrededor de 200 nm distribuida

homogéneamente sobre el sustrato de SiO_2/Si . Posteriormente, la muestra con PMMA se coloca sobre una placa térmica a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 s.

Para desprender la capa de PMMA del sustrato de SiO_2/Si , se sumerge la muestra en una solución de KOH calentada a $\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$. Cuando la capa de PMMA se desprende completamente también esta contiene una buena cantidad de material 2D que originalmente se encontraba sobre el sustrato. La película de PMMA se coloca en un recipiente con agua desionizada para eliminar los restos de la solución de KOH, el proceso se repite un par de veces para obtener mejores resultados.

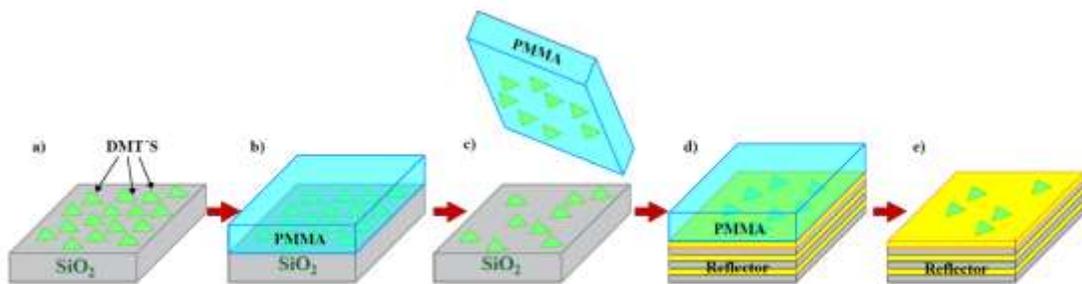


Figura 6 Diagrama de proceso de transferencia de materiales bidimensionales: a) Se sintetiza el material bidimensional DMT sobre un sustrato de SiO_2 . b) Se coloca una película de PMMA sobre el sustrato. c) Se retira la película de PMMA del sustrato con lo que se desprende cierta cantidad de material. d) Posteriormente, la película se coloca sobre el reflector de Bragg. e) Se disuelve la película de PMMA y el material bidimensional se deposita sobre el reflector.

La película de PMMA se coloca sobre el sustrato al cual se van a transferir las monocapas de WS_2 , en este caso el DBR de SiP. Para que la película se adhiera al DBR se expusieron a vapor de acetona que se obtiene calentándola a $85\text{ }^\circ\text{C}$.

Por último, una vez adherida la película de PMMA al DBR esta se debe eliminar para completar la transferencia de WS_2 . El DBR con la película de polímero se sumerge en acetona durante 30 min a temperatura ambiente para disolver el PMMA y con ello sobre el DBR solamente encontramos el material transferido. Todo el proceso se resume esquemáticamente en la Figura 6 [65].

2.5 Caracterización de microcavidad óptica con materiales bidimensionales embebidos

Para conocer las propiedades de la microcavidad fabricada se realizaron principalmente tres caracterizaciones ópticas. Se midió fotoluminiscencia (FL) espacialmente localizada sobre material depositado dentro y fuera de la cavidad reflectancia (R) en el espacio real y medición de la dispersión angular de luz en espacio recíproco (DALk). Las mediciones de R se realizaron sobre el DBR inferior y el material depositado sobre este en ausencia del DBR superior. Por otro lado, se realizaron mediciones de R de la cavidad con y sin material 2D embebido. Las mediciones de dispersión en espacio recíproco se realizaron espacialmente localizadas sobre la cavidad. Así mismo, se realizaron mediciones en la cavidad con y sin WS₂ embebido. Los detalles de las mediciones que se realizaron se abordarán en las siguientes subsecciones y los resultados obtenidos se analizarán en la siguiente sección.

2.5.1 Mediciones de fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es una de las formas de luminiscencia que consiste en una fotoexcitación, un proceso de relajación energético y un proceso de radiación fotónica generalmente. Es una técnica usada para caracterizar materiales semiconductores. Se hace incidir una fuente de excitación fotónica sobre la muestra semiconductor en donde los fotones ceden su energía a los electrones que se encuentran en la banda de valencia. Cuando el nivel de energía de los electrones aumenta, éstos pasan a la banda de conducción en el cual ocurre la relajación energética donde los electrones emiten energía en forma radiación de fotones. Posteriormente, ocurre una recombinación de portadores en la banda de valencia. En un sistema básico de fotoluminiscencia la fuente de fotoexcitación generalmente es un láser. Este tiene que ser más energético que el ancho de banda prohibida del material medido y un detector. En nuestro caso, se utilizó un sistema comercial **Xplora Plus de Horiba** para realizar las mediciones. Como fuente de excitación utilizamos un láser de 532 nm enfocado con un objetivo de microscopio 100X con una resolución espacial de alrededor de 1µm de diámetro de

spot. Para la parte de detección se utilizó un espectrómetro con un sensor CCD enfriado a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las mediciones se hicieron utilizando una rejilla de 600 líneas/mm, en un rango espectral de 590 a 665 nm, el cual corresponde en número de onda de 1850 a 3750 cm^{-1} por lo que la señal Raman de los principales modos vibracionales del WS_2 no interfieren con la señal de fotoluminiscencia medida. Todas las mediciones de fotoluminiscencia se hicieron a temperatura ambiente.

2.5.2 Mediciones de reflectancia y dispersión angular de luz en espacio recíproco

La reflectancia es una técnica de caracterización muy básica que se refiere a la relación entre la potencia electromagnética incidente con respecto a la potencia que es reflejada en una interfase. La cantidad de luz reflejada o dispersada por un medio sólido o particulado cambia con la longitud de onda. Estas variaciones espectrales son causadas por la absorción dependiente de la longitud de onda y no solo dan lugar a la sensación de color, sino que también pueden usarse para inferir propiedades del material tales como composición, índice de refracción complejo y estructura electrónica o molecular. La cantidad relativa de luz dispersada en diferentes direcciones depende de la estructura física, como el tamaño y el espaciado de las partículas, del material.

Para las mediciones se implementó un sistema de reflectancia. Para iluminar la muestra utilizamos una lámpara de tungsteno de 12 V, con una potencia máxima de 40 watts. La luz se colima y se incide mediante un divisor de haz a la primera de las lentes, en nuestro caso un objetivo de microscopio 10x el cual se encuentra normal a la muestra, la distancia de trabajo es 34 mm y se enfoca mediante un par de posicionadores micrométricos. (Figura 7 líneas rojas).

La muestra se encuentra montada en una base de un dedo frío que nos permite hacer mediciones a baja temperatura (15 K) y cuenta con un posicionador vertical y horizontal de precisión milimétrica. La luz reflejada por la muestra es captada por el mismo objetivo y recorre un camino óptico principal igual a la longitud del foco de nuestra segunda lente que es de 70 cm (Figura 7 líneas amarillas).

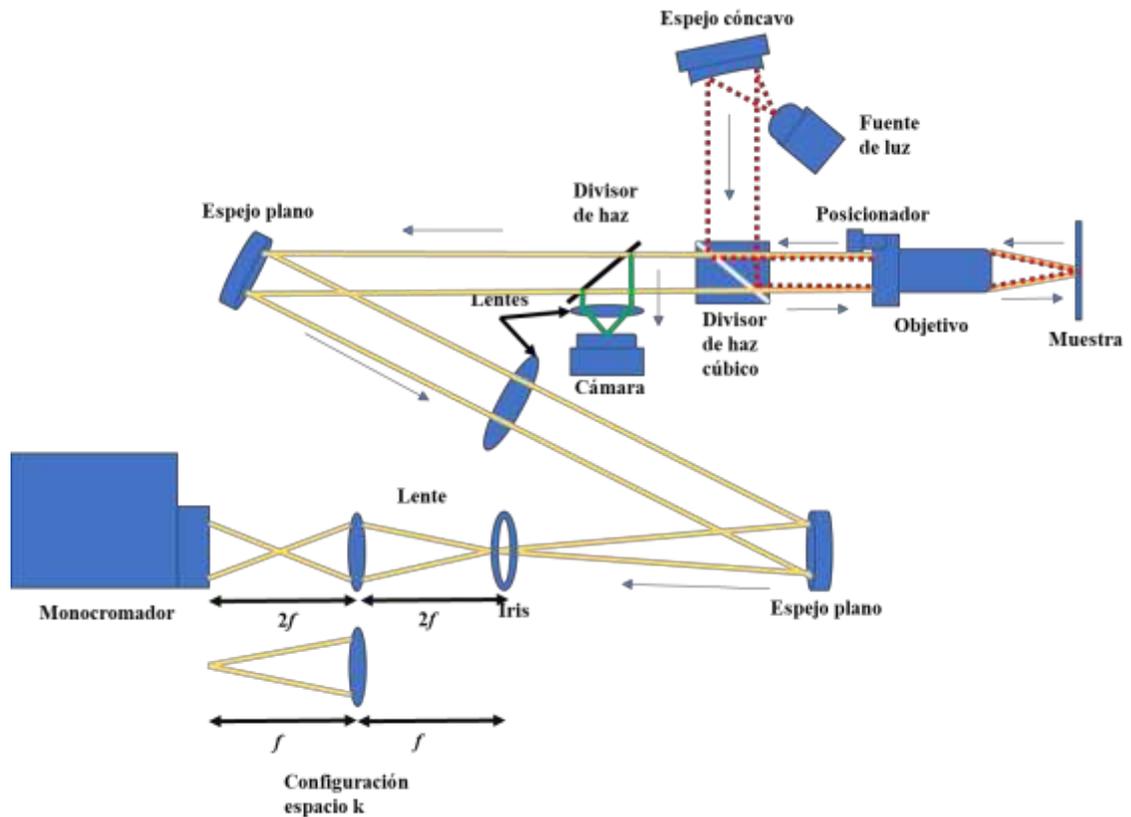


Figura 7 Diagrama del sistema de medición modular de reflectancia y dispersión angular de luz en espacio recíproco. Camino óptico rojo, entrada de luz incidente sobre la muestra. Camino óptico en verde para inspección óptica. Camino óptico amarillo, camino principal para aumento telescópico de la muestra en configuración modular.

Entre el objetivo y la segunda lente utilizamos un divisor de haz cuya reflexión incide sobre una lente que enfoca la luz sobre un sensor CCD para simple inspección óptica. Lo cual nos permite observar la muestra solo con aumento de 10x por acción del objetivo de microscopio. Esto nos sirve para encontrar áreas de interés (Figura 7 líneas verdes).

Posterior a la segunda lente, la luz recorre otros 70 cm en el camino óptico principal hasta a la última de las lentes, en nuestro caso con $f = 5\text{cm}$ que está situada a una distancia de $2f$ (10 cm) de la entrada de un monocromador, esto para formar la imagen real de la muestra medida. El conjunto de lentes que componen el camino óptico

principal proporciona un aumento óptico calculado mediante la potencia de magnificación de dos lentes la cual obtuvimos alrededor de $30\times^{[66]}$.

El monocromador utilizado es marca **Acton modelo 2500i**, el cual contiene dos entradas de señal y dos salidas. Para el sistema solo se utiliza la entrada lateral de luz. Sin embargo, se utilizan las dos salidas. En la salida lateral del monocromador se encuentra un sensor CCD en el cual podemos observar la imagen de la muestra con el aumento máximo del sistema con resolución micrométrica. En este caso la ventana de observación con las rejillas completamente abiertas de alrededor de $250\ \mu\text{m}$ de largo por $200\ \mu\text{m}$ de ancho. Sin embargo, por medio de un iris y cerrando las rejillas de entrada del monocromador se puede realizar un filtrado espacial seleccionando un área circular con un diámetro de alrededor de $20\ \mu\text{m}$. Una vez seleccionada el área de interés se procede a realizar la medición de R.

La medición se realiza seleccionando una rejilla, la que se utilizó para el experimento fue la de $1200\ \text{l/mm}$, ya que es la que está optimizada en el rango ultravioleta visible. Seleccionamos un rango espectral, que en nuestro caso fue de 500 a $750\ \text{nm}$, debido a la respuesta óptica del material que se midió. Para medir la intensidad de señal en cada longitud de onda se utiliza un fototubo **Hamamatsu R928** de GaAs que se encuentra montado en la segunda salida del monocromador. El fototubo es alimentado por una fuente de alto voltaje para amplificar la sensibilidad de la medición. En nuestro caso se utilizaron $650\ \text{V}$ para las mediciones que se realizaron fuera de la cavidad sobre el DBR inferior con y sin material. Para las mediciones que se realizaron dentro de la cavidad se utilizó un voltaje de $950\ \text{V}$. En ambos casos se utilizó Si, como referencia para hacer la normalización de la señal, con los mismos voltajes antes mencionados para cada caso respectivamente. Las mediciones fuera de la cavidad se realizaron a $15\ \text{K}$ mientras que las mediciones sobre la cavidad se realizaron a temperatura ambiente.

Para las mediciones de DALk se utilizó el mismo sistema descrito anteriormente teniendo las mismas especificaciones que las mediciones de R, sin embargo, la última lente cuenta con una configuración modular en la que se puede cambiar la lente de $f=5$

cm a una lente de $f=10$ cm que enfoca la luz exactamente en la entrada del monocromador para observar la imagen en espacio k. Por lo tanto, una vez que se fija espacialmente el área de interés con la configuración en espacio real, se cambia la lente de $f=5$ cm por la de $f=10$ cm. En este caso solo utilizamos la salida lateral donde se encuentra el sensor CCD, ya que la DALk se realiza con este.

La medición de DALk se realiza por rangos espectrales, que están determinados por la rejilla del monocromador, en nuestro caso se utilizó la rejilla de 300 l/mm para lo que tenemos una ventana de 36.8 nm. La medición se realizó en un rango total de 575 a 750 nm para las mediciones en la cavidad, con y sin material 2D embebido a temperatura ambiente.

Tanto las variaciones espectrales como direccionales de la reflectancia pueden medirse sin entrar en contacto físico con el medio y, por lo tanto, son una herramienta importante en el estudio de las superficies. Estas mediciones generalmente son usadas para observar si existe interacción luz-materia en el régimen de acople fuerte. En R si no tenemos acople fuerte solo se puede observar la resonancia del modo principal de la cavidad, mientras que si existe acople fuerte se pueden observar las resonancias correspondientes a los dos estados híbridos que están separados por la energía de rompimiento de Rabi (Rabi splitting, por sus siglas en inglés). En DALk, en la cavidad sin acople fuerte solo podemos observar la dispersión del modo de la cavidad. Sin embargo, bajo la presencia de acople fuerte se puede observar la dispersión de ambas ramas polaritónicas.

2.6. Análisis de resultados

En esta sección abordaremos en detalle los resultados de las mediciones realizadas de FL, R y DALk comparando principalmente la influencia del WS₂ en la cavidad y fuera de ella.

De las mediciones de FL que se realizaron a material 2D sobre la cavidad y en regiones libres de cavidad podemos observar en la Figura 8a y 8b, los puntos espacialmente localizados donde se realizaron las mediciones. En la figura 6a, se encuentra material delgado sobre el DBR inferior fuera de la cavidad. En la figura 6b se observa WS₂ embebido dentro de la cavidad. Principalmente podemos observar un corrimiento de 8 nm hacia el azul del espectro fuera de la cavidad donde observamos emisión en 620 nm a la medición dentro de la misma donde la emisión se encuentra en 612 nm. La intensidad de FL fuera de la cavidad es 2.5 veces más grande, sin embargo, esto se puede deber a que gran parte de la emisión del WS₂ es reflejada nuevamente al interior de la cavidad por acción del DBR superior. Por último, uno de los rasgos más importantes observados de las mediciones es que no se observa solo una transición excitónica correspondiente al WS₂, sino que encontramos una transición adicional en ambas mediciones entre 630 a 640 nm (Figura 8c).

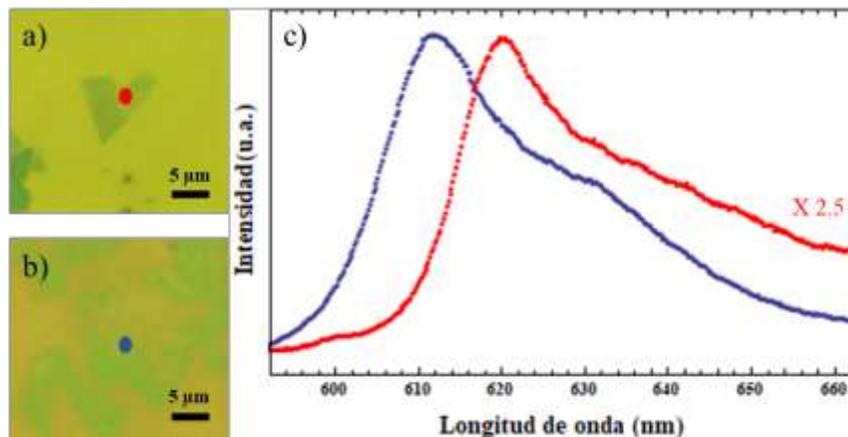


Figura 8 Caracterización de fotoluminiscencia a $T=300$ K: a) micrografía óptica 100x de una monocapa de WS₂ sobre un reflector de Bragg, b) micrografía óptica 100x de una monocapa de WS₂ s embebida dentro de la microcavidad de Silicio Poroso, c) Espectros de fotoluminiscencia normalizados de monocapa de WS₂ sobre el reflector de Bragg (rojo) y embebida en la cavidad (azul).

Las mediciones de R se realizaron de dos formas. Primero, se comparó la R del DBR con material depositado en su superficie a 15 K. En la Figura 9 podemos observar la micrografía óptica de los puntos donde se extrajeron los espectros de R. De los espectros podemos observar en primera instancia el ancho de la banda de reflectancia del DBR sin material (Azul) correspondiente a un rango espectral de 540 a 725 nm. Por otro lado, en la medición de R donde existe WS_2 depositado podemos observar que el espectro se modifica claramente por acción de este. Encontramos dos mínimos en 600 y 550 nm, donde uno de ellos corresponde al pico de absorción del WS_2 del excitón A (590-630 nm) a baja temperatura (10 K). Sin embargo, para el excitón B (500-520 nm) se observa un corrimiento del a menos 30 nm hacia el rojo.

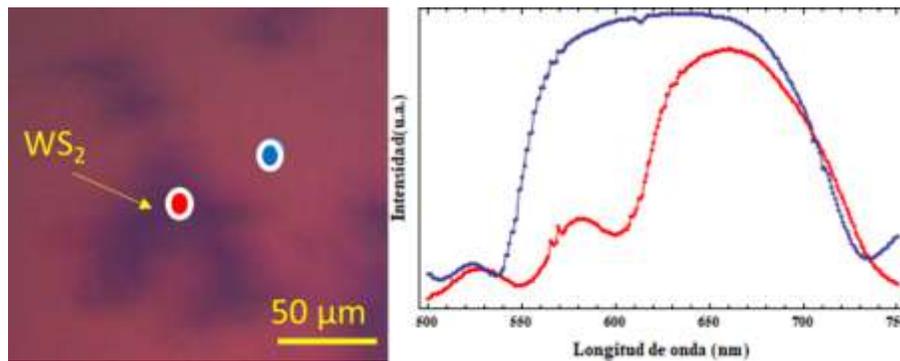


Figura 9 a) Micrografía óptica de WS_2 sobre reflector de Bragg, b) medición normalizada de Reflectancia del reflector de Bragg con (rojo) y sin (azul) WS_2 .

La segunda medición de R se realizó espacialmente localizada sobre la cavidad. Se localizaron dos puntos, con y sin WS_2 embebido, en áreas contiguas para tener condiciones similares en ambas mediciones. De la medición de R tomada sobre la cavidad, pero sin material 2D embebido podemos observar en la Figura 10 (Azul) un espectro típico de una cavidad donde tenemos una franja de alta reflectividad y encontramos la resonancia característica en 628 nm. Del espectro medido sobre la cavidad, pero con WS_2 embebido (Rojo), podemos observar que la resonancia principal

se modifica aumentando la reflectividad y sufre un corrimiento al rojo de 4 nm. Por otro lado, podemos observar una segunda resonancia alrededor de 685 nm.

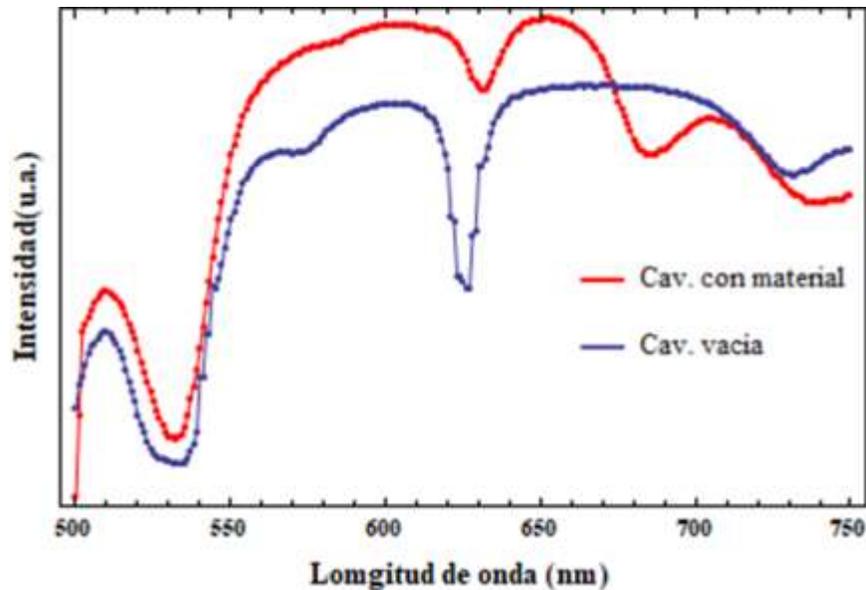


Figura 10 Espectros de reflectancia de microcavidad de Silicio poroso donde se observa la resonancia del modo de la cavidad (azul) y reflectancia de microcavidad con WS₂ embebido (rojo) donde se observa una resonancia adicional al del modo de la cavidad.

Las mediciones DALk se realizaron de manera similar que R sobre la cavidad. En la medición sobre la cavidad vacía podemos observar la dispersión típica de una cavidad donde se observa una parábola orientada a bajas longitudes de onda (altas energías), con un máximo en longitud de onda (mínimo energético) en el vector $k=0$. En nuestro caso el máximo lo encontramos alrededor de 620 nm como se puede observar en la Figura 11a. Sin embargo, para la medición sobre la cavidad con material 2D embebido observamos que la dispersión del modo principal de la microcavidad tiene un corrimiento hacia el azul. Además, se observa una segunda resonancia al igual que en las mediciones de R, en este caso observamos una pequeña dispersión alrededor de 700 nm (Figura 11b).

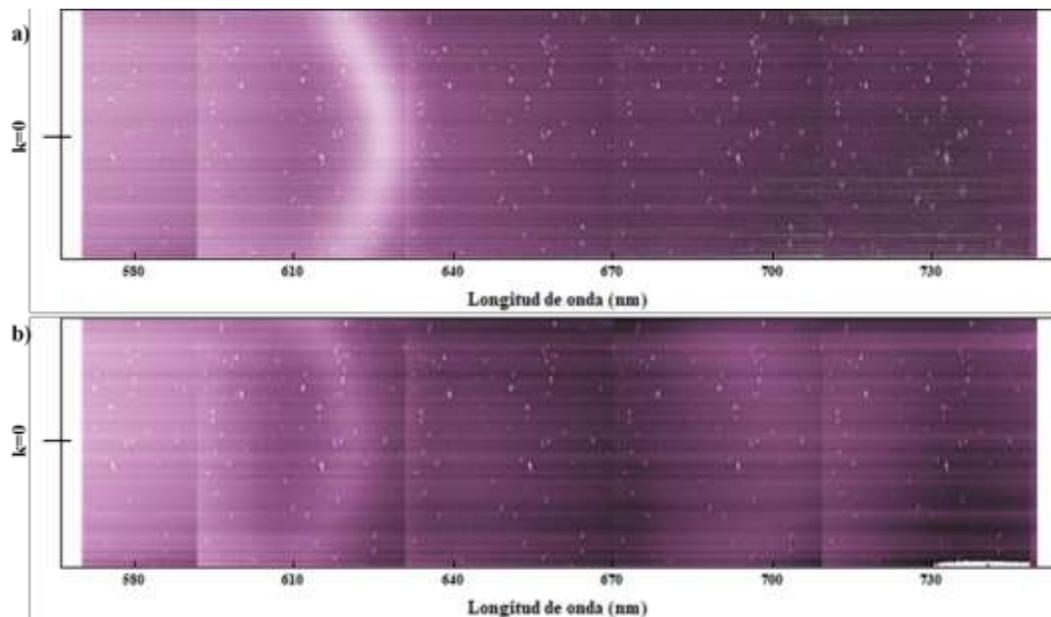


Figura 11 a) Medición de la dispersión de la microcavidad de Silicio poroso donde se puede observar la resonancia del modo de la cavidad y b) la dispersión de microcavidad con WSe₂ embebido donde se observa una resonancia adicional al del modo de la cavidad.

Con la caracterización realizada no podemos ser concluyentes en cuando acople fuerte en la cavidad fabricada. Sin embargo, las resonancias y las transiciones medidas son un resultado de gran interés ya que podrían ser debido a la formación de Triones que son una cuasipartícula similar a un excitón. Esta cuasipartícula es formada por tres partículas cargadas, que pueden ser negativos (dos electrones y un hueco) o positivos (dos huecos y un electrón) que ya se han reportado para DMTs. La formación de estas cuasipartículas podría deberse a cargas libres residuales sobre la superficie del DBR inferior interactúan con el material 2D.

2.7 Conclusiones

En un trabajo multidisciplinario y colaborativo se diseñó, fabricó caracterizó una microcavidad óptica con materiales bidimensionales embebidos, en específico WS_2 . Para fabricar la cavidad se desarrollaron DBRs a partir de SiP. Los materiales 2D se fabricaron mediante CVD. El proceso se realizó básicamente en un proceso de cuatro pasos. Primero, fabricar el DBR inferior. Segundo, sintetizar materiales 2D. Tercero, transferir los materiales 2D al DBR inferior. Por último, fabricar el DBR superior, despegarlo, y colocarlo mecánicamente sobre el DBR inferior con los materiales 2D transferidos. La microcavidad se desarrolló con el fin de observar interacción luz-materia en régimen de acople fuerte. Esto debido a las propiedades de valletrónica, electrónicas y ópticas observadas en los materiales 2D en específico los DMTs. Como punto de partida para aplicaciones en dispositivos emisores de luz polarizada sintonizable.

En primera instancia con la caracterización realizada no es concluyente haber observado régimen de acople fuerte en la cavidad fabricada ya que la emisión del material es muy ancha. Sin embargo, es una buena primera aproximación a partir de la cual se puede mejorar el proceso de fabricación y la calidad de la muestra. De la caracterización realizada por FL pudimos observar además de la transición excitónica correspondientes a WS_2 , otra transición extra a energías más bajas. Lo mismo es observado en las mediciones de R y DALk que se realizaron sobre de la cavidad con WS_2 embebido, donde además de la resonancia correspondiente al modo de la cavidad observamos una resonancia extra a energías más bajas. Basados en estos resultados podemos concluir que estas transiciones observadas son probablemente debido a la formación de triones. Esto se podría confirmar con mediciones de FL a distintas potencias de excitación o con dependencia de temperatura, ya que con este tipo de mediciones se ha observado un corrimiento y cambio en amplitudes de la transición del trión. Por otro lado, se requiere la producción de más muestras para poder hacer un estudio amplio sobre régimen de acople fuerte en este tipo de microcavidades, cuyo

costo de fabricación es muy por debajo de las microcavidades semiconductoras comúnmente empleadas para este tipo de aplicaciones.

Referencias

- [1] K. S. Novoselov, *Rev. Mod. Phys.* **2011**, *83*, 837.
- [2] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, J. E. Goldberger, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2898.
- [3] H. Zhang, M. Chhowalla, Z. Liu, *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 3015.
- [4] A. Gupta, T. Sakhivel, S. Seal, *Progress in Materials Science* **2015**, *73*, 44.
- [5] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram, M. Bhaskaran, *Small* **2015**, *11*, 640.
- [6] S. Ahmed, J. Yi, *Nano-Micro Lett.* **2017**, *9*, 50.
- [7] K. F. Mak, J. Shan, *Nature Photonics* **2016**, *10*, 216.
- [8] W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande, Y. H. Lee, *Materials Today* **2017**, *20*, 116.
- [9] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, A. Kis, *Nature Reviews Materials* **2017**, *2*, 1.
- [10] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Nature* **2013**, *499*, 419.
- [11] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805.
- [12] H. Wang, C. Li, P. Fang, Z. Zhang, J. Z. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 6101.
- [13] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, S. M. de Vasconcellos, R. Bratschitsch, *Opt. Express, OE* **2013**, *21*, 4908.
- [14] A. Eftekhari, *Applied Materials Today* **2017**, *8*, 1.
- [15] T. Yan, X. Qiao, X. Liu, P. Tan, X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 101901.
- [16] Z. Jia, J. Shi, Q. Shang, W. Du, X. Shan, B. Ge, J. Li, X. Sui, Y. Zhong, Q. Wang, L. Bao, Q. Zhang, X. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 20566.
- [17] H. Zhou, C. Wang, J. C. Shaw, R. Cheng, Y. Chen, X. Huang, Y. Liu, N. O. Weiss, Z. Lin, Y. Huang, X. Duan, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 709.
- [18] A. Eftekhari, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 18299.
- [19] C. Cong, J. Shang, Y. Wang, T. Yu, *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1700767.
- [20] M. R. Molas, K. Nogajewski, A. O. Slobodeniuk, J. Binder, M. Bartos, M. Potemski, *Nanoscale* **2017**, *9*, 13128.
- [21] A. Alharbi, D. Shahrjerdi, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 193502.

- [22] D. Ovchinnikov, A. Allain, Y.-S. Huang, D. Dumcenco, A. Kis, *ACS Nano* **2014**, *8*, 8174.
- [23] B. Zhu, X. Chen, X. Cui, *Scientific Reports* **2015**, *5*, 9218.
- [24] J. Yang, J.-U. Lee, H. Cheong, *FlatChem* **2017**, *3*, 64.
- [25] X. Li, H. Zhu, *Journal of Materiomics* **2015**, *1*, 33.
- [26] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* **2011**, *331*, 568.
- [27] A. T. Barton, R. Yue, S. Anwar, H. Zhu, X. Peng, S. McDonnell, N. Lu, R. Addou, L. Colombo, M. J. Kim, R. M. Wallace, C. L. Hinkle, *Microelectronic Engineering* **2015**, *147*, 306.
- [28] G. R. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier, Y. Jung, J. Cha, S. Das, D. Xiao, Y. Son, M. S. Strano, V. R. Cooper, L. Liang, S. G. Louie, E. Ringe, W. Zhou, S. S. Kim, R. R. Naik, B. G. Sumpter, H. Terrones, F. Xia, Y. Wang, J. Zhu, D. Akinwande, N. Alem, J. A. Schuller, R. E. Schaak, M. Terrones, J. A. Robinson, *ACS Nano* **2015**, *9*, 11509.
- [29] A. K. Singh, P. Kumar, D. J. Late, A. Kumar, S. Patel, J. Singh, *Applied Materials Today* **2018**, *13*, 242.
- [30] J. Guo, R. Wen, Y. Liu, K. Zhang, J. Kou, J. Zhai, Z. L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 8110.
- [31] Z. Li, S. L. Wong, *Materials Science and Engineering: C* **2017**, *70*, 1095.
- [32] J. Shang, C. Cong, L. Wu, W. Huang, T. Yu, *Small Methods* **2018**, *2*, 1800019.
- [33] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, A. I. Tartakovskii, K. S. Novoselov, *Nature Materials* **2015**, *14*, 301.
- [34] W. Zheng, Y. Jiang, X. Hu, H. Li, Z. Zeng, X. Wang, A. Pan, *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1800420.
- [35] M. Bernardi, M. Palumbo, J. C. Grossman, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3664.
- [36] M.-L. Tsai, S.-H. Su, J.-K. Chang, D.-S. Tsai, C.-H. Chen, C.-I. Wu, L.-J. Li, L.-J. Chen, J.-H. He, *ACS Nano* **2014**, *8*, 8317.
- [37] X. Liu, T. Galfsky, Z. Sun, F. Xia, E. Lin, Y.-H. Lee, S. Kéna-Cohen, V. M. Menon, *Nature Photonics* **2015**, *9*, 30.
- [38] F. Hu, Z. Fei, *Advanced Optical Materials* **2020**, *8*, 1901003.

- [39] S. Dufferwiel, S. Schwarz, F. Withers, A. a. P. Trichet, F. Li, M. Sich, O. Del Pozo-Zamudio, C. Clark, A. Nalitov, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, K. S. Novoselov, J. M. Smith, M. S. Skolnick, D. N. Krizhanovskii, A. I. Tartakovskii, *Nature Communications* **2015**, *6*, 8579.
- [40] H. A. Fernandez, F. Withers, S. Russo, W. L. Barnes, *Advanced Optical Materials* **2019**, *7*, 1900484.
- [41] E. Xifré-Pérez, J. Ferré-Borrull, J. Pallarés, L. F. Marsal, in *Electrochemically Engineered Nanoporous Materials: Methods, Properties and Applications* (Eds.: D. Losic, A. Santos), Springer International Publishing, Cham, **2015**, pp. 37–63.
- [42] Z. Gaburro, N. Daldosso, L. Pavesi, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, **2016**.
- [43] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2002**, *39*, 93.
- [44] K. J. Vahala, *Nature* **2003**, *424*, 839.
- [45] T. J. Kippenberg, K. J. Vahala, *Opt. Express, OE* **2007**, *15*, 17172.
- [46] B. Osting, *Applied Mathematics Letters* **2012**, *25*, 1926.
- [47] J. Blondelle, H. De Neve, G. Borghs, P. Van Daele, P. Demeester, R. Baets, in *IEEE Colloquium on Semiconductor Optical Microcavity Devices and Photonic Bandgaps (Digest No. 1996/267)*, **1996**, p. 12/1-12/6.
- [48] R. Jayaprakash, K. Georgiou, H. Coulthard, A. Askitopoulos, S. K. Rajendran, D. M. Coles, A. J. Musser, J. Clark, I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, P. G. Lagoudakis, D. G. Lidzey, *Light: Science & Applications* **2019**, *8*, 81.
- [49] Y. Miao, L. Cheng, W. Zou, L. Gu, J. Zhang, Q. Guo, Q. Peng, M. Xu, Y. He, S. Zhang, Y. Cao, R. Li, N. Wang, W. Huang, J. Wang, *Light: Science & Applications* **2020**, *9*, 89.
- [50] X. Chen, T. Yan, B. Zhu, S. Yang, X. Cui, *ACS Nano* **2017**, *11*, 1581.
- [51] H. Suchomel, S. Kreutzer, M. Jörg, S. Brodbeck, M. Pieczarka, S. Betzold, C. P. Dietrich, G. Sęk, C. Schneider, S. Höfling, *Opt. Express, OE* **2017**, *25*, 24816.
- [52] J. H. Wade, R. C. Bailey, *Annual Review of Analytical Chemistry* **2016**, *9*, 1.
- [53] S. Mehrabani, P. Kwong, M. Gupta, A. M. Armani, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 241101.
- [54] V. H. Pham, T. V. Nguyen, T. A. Nguyen, V. D. Pham, H. Bui, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 045003.
- [55] A. V. Saetchnikov, E. A. Tcherniavskaia, V. A. Saetchnikov, A. Ostendorf, *Journal of Lightwave Technology* **2020**, *38*, 2530.
- [56] D. S. Dovzhenko, S. V. Ryabchuk, Y. P. Rakovich, I. R. Nabiev, *Nanoscale* **2018**, *10*, 3589.

- [57] M. Litinskaya, in *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* (Eds.: F. Bassani, G.L. Liedl, P. Wyder), Elsevier, Oxford, **2005**, pp. 334–341.
- [58] H. Deng, H. Haug, Y. Yamamoto, *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82*, 1489.
- [59] D. Sanvitto, S. Kéna-Cohen, *Nature Materials* **2016**, *15*, 1061.
- [60] L. F. Lastras-Martínez, E. Cerda-Méndez, N. Ulloa-Castillo, R. Herrera-Jasso, L. E. Rodríguez-Tapia, O. Ruiz-Cigarrillo, R. Castro-García, K. Biermann, P. V. Santos, *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 235306.
- [61] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M. S. Skolnick, S. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3316.
- [62] S. Christopoulos, G. B. H. von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J.-F. Carlin, N. Grandjean, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 126405.
- [63] G. Christmann, J. J. Baumberg, in *Exciton Polaritons in Microcavities: New Frontiers* (Eds.: V. Timofeev, D. Sanvitto), Springer, Berlin, Heidelberg, **2012**, pp. 329–348.
- [64] Z. Cai, B. Liu, X. Zou, H.-M. Cheng, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6091.
- [65] M. Flores-Salazar, Síntesis y Caracterización de Monocapas/Multicapas de WS₂ y Aleación Mo_{1-x} WX S₂, Tesis de Maestría, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Querétaro, **2017**.
- [66] E. Hecht, in *Optics*, Pearson Education Limited, **2017**.

Capítulo 3

3. Diseño e implementación de microscopio de efecto Kerr magneto-óptico

En el presente capítulo se abordará el trabajo realizado en torno al diseño, e implementación de un sistema de microscopía de efecto Kerr magneto-óptico. Uno de los principales objetivos del presente trabajo de tesis es desarrollar instrumentos para caracterizar las propiedades espinoriales de dispositivos basados DMTs como el llamado grado de libertad del valle. Este último consiste en el acople del spin de los electrones con su momento k , lo que resulta en una población diferente de spines en los puntos K y K' de la primera zona de Brillouin ^[1,2]. Para caracterizar las propiedades espaciales de la población preferencial de spines se puede utilizar el efecto Kerr magneto-óptico. Este consiste en el cambio en la polarización de un haz de luz debido a la birrefringencia producida por una superficie magnética. El principio teórico básico, de este efecto se revisará en la sección 3.1. Posteriormente, en la sección 3.2. detallaremos acerca del diseño del instrumento y las posibles configuraciones que se pueden implementar. En la sección 3.3. se abordará una simulación basada en cálculo de Jones acerca de las configuraciones de mediciones Kerr para medir los principales parámetros del efecto como lo son la rotación de Kerr y la elipticidad de Kerr. Así mismo, en el sistema se puede aplicar campo ya sea un campo magnético y/o aplicando corriente a la muestra. Los detalles de la implementación del sistema en estas configuraciones, así como las primeras mediciones a una muestra magnética de CoFeB que se utilizó para calibrar el sistema se abordarán en la sección 3.4. Posteriormente, detallaremos los resultados de estas mediciones en la sección 3.5. Por último, abordaremos las conclusiones y perspectivas principales del presente trabajo en la sección 3.6.

3.1. Efecto Kerr magneto-óptico

Los efectos magneto-ópticos han jugado un rol esencial para el desarrollo de la teoría electromagnética y para el análisis físico de materiales. Se destacan tres efectos magneto-ópticos.

- El efecto Faraday que describe como la magnetización de un medio afecta el paso de luz a través de este.
- El efecto Kerr, que describe como cambia la luz que es reflejada sobre una superficie magnética.
- El efecto Voigt, en el cual se describe el cambio de luz que viaja a través de un medio en dirección transversal a la magnetización.

El efecto Voigt es un efecto cuadrático, mientras que los efectos Faraday y Kerr son lineales. Los fenómenos magneto-ópticos involucran desde el punto de vista microscópico a la estructura electrónica de la materia que, gobierna el comportamiento de los spines electrónicos. La medición de efecto Kerr magneto-óptico (EKMO) es muy utilizada para el estudio de superficies magnéticas con espesores de unos pocos nanómetros, e incluso espesores de unas pocas capas atómicas y de sistemas magnéticos nanoestructurados^[3].

3.1.1. Luz y estados de polarización

La luz es una onda electromagnética compuesta por un campo eléctrico \mathbf{E} y uno magnético \mathbf{B} oscilantes, que se propagan en el espacio. Los campos oscilan ortogonalmente entre sí y generalmente son también ortogonales a la dirección de propagación. Cuando la luz se propaga en el vacío, lo hace a la velocidad de la luz c . Cuando la luz se encuentra con un medio interactúa con los campos eléctricos en los átomos y moléculas. Como resultado, la onda electromagnética se ve afectada por una cantidad conocida como índice de refracción complejo ($\tilde{n} = n + i\kappa$) donde la parte real se llama índice de refracción (n) mientras que la parte imaginaria es el coeficiente de extinción (κ). Físicamente, κ corresponde a una medida de cuánto dispersa y absorbe

una sustancia la radiación electromagnética y afecta a la amplitud de la onda electromagnética. En cuanto a n , indica la reducción de la velocidad de la luz en el material. Dependiendo del material en particular, la luz puede interactuar con n o κ , o ambos.

La polarización de la luz está dada por la forma en que oscila \mathbf{E} . El caso general de la luz que emanan lámparas, el sol o el fuego se trata de trenes de onda de luz donde \mathbf{E} gira circularmente en diferentes sentidos y direcciones. A este tipo de luz se le conoce como un estado de luz no polarizada. La luz polarizada circularmente puede ser izquierda (σ^-) cuando \mathbf{E} gira en sentido antihorario o derecha (σ^+) cuando \mathbf{E} gira en sentido horario. Los demás estados de polarización son superposiciones de estados de polarización circulares. La polarización lineal, por ejemplo, es una superposición lineal de dos polarizaciones σ^- y σ^+ con una misma amplitud y velocidad de fase. La polarización elíptica, es una superposición de dos polarizaciones σ^- y σ^+ con diferentes amplitud y fase^[4,5].

En general existen dos parámetros que pueden cambiar cuando luz con polarización lineal (pL) se refleja o atraviesa un medio. El primero es la rotación del eje polarización y el segundo la elipticidad de la luz.

1. Rotación del eje óptico. La parte real del índice de refracción complejo está dada por $n = c/v$ donde c es la velocidad de la luz en espacio libre y v la velocidad de propagación de la luz en un material. En el caso de que un haz de luz con pL con un eje de polarización establecido atraviese o se refleje sobre un material y alguna de las componentes σ^- o σ^+ o ambas, se vean afectadas por el índice de refracción. Estas cambiarán su velocidad de fase. Entonces, el vector de pL se verá afectado lo que provocará una rotación del eje óptico. En este caso el efecto de κ puede ser despreciado ya que no existe absorción del material y las amplitudes se mantienen iguales^[6] (Figura 12).

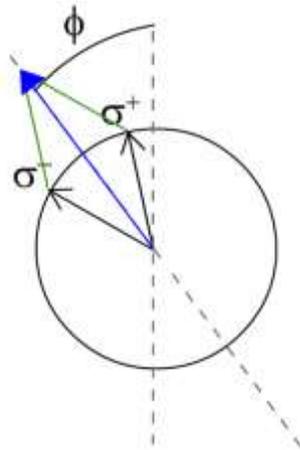


Figura 12 Esquema de rotación óptica donde la amplitud de las componentes se mantiene, pero existe un cambio en la velocidad de fase de alguna de las componentes lo que produce la rotación del eje óptico.

2. Elipticidad. Ahora consideramos lo que sucede cuando la luz polarizada σ^- y σ^+ se ven afectadas de manera diferente por κ , pero no por n . La velocidad de fase será la misma y que, por lo tanto, completarían las trayectorias circulares en el mismo tiempo. En consecuencia, no habría rotación del vector de polarización lineal ($\varphi = 0$). Sin embargo, dado que las dos polarizaciones circulares no experimentan la misma cantidad de dispersión y absorción en el material, la amplitud relativa de sus vectores cambia y la trayectoria de \mathbf{E} formaría una elipse^[6] (Figura 13).

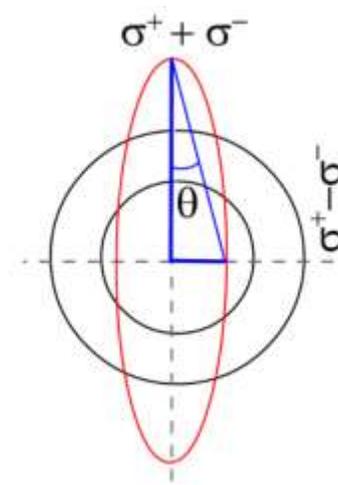


Figura 13 Esquema de cambio en elipticidad donde la luz no tiene un cambio en velocidad de fase, pero alguna de las componentes sufre un cambio en la amplitud relativa de los vectores debido a dispersión o absorción del material

3. La radiación electromagnética experimenta un cambio debido a n y κ del medio. Las polarizaciones σ^- y σ^+ se ven afectadas mientras se propaga o refleja en el material. En este caso diferentes velocidades angulares significan rotación de la pL y diferente dispersión/absorción significa elipticidad. En consecuencia, la luz polarizada linealmente en este caso exhibiría ambas características y \mathbf{E} seguiría una trayectoria elíptica con el eje rotado^[6].

3.1.2. Descripción analítica del fenómeno

El EKMO describe el cambio de los estados de polarización de la luz cuando se refleja en un material bajo el flujo de campo magnético y se puede describir macroscópicamente como una antisimetría en los elementos fuera de la diagonal del tensor dieléctrico ϵ . Por consiguiente, al cambiar el tensor dieléctrico tenemos también un cambio en el índice de refracción. A nivel microscópico podemos entender el EKMO como un acople entre el campo eléctrico de la luz y el spin del electrón dentro de un medio magnético a través de interacción spin-órbita^[4,7-9]. La luz reflejada es afectada como en el caso general, donde las diferentes polarizaciones circulares con una misma amplitud inicial tienen diferentes corrimientos de fase debido a diferentes velocidades de propagación y diferentes tasas de absorción. Este cambio en la polarización es debido al acoplamiento entre el \mathbf{E} de la luz y la magnetización \mathbf{M} de una superficie. La magnetización de la muestra puede pensarse como la sumatoria de todos los momentos magnéticos asociados a los spines electrónicos. Para una dirección arbitraria la magnetización se puede escribir como: $\mathbf{M} = (m_x, m_y, m_z)$.

Existen distintas geometrías del EKMO que dependen del vector de magnetización en la muestra y el ángulo de incidencia de este. La primera, es la geometría longitudinal (LEKMO) en la cual el vector \mathbf{M} es paralelo a la superficie de la muestra y al plano de incidencia de la luz. La siguiente geometría es la polar (PEKMO) en este caso \mathbf{M} es paralelo al plano de incidencia de la luz, pero es perpendicular a la superficie de la muestra. LEKMO y PEKMO son sensitivos a polarizaciones s y p . En la geometría transversal (TEKMO), donde \mathbf{M} es paralelo a la superficie de la muestra, pero

perpendicular al plano de incidencia, solo se es sensitivo a la polarización s . En la Figura 14 podemos observar un diagrama básico de las tres configuraciones en donde TEKMO quedaría con \mathbf{M} a lo largo $(X, 0, 0)$, LEKMO con \mathbf{M} a lo largo $(0, Y, 0)$ y PEKMO con \mathbf{M} a lo largo $(0, 0, Z)$.

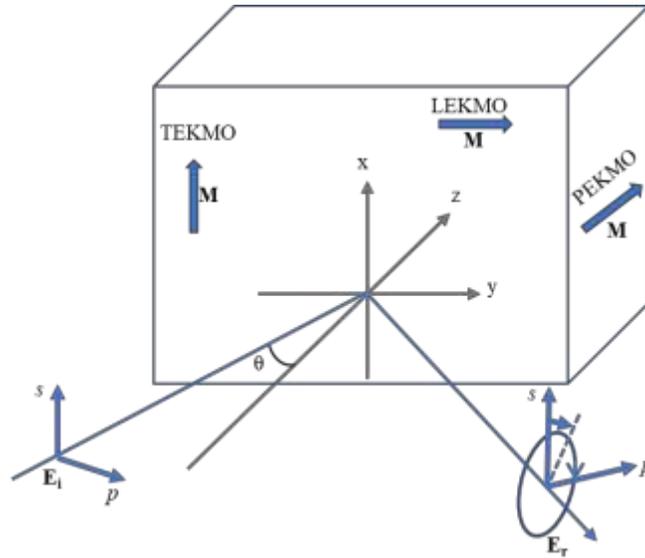


Figura 14 Geometrías del efecto Kerr magneto-óptico.

Para el análisis del fenómeno partiremos de la ecuación de propagación de \mathbf{E} en un material dieléctrico en el dominio de Fourier que está dada por (1) y que difiere de la ecuación de la propagación de \mathbf{E} en el vacío solo por la aparición del tensor dieléctrico:

$$(\tilde{\epsilon} + n_i n_j) \mathbf{E}(k, \omega) = \mathbf{n}^2 \mathbf{E}(k, \omega), \quad (1)$$

donde $\tilde{\epsilon}$ es el tensor dieléctrico, n_{ij} es el índice de refracción en las direcciones x, y, z k es el vector de onda y ω es la frecuencia de onda y \mathbf{n} es el índice de refracción en la dirección k . Ahora, consideramos el tensor dieléctrico que está dado por (2) donde encontramos que los términos de la diagonal principal no son magnéticos y la contribución de \mathbf{M} la encontramos en los términos fuera de la diagonal:

$$\tilde{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & \varepsilon_1 m_z & -\varepsilon_1 m_y \\ -\varepsilon_1 m_z & \varepsilon_0 & \varepsilon_1 m_x \\ \varepsilon_1 m_y & -\varepsilon_1 m_x & \varepsilon_0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

La ecuación de onda en el dominio de Fourier (1) se convierte en:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 + n_x^2 - \mathbf{n}^2 & \varepsilon_1 m_z + n_x n_y & -\varepsilon_1 m_y + n_x n_z \\ -\varepsilon_1 m_z + n_x n_y & \varepsilon_0 + n_y^2 - \mathbf{n}^2 & \varepsilon_1 m_x + n_y n_z \\ \varepsilon_1 m_y + n_x n_z & -\varepsilon_1 m_x + n_y n_z & \varepsilon_0 + n_z^2 - \mathbf{n}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_z \end{pmatrix} = 0 \quad (3)$$

Esta ecuación la podemos simplificar si ponemos \mathbf{n} en términos del ángulo de refracción dado por (4).

$$\mathbf{n} = (0, \sin \theta_t, \cos \theta_t), \quad (4)$$

donde θ_i es el ángulo de incidencia y θ_t es el ángulo de transmisión en el plano zy (ver Figura 26). Sustituyendo la ecuación (4) en (3) obtenemos que la función de onda quedaría:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 & \varepsilon_1 m_z & -\varepsilon_1 m_y \\ -\varepsilon_1 m_z & \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \cos^2 \theta_t & \varepsilon_1 m_x + \mathbf{n}^2 \sin \theta_t \cos \theta_t \\ \varepsilon_1 m_y & -\varepsilon_1 m_x + \mathbf{n}^2 \sin \theta_t \cos \theta_t & \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \sin^2 \theta_t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_z \end{pmatrix} = 0. \quad (5)$$

3.1.2.1. Efecto Kerr magneto-óptico longitudinal

En esta subsección analizaremos el caso del LEKMO, analizando la ecuación (5) donde \mathbf{M} está dado por $m_x=m_z=0$ y $m_y=1$. Por lo tanto la ecuación (5) se convierte en:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 & 0 & -\varepsilon_1 \\ 0 & \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \cos^2 \theta_t & \mathbf{n}^2 \sin \theta_t \cos \theta_t \\ \varepsilon_1 & \mathbf{n}^2 \sin \theta_t \cos \theta_t & \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \sin^2 \theta_t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_z \end{pmatrix} = 0. \quad (6)$$

Esto lleva a:

$$\begin{aligned} &(\varepsilon_0 - \mathbf{n}^2)[(\varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \cos^2 \theta_t)(\varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \sin^2 \theta_t) - \mathbf{n}^4 \sin^2 \theta_t \cos^2 \theta_t] \\ &+ (-\varepsilon_1)[(-\varepsilon_1)(\varepsilon_0 \mathbf{n}^2 \cos^2 \theta_t)] = 0 \end{aligned}$$

$$\therefore (\varepsilon_0 - \mathbf{n}^2)^2 \varepsilon_0 + \varepsilon_1^2 (\varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \cos^2 \theta_t) = 0$$

$$\therefore \varepsilon_0 \mathbf{n}^4 - (2\varepsilon_0^2 - \varepsilon_1^2 \cos^2 \theta_t) \mathbf{n}^2 + \varepsilon_0 (\varepsilon_0^2 + \varepsilon_1^2) = 0. \quad (7)$$

Podemos observar que la ecuación (7) es una cuadrática por lo que podemos encontrar las soluciones con la fórmula general:

$$\mathbf{n}_{\pm}^2 = \frac{2\varepsilon_0^2 \pm \sqrt{-4\varepsilon_0^2 \varepsilon_1^2 (\sin^2 \theta_t)}}{2\varepsilon_0} = \varepsilon_0 \pm \frac{i2\varepsilon_0 \varepsilon_1 \sin \theta_t}{2\varepsilon_0} = \varepsilon_0 \pm i\varepsilon_1 \sin \theta_t. \quad (8)$$

Estos son los eigenvalores de \mathbf{n} para la ecuación de onda donde cada eigenvalor corresponde al cambio del índice de refracción para cada una de las componentes circularmente polarizadas (izquierda y derecha).

3.1.2.2. Efecto Kerr magneto-óptico polar

Para el caso del PEKMO, el análisis de la ecuación (5) se realiza de manera similar que, en el caso anterior, sin embargo, \mathbf{M} ahora está dado por $m_x=m_y=0$ y $m_z=1$. Por lo tanto, la ecuación de onda está dada por:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 & \varepsilon_1 & 0 \\ -\varepsilon_1 & \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \cos^2 \theta_t & \mathbf{n}^2 \sin \theta_t \cos \theta_t \\ 0 & \mathbf{n}^2 \sin \theta_t \cos \theta_t & \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \sin^2 \theta_t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_z \end{pmatrix} = 0. \quad (9)$$

Siguiendo el mismo razonamiento que en el caso de LEKMO, obtenemos los eigenvalores correspondientes a ambas polarizaciones circulares del índice de refracción están dadas por:

$$\mathbf{n}_{\pm}^2 = \frac{2\varepsilon_0^2 \pm \sqrt{-4\varepsilon_0^2 \varepsilon_1^2 (\cos^2 \theta_t)}}{2\varepsilon_0} = \varepsilon_0 \pm \frac{i2\varepsilon_0 \varepsilon_1 \cos \theta_t}{2\varepsilon_0} = \varepsilon_0 \pm i\varepsilon_1 \cos \theta_t. \quad (10)$$

3.1.2.3. Efecto Kerr magneto-óptico transversal

Para la configuración TEKMO, \mathbf{M} está dado por $m_y=m_z=0$ y $m_x=1$. Por lo tanto, la ecuación de onda (5) se convierte en:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \cos^2 \theta_t & \varepsilon_1 + \mathbf{n}^2 \sin \theta_t \cos \theta_t \\ 0 & -\varepsilon_1 + \mathbf{n}^2 \sin \theta_t \cos \theta_t & \varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \sin^2 \theta_t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_z \end{pmatrix} = 0; \quad (11)$$

esto lleva a:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_0 - \mathbf{n}^2)[(\varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \cos^2 \theta_t)(\varepsilon_0 - \mathbf{n}^2 \sin^2 \theta_t) \\ & - (\varepsilon_1 + \mathbf{n}^2 \sin \theta_t \cos \theta_t)(-\varepsilon_1 + \mathbf{n}^2 \sin \theta_t \cos \theta_t)] = 0 \\ & \therefore (\varepsilon_0 - \mathbf{n}^2)(\varepsilon_0^2 - \varepsilon_0 \mathbf{n}^2 + \varepsilon_1^2) = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

donde las soluciones son:

$$\mathbf{n}_1^2 = \varepsilon_0 \text{ y } \mathbf{n}_2^2 = \frac{(\varepsilon_0^2 + \varepsilon_1^2)}{\varepsilon_0} = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_0}. \quad (13)$$

Nótese que uno de los eigenvalores del índice de refracción es ε_0 . Esto produce que no haya ningún cambio en ambas polarizaciones circulares debido a que esta configuración solo es sensitiva a la componente s de la polarización. Por lo tanto, solo se puede medir la rotación del eje de polarización, que se conoce como rotación de Kerr (θ_K). Sin embargo, para las configuraciones polar y longitudinal, se pueden medir los parámetros de θ_K y elipticidad de Kerr (ε_K). Cabe resaltar que la señal depende completamente de valor de la magnetización del material, sin embargo, para conveniencia utilizamos valores normalizados, ya que el análisis realizado es en función de las geometrías del efecto. Generalmente, para medir la configuración PEKMO es recomendado que el ángulo de incidencia de la luz sea casi normal a la superficie de la muestra mientras que en las dos configuraciones restantes se realiza a un ángulo generalmente de 45° respecto a la superficie de la muestra para obtener un máximo de señal. Tomando en cuenta lo anterior, se diseñó e implementó un sistema que tiene potencial para medir todas las configuraciones del EKMO que se detallará en la siguiente sección.

3.2. Diseño del sistema de medición de efecto Kerr

Para medir el EKMO se diseñó un sistema óptico con resolución microscópica para medir las tres configuraciones del efecto Kerr. El sistema consiste básicamente en un brazo para incidencia del láser y brazo para análisis de polarización, ambos oblicuos a 45° y un sistema de microscopía óptica normal a la superficie. Para la medición de LEKMO y TEKMO se utilizan los dos brazos oblicuos. En el primero se configura la polarización del haz láser incidente (660 nm) pasando el haz por un prisma polarizador fijo y rotando su eje polarización con un retardador de media onda ($\lambda/2$) colocado en una base rotatoria el cual rota el eje de polarización de la luz por dos veces el ángulo de la de luz polarizada respecto al eje del retardador (ver Figura 15).

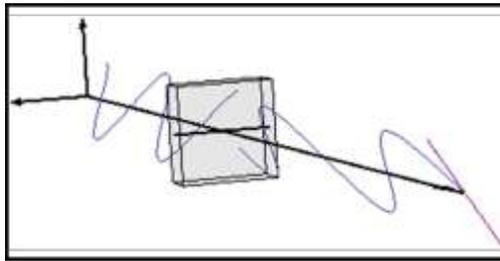


Figura 15 Diagrama de luz polarizada linealmente que atraviesa un retardador de media onda, donde sufre una rotación del eje de polarización.

El haz es entonces enfocado a la muestra con un objetivo de microscopio de 10x con distancia de trabajo de 34 mm. La luz reflejada de la muestra se colecta con un segundo objetivo en el otro brazo. Con este brazo haremos el análisis del cambio de polarización debido al EKMO de la luz. Para conocer todo el estado de polarización lineal utilizamos un retardador $\lambda/2$, con el que se realiza un barrido de 180° para obtener todo el estado de polarización lineal y medir θ_K . Para medir el cambio en la amplitud de los modos de polarización circulares y analizar el cambio del parámetro ϵ_K introducimos un retardador de un cuarto de onda ($\lambda/4$) el cual convierte luz polarizada linealmente en circular (ver Figura 16) y un analizador lineal antes y después del retardador $\lambda/2$, respectivamente.

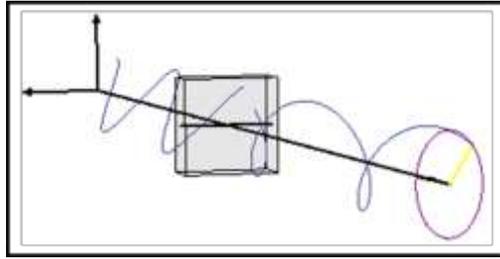


Figura 16 Diagrama de luz polarizada linealmente que atraviesa un retardador de un cuarto de onda donde la resultante es luz polarizada circularmente.

Por último, colocamos una lente que enfoca la luz en un fotodiodo de Si para poder medir la intensidad de la luz. Para aplicar voltaje se utilizan un par de puntas de prueba. En principio con la inyección de portadores se crearán puntos magnéticos localizados, por ejemplo, en materiales DMTs que pueden ser medidos (Ver figura 17). El tercer brazo normal a la muestra, para monitoreo óptico, este brazo solo se utiliza para localizar el spot del láser enfocado sobre la muestra cuenta con un objetivo de microscopio de las mismas características que los brazos de prueba y análisis. Para iluminación de la muestra utilizamos una lampara de W y para obtener la micrografía óptica utilizamos cámara CCD.

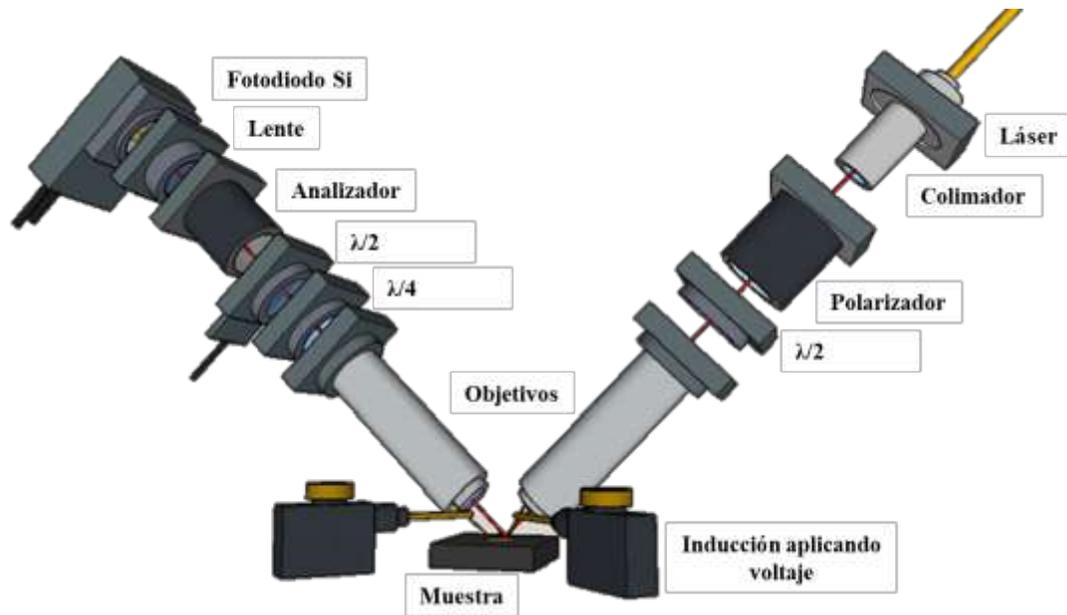


Figura 17 Diagrama del sistema de microscopía Kerr en la configuración para medir geometrías longitudinal y transversal de efecto Kerr magneto-óptico.

Para la configuración polar se modifica el brazo central agregando una extensión lateral del brazo donde se coloca el polarizador lineal fijo y el retardador $\lambda/2$ para rotar el eje de polarización.

Debido a que la señal de Kerr es muy pequeña ($\sim \mu V$), del orden de la amplitud de señales de ruido es necesario medir mediante detección síncrona. Esto quiere decir, que la señal es modulada a una frecuencia f . Esta frecuencia es introducida en un amplificador lock-in como referencia. El lock-in filtra señales parásitas y amplifica las señales medidas con la misma frecuencia que la de referencia. Para modular el efecto se utilizó un modulador fotoelástico **Hinds Instruments PEM-90** (PEM, por sus siglas en inglés: photoelastic modulador) con el cual se cambia el estado de polarización de la luz enfocada sobre la muestra a frecuencias de KHz. El haz de luz es introducido en el brazo central por medio de un divisor de haz que introduce el mismo en el objetivo de microscopio 10x para enfocarlo sobre la superficie de la muestra. La luz reflejada es colectada por el mismo objetivo. En la parte superior del brazo se colocan los

elementos de análisis, como el retardador $\lambda/2$ y el analizador. Se coloca la lente que sirve para enfocar finalmente en el fotodiodo de Si. En esta configuración se puede inducir el efecto mediante la inyección de corriente con las puntas de prueba o la aplicación de campo magnético mediante un sistema de dos imanes, en los cuales se puede cambiar el campo respecto a la distancia entre los imanes (Figura 18). Adicional a los componentes del polarímetro para medir PEKMO, se cuenta con una lámpara de W para iluminar la muestra y una cámara CCD para el monitoreo óptico de la misma.

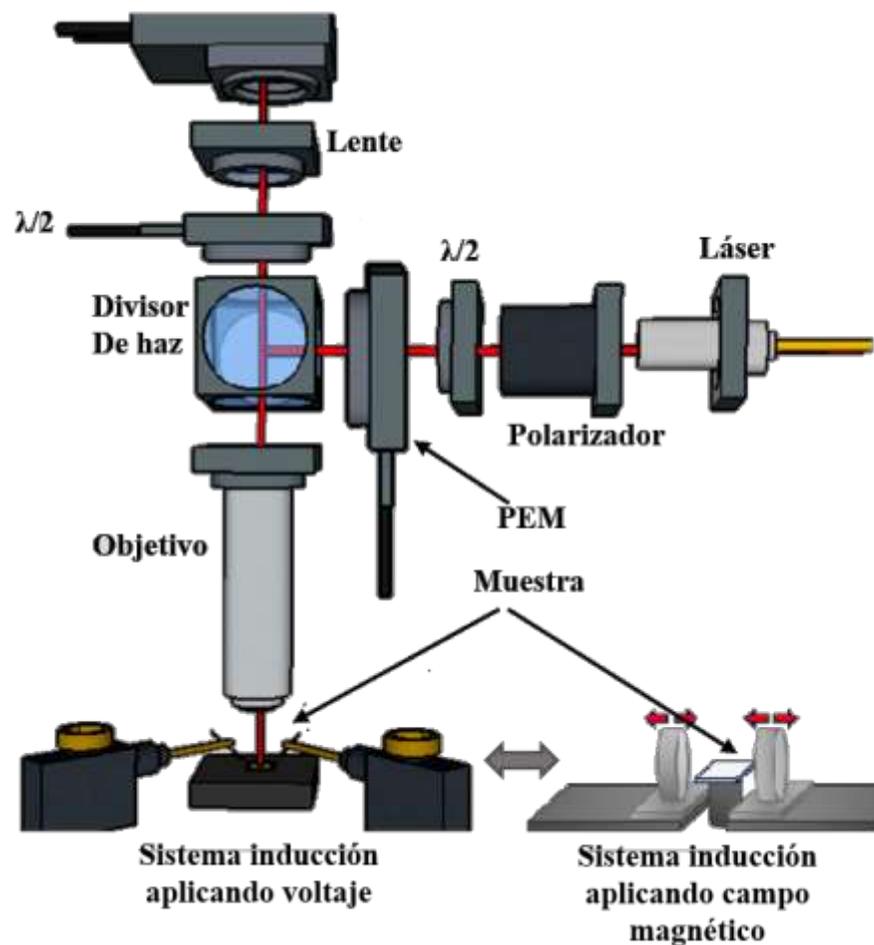


Figura 18 Diagrama del sistema de microscopía Kerr en la configuración para medir geometría polar de efecto Kerr magneto-óptico.

3.3. Simulación de rotación, elipticidad de Kerr y campo magnético.

En esta sección se abordará la simulación que se realizó mediante el cálculo de matrices de Jones del estado de polarización de un haz reflejado con un cambio en ambos parámetros del orden de cientos de μRad , que es el efecto que es la señal esperada para la muestra medida. Por otro lado, también se realizó la simulación del campo magnético existente entre los dos magnetos del sistema, basándonos en la geometría y el grado de los mismos para poder obtener información acerca de la distancia a la cual los magnetos deben colocarse para esperar señal de EKMO.

3.3.1. Simulación de cambios en rotación y elipticidad de Kerr.

Para la simulación del EKMO se estableció el vector de Jones del caso general de luz polarizada elípticamente para cualquier dirección que está dada por:

$$J(\psi, \chi) = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \chi \pm i \sin \psi \cos \chi \\ \sin \psi \cos \chi \pm i \cos \psi \sin \chi \end{pmatrix}, \quad (14)$$

donde ψ y χ son la orientación esférica y los ángulos de elipticidad. Con esta representación se facilita el análisis ya que podemos expresar cualquier estado de polarización incluyendo circular y lineal simplemente cambiando ψ y χ .

En el caso de la configuración polar y longitudinal donde podemos medir ϵ_K utilizamos un retardador de $\lambda/4$ por el que pasas la luz para poder observar el cambio de amplitudes de los estados de polarización circular σ^- y σ^+ . La matriz de Jones de este retardador está dada por (15) para cualquier rotación del eje lento del retardador, en nuestro caso se utiliza el retardador con $\theta = \pi/2$.

$$J_{\frac{\lambda}{4}}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta + i \sin^2 \theta & \sin \theta \cos \theta - i \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta - i \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta + i \cos^2 \theta \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Para cualquier configuración ya sea polar, longitudinal o transversal expuestas anteriormente donde medimos ϵ_K o θ_K (sin $\lambda/4$) la luz pasa por el retardador de $\lambda/2$ girado en un periodo de 0 a π para obtener todo el estado de polarización. Por lo que la

matriz de Jones para este retardador de fase esta dado por (16) para cualquier ángulo de rotación θ :

$$J_{\frac{\lambda}{2}}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Por último, la luz pasa por el analizador, por lo que la matriz de Jones para este elemento óptico esta dado por (17) para cualquier ángulo de rotación:

$$J_{\text{Plineal}}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix}. \quad (17)$$

La simulación para obtener el cambio en $\Delta\theta_K = 300 \mu\text{rad}$ y $\Delta\epsilon_K = 300 \mu\text{rad}$ respecto a una polarización sin cambios. Para la configuración donde se obtiene el cambio en θ_K se realizó con una pL de entrada con una orientación de $\pi/4$ respecto a la horizontal, pasando por el $\lambda/2$ y por el polarizador $-\pi/4$ cruzado respecto a la polarización de entrada, el cálculo estará dado por (18) (ver figura 19):

$$J_{\text{Plineal}}\left(-\frac{\pi}{4}\right) \cdot J_{\frac{\lambda}{2}}(0 \text{ a } \pi) \cdot J\left(\left(\frac{\pi}{4} + \Delta\theta_K\right), (0 + \Delta\epsilon_K)\right). \quad (18)$$

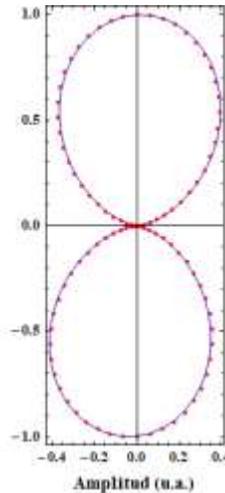


Figura 19 Simulación de la diferencia entre estado de polarización sin cambios (Azul) y con un cambio en $\Delta\theta_K = 300 \mu\text{rad}$ y $\Delta\epsilon_K = 300 \mu\text{rad}$ (Rojo), para la configuración sensible a la rotación de Kerr.

Para la configuración donde podemos medir el cambio en ϵ_K se realizó con una pL de entrada con una orientación de $\pi/4$ respecto a la horizontal, pasando por el $\lambda/4$ con $\theta = \pi/4$, posteriormente por el $\lambda/2$ y por el polarizador $-\pi/4$ cruzado respecto a la polarización de entrada, el cálculo estará dado por (19) (ver figura 20):

$$J_{\text{Plineal}}\left(-\frac{\pi}{4}\right) \cdot J_{\lambda}\left(0 \text{ a } \pi\right) \cdot J_{\lambda}\left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot J\left(\left(\frac{\pi}{4} + \Delta\theta_K\right), (0 + \Delta\epsilon_K)\right). \quad (19)$$

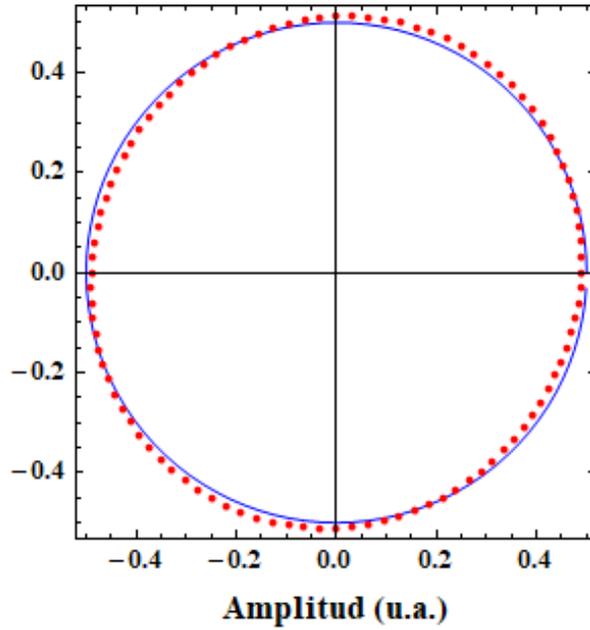


Figura 20 Simulación de la diferencia entre estado de polarización sin cambios (Azul) y con un cambio en $\Delta\theta_K = 300 \mu\text{rad}$ y $\Delta\epsilon_K = 300 \mu\text{rad}$ (Rojo), para la configuración sensible a la rotación de Kerr.

De las simulaciones podemos observar que el sistema es más sensible a los cambios en ϵ_K ya que el cambio es más notable en las amplitudes de las componentes circulares que en el cambio de velocidad de fase de las estas.

3.3.2. Simulación campo magnético.

La inducción del EKMO como se abordó anteriormente, se realiza mediante dos métodos, el primero es la inyección de portadores, donde el voltaje o la corriente

inyectada es controlada de manera precisa. Se comenzó a trabajar con una muestra magnética y debido a que el efecto en este caso se induce por medio de la aplicación de campo magnético implementó un sistema de dos magnetos donde el campo magnético está modulado por la distancia entre estos. El sistema de magnetos que se implementaron para aplicar campo magnético consiste en dos magnetos rectangulares de NdFeB de grado N38. A partir de las especificaciones antes descritas se realizó una simulación del campo magnético en función de la distancia entre los magnetos (ver Figura 21) utilizando la ecuación:

$$B(x) = \frac{\mu_0 M}{\pi} \left[\arctan \frac{ab}{(z-c)\sqrt{a^2+b^2+(z-c)^2}} - \arctan \frac{ab}{(z+c)\sqrt{a^2+b^2+(z+c)^2}} \right]. \quad (20)$$

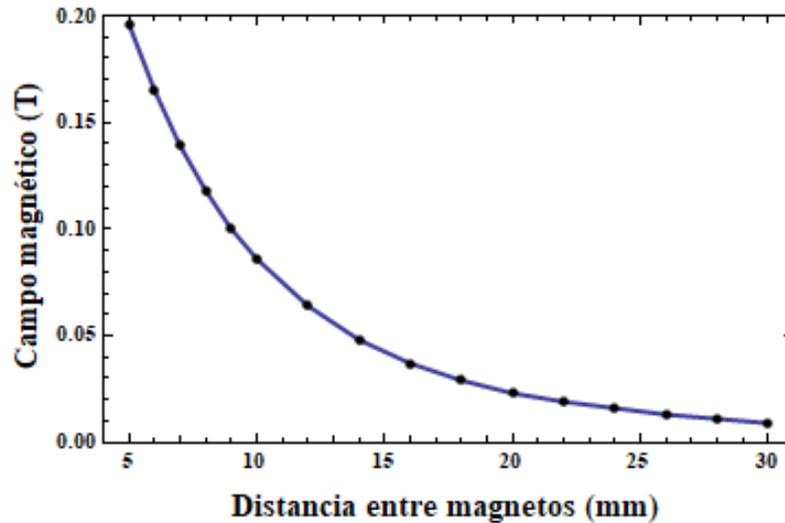


Figura 21 Simulación de campo magnético aplicado del sistema de magnetos del sistema de microscopía Kerr.

3.4. Implementación del sistema

Durante el presente trabajo se implementó la configuración para medir TEKMO y LEKMO, en este caso se caracterizó una muestra de W policristalino. Uno de los problemas consistentes en esta configuración es la modulación, se moduló en primera instancia la luz con un chopper o recortador mecánico; sin embargo, las variaciones de la potencia del láser eran amplificadas con esta modulación. Posteriormente, se implementó monitoreo de la potencia del láser en el brazo de prueba para normalizar la señal. Con esto logramos obtener mediciones con ciertas tendencias, pero sin poder hacerlo consistentemente. Por último, con esta configuración se optó por modular el voltaje aplicado en la muestra con lo que volvimos a obtener mediciones con ciertas tendencias, sin obtener mediciones consistentes y reproducibles.

Por otro lado, se comenzó a trabajar con la configuración de un solo brazo normal a la superficie de la muestra para medir PEKMO, en este caso para modular el efecto se utilizó un PEM en el cual se cambia el estado de polarización de la luz enfocada sobre la muestra y se realiza a altas frecuencias, en nuestro caso se utiliza una frecuencia de modulación de 42.2 KHz. Utilizar el PEM da una gran ventaja al sistema ya que se puede medir los parámetros θ_K y ϵ_K al mismo tiempo sin necesidad de colocar el $\lambda/4$ con alta sensibilidad^[10,11].

En este caso si pasamos un haz de luz polarizado linealmente a través del PEM, esto a 45° respecto al eje óptico tendremos una modulación alternada entre dos componentes circulares (σ^- y σ^+) a una frecuencia f del PEM sin retardo. Cuando trabajamos con una frecuencia $2f$ del PEM sin retardo, estaremos obteniendo una señal con una polarización lineal con un eje óptico igual a la polarización de entrada. Por lo tanto, utilizando este tipo de modulación y donde los cambios del primer y segundo armónico del PEM se miden con un lock-in mientras que la señal se normaliza con el voltaje de corriente directa (V_{dc}) del fotodiodo de Si. Por lo tanto, las mediciones de θ_K y ϵ_K estarán dadas por 21 y 22, respectivamente:

$$\epsilon_K = \frac{V_f}{V_{dc}} \quad (21)$$

$$\theta_K = \frac{V_{2f}}{V_{dc}}. \quad (22)$$

También se desarrolló la interfaz para realizar las mediciones mediante un programa modular en el que se controlan los parámetros de adquisición de las mediciones. Así como la instrumentación necesaria, como lock-in, multímetro, fuente de voltaje, rotación del retardador $\lambda/4$ y posición del spot de la luz monocromática.

Se comenzó a trabajar con una muestra magnética de CoFeB con concentración de $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}\text{B}_{20}$. Las mediciones se realizaron aplicando campo magnético. Para esta muestra se espera tener un cambio en la polarización con \mathbf{B} mayor a 100 mT. Por lo que según las simulaciones se necesita una distancia máxima de 9 mm entre los dos magnetos.

Se realizaron distintos tipos de mediciones. La primera, se realizaron mediciones donde el lock-in adquiere a frecuencia f continuamente con un tiempo de integración de 100 ms entre cada medición sin campo magnético, y posteriormente, aplicando \mathbf{B} con distancia mínima entre magnetos de 5 mm que equivale aproximadamente a 200 mT. La segunda, realizar una medición acercando el sistema de magnetos manualmente hasta una distancia mínima con lo que se incrementa \mathbf{B} hasta un máximo, posteriormente, alejarlos para disminuirlo gradualmente, mientras el lock-in adquiere continuamente con un tiempo de integración de 100 ms con una frecuencia f . En ambas mediciones no se tiene un control preciso de \mathbf{B} porque la entre los magnetos es controlada manualmente por lo que se realizaron mediciones con un control más preciso, estableciendo una distancia controlada. La tercera medición se realizó fijando los magnetos a distancias establecidas, en cada punto se promedian 50 lecturas de lock-in con un tiempo de integración de 300 ms por lectura. En este caso, el campo \mathbf{B} va aumentando paulatinamente de una manera controlada y posteriormente va disminuyendo de la misma manera, estas mediciones también se realizaron adquiriendo

a una frecuencia f . La cuarta medición se realizó de manera idéntica a la tercera, pero con el lock-in adquiriendo a una frecuencia $2f$. Todas las mediciones se realizaron normalizando la señal del lock-in con el voltaje obtenido del multímetro.

3.5. Análisis de resultados

De la primera medición que se realizó se puede observar en la Figura 20a la intensidad de la señal obtenida sin campo magnético (mediciones de 700 a 910). Posteriormente, cuando se aplica \mathbf{B} se observa que la intensidad de la señal aumenta notablemente (mediciones de 911 a 1150). En la medición que se realizó aumentando y disminuyendo \mathbf{B} manualmente se puede observar como aumenta la señal gradualmente hasta tornarse en un máximo cuando el campo magnético es máximo también (\sim medición 3760), posteriormente, cuando aumenta la distancia entre los magnetos la señal del lock-in disminuye (Ver Figura 20b).

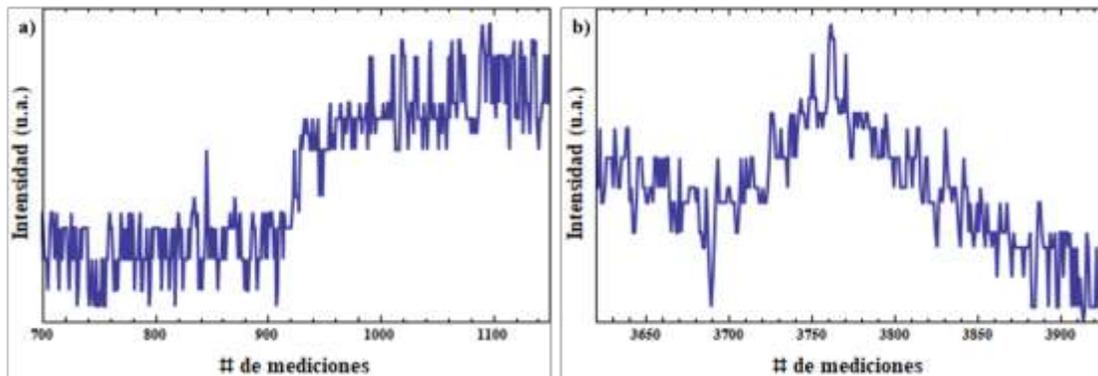


Figura 22 a) Medición de muestra CoFeB sin aplicar campo magnético (mediciones 700 a 910) y aplicando campo magnético con el sistema de magnetos a distancia mínima (mediciones 911 a 1150) donde se observa un cambio notable en la intensidad de la señal debido al campo aplicado. b) Medición de muestra CoFeB aumentando y disminuyendo gradualmente el campo magnético donde la señal es máxima cuando la distancia entre magnetos es mínima.

De las mediciones que se realizaron con \mathbf{B} controlado podemos observar dos cosas interesantes, que concuerdan con las simulaciones realizadas, en las mediciones realizadas a f donde la señal medida corresponde a la diferencia entre las amplitudes de

las componentes circulares σ^- y σ^+ , que corresponde al parámetro ϵ_K , en esta medición se observa un cambio en la señal al acercar el sistema de magnetos a una distancia menor a 9 mm y la señal disminuye cuando alejamos a una distancia mayor a esta, este umbral concuerda con lo predicho por la simulación de \mathbf{B} (Ver Figura 23a). De la medición que se realizó con el lock-in a una frecuencia de adquisición de $2f$ donde en principio obtenemos información del parámetro θ_K se observa que no hay un cambio claro en la señal al aumentar o disminuir \mathbf{B} , esto concuerda con la respuesta del sistema que es más sensible a los cambios en ϵ_K (ver Figura 23b).

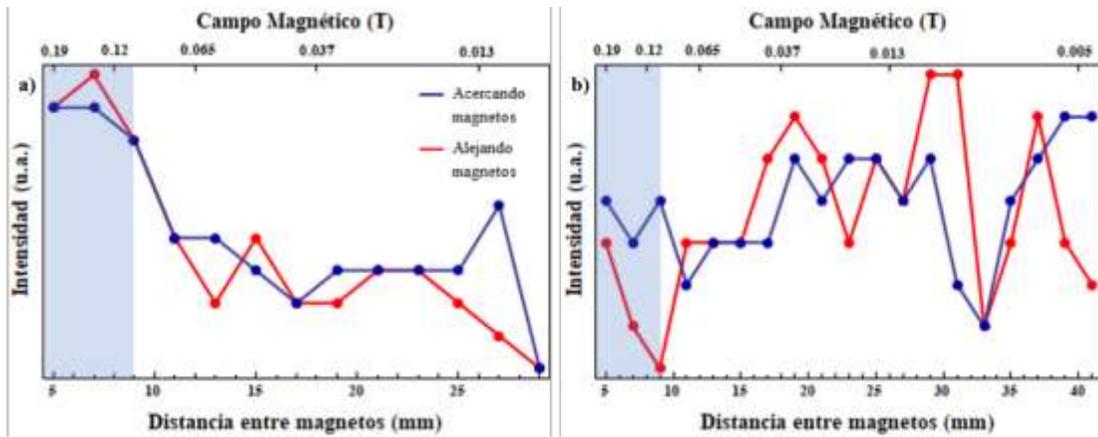


Figura 23 a) Medición de muestra CoFeB aplicando campo magnético controlando la distancia entre magnetos con adquisición de lock-in a frecuencia f donde se observa un cambio en la señal a una distancia de 9 mm. b) Medición de muestra CoFeB aplicando campo magnético controlando la distancia entre magnetos con adquisición de lock-in a frecuencia $2f$ en este caso no se observa un cambio notable en la señal.

3.6. Conclusiones

En este trabajo se diseñó e implementó un sistema de para caracterización del grado de acople spin-orbita mediante la técnica EKMO. El EKMO es un fenómeno magneto-óptico que describe el cambio de los estados de polarización de la luz cuando se refleja en un material bajo el flujo de campo magnético y se puede explicar como una antisimetría en los elementos fuera de la diagonal del tensor dieléctrico ϵ . Por consiguiente, al cambiar el tensor dieléctrico tenemos también un cambio en el índice de refracción. El sistema se diseñó para poder abordar las tres configuraciones geométricas del efecto, el longitudinal, transversal y polar que dependen de la dirección del vector \mathbf{M} . En la implementación de la configuración LEKMO y TEKMO se tuvieron ciertos problemas en cuanto a la modulación de la señal, ya que el sistema era sensible a los cambios en la potencia del láser obteniendo mediciones que no eran completamente reproducibles y consistentes. Sin embargo, en la configuración PEKMO se cambió la modulación, con lo que se utilizó un PEM. Se midió con esta configuración una muestra magnética de CoFeB con una composición de $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}\text{B}_{20}$ se obtuvieron buenos resultados sobre todo en la configuración sensible a la diferencia de en amplitud de las componentes circulares σ^- y σ^+ que corresponde al parámetro ϵ_K donde la señal aumenta al aumentar el \mathbf{B} que es aplicado mediante un sistema de magnetos y controlado con la distancia existente entre ellos. Esto concuerda con las simulaciones de la respuesta del sistema donde se obtuvo que es más sensible a ϵ_K que a θ_K . El sistema tiene potencial para aumentar su sensibilidad en la configuración PEKMO cambiando el sistema de magnetos existente por sistema de electromagnetos con los que se puede controlar de manera más precisa y aumentar la intensidad de campo magnético. Por otro lado, con la modulación del estado de polarización utilizando el PEM se puede mejorar la señal para las configuraciones LEKMO y TEKMO.

Referencias

- [1] F. Qu, A. C. Dias, J. Fu, L. Villegas-Lelovsky, D. L. Azevedo, *Scientific Reports* **2017**, 7, 41044.
- [2] T. LaMountain, H. Bergeron, I. Balla, T. K. Stanev, M. C. Hersam, N. P. Stern, *Phys. Rev. B* **2018**, 97, 045307.
- [3] C. Bonin, *Efecto Kerr Magneto-Optico (MOKE)*, **2017**.
- [4] P. Oppeneer, *Theory of the Magneto-Optical Kerr Effect in Ferromagnetic Compounds*, **1999**.
- [5] J. I. T. O, *Scientia et Technica* **2006**, 3, DOI 10.22517/23447214.6337.
- [6] M. Melnichuk, L. T. Wood, *Phys. Rev. A* **2010**, 82, 013821.
- [7] U. Tiwari, R. Ghosh, P. Sen, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 2159.
- [8] Z. Q. Qiu, S. D. Bader, *Review of Scientific Instruments* **2000**, 71, 1243.
- [9] “Valev - Foreword,” can be found under <https://people.bath.ac.uk/vkv23/English/RechercheT0.htm>, **n.d.**
- [10] K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1981**, 20, 2403.
- [11] A. Arora, S. Ghosh, V. Sugunakar, *Review of Scientific Instruments* **2011**, 82, 123903.

Capítulo 4

4. Crecimiento de micropirámides de GaAs en fase líquida sobre substratos de GaP (001)

En el presente capítulo se describen los resultados del trabajo realizado sobre la formación de microestructuras piramidales truncadas mediante el crecimiento de GaAs en fase líquida sobre substratos GaP (001) en un sistema horizontal de epitaxia en fase líquida (LPE por sus siglas en inglés: “Liquid Phase Epitaxy”), empleando diferentes tiempos y temperaturas de contacto. Dichas condiciones de crecimiento se detallan en la sección 4.3.

El crecimiento de las pirámides se realizó en un sistema fuera de equilibrio debido principalmente a dos razones. Primera, existe un importante desacople de red entre la capa epitaxial y el substrato y, segunda, hay una desviación de la fase líquida y en el substrato de las composiciones de equilibrio. Se llevaron a cabo diferentes tipos de caracterización. Por simple inspección óptica (Sección 4.4.1), se observa que las pirámides tienen bases rectangulares cuyos lados largos orientados a lo largo de la dirección [110] y las dimensiones de las estructuras varían de acuerdo con las condiciones de crecimiento. Se estima el volumen crecido por unidad de área y también se calculan las tasas crecimiento que sorprendentemente son mucho más altas que las reportadas para el crecimiento de capas epitaxiales en condiciones cercanas al equilibrio. Posteriormente, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia espacialmente resueltas que se detallan en la sección 4.4.2. y muestran una fuerte dependencia espacial en longitud de onda de emisión e intensidad sobre la superficie de la micropirámide. Los rangos de longitudes de onda de emisión observados no corresponden al crecimiento de una capa epitaxial de GaAs ya que existe un corrimiento hacia el azul, por lo que se atribuye al crecimiento de aleaciones de GaAsP, lo que sugiere que los átomos de P son transportados desde el sustrato a la pirámide durante el crecimiento. Esto último se confirma mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (Sección 4.4.3). Ambos estudios nos ayudan a comprender mejor los procesos de síntesis y la distribución en composición de las muestras estudiadas.

4.1. Semiconductores III-V

El desarrollo tecnológico al que se ha llegado hasta la actualidad se debe en gran parte a la implementación de dispositivos donde podemos controlar la forma en que se comportan los electrones, esto basado en las propiedades de cierto tipo de materiales; en específico, materiales semiconductores. El silicio ha sido durante muchos años el semiconductor de uso general para sistemas optoelectrónicos; sin embargo, existe una familia de materiales que ha ampliado la cantidad de sistemas y aplicaciones como emisores de luz, fotodetectores, memorias, transistores, sensores, celdas solares, pozos y puntos cuánticos, superredes, entre muchos otros, de una manera extraordinaria durante los últimos años^[1]. Esta familia corresponde a los semiconductores III-V. Los ejemplos más claros son el GaAs que es uno de los compuestos semiconductores más utilizado y estudiado hablando tecnológicamente y el InP que es el principal actor en tecnologías optoelectrónicas que operan en longitudes de onda de comunicaciones ópticas^[2]. La ventaja de la mayoría de los compuestos III-V es que es posible entonar ciertas propiedades manipulando de manera eficaz las condiciones de crecimiento, como lo son la morfología de la capa epitaxial, los esfuerzos mecánicos en la capa sintetizada, el dopaje electrónico mediante átomos donadores y aceptores, la composición en el caso de aleaciones, defectos (anti-sitios, vacancias e inter-sitios), oxidación controlada, entre otros^[3]. Otro de los aspectos a considerar respecto al Si de banda prohibida indirecta, es que estos compuestos en su mayoría son materiales con energía de banda prohibida directa, lo cual implica que las transiciones electrónicas se realicen con una eficiencia mayor. Por otro lado, la movilidad electrónica es mayor en compuestos binarios que en Si, los cuales tienen aplicaciones inmediatas para trabajar con altas frecuencias^[4,5].

A pesar de que la existe una relativa diversidad de compuestos binarios, estos quedan limitados en aplicaciones a las propiedades intrínsecas del material. Sin embargo, la ingeniería de materiales mediante distintos métodos de síntesis que se pueden englobar en tres tipos principalmente, epitaxia en fase solida como lo es la síntesis por haz de iones, epitaxia en fase de vapor como la epitaxia por haces moleculares o, en el caso

del presente trabajo, la técnica LPE se ha encargado de estudiar en detalle dos vertientes principalmente. La primera, es que se han estudiado, desarrollado y sintetizado distintas aleaciones para dar lugar a compuestos ternarios y cuaternarios, como el $\text{Al}_x\text{Ga}_{x-1}\text{As}$ que es la aleación más importante y estudiada con aplicaciones tecnológicas en transistores y optoelectrónica de alta precisión, ya que esta puede ser entonable entre 1.42 eV hasta 2.12 eV dependiendo de la concentración de aluminio y es directa con $x < 0.4$, donde el valor de x denota la concentración molar de Al. Dicho compuesto también cuenta con una constante de red muy similar a la del GaAs^[6]. Por otra parte, en conjunto con estas nuevas aleaciones^[2,7,8], la fabricación heteroestructuras semiconductoras complejas^[9], como lo son super redes y estructuras de pozos cuánticos, dan lugar a una increíble diversificación de propiedades para la implementación de dispositivos que en general pueden trabajar en la mayoría del espectro electromagnético.

Como se mencionó anteriormente, es crucial el control de los parámetros para la capa epitaxial crecida, por lo que una parte esencial durante cualquier tipo de crecimiento, en cualquier sistema epitaxial es el sustrato donde se va a crecer el compuesto. Generalmente se busca que la capa epitaxial sea lo más homogénea posible para la mayoría de las aplicaciones; por lo que se utilizan sustratos con parámetros de red similares entre el sustrato y la película crecida^[10]. Sin embargo, esto no siempre es posible. Una de las mayores limitaciones para obtener capas epitaxiales de alta calidad es el desacople de red en mayor o menor medida, lo que conlleva a que la película crecida desarrolle cierto tipo de defectos. Para minimizar la existencia de dichos defectos se utilizan algunos métodos, como son los filtros de dislocaciones que pueden ser creados mediante crecimiento de capas intermedias utilizadas como buffers^[11], puntos cuánticos^[12], super redes^[13], o algunos que pueden ser estructurales^[14]. Sin embargo, también existe un gran interés en los crecimientos que se realizan con un alto porcentaje de desacople de red para comprender la dinámica de crecimiento de las capas epitaxiales y el correspondiente cambio en la estructura electrónica, debido a los

esfuerzos mecánicos que se producen durante el crecimiento; así como las posibles aplicaciones de estos sistemas.

4.2. Epitaxia de semiconductores con desacople de red

El desacople de red es la relación que existe entre los parámetros de la red cristalina del sustrato a la de la capa epitaxial crecida. Esta se define mediante: $f = (a_c - a_s) / a_s$, donde a_c y a_s son los parámetros de red de la capa epitaxial y del sustrato, respectivamente^[15]. Los valores estimados están normalizados unitariamente, sin embargo, en la literatura es común encontrar esta estimación en valor porcentual.

Se habla de grado de desacople de red con capas crecidas con un porcentaje mayor al 0.1%^[16]. Se establece un bajo grado de desacople de red si $f < 1\%$ ^[17]. Para materiales III-V se indica en algunos reportes como desacople de red grande a partir de $f > 2\%$ ^[18,19].

El desacople de red generalmente resulta en una acumulación de energía asociado al esfuerzo durante el crecimiento hasta el punto de que ésta excede la energía total de esfuerzo y es asociada con alguna transformación en la estructura de la capa crecida; a este punto se le conoce como espesor crítico, donde tenemos un estado energético más favorable para que la capa epitaxial se relaje^[19]. Las transformaciones estructurales más comunes son la formación de arreglos de islas nanocristalinas parcialmente relajadas, como puntos cuánticos y la formación de redes de dislocaciones de la capa epitaxial. De acuerdo con el grado de desacople y a la energía de esfuerzos durante la epitaxia, se clasifican tres tipos de modo de crecimiento. El primero es el modo Frank-van der Merwe, que es el más común en sistemas con desacople de red, donde comienza la nucleación el material tiende a extenderse sobre la semilla, formando una monocapa continua para posteriormente formar la nucleación de la monocapa secundaria. En este caso, monocapa por monocapa va creciendo con cierto grado de esfuerzo, generalmente pueden formarse defectos debido a dislocaciones. El siguiente modo es el de Volmer-Weber que implica la formación de islas discretas alrededor de las semillas de

nucleación en las que posteriormente se deposita mayor cantidad de material que conduce al crecimiento y coalescencia de estas islas tridimensionalmente. Por último, encontramos el modo Stranski-Krastanov, en el cual, al comienzo de la nucleación, se depositan monocapa por monocapa hasta llegar cierto espesor crítico donde posteriormente se da lugar a la nucleación de islas tridimensionales. En general, es una combinación de los dos modos antes descritos^[20].

4.2.1. Métodos de crecimiento de capas epitaxiales desacopladas

Con respecto a los mecanismos de crecimiento podemos mencionar principalmente dos: en MBE, las capas epitaxiales de semiconductores III-V altamente estresadas y con desacople de red, crecen bajo el modo Stranski-Krastanov. En este caso, las primeras capas crecen bajo la condición energética $\sigma_{\text{epi}} + \sigma_i < \sigma_s$, donde σ_{epi} es la energía de la capa epitaxial, σ_i es la energía de la interfaz y σ_s es la energía de la superficie del sustrato. En estas condiciones, la capa epitaxial es bidimensional, es decir, planar. El desacople de red genera energía elástica potencial adicional en la capa epitaxial durante el crecimiento, que aumenta con el grosor. Finalmente, a un grosor crítico, la acumulación de energía elástica invierte la relación de energías (es decir, $\sigma_{\text{epi}} + \sigma_i > \sigma_s$) y se promueve el crecimiento de islas^[21]. Este mecanismo se ha utilizado ampliamente para formar estructuras nanométricas de baja dimensión, tales como puntos cuánticos en el sistema InAs/ GaAs^[22,23].

4.2.1.1 Epitaxia en fase líquida

La epitaxia en fase líquida (LPE, por sus siglas en inglés) es el método de crecimiento que utilizamos en el presente trabajo de tesis. Es utilizado generalmente para el crecimiento de compuestos semiconductores III-V binarios, ternarios y cuaternarios, ya que se pueden obtener capas epitaxiales de gran calidad y de manera sencilla, comparado con otros métodos epitaxiales. Tiene importancia en aplicaciones optoelectrónicas porque no solo se pueden producir homocapas de gran calidad, sino que también se han realizado crecimientos de heteroestructuras complicadas mediante LPE^[24]. En conjunto con lo anteriormente mencionado, cada vez se requiere reducir

constantemente el tamaño de los dispositivos y aumentar la potencia de trabajo de estos, por ello es de gran importancia también conocer la dinámica de síntesis de estos compuestos. Además, LPE se ha convertido en una herramienta para conocer no solo la dinámica de crecimiento sino también la pureza y defectos en capas epitaxiales^[25]. Las principales ventajas de LPE es que se pueden crecer aleaciones con temperaturas de crecimiento relativamente bajas. El crecimiento cristalino de capas con baja densidad de defectos intrínsecos o extrínsecos es otro de los puntos que debemos tomar en cuenta. Otra ventaja que nos ofrece LPE es que podemos hacer una secuencia de crecimientos de capas epitaxiales desde una serie de soluciones con diferentes composiciones y que posean una temperatura *liquidus* similar, con tasas de crecimiento altas. Por último, se puede controlar la cantidad de vapor volátil para cierto tipo de elementos como el P en InP o As en GaAs trabajando con temperaturas por debajo del punto de fusión de los materiales^[26].

Este crecimiento consiste en la deposición de una capa cristalina isoestructural con un sustrato también cristalino, desde la fase líquida de una solución. En general esto se realiza mediante una fuerza motriz termodinámica; es decir que haya flujo, transporte y difusión de masa. Generalmente esto se hace enfriando el sustrato por debajo de la temperatura *liquidus* T^l del material que se depositará. Para poder promover el crecimiento desde la fase líquida en el sustrato se necesitan cumplir en general con una serie de mecanismos. Primero, se tiene que crear una supersaturación de la solución, para después introducir el sustrato en la fase líquida sobre el cual ocurrirá la precipitación de la película cristalina. Se controla la morfología, uniformidad y perfección de la capa epitaxial para posteriormente remover el sustrato que está en contacto con la fase líquida^[26].

LPE se usa generalmente para producir capas epitaxiales planas muy cercanas a las condiciones de equilibrio; esto es, la diferencia entre los potenciales químicos de los elementos de las fases líquida y sólida es muy pequeña y el desajuste de la red entre el sustrato y la capa epitaxial también es pequeño. El grosor de la capa epitaxial depende de la temperatura de crecimiento (T_C), la sobresaturación y el tiempo de contacto (τ_c).

No obstante, también se ha reportado el crecimiento de LPE de capas epitaxiales con desacople de red en condiciones de no equilibrio^[27-30]. La condición fuera de equilibrio resulta de desviaciones de las concentraciones de equilibrio de las especies involucradas. En estas circunstancias, la energía de la fase sólida G_S se vuelve mayor que la de la fase líquida G_L ($\Delta G_{S-L} = G_S - \sum_{i=0}^n n_{0i} \mu_i^l(T_0) > 0$). Esto hace que la temperatura de equilibrio en la interfaz, entre el sustrato y la fase líquida T_{S-L}^{Eq} , disminuya con respecto a T^L . Además, la energía elástica generada en la capa epitaxial debido al desajuste de la red aumenta la energía G_{EL} de la fase sólida de la capa epitaxial en formación $\Delta G_{EL-L} > 0$, lo que disminuye la temperatura de equilibrio entre la fase líquida y la capa epitaxial T_{Epi-L}^{Eq} . Combinados, dichos fenómenos provocan el sobrecalentamiento de la fase líquida en la interfaz líquido-sólido y, en consecuencia, la disolución del sustrato en contacto con la fase líquida.

En sistemas con baja desviación de las condiciones de equilibrio, la disolución del sustrato se puede suprimir mediante el sobre-enfriamiento inicial de la fase líquida y el contacto con el sustrato por debajo de T^L . El detalle experimental de este método de crecimiento utilizado se describirá en la sección 4.3.2.

4.2.2. Aplicaciones de capas epitaxiales desacopladas

Existen algunas aplicaciones que se han dado a crecimientos con desacople de red, donde se induce y controla el esfuerzo de las capas epitaxiales, lo cual generalmente se hace para modificar las propiedades de las bandas de conducción y de valencia; así como propiedades ópticas de los materiales.

Se han desarrollado dispositivos basados en estructuras con gran desacople de red. En el caso de tecnologías basadas en Si-Ge, se han desarrollado dispositivos que trabajan en el infrarrojo^[31]. Se producen capas epitaxiales tensadas para poder modificar la absorción de los materiales. Esto generalmente ha sido reportado bajo el mecanismo de avalancha. En el caso de materiales semiconductores III-V se han desarrollado dispositivos como fotodetectores de InSb sobre Si^[32], crecidos sobre una serie de capas

buffer para disminuir los defectos producidos por el desacople de red. Por otro lado, se han reportado fotodetectores de cascada-interbanda de superredes de InAs/GaSb crecidas sobre substratos de GaAs con un desacople de red grande con una buena respuesta a temperatura ambiente. Se han reportado fotodetectores de tipo nBn de InAsSb^[33] crecidos sobre substratos de GaAs con buena respuesta en el rango de temperatura de 200-240 K. Estos detectores basados en semiconductores III-V son diseñados para operar en el infrarrojo medio.

Otra de las aplicaciones de crecimiento de capas epitaxiales con desacople de red es el desarrollo de dispositivos emisores de luz. Se han reportado emisores de luz basados en pozos cuánticos de InGaN, donde se induce un esfuerzo en la capa epitaxial crecida controlando la concentración de In y con ello sintonizar la longitud de onda de emisión de los dispositivos^[34].

La ingeniería de materiales ha podido controlar los esfuerzos con los que crecen estructuras nanométricas. Un ejemplo de ello son el crecimiento de puntos cuánticos de InAs/GaAs, donde primero se crece una capa buffer para disminuir los defectos de la capa epitaxial. Sin embargo, se cambia la concentración de In para disminuir o aumentar la tensión de la capa epitaxial crecida y con ello entonar las propiedades ópticas de las nanoestructuras con aplicaciones en láseres de puntos cuánticos. Por otro lado, se utilizan este tipo de puntos cuánticos como filtros de dislocaciones que sirven para disminuir los defectos en capas epitaxiales consiguientes^[35].

En sistemas con gran desacople de red se han desarrollado otro tipo de estructuras nanométricas, denominados nanoalambres. Se ha reportado que se puede modular ampliamente el ancho de banda prohibida de nanoalambres de GaAs crecidos mediante MBE en substratos de Si, colocando recubrimientos de InGaAs e InAlAs alrededor de los nanoalambres^[36]. Debido al gran desacople de red entre los materiales se puede inducir un esfuerzo en la capa epitaxial crecida del recubrimiento, que conlleva al cambio de las propiedades optoelectrónicas de los nanoalambres. Por otro lado, se cambia la composición de las aleaciones de recubrimiento, así como el ancho de las

mismas con lo que se puede reducir el ancho de banda hasta un 40%, convirtiendo así estos nanoalambres en un sistema de material versátil para aplicaciones a dispositivos fotónicos en el infrarrojo cercano. Esto incluye las ventanas de telecomunicaciones en 1.3 μm y potencialmente en 1.55 μm .

Se han reportado dispositivos de celdas solares de gran eficiencia en sistemas con gran desacople de red. Celdas solares de GaSb sobre GaAs, donde se tiene un desacople de red de 7.8% se han crecido mediante MBE. Se ha reportado la formación de dislocaciones se confinan a lo largo de la interfaz y evitando que se propaguen en dirección al crecimiento logrando así eficiencia cuántica externa por encima del 30%^[37]. Por otro lado, se han reportado crecimiento de dispositivos de GaAsP sobre GaP/Si, donde el desacople de red es de 3.1%. Sin embargo, la mayoría de los defectos se sitúan en el buffer crecido de GaP, obteniendo gran calidad en los dispositivos con eficiencias mayores al 30%^[38].

4.3. Síntesis de micropirámides

En este trabajo se empleó un sistema horizontal de LPE con GaAs en fase líquida sobre substratos de GaP (001) con diferentes condiciones de crecimiento que se detallarán en las siguientes subsecciones.

4.3.2. Sistema de epitaxia en fase líquida

Existen diferentes configuraciones de sistemas de crecimiento. En nuestro caso se utilizó un sistema horizontal típico basado en un bote de grafito con multicompartimiento que se compone de dos partes principales. El primero, es un cuerpo de grafito de alta calidad que está fijo, con múltiples celdas donde se depositan los materiales que se funden o la solución líquida que se utilizará para el crecimiento epitaxial. El segundo, es una regla deslizante de grafito, donde se coloca el sustrato y que está en contacto con la fase líquida. El bote se coloca inmerso en un tubo de cuarzo semitransparente con un flujo constante de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 de alta pureza y éste, a su vez, se sitúa dentro de un horno en donde se puede controlar finamente la temperatura (Ver figura 24)^[39,40].

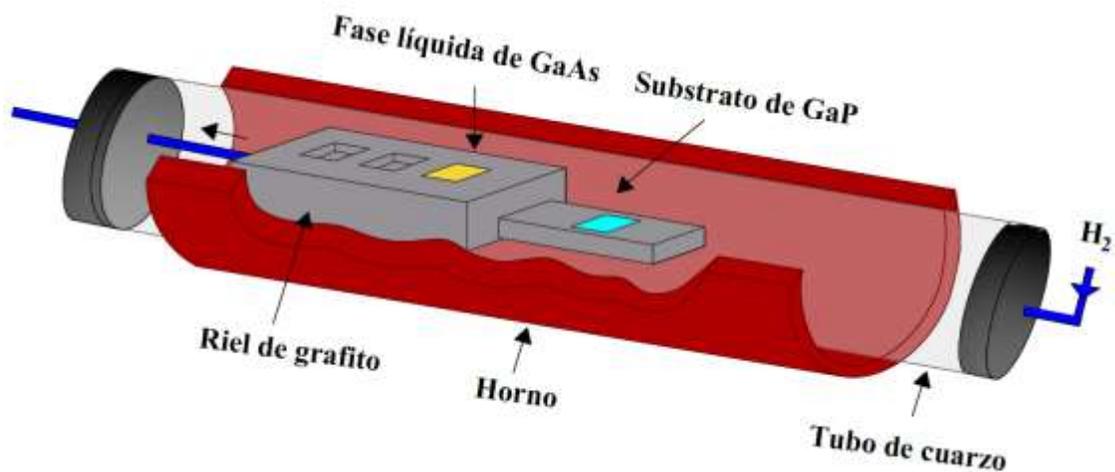


Figura 24 Diagrama del sistema de epitaxia en fase líquida

El crecimiento se realizó mediante un proceso de rampa de enfriamiento^[26] en donde primero se crea una rampa ascendente de temperatura con un incremento constante de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a la T^L establecida, donde se sobresatura la fase líquida de GaAs. Para completar la sobresaturación se pone en contacto la fase líquida con un sustrato GaAs semi-aislante durante una hora previo al contacto. Posteriormente, se establece la T_C y se crea una rampa descendente con una velocidad constante de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Al llegar a T_C se pone en contacto la fase líquida con el sustrato de GaP durante τ_c . El tiempo de contacto es medido manualmente con una precisión de 0.5 seg. Por último, la temperatura continúa descendiendo hasta llegar a temperatura ambiente (Ver figura 25).

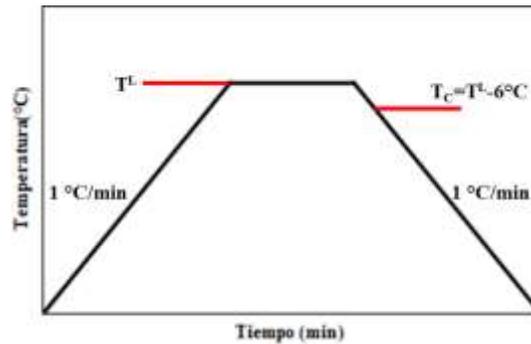


Figura 25 Curva de temperatura utilizada para el crecimiento por epitaxia en fase líquida donde T^L es la temperatura líquida y T_C es la temperatura de crecimiento

4.3.2. Sistema GaAs/GaP

El GaAs es el material semiconductor más estudiado y más importante hablando tecnológicamente que tiene propiedades ópticas y electrónicas superiores a las del silicio^[41]. Es un material que cristaliza en estructura zinc-blenda, tiene una banda prohibida directa en 1.42 eV ^[2] a temperatura ambiente, que se traduce en una absorción y emisión de luz eficiente, que lo hacen un material adecuado para aplicaciones en el cercano infrarrojo como emisores de luz, diodos laser, celdas solares, fotodetectores, transistores, entre muchas otras aplicaciones^[4,42]. Tiene gran movilidad electrónica, que lo hace un material potencialmente aplicado a circuitos integrados de alta

frecuencia de trabajo. Tiene un parámetro de red de $a_{GaAs} = 5.65325 \text{ \AA}$ por lo que también se utiliza como sustrato y generalmente en distintas aleaciones para crear compuestos ternarios y cuaternarios, las más importante por las aplicaciones de alta precisión en ancho de banda prohibida son las aleaciones de $Al_xGa_{1-x}As$.

El GaP es un material que cristaliza en estructura zinc-blenda. Es un material semiconductor indirecto, cuya banda prohibida a temperatura ambiente es de $2.35 \text{ eV}^{[2]}$. Sin embargo, mediante la adición de nitrógeno, zinc u oxígeno, como dopantes ha tenido una amplia importancia comercial en producción de diodos emisores de luz rojos, verdes y amarillos formando la capa activa del mismo. Por otro lado, también se ha utilizado este material como sustrato para diodos emisores rojos y verdes. Como sustrato generalmente se producen obleas de 2 pulgadas de diámetro que son crecidas en su mayoría con el proceso Czochralski que producen lingotes en direcciones (001) y (111). En estos sustratos generalmente la densidad de dislocaciones es alta ($\sim 10^5/\text{cm}^2$)^[43].

Generalmente el crecimiento de capas epitaxiales se hace en condiciones cercanas al equilibrio, por lo que se desprecia la reacción del sustrato durante la epitaxia. Para el caso del sistema GaAs/GaP el desacople de red es de 3.7%, resultando en un crecimiento fuera del estado de equilibrio. En nuestro caso particular tendremos que analizar la dinámica del crecimiento tomando en cuenta lo que pasa con el sustrato^[2,44].

4.3.3. Condiciones de crecimiento

Para realizar el crecimiento se realizó el clivaje de los sustratos de la oblea pulida de GaP (001) sin dopaje y se realizó la limpieza de cada uno. Para la limpieza, el sustrato se introduce en un baño sónico de acetona durante 5 minutos para eliminar restos de orgánicos y grasas. Para eliminar los restos de acetona se somete posteriormente a un baño sónico con alcohol isopropílico. Por último, se somete una vez más a un baño sónico con agua destilada, que elimina los restos del alcohol. Una vez terminado el sonicado la muestra se sopletea con N_2 de alta pureza.

Para la fase líquida se utilizaron alrededor de 2500 mg de Ga con pureza de 5N a una precisión de 1 mg. Se utilizaron 20 mg de GaAs policristalino con pureza de 6N, cantidad que es un poco menor a la utilizada para sobresaturar la fase líquida. Sin embargo, previamente se describe el proceso para completar la sobresaturación, haciendo contacto entre fase líquida y un sustrato de GaAs a T^L . La fase líquida es sobresaturada por 6 °C con T_C de 594°C, 644°C y 694°C y τ_c de 5 seg y 15 seg. Las condiciones de crecimiento de cada muestra se pueden observar en la Tabla 2.

Muestra	τ_c (s)	T_c (°C)
M1	5	594
M2	5	644
M3	5	694
M4	15	594
M5	15	644

Tabla 2 Parámetros de crecimiento de las muestras de GaAs en fase líquida sobre sustratos de GaP (001), donde τ_c corresponde al tiempo de contacto y T_C corresponde a la temperatura de crecimiento.

4.4 Caracterización de microestructuras piramidales

Para caracterizar los crecimientos realizados, se realizó en primera instancia, una inspección óptica de cada una de las muestras, con una magnificación máxima de 100x, observándose las principales características (sección 4.4.1). Para evaluar las propiedades ópticas de las muestras se realizaron mapeos espacialmente resueltos de microfotoluminiscencia (μ FL), con una fuente de excitación de 633 nm y una resolución espacial de $1\mu\text{m}$ utilizando un objetivo de microscopio 100x (Sección 4.4.2). Por otro lado, para conocer la distribución de los elementos que forman la capa epitaxial crecida se realizaron mapeos espacialmente resueltos de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDERX), con una resolución espacial de $0.5\mu\text{m}$ que se detallará en la sección 4.4.3.

4.4.1 Inspección óptica

La inspección óptica del crecimiento se realizó mediante un microscopio óptico utilizando un objetivo de 100x, donde en primera instancia se puede observar la ausencia de una capa planar crecida. En cambio, podemos encontrar crecimiento de microestructuras piramidales truncadas orientadas en lo largo de la dirección cristalográfica [110]. Otro de los aspectos importantes que se observaron fue la existencia de “pits” en el substrato, lo que sugiere disolución del mismo (Ver Figura 26). Se puede observar que el tamaño de las pirámides aumenta con T_C y τ_c .

Con lo anteriormente observado, se pudieron realizar ciertas estimaciones en cuanto a la densidad de pirámides por unidad de área en cada una de las muestras. También se pudo estimar la altura promedio de las pirámides. Por otro lado, se pudo estimar el volumen promedio de las pirámides crecidas en cada una de las muestras y con ello la tasa de crecimiento por unidad de área. De la geometría de las pirámides se calcularon los planos laterales que conforman las microestructuras. Los detalles de las estimaciones a partir de la inspección óptica se detallan en las siguientes subsecciones y los resultados resumidos en la tabla 3.

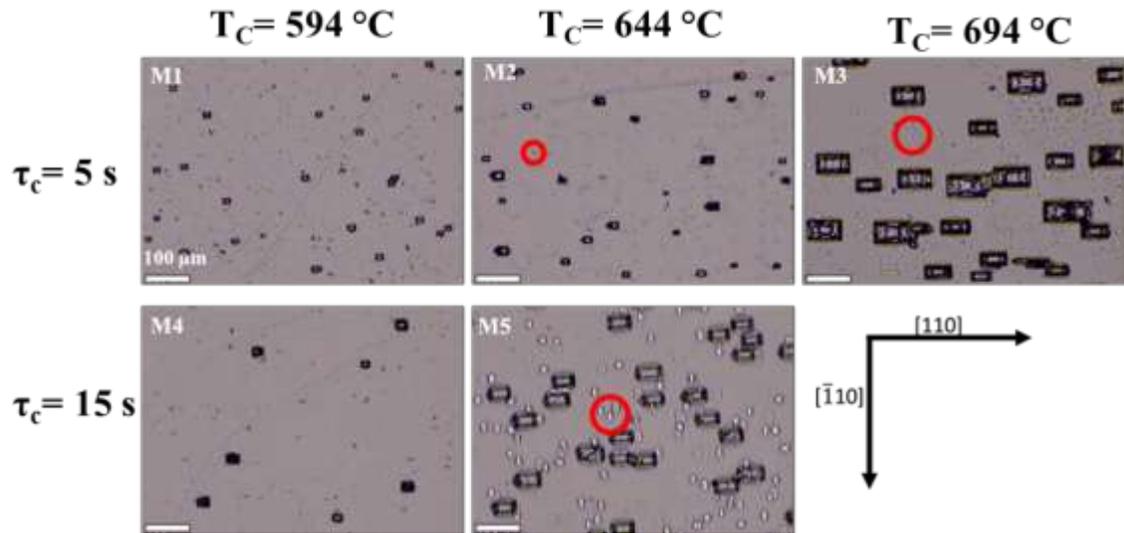


Figura 26 Micrografía óptica 10X de las distintas muestras crecidas con distintos tiempos de contacto y temperaturas de crecimiento, dentro de los círculos rojos se observan pits debido a la disolución del sustrato.

4.4.1.1 Densidad de micropirámides por unidad de área

Para estimar la densidad de pirámides (σ_p) se realizaron microfografías de microscopía óptica en diferentes áreas para cada una de las cinco muestras. Posteriormente, para cada muestra se realizó un conteo de las microestructuras para todas las microfografías ópticas obtenidas. Posteriormente se realizó un promedio de microestructuras por unidad de área para cada muestra. La ventana óptica del microscopio utilizado proporciona un área de trabajo de $350 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$. Sin embargo, para mayor simplificación se expresa σ_p en cantidad de pirámides por cm^2 . El valor de σ_p es mayor cuando tenemos T_C más altas y τ_c más largos. Existe una excepción a lo anterior en el caso de la muestra M3, donde σ_p es menor ($1.37 \cdot 10^4/\text{cm}^2$), a pesar de tener una T_C mayor. Sin embargo, el tamaño de las microestructuras en esta muestra es notablemente mayor. Para las muestras M1 y M2 ($\tau_c = 5$ seg) la σ_p aumenta con T_C de $1.48 \cdot 10^4/\text{cm}^2$ a $1.60 \cdot 10^4/\text{cm}^2$. Para el conjunto con $\tau_c = 15$ seg la diferencia es mayor respecto a T_C , donde para la muestra M4 se tiene una σ_p de $0.40 \cdot 10^4/\text{cm}^2$. Para la muestra M5 la densidad es de $1.48 \cdot 10^4/\text{cm}^2$ (Figura 25).

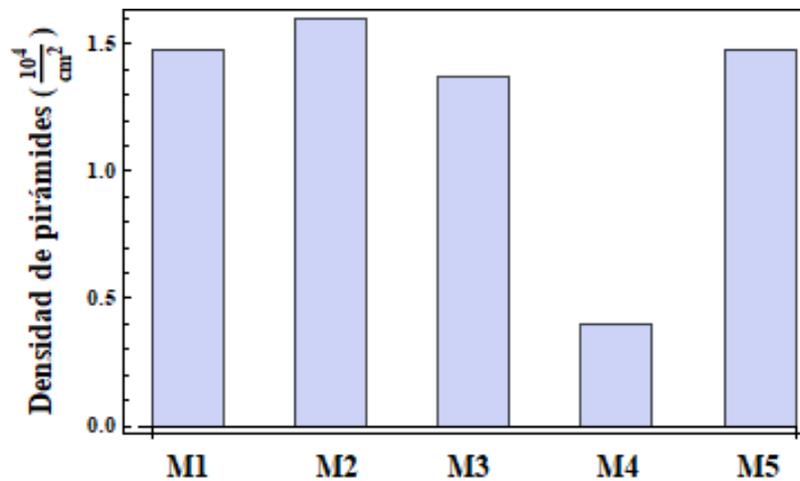


Figura 27 Densidad de pirámides por unidad de área (1 cm^2) de cada muestra crecida.

4.4.1.2 Altura promedio de micropirámides.

La altura de las microestructuras piramidales se hizo utilizando el método de enfoque de la imagen en distintos planos con el objetivo de microscopio. Primero, se enfoca la muestra en el plano superficial del sustrato y se toma la altura relativa del brazo del objetivo de microscopio en micrómetros. Posteriormente, se sube el brazo del objetivo del microscopio hasta enfocar el plano superficial superior de la micropirámide y se vuelve a tomar la altura en micrómetros. Por último, se realiza la diferencia entre la altura inicial y final. El proceso se realizó con múltiples microestructuras obteniendo así una altura promedio para cada muestra. En este caso, la altura de las microestructuras también exhibe una dependencia con T_C y τ_c . En los crecimientos, las alturas promedio en el caso de $\tau_c = 5$ seg son de $4.1 \mu\text{m}$, $4.7 \mu\text{m}$ y $10.8 \mu\text{m}$, para las distintas T_C , respectivamente. Con $\tau_c = 15$ seg, las alturas son de $6.5 \mu\text{m}$ y $7.8 \mu\text{m}$ para las muestras M4 y M5, respectivamente (Figura 28).

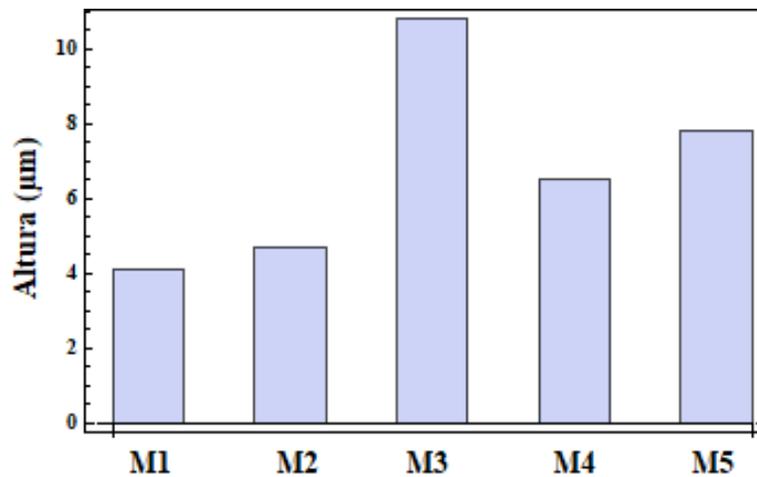


Figura 28 Altura promedio de las micropirámides para cada una de las muestras crecidas.

4.4.1.3 Estimación de la tasa de crecimiento

Debido a que el crecimiento epitaxial del sistema GaAs/GaP no fue planar, la tasa de crecimiento de las muestras crecidas se tuvo que estimar en torno a la densidad promedio de pirámides. Se calcula el volumen de una microestructura correspondiente a una pirámide rectangular truncada ($V = h/3(A_1 + A_2 + \sqrt{A_1 \times A_2})$) donde A_1 (A_2) corresponde a la superficie de la base (plano superior) de la micropirámide y h corresponde a la altura de la estructura. Posteriormente, obtenemos el volumen total de material depositado durante el crecimiento, que se traduce en multiplicar el volumen unitario de una pirámide de cada muestra por la densidad promedio de pirámides por unidad de área previamente estimado. Por último, dividimos el volumen total obtenido entre el tiempo de contacto. Entonces, la tasa de crecimiento está dada por $T_{cr} = \sigma V / \tau_C$, donde σ es la densidad de pirámides y V es el volumen unitario de la micropirámide. Las tasas de crecimiento no son constantes para todas las muestras sino que presentan una dependencia con T_C , obteniéndose para las muestras M1 ($T_{cr} = 0.43 \mu\text{m}/\text{min}$) y M4 ($T_{cr} = 0.23 \mu\text{m}/\text{min}$) que se crecieron a T_C más baja ($594 \text{ }^\circ\text{C}$), estos valores presentan una tasa de crecimiento menor a las tasas de crecimiento estimadas para un crecimiento en condiciones cercanas al equilibrio (típicamente 1

$\mu\text{m}/\text{min}$). Para el caso de las muestras M2 y M5 ($T_c = 644\text{ }^\circ\text{C}$) las tasas de crecimiento aumentaron notablemente, obteniéndose tasas de crecimiento de $2.8\ \mu\text{m}/\text{min}$ y $2.1\ \mu\text{m}/\text{min}$, respectivamente y mayor al de un crecimiento cercano a condiciones de equilibrio. Extraordinariamente, en la muestra M3, la deposición de material crecido aumentó considerablemente respecto a las anteriores muestras, obteniéndose así una tasa de crecimiento de $7.53\ \mu\text{m}/\text{min}$ (Figura 29).

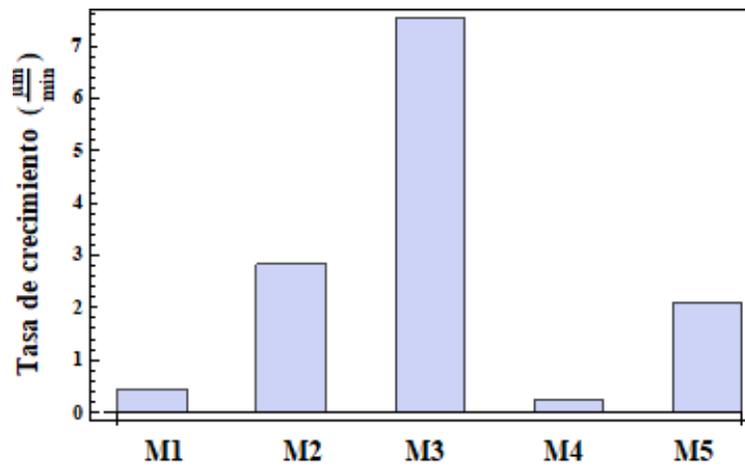


Figura 29 Tasa de crecimiento estimada para todas las muestras crecidas dada en $\mu\text{m}/\text{min}$

4.4.1.4 Estimación de planos cristalinos laterales.

Para estimar los planos laterales solo se empleó una relación trigonométrica para calcular el ángulo existente entre el plano de crecimiento del sustrato y el plano lateral en cuestión. Para obtener dicho ángulo simplemente obtenemos $\tan^{-1}(h/L)$ donde h es la altura de la pirámide y L es la diferencia del ancho de la base y el plano superior de la pirámide dividida por dos para obtener la componente horizontal del plano. De lo anterior se obtuvieron ángulos con un rango entre 52° y 55° . Con dicha estimación solamente hubo que corroborar a cuales planos corresponden, de la tabla de ángulos interplanares para sistemas cúbicos de Bozorth^[45]. En nuestro caso el plano de crecimiento corresponde a un plano $\{100\}$, para los ángulos estimados los planos

laterales corresponderían a la familia {111}. Todos los resultados obtenidos de la inspección óptica se engloban en la Tabla 3

Muestra	σ_p , ($10^4/\text{cm}^2$)	Altura, (μm)	T_{cr} ($\mu\text{m}/\text{min}$)
M1	1.48	4.1	0.43
M2	1.60	4.7	2.83
M3	1.37	10.8	7.53
M4	0.40	6.5	0.23
M5	1.48	7.8	2.10

Tabla 3 Estimaciones realizadas a partir de la inspección óptica realizada donde σ_p es la densidad de pirámides por unidad de área y T_{cr} es la tasa de crecimiento de las muestras.

4.4.2 Mediciones de fotoluminiscencia

Para realizar la caracterización de las propiedades ópticas de las muestras crecidas se realizaron mediciones de fotoluminiscencia con resolución espacial. El fenómeno de fotoluminiscencia se basa en la absorción de energía y posteriormente la emisión de esta en forma de luz. Consiste en una fotoexcitación de la muestra, un proceso de relajación energético y un proceso de radiación fotónica y es una técnica generalmente usada en materiales semiconductores. La observación de fotoluminiscencia se puede describir como una correlación entre un estado energético asociado con la energía de transición correspondiente a cierto material. Para realizar las mediciones se utilizó un sistema de microscopía Raman **WiTec alpha300** que permite obtener mapeos

bidimensionales de alta resolución. Como fuente de excitación se empleó un láser con una longitud de emisión 632.8 nm enfocado con un objetivo de microscopio 100X, logrando una resolución espacial de alrededor de 1 μ m de diámetro de spot. Para la parte de detección se utilizó un espectrómetro con un sensor CCD enfriado a -60 °C. Las mediciones se hicieron utilizando una rejilla de 600 líneas/mm, en un rango espectral de 750 nm a 840 nm, que corresponde en número de onda de 2450 cm⁻¹ a 3900 cm⁻¹ por lo que la señal Raman de los principales modos vibracionales del GaAs y GaP (250 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹) no interfiere con la señal de fotoluminiscencia medida. Todas las mediciones de fotoluminiscencia se llevaron a cabo a temperatura ambiente (300 K).

4.4.2.1 Mapeos de distribución de intensidad de fotoluminiscencia

Para el análisis de las muestras se realizaron los mapeos 2D de distribución de intensidad sobre la superficie del plano superior de las micropirámides, con pasos en ambas direcciones de 500 nm entre cada punto medido para las muestras de mayor tamaño, mientras que para las muestras más pequeñas se realizaron pasos cercanos a la resolución del sistema piezoeléctrico, que es de alrededor 200 nm. En cada uno de estos puntos se registra un espectro, con un tiempo de integración de 500 ms. Posteriormente, para el análisis se integra el área bajo la curva de cada espectro para obtener la intensidad de fotoluminiscencia en cada punto. Por último, con todos los espectros formamos una imagen bidimensional con la distribución espacial de FL.

De los mapeos se puede apreciar que en ninguna de las muestras crecidas la intensidad de FL es homogénea. En la figura 30 se observar que en la muestra M1 la diferencia en intensidad no es tan marcada; sin embargo, la intensidad de FL es mayor en los bordes y las esquinas del plano superficial de la micropirámide. También en el centro de la pirámide la intensidad es un poco mayor en comparación con el resto de las áreas. Para la muestra M2 el cambio de intensidad es más notable, es mayor en los bordes de la superficie, las esquinas no tienen esta vez una contribución tan grande y en algunas partes del centro de la pirámide tienen una contribución mayor. Para el caso en donde

la distribución de FL es más notable, dentro del conjunto de muestras y en donde $\tau_c=5$ s, es la muestra M3, crecida a mayor temperatura, para la cual la contribución es mayor solo en los bordes laterales de la estructura y en la parte central superior; mientras que en el centro la intensidad de FL es más baja.

Las estructuras crecidas con $\tau_c=15$ s la distribución de intensidades es muy similar en ambas muestras (M4 y M5), en este caso es muy notable la disparidad. En estas muestras la emisión de FL es más intensa en las esquinas del plano superficial. Por otro lado, la emisión en el centro de ambas muestras es notablemente menor.

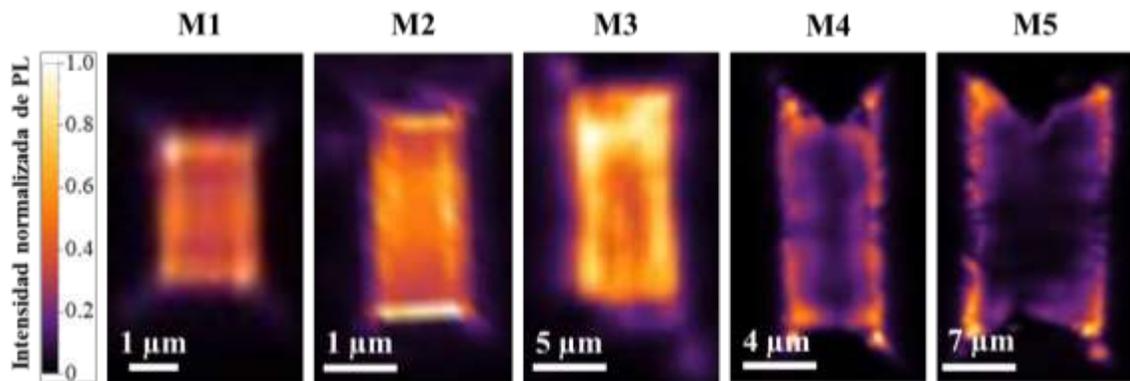


Figura 30 Mapeos de distribución normalizada de intensidad de fotoluminiscencia de las muestras crecidas.

4.4.2.2 Mediciones espacialmente localizadas

De las mediciones realizadas se extrajeron espectros de fotoluminiscencia de puntos de interés. Principalmente se extrajeron espectros en el centro, en los bordes y en los vértices del plano superior de las pirámides. De los espectros que se extrajeron del centro se pudo hacer un análisis de la longitud de onda central de emisión y se estimó el ancho medio de los espectros para cada muestra. La longitud de onda central no tiene una dependencia directa con T_C o τ_c . Las muestras M1, M3 y M4 tienen una longitud de onda por debajo de 800 nm, en 791 nm, 794 nm y 796 nm, respectivamente. La

muestra M5 es la que emite en una longitud de onda mayor, en 811 nm, mientras que la muestra M2 tiene una longitud de onda central de 804 nm (Ver Figura 31).

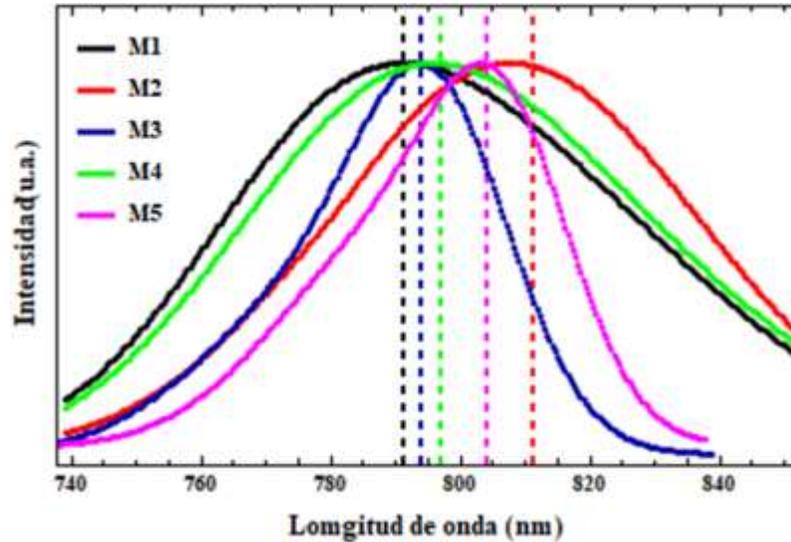


Figura 31 Espectros de fotoluminiscencia extraídas del centro del plano superior de una pirámide de las muestras crecidas, en líneas punteadas se señala la longitud de onda central para cada espectro

Respecto al ancho medio de los espectros de FL se nota una dependencia con T_C ya que este disminuye cuando aumenta la temperatura. Para el conjunto de muestras M1, M2 y M3 con $\tau_c = 5$ s, el ancho medio estimado es de 71 nm, 68 nm y 34 nm, respectivamente. En este conjunto de muestras el cambio realmente fue notable con la muestra M3 que fue la $T_C = 694$ °C; sin embargo, para las muestras M4 y M5 el ancho medio disminuye considerablemente entre una y otra, donde para M4 se tiene un ancho medio de 77 nm y para la M5, 36 nm (Figura 32a).

De los espectros que se midieron en los bordes y vértices de la superficie de la micropirámide se corroboró lo antes mencionado acerca de la diferencia en intensidad de FL respecto a la posición. Por otro lado, algo que se observó es un corrimiento hacia el azul de los espectros tomados desde el centro hacia la periferia que no tienen una dependencia con T_C o τ_c .

Para la muestra M1 se estimó un corrimiento de 9.7 nm, en cambio la muestra M2 presenta el corrimiento más bajo de 5.5 nm. Las muestras M4 y M5 presentaron corrimientos similares de 8.4 nm y 8.7 nm. Por último, la muestra M3, se comportó diferente a las demás, ya que presentó un corrimiento hacia bajas energías el cual fue de 11.5 nm (Ver Figura 32b).

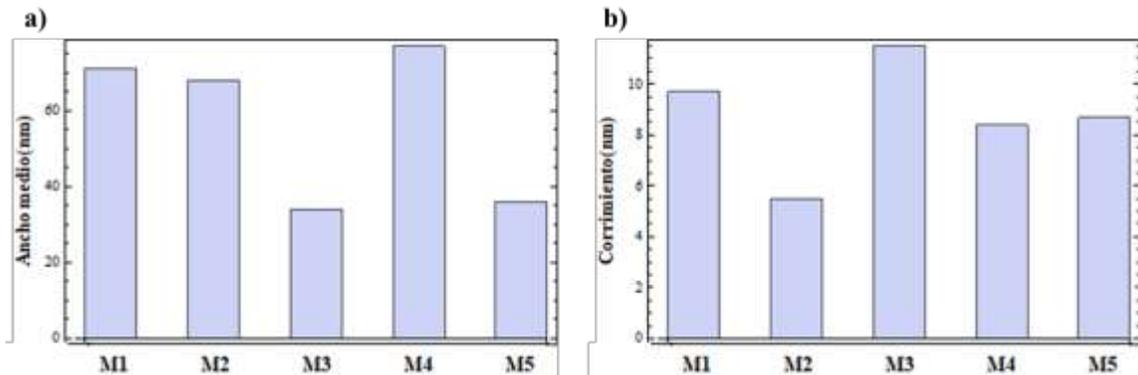


Figura 32 a) Ancho medio estimado para cada una de las muestras indicadas, b) corrimiento en longitud de onda hacia el azul del centro de la pirámide hacia la periferia para cada muestra crecida.

4.4.2.3 Estimación de la composición de Fósforo a partir de longitud de onda de emisión.

Con las mediciones de FL realizadas se pudo determinar que la composición de las micropirámides no era solo material de GaAs, ya que la emisión de las estructuras oscila alrededor de 800 nm que es más baja que GaAs en estado puro. Con base a lo observado en la inspección óptica, y en donde encontramos un crecimiento no planar y pits, que sugieren la disolución del substrato y se puede establecer que las pirámides crecidas realmente son una aleación de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ya que el material disuelto del substrato se incorpora a la fase líquida. Se estimó la cantidad de átomos de P a partir de la longitud de onda de emisión^[2]. Para ello se utilizó la dependencia de energía de banda prohibida con la composición de una aleación ternaria que se ajusta a una forma cuadrática simple:

$$E_g(A_{1-x}B_x) = (1-x)E_g(A) + xE_g(B) - x(1-x)C, \quad (1)$$

donde E_g es la energía de banda prohibida, C es llamado el parámetro de inclinación que representa la interpolación lineal entre dos compuestos binarios A y B y x es la composición binaria del compuesto B . Este parámetro en compuestos III-V generalmente es positivo y puede, en principio, tener una dependencia en la temperatura. Para aleaciones de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, el parámetro C ha sido calculado y se recomienda tomar valor de 0.19. Por lo tanto, para nuestro sistema ternario obtenemos que (1) sería:

$$E_g(\text{GaAs}_{1-x}\text{GaP}_x) = (1-x)E_g(\text{GaAs}) + xE_g(\text{GaP}) - x(1-x)C. \quad (2)$$

En nuestro caso nosotros conocemos la energía de banda prohibida a partir de la emisión de las muestras crecidas, Por lo que tenemos que estimar $E_g(\text{GaAs})$ y $E_g(\text{GaP})$ que están dadas por (3) y (4) respectivamente, para obtener la concentración de GaP. En el caso de GaAs, se utiliza el ajuste de Varshni dependiente de la temperatura:

$$E_g(\text{GaAs}) = E_{g0}(\text{GaAs}) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}, \quad (3)$$

donde T es la temperatura en K y E_{g0} es la energía de banda prohibida a $T=0$ K. Los parámetros α y β son los parámetros de ajuste de Varshni. Para el caso de GaP, al ser un material indirecto la energía de banda prohibida está dada por el siguiente ajuste dependiente de la temperatura:

$$E_g(\text{GaP}) = 2.886 + 0.1081 \left[1 - \coth \frac{164}{T} \right]. \quad (4)$$

Al resolver la ecuación cuadrática (Ec. 2), se estiman dos valores de x ; sin embargo, ya que la composición debe ser positiva y menor que uno, tomaremos en cuenta solo el valor que cumpla con ambos requerimientos. Por último, para obtener el valor de concentración de átomos de P, tendremos que dividir por dos la composición calculada

previamente ya que corresponde al compuesto binario 50-50 de GaP. Para la muestra M1 la concentración de átomos de P fue de 4.8%, muy similar a la muestra M4 donde se obtuvo una concentración de 4.9%, mientras M2 tuvo la concentración más baja de P que fue de 3.7%. Para las muestras M3 y M5 las concentraciones son de 5.3% (Ver Figura 33).

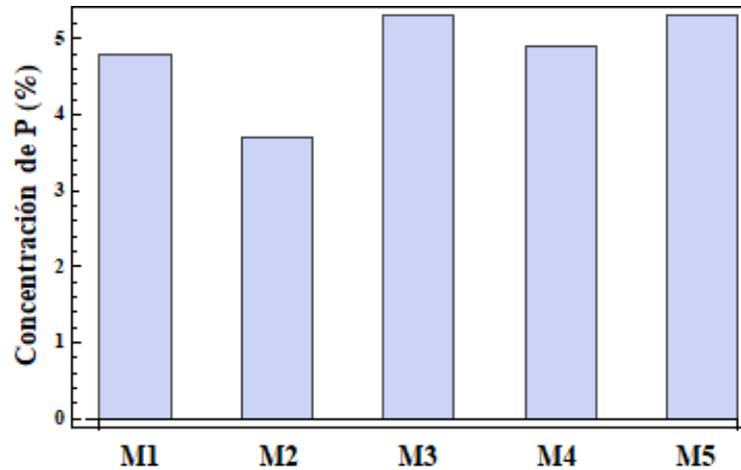


Figura 33 Estimación de la concentración de átomos de fósforo a partir de la longitud de onda de emisión para cada muestra.

4.4.3 Mediciones de espectrometría de dispersión de energía de Rayos X

Para llevar a cabo un análisis de composición y confirmar el supuesto de que las microcavidades estaban formadas por una aleación de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, se realizaron mediciones de EDERX, que es una técnica analítica y cuantitativa aplicada para análisis elemental o caracterización química de muestras. Dicha técnica consiste en incidir un haz de Rayos X sobre una muestra, y dado que a cada elemento le corresponde una energía específica de emisión de Rayos X, este se puede identificar por el pico de energía; así como la composición exacta del elemento puede ser analizada integrando la intensidad del pico. Las mediciones se realizaron en un sistema comercial donde se acopla un detector **QUANTAX EDS** a un sistema SEM (Scanning

Electron Microscope, por sus siglas en inglés) de la compañía BRUKER en alto vacío. La resolución espacial del sistema es de 500 nm.

Se realizaron mapeos de composición espacialmente resueltos donde se puede observar la distribución de los elementos que componen la micropirámide. Posteriormente, se obtuvieron mediciones espacialmente localizadas en distintos puntos de interés, donde se puede obtener la concentración exacta de los elementos en el punto medido.

4.4.3.1 Mapeos de composición espacialmente resueltos

Las mediciones espacialmente resueltas para las distintas muestras confirman que las pirámides contienen los elementos Ga, As y P. Sin embargo, cabe mencionar que este tipo de medición es un método cualitativo ya que no arroja información acerca de la concentración exacta de las muestras. También se pudo observar la distribución de los elementos en la superficie de la muestra, no solo en el plano superior, sino también en los planos laterales inclinados y en los bordes y vértices de toda la estructura. Por otro lado, se confirmó que no existe ninguna capa planar en el resto de la superficie, que el único crecimiento realizado fue estructural. En general, la distribución de elementos es similar en las distintas muestras, que se puede resumir en que la distribución no es homogénea y que la mayor concentración de átomos de P se encuentra en los vértices y los bordes de la pirámide que se puede observar en la Figura 34.

En cuanto a los planos de la estructura, la mayor concentración se encuentra en los planos laterales pertenecientes a la familia $\{111\}$ previamente calculados y el plano superior tiene una concentración de P menor. La distribución de átomos de Ga es más homogénea en general; sin embargo, existen cúmulos de Ga en algunas partes de las muestras que tienen mayor tamaño y que tienen una geometría más irregular. La distribución de As es mayor en el plano superficial que en los planos laterales, contrario a lo observado con los átomos de P.

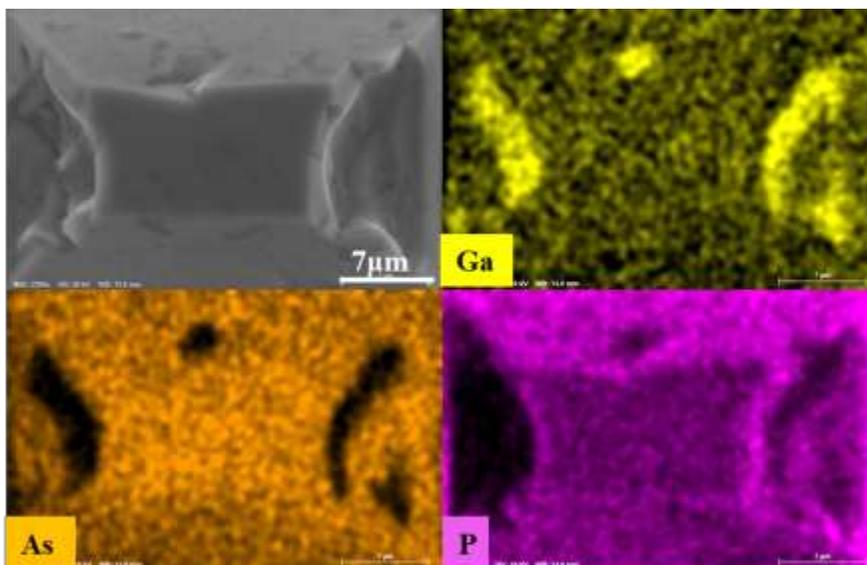


Figura 34 Micrografía SEM de la una pirámide correspondiente a la muestra M5, así como los mapeos de distribución de Galio (amarillo), Arsénico (naranja) y Fósforo (magenta) que son los elementos que componen la pirámide.

4.4.3.2 Mediciones espacialmente localizadas

Se realizaron mediciones espacialmente localizadas, de las cuales se pudo obtener el gráfico de energía donde se observan los picos correspondientes a cada elemento. Posteriormente, el software del instrumento integra automáticamente cada pico para obtener datos cuantitativos de la composición de las muestras. Se realizaron mediciones en los bordes y vértices de las pirámides, también en los planos laterales de las muestras se tomaron algunos puntos. Por último, se midieron puntos del plano superior de la estructura. En el espectro de EDERX correspondiente a la muestra M5 de la Figura 35 se pueden observar los principales picos de energía de los tres elementos que componen la pirámide. El Ga cuyos picos se encuentran en 1.098 keV y 9.251 keV. Los picos de energía correspondientes al As están localizados en 1.282 keV y 10.583 keV. El pico correspondiente al elemento P se localiza en 2.010 keV.

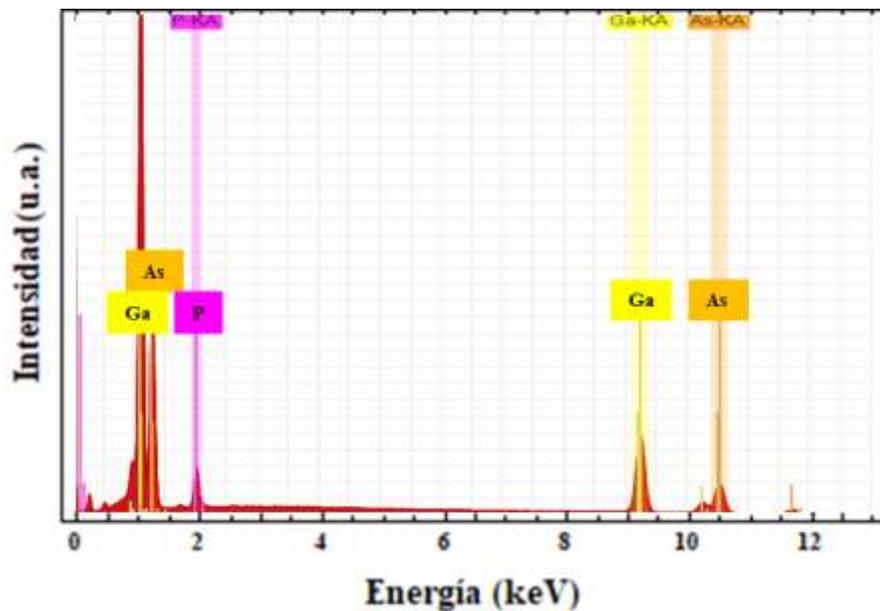


Figura 35 Espectro de energía dispersada de Rayos X correspondiente a la muestra M5.

En la Figura 36 se pueden observar los resultados obtenidos de la concentración de átomos de P incorporados en la estructura en los distintos puntos medidos de cada una de las muestras. En general, se confirma para todas las muestras lo observado en los mapeos de composición: la mayor concentración se encuentra en los vértices, seguido por los planos (111) y con menor concentración de P encontramos el plano superior. La muestra M1 es la que contiene en promedio mayor cantidad de átomos de P en los vértices, con una concentración de 21.2%. En las muestras M3, M4 y M5 la concentración de P es muy similar, con 15.2%, 15.4% y 14.2%, respectivamente y la muestra con menos concentración de P en los vértices es la M2. En el plano (111) la muestra M2 vuelve a tener la concentración más baja de P con 9.8%, seguido por la muestra M4 con 11.8% y por último encontramos las muestras M1, M3 y M5 con concentraciones de átomos de P casi iguales con 12.8%, 12.7% y nuevamente 12.8%. Por otro lado, las características más notables de estas mediciones se centran en la composición de los planos superiores de las muestras, ya que en las estructuras de menor tamaño las concentraciones son muy diferentes a las estimadas previamente

mediante la longitud de onda de emisión, obteniendo mediciones de alrededor de la mitad en comparación con los valores estimados, donde la muestra M1, M2 y M4 tienen una composición de P de 2.7%, 2.5% y 2.4%, respectivamente. En cuanto a las pirámides de mayor tamaño, el error de las estimaciones disminuye considerablemente, obteniendo concentraciones promedio de 5.7% para la muestra M3 y 5.8% para la M5.

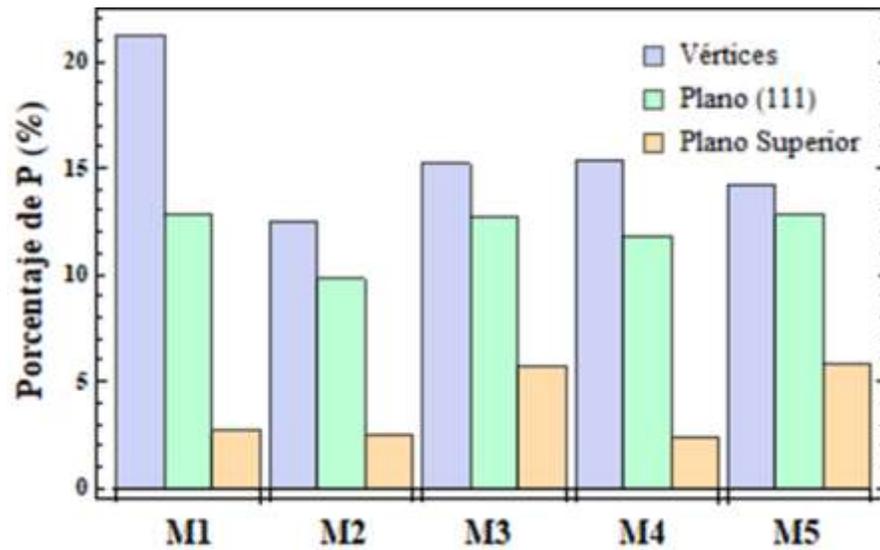


Figura 36 Porcentaje de átomos de fósforo medido para cada una de las muestras en diferentes puntos de interés. Se observa que la cantidad de átomos de P es mayor en los vértices y el plano (111) y menor cantidad en el plano superior.

4.5 Análisis de resultados

El sistema GaAs (líquido) /GaP (sólido) se encuentra en condiciones de no equilibrio durante el crecimiento de LPE debido principalmente a dos factores. En primer lugar, los elementos del grupo V son diferentes en las fases líquida y sólida y, en segundo lugar, hay un importante desacople de red en su estado en bulto (3,7%) entre los dos materiales ($a_{GaAs} = 5,65325 \text{ \AA}$ y $a_{GaP} = 5,4505 \text{ \AA}$, donde a es el parámetro de red).

Mediante inspección óptica las capas epitaxiales no son planas y contienen las micropirámides cristalinas y pits. Estos últimos indican la disolución del sustrato. La densidad de pirámides por unidad de área (σ_p) de $500 \mu\text{m} \times 350 \mu\text{m}$ (definida por el campo de visión del microscopio utilizado) aumenta con T_C . La altura de las micropirámides es también más grande cuando aumentan tanto T_C como τ_c . La orientación cristalográfica lateral más larga (más corta) es a lo largo de $[110]$ ($[1\bar{1}0]$). Los planos laterales inclinados de la pirámide corresponden a la familia $\{111\}$. Además, la densidad y el tamaño de los pits aumentan con T_C y τ_c . Sorprendentemente, las T_{cr} estimadas son tan grandes como $7.53 \mu\text{m}/\text{min}$ a $694 \text{ }^\circ\text{C}$, en contraste con los valores de T_{cr} convencionales de $1\text{-}2 \mu\text{m}/\text{min}$ que generalmente se observan en el proceso de crecimiento de las capas epitaxiales de GaAs cerca del estado de equilibrio.

En promedio, la longitud de onda central (λ_c) de la emisión de las muestras estudiadas es de alrededor de 800 nm , que es menor que el GaAs puro (870 nm), lo que atestigua la existencia de P dentro de la pirámide. Como se analiza a continuación, esto se atribuye al hecho de que la disolución del sustrato da como resultado la incorporación de los átomos de P en la fase líquida. Los mapeos de μFL revelan que, en todas las muestras, la emisión de los vértices del plano superior es mayor y existe un corrimiento al azul al menos 10 nm desde el centro, lo que indica la presencia de un gradiente de composición. (ver Figuras 37a y 37b).

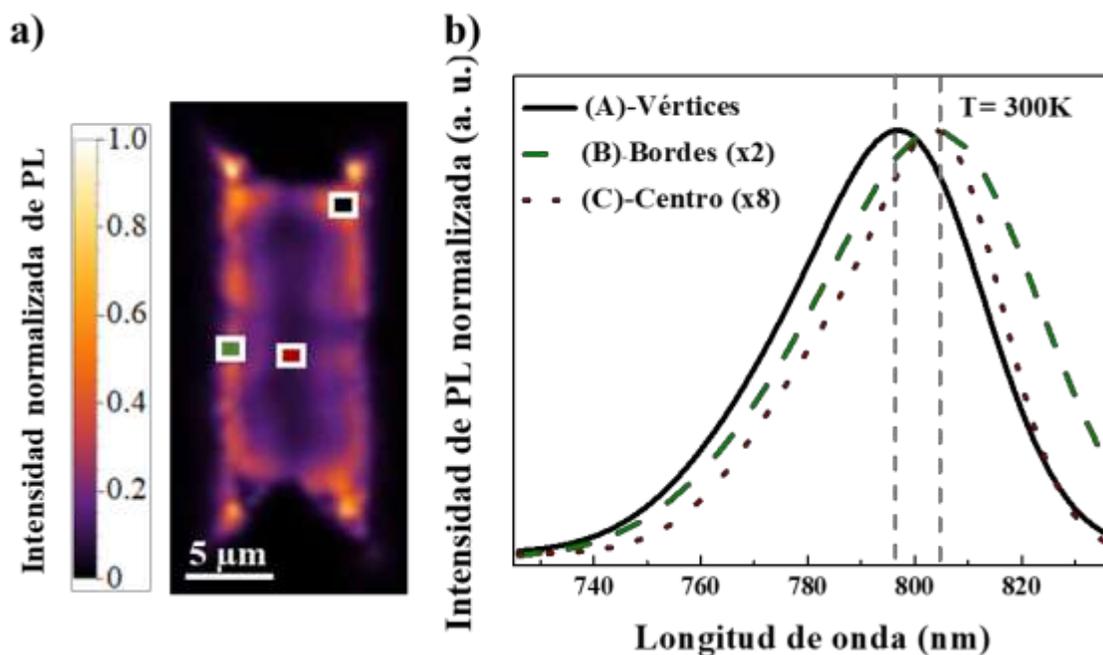


Figura 37 a) mapeo de fotoluminiscencia correspondiente a la muestra M4 donde la distribución de intensidad es mostrada. b) Espectros de fotoluminiscencia de los puntos de interés marcados en el mapeo, donde la diferencia en intensidad y el corrimiento en longitud de onda es observado.

A partir de la longitud de onda de emisión máxima, se puede estimar una concentración promedio de P de aproximadamente el 5% utilizando la dependencia de la brecha de energía de la aleación GaAsP. En contraste, aunque las mediciones de EDERX confirman la presencia de átomos de P en la capa epitaxial desarrollada, estos no coinciden con las estimaciones realizadas a partir de las mediciones de FL (ver Figura 38). Para las estructuras de mayor tamaño (M3 y M5), las estimaciones del PL son hasta un 8,6% más bajas que las mediciones EDERX. Sin embargo, en el caso de muestras de menor altura (M1, M2 y M4), son hasta un 104% mayores.

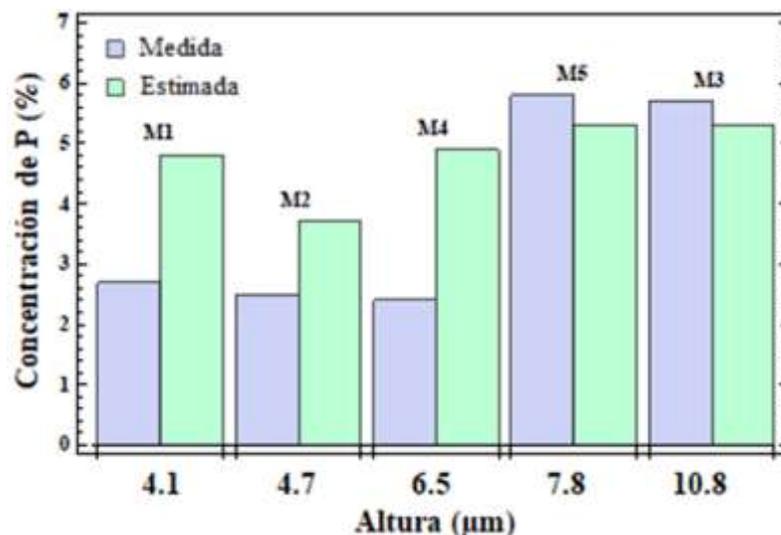


Figura 38 Comparación de la concentración de fósforo de las diferentes muestras en el plano superior entre las mediciones de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X y la estimada por fotoluminiscencia.

Si bien actualmente se está investigando el origen físico de estas discrepancias, se puede establecer una explicación fenomenológica basada en dos factores: la estructura interna de las micropirámides y el tipo de medición realizada (es decir, EDERX es superficial mientras que FL es volumétrica). En cuanto a la estructura interna, en primer lugar, existe una gran tensión en la base de las pirámides debido al desajuste de celosía de las primeras capas con el sustrato, que disminuye con la altura. En segundo lugar, EDXRS indica que hay una mayor concentración de P en las capas inferiores, lo que probablemente se deba a la difusión lateral de átomos de P desde el sustrato en las primeras etapas de crecimiento (véase la Figura 39b). Por tanto, la desviación entre los valores de concentración de P, medidos por EDERX y los estimados por FL, debería ser mayor en las estructuras más pequeñas ya que la longitud de penetración del láser utilizado es de alrededor de $1 \mu\text{m}$, obteniendo información de capas cercanas al sustrato que están muy tensas y tienen una P mayor concentración.

Los mapeos de EDERX resueltos espacialmente también muestran que la distribución de átomos de P en la superficie de la pirámide no es homogénea; es decir, la

concentración más alta de P se encuentra en los vértices y bordes de la estructura, lo que respalda los resultados de las asignaciones μ FL. La concentración de P también es mayor en los planos $\{111\}$ que en la superficie superior $\{001\}$. A partir de mediciones altamente localizadas se cuantifica la concentración en diferentes puntos de la micropirámide. La concentración de P en los vértices y bordes de la estructura es de entre 12,5 y 21,2%. En los planos (111) la concentración de P es de 9,8 a 12,8% y en el plano de superficie es de 2,4 a 5,8%. (Figura 39). También se observa en EDXRS que se incorpora una mayor cantidad de P a medida que aumenta la altura de las estructuras, lo que a su vez depende de T_C y τ_c .

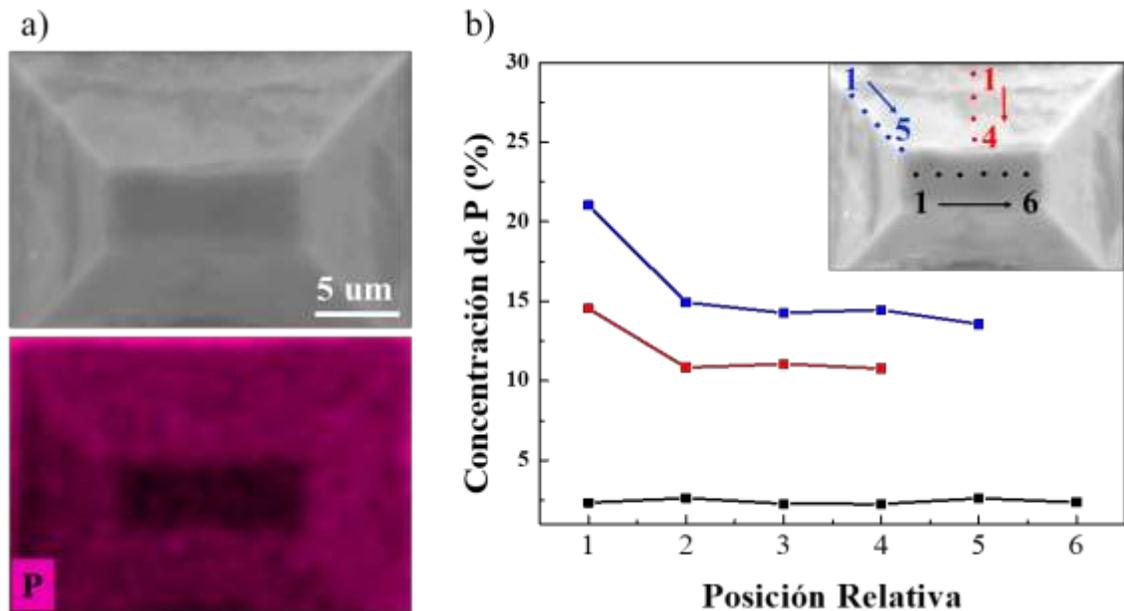


Figura 39 a) Micrografía SEM de una micropirámide correspondiente a la muestra M4 y su mapeo de distribución de átomos de fósforo. b) Mediciones de concentración de fósforo en diferentes puntos de interés correspondientes a los vértices y bordes, plano (111) y el plano superior de la pirámide.

4.6 Discusión

Para los sustratos (001) las pirámides rectangulares truncadas son la forma más estable energéticamente y permiten capas relajadas. La mayor cantidad de energía de deformación se encuentra en los bordes de la base de la pirámide y en las capas cercanas al sustrato. La densidad de energía de deformación local disminuye con la altura de la pirámide, por lo que la capa epitaxial superior está casi libre de energía de deformación^[46-48]. Esto hecho es consistente con nuestros resultados experimentales y con el modelo fenomenológico propuesto, en donde las capas altamente deformadas representan el desplazamiento azul observado en los espectros PL.

Con respecto a los mecanismos de crecimiento, en MBE, las capas epitaxiales de semiconductores III-V con esfuerzos y altamente desacopladas crecen bajo el modo Stranski-Krastanov, donde se asume una capa epitaxial planar en primera instancia y cuando la relación de energías de la capa epitaxial, la fase líquida y sólida cambian, se produce el crecimiento de islas.

Por el contrario, la epitaxia en fase líquida (LPE) se usa generalmente para producir capas epitaxiales planas muy cercanas a las condiciones de equilibrio. No obstante, también se ha reportado del crecimiento en LPE de capas epitaxiales con alto grado de desacople de red en condiciones de no equilibrio. La condición de desequilibrio resulta de desviaciones de las concentraciones de equilibrio de las especies involucradas. Esto hace que la temperatura de equilibrio en la interfaz entre el sustrato y la fase líquida disminuya con respecto a la temperatura de liquidus. Además, la energía elástica generada en la capa epitaxial, debido al desacople de red, aumenta la energía de la fase sólida de la capa epitaxial en formación, induce una disminución de la temperatura de equilibrio entre la fase líquida y la capa epitaxial formada. Combinados, estos dos fenómenos provocan el sobrecalentamiento de la fase líquida en la interfaz líquido-sólido y, en consecuencia, la disolución del sustrato en contacto con la fase líquida.

En sistemas con una baja desviación de las condiciones de equilibrio, la disolución del sustrato puede suprimirse mediante el sobreenfriamiento inicial de la fase líquida y el contacto del sustrato por debajo de la temperatura *liquidus*. Sin embargo, si la desviación del equilibrio es muy grande, como en nuestro caso, el sobrecalentamiento de la fase líquida en la interfaz con el sustrato sería tan grande que la disolución del sustrato sería inevitable. En este contexto, existen dos posibilidades para formar la capa epitaxial. i) se forma una capa de transición plana continua que disminuye el grado de desequilibrio. ii) se produce una disolución y cristalización simultáneas en diferentes áreas locales de la superficie del sustrato y que es objetivo de estudio de este trabajo. Aquí, los átomos del sustrato que se disuelve se incorporan a la fase líquida, cambiando la T^L y por lo tanto el nivel de sobresaturación, lo que afecta dinámicamente la tasa de crecimiento de la capa epitaxial.

En el presente caso, la incorporación de P en la capa epitaxial da como resultado un aumento de la temperatura *liquidus* en correspondencia con el diagrama de fase Ga-As-P, como consecuencia, la temperatura de sobresaturación y la fuerza motriz del crecimiento aumentan enormemente, probablemente, debido al gran coeficiente de segregación de P, en comparación con los de otros elementos V como Sb en GaSb en GaAs. Esto conduce a la formación de las grandes estructuras ya la existencia de un gradiente de concentración de P que depende del grado de disolución del sustrato, que aumenta con T_C y con τ_c .

4.7 Conclusiones

En este trabajo se abordó sobre un nuevo mecanismo de crecimiento de LPE de microestructuras cristalinas en sustrato GaP con fase líquida de GaAs realizado en condiciones muy lejanas al equilibrio. Esto último se debe a los diferentes elementos del grupo V en las fases líquida y sólida, así como al considerable desacople de la red inherente entre el sustrato y la capa epitaxial. Debido a estas condiciones, observamos la disolución del sustrato y la incorporación de átomos de P en las estructuras para formar aleaciones $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ con diferentes concentraciones de P. Las mediciones de PL y EDXRS revelan que la distribución de átomos de P no es uniforme en las estructuras desarrolladas, sino que forma un gradiente que depende de T_c y τ_c . Cabe destacar que se observó una gran cantidad de material depositado sobre el sustrato durante los crecimientos registrados en el tiempo, obteniendo tasas de crecimiento estimadas de hasta 7.53 $\mu\text{m}/\text{min}$, las cuales son muy superiores a las reportadas para el crecimiento de las capas epitaxiales cercanas a las condiciones de equilibrio. Debido a sus buenas propiedades de emisión de luz, estas estructuras pueden encontrar aplicaciones para dispositivos de emisión de luz. Además, los planos laterales inclinados de las micropirámides pertenecientes a la familia $\{111\}$ podrían tener aplicaciones potenciales para los filtros de dislocación ya que, en particular, las dislocaciones se propagan a lo largo de planos inclinados.

Referencias

- [1] B. J. Sealy, *Journal of the Institution of Electronic and Radio Engineers* **1987**, 57, S2.
- [2] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *Journal of Applied Physics* **2001**, 89, 5815.
- [3] G. Packeiser, *Advanced Materials* **1990**, 2, 464.
- [4] S. Adachi, *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds*, John Wiley & Sons, **1992**.
- [5] Z. Mi, *Journal of Nanophotonics* **2009**, 3, 031602.
- [6] Z. R. Wasilewski, M. M. Dion, D. J. Lockwood, P. Poole, R. W. Streater, A. J. SpringThorpe, *Journal of Applied Physics* **1997**, 81, 1683.
- [7] A.-B. Chen, A. Sher, in *Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering* (Eds.: A.-B. Chen, A. Sher), Springer US, Boston, MA, **1995**, pp. 67–121.
- [8] V. Tomashyk, *Ternary Alloys Based on III-V Semiconductors*, CRC Press, **2017**.
- [9] Y. B. Bolkhovityanov, O. P. Pchelyakov, *The Open Nanoscience Journal* **2009**, 3.
- [10] S. Matsumura, N. Kuwano, K. Oki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1990**, 29, 688.
- [11] I. George, F. Becagli, H. Y. Liu, J. Wu, M. Tang, R. Beanland, *Semiconductor Science and Technology* **2015**, 30, DOI 10.1088/0268-1242/30/11/114004.
- [12] B. Shi, Q. Li, K. M. Lau, *Journal of Crystal Growth* **2017**, 464, 28.
- [13] H. M. Wang, J. P. Zhang, C. Q. Chen, Q. Fareed, J. W. Yang, M. A. Khan, *Applied Physics Letters* **2002**, 81, 604.
- [14] Q. Li, J. J. Figiel, G. T. Wang, *Applied Physics Letters* **2009**, 94, DOI 10.1063/1.3152012.
- [15] A. Bhattacharyya, D. Maurice, *Surfaces and Interfaces* **2018**, 12, 86.
- [16] T. Nomura, Y. Maeda, M. Miyao, M. Hagino, K. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, 26, 908.
- [17] B. Pichaud, N. Burle, M. Putero-Vuaroqueaux, C. Curtil, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 13255.
- [18] F. Riesz, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1996**, 14, 425.
- [19] Y. Chen, J. Washburn, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 4046.
- [20] S. A. Chambers, in *The Chemical Physics of Solid Surfaces* (Ed.: D.P. Woodruff), Elsevier, **2001**, pp. 301–325.
- [21] D. J. Eaglesham, M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 64, 1943.

- [22] S. Adhikary, N. Halder, S. Chakrabarti, S. Majumdar, S. K. Ray, M. Herrera, M. Bonds, N. D. Browning, *Journal of Crystal Growth* **2010**, *312*, 724.
- [23] A. D. Lee, Q. Jiang, M. Tang, Y. Zhang, A. J. Seeds, H. Liu, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2013**, *19*, 1901107.
- [24] S. Dost, B. Lent, in *Single Crystal Growth of Semiconductors from Metallic Solutions*, Elsevier, **2007**, pp. 131–203.
- [25] M. A. Herman, W. Richter, H. Sitter, in *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation* (Eds.: M.A. Herman, W. Richter, H. Sitter), Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 63–80.
- [26] F. T. Mahi, K. Nakajima, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, **2016**.
- [27] S. Nakayama, M. Kaneko, S. Aizawa, K. Kashiwa, N. S. Takahashi, *Journal of Crystal Growth* **2002**, *236*, 132.
- [28] A. Kumar, P. S. Dutta, *Journal of Crystal Growth* **2008**, *310*, 1647.
- [29] K. M. Gambaryan, V. M. Aroutiounian, T. Boeck, M. Schulze, P. Soukiassian, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 162004.
- [30] S. Hayashi, M. Nangu, T. Morikuni, S. Owa, N. S. Takahashi, *Journal of Crystal Growth* **2009**, *311*, 842.
- [31] K. Ohashi, in *Silicon–Germanium (SiGe) Nanostructures* (Eds.: Y. Shiraki, N. Usami), Woodhead Publishing, **2011**, pp. 551–574.
- [32] B. W. Jia, K. H. Tan, W. K. Loke, S. Wicaksono, S. F. Yoon, *Opt. Express, OE* **2018**, *26*, 7227.
- [33] A. P. Craig, M. D. Thompson, Z.-B. Tian, S. Krishna, A. Krier, A. R. J. Marshall, *Semicond. Sci. Technol.* **2015**, *30*, 105011.
- [34] A. Banerjee, T. Frost, S. Jahangir, P. Bhattacharya, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **2014**, *50*, 228.
- [35] M. Tang, S. Chen, J. Wu, Q. Jiang, K. Kennedy, P. Jurczak, M. Liao, R. Beanland, A. Seeds, H. Liu, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2016**, *22*, 50.
- [36] L. Balaghi, G. Bussone, R. Grifone, R. Hübner, J. Grenzer, M. Ghorbani-Asl, A. V. Krasheninnikov, H. Schneider, M. Helm, E. Dimakis, *Nature Communications* **2019**, *10*, 2793.
- [37] G. T. Nelson, B.-C. Juang, M. Slocum, Z. Bittner, R. B. Lagumavarapu, D. Huffaker, S. Hubbard, in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, **2016**, pp. 2349–2353.
- [38] K. N. Yaung, M. Vaisman, J. Lang, M. L. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 032107.

- [39] A. Y. Gorbachev, V. A. Mishurnyi, F. De Anda, *Journal of Electronic Materials* **2000**, *29*, 1402.
- [40] F. E. Ortiz, V. Mishurnyi, A. Gorbachev, F. De Anda, T. Prutskij, in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute Of Physics Publishing, **2011**.
- [41] S. F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka, *Journal of Applied Physics* **1990**, *68*, R31.
- [42] S. Adachi, *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties*, WORLD SCIENTIFIC, **1994**.
- [43] I. R. Grant, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Eds.: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssièrè), Elsevier, Oxford, **2001**, pp. 1441–1452.
- [44] Y. Ishikawa, K. Wada, D. D. Cannon, J. Liu, H.-C. Luan, L. C. Kimerling, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2044.
- [45] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, **1990**.
- [46] Th. Wiebach, M. Schmidbauer, M. Hanke, H. Raidt, R. Köhler, H. Wawra, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 5571.
- [47] M. Schmidbauer, F. Hatami, M. Hanke, P. Schäfer, K. Braune, W. T. Masselink, R. Köhler, M. Ramsteiner, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 125320.
- [48] M. Hanke, M. Schmidbauer, R. Köhler, F. Syrowatka, A.-K. Gerlitzke, T. Boeck, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 5228.

Capítulo 5

5. Conclusiones y perspectivas

Este trabajo desarrollado sirve como preámbulo para el desarrollo de dispositivos basados en materiales semiconductores, en específico materiales bidimensionales y aleaciones de semiconductores III-V; así como el desarrollo de instrumentación para caracterización de estos dispositivos.

En el presente trabajo de tesis se desarrollaron tres direcciones principales, la primera con respecto a un trabajo multidisciplinario y colaborativo donde se diseñó, fabricó caracterizó una microcavidad óptica con materiales bidimensionales embebidos, en específico WS_2 con el fin de observar interacción luz-materia en régimen de acople fuerte, debido a las propiedades de valletónica, electrónicas y ópticas de los materiales 2D en específico los DMTs, esto como base para aplicaciones en dispositivos emisores de luz polarizada sintonizable. Sin embargo, no es concluyente haber observado régimen de acople fuerte en la cavidad fabricada ya que la emisión del material es muy ancha. Por otro lado, este trabajo, es una gran primera aproximación donde se puede mejorar el proceso de fabricación y la calidad de la muestra. Con la caracterización realizada se observó una transición adicional a la excitónica característica del material. Basados en estos resultados podemos concluir que estas transiciones observadas son debido a la formación de triones. Sin embargo, se requiere la producción de más muestras para poder hacer un estudio amplio sobre régimen de acople fuerte en este tipo de microcavidades, cuyo costo de fabricación es muy por debajo de las microcavidades semiconductoras comúnmente empleadas para este tipo de aplicaciones.

En cuanto al trabajo de diseño e implementación de un sistema para caracterización del grado de acople spin-orbita mediante la técnica EKMO. El sistema se diseñó para poder medir las tres configuraciones geométricas del efecto, el longitudinal, transversal y polar que dependen de la dirección del vector \mathbf{M} . En la implementación de la configuración LEKMO y TEKMO se tuvieron ciertos problemas en cuanto a la modulación de la señal, ya que el sistema era sensible a los cambios en la potencia del

láser obteniendo mediciones que no eran completamente reproducibles y consistentes. Sin embargo, en la configuración PEKMO se cambió la modulación, con lo que se utilizó un PEM. Se midió con esta configuración una muestra magnética de CoFeB con una composición de $\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.60}\text{B}_{0.20}$ se obtuvieron buenos resultados sobre todo en la configuración sensible a la diferencia de en amplitud de las componentes circulares σ^- y σ^+ que corresponde al parámetro ϵ_K . El sistema tiene potencial para aumentar su sensibilidad en la configuración PEKMO cambiando el sistema de imanes existente por sistema de electroimanes en los que se puede controlar de manera más precisa y aumentar la intensidad de campo magnético. Por otro lado, con la modulación del estado de polarización utilizando el PEM se puede mejorar la señal para las configuraciones LEKMO y TEKMO.

En una segunda dirección se trabajó con la caracterización de microestructuras cristalinas en sustrato GaP con fase líquida de GaAs realizado en condiciones muy lejanas al equilibrio. Esto último se debe a los diferentes elementos del grupo V en las fases líquida y sólida, y al gran desacople de la red entre el sustrato y la capa epitaxial. Debido a estas condiciones, observamos la disolución del sustrato y la incorporación de átomos de P en las estructuras para formar aleaciones $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ con diferentes concentraciones de P. La caracterización de las muestras revela que la distribución de átomos de P no es uniforme en las estructuras desarrolladas, sino que forma un gradiente que depende de T_c y τ_c . Cabe destacar que se observaron tasas de crecimiento de hasta $7.53 \mu\text{m}/\text{min}$, las cuales son muy superiores a las reportadas para el crecimiento de las capas epitaxiales cercanas a las condiciones de equilibrio. El trabajo toma gran relevancia debido a que el mecanismo de crecimiento con estas condiciones que involucra cristalización y disolución del sistema es novedoso. Las posibles aplicaciones de estas microestructuras pueden darse en áreas de emisores o filtros de dislocación debido a los planos laterales inclinados que poseen estas estructuras.