



Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
Facultad de Ciencias

# **Fabricación y caracterización de microcavidades ópticas de silicio poroso**

Tesis para obtener el título de

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS**

Especialidad en Fotónica

Presenta:

**Lic. Biofísico Ángel Andrés Torres Rosales**

Asesores de Tesis:

**Dr. Edgar Armando Cerda Méndez**

**Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro**

San Luis Potosí. S.L.P. México

**Mayo 2019**

# Fabricación y caracterización de microcavidades ópticas de silicio poroso.

Nombre del estudiante:  
Ángel Andrés Torres Rosales

Comité que acepta la tesis

**Dr. Edgar Armando Cerda Méndez**      **(Asesor)**      \_\_\_\_\_

**Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro**      **(Asesor)**      \_\_\_\_\_

**Dr. José Manuel Flores Camacho**      **(Sinodal)**      \_\_\_\_\_

**Dr. Augusto David Ariza Flores**      **(Sinodal)**      \_\_\_\_\_

**Dr. Osvaldo Del Pozo Zamudio**      **(Sinodal)**      \_\_\_\_\_

Mayo 2019

## Resumen

Las microcavidades ópticas han permitido el estudio de la interacción luz materia en sistemas de estado sólido y el desarrollo de dispositivos opto-electrónicos novedosos basados en ellas. Las microcavidades están construidas de tal manera que confinan fotones entre dos reflectores (llamados Reflectores de Bragg distribuidos), permitiendo a los fotones interactuar localmente con medio activo como pozos cuánticos, materiales bidimensionales y nanoestructuras. En este trabajo, se fabricó y realizó un estudio óptico de microcavidades de silicio poroso con monocapas de dicalcogenuros de metales de transición (DMTs) como medio activo. La fabricación de silicio poroso se realizó por la técnica de anodización electroquímica, que permite formar capas relativamente grandes y homogéneas, además de ser un método muy sencillo a comparación de técnicas de crecimiento epitaxial. Por otro lado la presencia de materiales 2D como los DMTs que presentan propiedades de semiconductores con brecha prohibida directa cuando se encuentran en monocapas, tienen propiedades ópticas muy interesantes con gran potencial para aplicaciones en el área de la optoelectrónica. Como medio activo utilizamos monocapas de disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) crecidas por deposición química de vapor (CVD) y trasferidas por el método de una película de polimetilmetacrilato (PMMA). Uno de los resultados importantes que esperamos observar es la formación de cuasi-partículas luz-materia llamados polaritones-excitónicos de microcavidad a temperatura ambiente.

---

*A mis padres Armando y Teresa.  
A mis hermanos Armando y Alejandro.*

*"La mente es como un paracaídas... Solo funciona si la tenemos abierta".  
Albert Einstein (1879-1955).*

## Agradecimientos

A mis padres y hermanos, les doy las gracias por todo el cariño y amor, los cuales aportaron a realizar mi meta y terminar este camino por la ciencia. Mi madre Ma. Teresa que siempre estuvo al pendiente y me brindaba la motivación para que me fuese bien en mi vida. Mi padre Armando, un gran señor que siempre me enseñó a luchar y no caer, a perseguir mis sueños. Mis hermanos Armando y Alejandro, que estuvieron al pendiente de mí, me dieron consejos, apoyo y que se convirtieron un ejemplo a seguir.

Agradezco a mi asesor de tesis, Dr. Edgar Armando Cerda Méndez por su apoyo, conocimientos, confianza, sabiduría, la amistad y esas charlas amenas disfrutando de un cigarro. Estoy orgullo de haber formado de su línea de investigación y sin duda estamos en buen camino con respecto a ideas.

Al Dr. Augusto David Ariza Flores y Dr. Raúl E. Balderas Navarro, que formaron parte del proyecto al abrirnos las puertas de sus laboratorios para la fabricación del silicio poroso y montar el sistema óptico, respectivamente. Siempre que tenía duda al respecto me auxiliaron, me aconsejaron y me guiaron. Son excelentes personas dentro y fuera del ambiente de trabajo. Así mismo al Dr. Ricardo Castro, que nos proporcionó la interfaz del Software labVIEW para la conexión computadora-Fuente de corriente en la elaboración de muestras de silicio poroso.

Al personal académico del Instituto en Investigación en Comunicación Óptica, al formar parte de esta travesía y compartir sus conocimientos en clase. Algunas clases muy atareadas y otras más tranquilas, pero al final de todo me voy contento por todo lo que aprendí y reforcé.

Gracias a la Dra. Vivechana Agarwal por recibirme en su laboratorio y realizar los DBRs de silicio poroso en el CIICAp-UAEM. Al MC Cristian Alfredo Ospina quien fue asignado por la Dra., para enseñarme a preparar las soluciones, explicarme el mecanismo y realizar experimentos.

Dr. Andres de luna Bugallo del CINVESTAV Unidad Querétaro-Mx al proporcionarnos los materiales de disulfuro de molibdeno que fueron sintetizados por CVD y la transferencia de éstos en el DBR de silicio poroso. Además agradecerles alumnos Miguel Ángel y Claudia Beatriz por la hospitalidad y apoyo que me brindaron para realizar los experimentos en el laboratorio.

Al Dr. Osvaldo Del Pozo Zamudio que discutimos y analizamos los resultados de este trabajo. Un gran apoyo al grupo de investigación de microcavidades ópticas y materiales bidimensionales del Dr. Edgar.

Agradecer al Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez del CIACYT-UASLP. Por abrirnos las puertas de su laboratorio para realizar la caracterización de Microfotoluminiscencia y Raman del presente trabajo de tesis.

A mis amigos de trabajo a MC. Oscar Cigarrillo y MC. Francisco Rocha, que durante el desarrollo de mi tesis, aportaron sus consejos, ideas y amistad.

A CONACYT por el apoyo económico y recursos que recibimos durante el posgrado y así sustentarme para terminar mi trabajo de tesis.

Agradecer a Instituto de investigación en Comunicaciones Ópticas de la UASLP, por brindarme sus instalaciones para que este proyecto fuese realizado.

Claudia Verónica y Emanuel García que compartimos excelentes momentos durante este posgrado. No tengo duda, seguirán siendo mis mejores amigos.

A mis amigos Edgar, Lorenzo, Rodrigo, Daniel, Francisco, Arturo, Martin, Sebastián, Abraham, Alan, Josué, Emilio, Juvenal, Antonio, Jesús e Israel. Estoy muy orgulloso de tener unos amigos como ellos, por compartir buenos momentos y formar una fuerte hermandad, sin duda los mejores amigos en mi vida.

Al equipo de Futbol y Voleibol “Kraken” para jugar en las dos semanas del IICO que estuve presente, se creó un ambiente agradable y convivencia. También agradecer al “OSA chapter UASLP”, por abrirme las puertas y participar en actividades de divulgación de la ciencia.

A la liga de bicipolo potosina y todos aquellos ciclista que compartimos el mismo camino.

## Índice General

<b>Capítulo 1: Introducción .....</b>	<b>1</b>
1. Microcavidades Ópticas .....	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Estructura de microcavidad .....	2
1.3 Propiedades físicas de microcavidades .....	2
1.4 Teoría de un sistema multicapas: DBR y MC.....	4
2. Materiales Bidimensionales: medio activo de microcavidades .....	6
2.1 Introducción .....	6
2.2 Dicalcogenuros de metales de transición (DMTs) .....	7
2.3 Disulfuro de Molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ): Propiedades Electrónicas y Ópticas.....	7
3. Interacción Luz-Materia: Régimen de acople fuerte.....	9
3.1 Introducción .....	9
3.2 Polaritones de Microcavidad .....	9
3.3 Excitones .....	9
3.4 Confinamiento fotónico en microcavidades .....	10
3.5 Acople fuerte excitón-fotón .....	11
<b>Capítulo 2: Metodología Experimental.....</b>	<b>14</b>
1. Fabricación de MC de Silicio Poroso .....	14
1.1 Introducción .....	14
1.2 Formación de Silicio poroso por anodización .....	15
1.3 Celda de anodización .....	15
1.4 Solución electrolítica .....	15
1.5 Disolución química del Silicio .....	16
1.6 Características generales de anodización.....	17
1.7 Porosidad en relación del índice de refracción del silicio poroso.....	18
1.8 Diseño de Microcavidad.....	19
1.9 Fabricación experimental de DBR y MC.....	19
2. Crecimiento de Dicalcogenuros de metales de transición.....	22
2.1 Técnicas de crecimiento de DMTs .....	22
2.2 Crecimiento por CVD: $\text{MoS}_2$ .....	23
2.3 Deposición de monocapas de $\text{MoS}_2$ en DBR de silicio poroso .....	23

3.	Técnicas de caracterización óptica.....	23
3.1	Mediciones de reflectancia .....	23
3.2	Espectroscopia de micro-fotoluminiscencia .....	24
3.3	Espectroscopia Raman.....	25
	<b>Capítulo 3: Resultados .....</b>	<b>26</b>
1.	Caracterización de DBR inferior y superior de silicio poroso.....	26
1.1	Reflector de De Bragg inferior de Si-P .....	26
1.2	Reflector de De Bragg Superior de Si-P .....	27
2.	Transferencia de monocapas de MoS <sub>2</sub> a DBR inferior de Si-P .....	28
2.1	Transferencia de monocapas de MoS <sub>2</sub> .....	29
2.2	Espectroscopia de micro-fotoluminiscencia de MoS <sub>2</sub> .....	29
2.3	Espectroscopia Raman de MoS <sub>2</sub> .....	34
3.	Caracterización de MC de silicio poroso.....	37
4.	Estudio teórico de acople fuerte de MC de Si-P y materiales de MoS <sub>2</sub> .....	38
4.1	Simulación numérica de reflectividad variando el número de pares de capas de la microcavidad de Si-P .....	39
4.2	Simulación numérica de reflectividad variando el ancho de línea del excitón ( $\hbar\Gamma_0$ ) de MoS <sub>2</sub> 41	
	<b>Capítulo 4: Conclusiones .....</b>	<b>44</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>46</b>



### Índice de tablas

Tabla 1. Condiciones de contorno de los campos eléctrico y magnéticos para el caso de una capa dieléctrica. Los factores de fase $e^{ikl}$ y $e^{-ikl}$ resultan del hecho de que la onda viaja a través de una distancia $l$ de una interfaz a la otra.....	4
Tabla 2. Composición de la solución etanólica de $\text{HF}^{35}$ . La adición de glicerol a la solución depende de la concentración de la solución y el tipo de dopante de la oblea de Si. ....	18
Tabla 3. Clasificación de poros-IUPAC. Los nombres los denoto la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) <sup>36</sup> .....	18
Tabla 4. Valores experimentales y teórico de factor Q y longitud de onda de resonancia ( $\lambda_0$ ) de MC de Si-P.....	38
Tabla 5.FWHM y factor de calidad para simulaciones numéricas de reflectividad variando el número de pares de capas de la microcavidad de Si-P. La microcavidad se encuentra centra a 1.81 eV (684.6 nm).....	42

## Índice de Figuras

- Figura 1. Estructura de una microcavidad. La MC está compuesta por un reflector superior con pares de capas de índices de refracción alternados ( $n_a/n_b$ ), una capa espaciadora y finalmente el reflector inferior, sobre un sustrato cristalino. Los espesores de las capas son  $\lambda 4n_a$ ,  $\lambda 4n_b$  y  $\lambda 2n_c$ , para índices de refracción alto, bajo y espaciador, respectivamente. ... 2
- Figura 2. Gráfica de Reflectividad en función del número de pares de capas. Al incrementar las capas la Reflectividad tiende a un valor máximo de 1 (ecuación 1)..... 3
- Figura 3. Vectores de onda y sus campos eléctricos asociados para el caso de incidencia normal en una sola capa dieléctrica. .... 4
- Figura 4. Simulación numérica de Reflectividad utilizando el método de transferencia de matrices para un DBR con índices de refracción  $n=2$  y  $n=1.5$ , variando el número de pares de capas. .... 6
- Figura 5. Representación esquemática tridimensional de una estructura MX<sub>2</sub>. Con los átomos de calcógeno (X) en amarillo y los átomos de metal (M) en gris. Imagen tomada de la referencia: Wang et al., 2013<sup>15</sup>. .... 7
- Figura 6. Estructura de bandas electrónicas calculadas de MoS<sub>2</sub> en bulto (a), cuatro capas (b), bicapa (c) y monocapa (d). La parte superior de la banda de valencia (línea azul) y la parte inferior de la banda de conducción (línea roja) Las flechas negras indican las transiciones fundamentales. Las líneas discontinuas horizontales demuestran la energía de los estados ocupados más altos en el punto K, que se convierte en la banda de valencia máxima en monocapas. A medida que disminuye el número de capas, la energía en el punto  $\Gamma$  se reduce y se vuelve más baja que el estado del punto K en capas individuales, lo que lleva a una transición de brecha directa. Imagen tomada de la referencia: A. Splendiani, et al., Nano Letters 10, 1271 (2010)<sup>16</sup>..... 8
- Figura 7. Relación de dispersión de polaritones en función de vector de onda paralelo. Para  $\delta < 0$ , se observa el cruce de las dispersiones (líneas punteadas) del fotón y el excitón. En el caso de  $\delta = 0$  se presenta el acople fuerte excitón-fotón (anti-cruce en líneas punteadas). Finalmente si  $\delta > 0$ , las líneas punteadas muestran que las energías de los modos del fotón y el excitón no están acopladas..... 13

- Figura 8. Representación esquemática de celda de teflón para la fabricación de silicio poroso. ....15
- Figura 9. Esquema de disolución de silicio propuesto por Lehmann y Gösele. Imagen tomada de la referencia: Lehmann and U. Gösele, Appl. Phys. Lett. 58, 856 (1991).....17
- Figura 10. a) Simulación numérica de Reflectividad para el diseño de microcavidad de Si-P (línea morada). El reflector de De Bragg superior 7 pares de capas (línea negra) y el inferior con 8.5 pares de capas (línea verde). Se encuentran centrados a longitud de onda  $\lambda_0 = 684.6$  nm. ....20
- Figura 11. Curvas características de Silicio Poroso usando el electrolito en concentración 3:7:1 de HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. (a) Gráfica de Porosidad (%) vs Corriente (b) Velocidad de ataque (nm/s) vs Corriente (%). ....21
- Figura 12. Arreglo óptico para la caracterización de reflectancia para medir los DBR y MC de silicio poroso. Usando luz blanca, la cual incide y recolectada por una fibra óptica para ser recolectada por el espectrómetro *USB4000 Ocean Optics*. ....24
- Figura 13. Esquema del sistema de espectroscopía Raman y  $\mu$ PL empleado para medir MoS<sub>2</sub>. El láser de excitación es de 532 y 633 nm. El objetivo que se utilizó tiene una magnificación de 100X en cuyo foco el área del haz de excitación es del orden de una micra. ....25
- Figura 14. Resultado experimental de DBR inferior. A) La línea roja representa la simulación numérica de un espejo con índices de refracción efectivos de  $n_b=1.50$  y  $n_a=2.01$ . Las líneas negra y azul, son las muestras fabricadas con las condiciones de la simulación. B) muestra 1 y C) muestra 2 de DBR inferior, respectivamente. ....26
- Figura 15. Resultado experimental de DBR superior. A) La línea negra representa la simulación numérica del espejo con índices de refracción efectivos de  $n_b=1.50$  y  $n_a=2.01$ . Las líneas verde y roja son las muestras fabricadas con las condiciones de la simulación. B) muestra 1 de DBR superior. C) La muestra 2 es el DRB de la muestra 1 desprendido y depositado en un sustrato de vidrio. ....27
- Figura 16. Resultado experimental de DBR superior. La línea negra representa la simulación numérica de un espejo con índices de refracción efectivos de  $n_b=1.4$  y  $n_a=1.91$ . La línea azul es el espejo fabricado con las condiciones de la simulación más el porcentaje de error. La línea roja es la muestra depositada en vidrio.....28
- Figura 17. Imágenes de MoS<sub>2</sub>/DBR inferior de Si-P obtenidas por SEM. ....29

Figura 18. Imagen óptica con magnificación de 20x de muestra MoS <sub>2</sub> /DBR inferior de Si-P.....	30
Figura 19. Espectros de micro-fotoluminiscencia a 532 nm de la muestra MoS <sub>2</sub> /DBR inferior de Si-P. ....	30
Figura 20. Espectros de micro-fotoluminiscencia a 633 nm de la muestra MoS <sub>2</sub> /DBR inferior de Si-P. ....	31
Figura 21. Imagen óptica con magnificación de 50x de muestra MoS <sub>2</sub> /DBR inferior de Si-P.....	31
Figura 22. Imagen óptica con magnificación de 100x de muestra MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si .....	32
Figura 23. Espectros de micro-fotoluminiscencia a 532 nm de la muestra MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si. ....	32
Figura 24. Imagen óptica con magnificación de 100x de muestra MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si .....	33
Figura 25. Espectros de micro-fotoluminiscencia a 633 nm de la muestra MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si. ....	33
Figura 26. Espectros Raman a 532 nm de la muestra MoS <sub>2</sub> /DBR inferior de Si-P. Los espectros se normalizo la intensidad Raman y multiplicaron por un factor de x1 para una mayor visualización de localización de los picos de emisión Raman.....	34
Figura 27. Espectros Raman a 633 nm de la muestra MoS <sub>2</sub> /DBR inferior de Si-P .....	35
Figura 28. Espectros Raman a 532 nm de la muestra MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si. Los espectros se normalizo la intensidad Raman y multiplicaron por un factor de x1 para una mayor visualización de localización de los picos de emisión Raman.....	35
Figura 29. Espectros Raman a 633 nm de la muestra MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si. ....	36
Figura 30. Representación grafica de los modos vibracionales de MoS <sub>2</sub> .....	37
Figura 31. Imagen de una MC óptica fabricada de silicio poroso. Se depositó el reflector superior al inferior de manera mecánica. ....	37
Figura 32. Medición de reflectancia de MC de Si-P. La línea negra representa la simulación numérica propuesta para el diseño de fabricación. Las líneas roja, azul y verde son mediciones de reflectancia de la muestra en los puntos de la figura 30. La línea punteada indica donde está centrada la simulación de la MC (684.6 nm). ....	38
Figura 33. Espectro de reflectancia teórico de microcavidad (línea negra) VS espectro experimental de fotoluminiscencia de MoS <sub>2</sub> (línea azul). ....	39

- Figura 34. Simulación de la reflectividad calculada para una MC utilizando el modelo de dispersión lineal para el análisis de acople fuerte, variando el números de capas de la MC. El ancho de línea del excitón  $\hbar\Gamma_0 = 74.9 \text{ meV}$  .....40
- Figura 35. Simulación de la reflectividad calculada para una MC utilizando el modelo de dispersión lineal para el análisis de acople fuerte, variando el números de capas de la MC. El ancho de línea del excitón  $\hbar\Gamma_0 = 50 \text{ meV}$ . .....41
- Figura 36. Simulación de la reflectividad calculada para una MC utilizando el modelo de dispersión lineal para el análisis de acople fuerte, variando el números de capas de la MC. El ancho de línea del excitón  $\hbar\Gamma_0 = 30 \text{ meV}$ . .....42

---

## Capítulo 1: Introducción

### 1. Microcavidades Ópticas

#### 1.1 Introducción

Una microcavidad (MC) es un resonador óptico, de dimensiones similares o menores a la longitud de onda de la luz que se desea confinar. En el caso de las MC planares, el confinamiento se realiza entre dos superficies reflejantes, que pueden ser de dos tipos. En el primero, se utiliza la reflexión en una interfaz, por ejemplo, de una superficie metálica. El segundo esquema consiste en utilizar como reflectores microestructuras periódicamente modeladas en base a la escala de la longitud de onda óptica resonante. Ejemplos prominentes son los llamados reflectores de Bragg distribuidos (DBR, por sus siglas en inglés), que consisten en sistemas multicapas cristales fotónicos<sup>1</sup>.

Las MCs han permitido el estudio de la interacción luz materia en sistemas de estado sólido, en contraste con sistemas atómicos donde los átomos se encuentran suspendidos entre dos espejos metálicos en una cámara de ultra-alto vacío. Las MC están construidas de tal manera que confinan fotones entre dos reflectores de Bragg, permitiendo a los fotones interactuar localmente con un medio activo como pozos cuánticos, materiales bidimensionales y nanoestructuras. Debido a esta interacción se presenta un fenómeno de acoplamiento el cual ha abierto un gran panorama para el estudio y desarrollo de estas estructuras.

Este acoplamiento presenta dos regímenes: uno fuerte y otro débil. En materiales semiconductores se puede generar una cuasi-partícula llamada excitón formada por un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coulombiana.

Los excitones actúan como un sistema de dos niveles, similar a los de los sistemas atómicos, que en presencia de un campo electromagnético confinado dentro de una MC, puede acoplarse fuertemente con los fotones confinados en la MC. Cuando los fotones confinados son absorbidos y reemitidos coherentemente repetidas veces por los excitones, se produce una superposición cuántica de los estados excitónicos y fotónicos que se describe en términos de una nueva cuasi-partícula llamada polariton<sup>2,3</sup>.

Recientemente se han realizado estudio de MC híbridas con materiales bidimensionales (2D) en comparación de MC tradicionalmente estudiadas, las cuales están basadas en heteroestructuras semiconductoras. Debido a la pequeña energía de enlace del excitón en las MC semiconductores (10 meV en GaAs, por ejemplo), para observar polaritones se necesitan temperaturas criogénicas para evitar la disociación del excitón por energía térmica, lo que hace estos sistemas sean poco prácticos para aplicaciones de dispositivos.

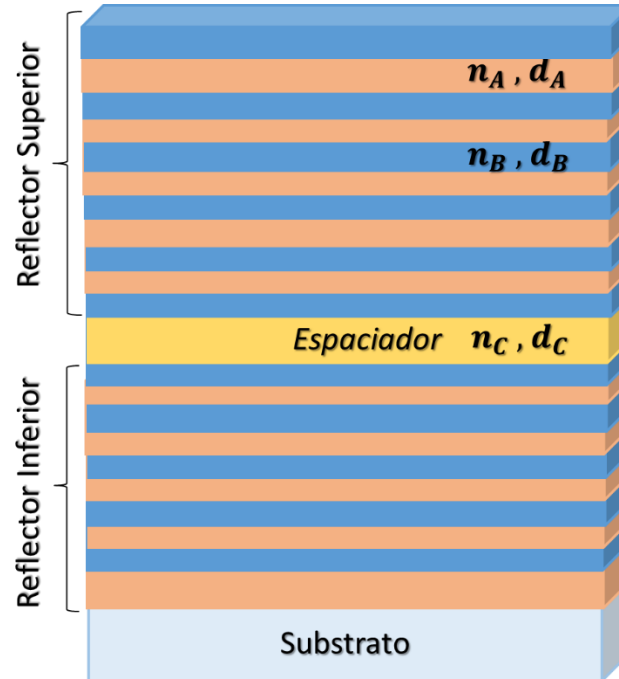


Figura 1. Estructura de una microcavidad. La MC está compuesta por un reflector superior con pares de capas de índices de refracción alternados ( $n_a/n_b$ ), una capa espaciadora y finalmente el reflector inferior, sobre un substrato cristalino. Los espesores de las capas son  $\lambda/4n_a$ ,  $\lambda/4n_b$  y  $\lambda/2n_c$ , para índices de refracción alto, bajo y espaciador, respectivamente.

En contraste, las MC basadas en materiales 2D tiene un gran potencial para el estudio de interacción luz materia a temperatura ambiente ya que la energía de enlace del excitón es mucho mayor (50-100 meV)<sup>4</sup>.

### 1.2 Estructura de microcavidad

Las MCs consisten de una cavidad planar Fabry-Perot con una capa central ópticamente activa confinada por dos reflectores de Bragg colocados uno frente del otro (figura 1). Un DBR consiste en capas alternadas de índice de refracción alto ( $n_a$ ) y bajo ( $n_b$ ). El espesor de las capas individuales (a y b, respectivamente) se eligen de modo que  $(n_a a) = (n_b b) = \lambda_0/4$  donde  $\lambda_0$  es la longitud de onda de la luz confinada. La capa central tiene índice de refracción  $n_c$  tal que  $n_c \leq n_b$  y de espesor  $m\lambda_0/2n_c$ , donde  $m$  es un entero ( $m = 1,3,5 \dots$ ).

### 1.3 Propiedades físicas de microcavidades

El principio de funcionamiento de las multicapas dieléctricas se basa en el efecto de interferencias múltiples que un haz de luz experimenta cuando atraviesa interfaces dieléctricas consecutivas. En el caso del DBR, el haz reflejado es el resultado de la interferencia constructiva de los múltiples haces reflejados en cada una de las diversas interfaces. Al elegir adecuadamente los grosores y los valores del índice de refracción de

las distintas capas, es posible generar espectros de muy alta reflectividad (> 90%) en regiones espectrales específicas.

El espectro de reflectividad tiene un máximo central plano, que cae de forma oscilante a cada lado de la banda de reflexión o *stop-band*<sup>1</sup>. El ancho de banda espectral del espejo depende de principalmente de la diferencia del índice de refracción entre los materiales a través de la ecuación:

$$R = 1 - 4 \frac{n_{ext}}{n_c} \left( \frac{n_b}{n_a} \right)^{2N}, \quad (1)$$

donde  $n_b$ ,  $n_a$ ,  $n_c$  y  $n_{ext}$  son los índices de refracción bajo, alto, cavidad y medio exterior, respectivamente, y N es el número de pares de capas del espejo (figura 2)<sup>2</sup>.

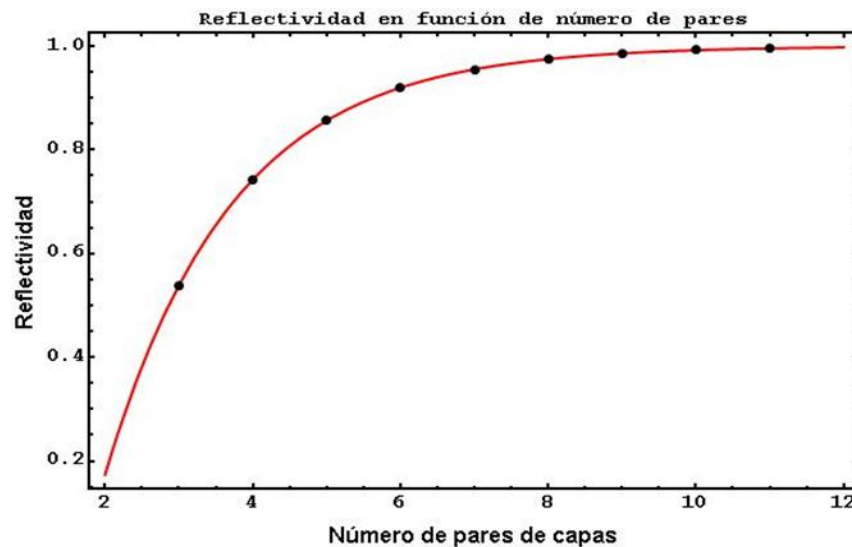


Figura 2. Gráfica de Reflectividad en función del número de pares de capas. Al incrementar las capas la Reflectividad tiende a un valor máximo de 1 (ecuación 1).

Una de las propiedades más importantes de las MCs es el factor de calidad Q. Q es, en general, una medida de eficiencia para un resonador cualquiera, que está definido como la relación entre la energía almacenada y la energía disipada, En el caso de un resonador óptico como una MC, Q se puede aproximar como el cociente de la longitud de onda a la cual la MC está en resonancia y el ancho de línea del modo de la cavidad

$$Q = \lambda / \Delta\lambda \quad (2)$$

Este factor juega un papel crucial en las aplicaciones de MC, debido que entre más grande sea el número del factor Q, mejor es el confinamiento de luz. En MC semiconductoras se reportado que el factor Q es de orden  $10^5$ , logrando una alta



concentración de luz, siendo favorable para las propiedades ópticas de pozos o puntos cuánticos<sup>5,6</sup>.

#### 1.4 Teoría de un sistema multicapas: DBR y MC

En un sistema de multicapas, el cálculo de los valores de reflectividad y transmisión requiere que se consideren las reflexiones múltiples que se producen en todas las capas de la estructura. Para facilitar este cálculo se emplea el “método de matrices de transferencia”<sup>7,8</sup>. En resumen, éste método consiste en el siguiente procedimiento. Primero considere el caso de una sola capa dieléctrica de índice  $n_1$  espesor  $l$  entre dos medios infinitos de los índices  $n_0$  y  $n_t$ , y que la luz incidente sea normal. La amplitud del campo eléctrico del haz incidente es  $E_0$ , la del haz reflejado  $E_R$  y la del haz transmitido  $E_T$ . Las amplitudes del campo eléctrico en la capa son  $E_1$  y  $E'_1$  para las ondas de incidente y reflejada, respectivamente, como se indica en la figura 3.

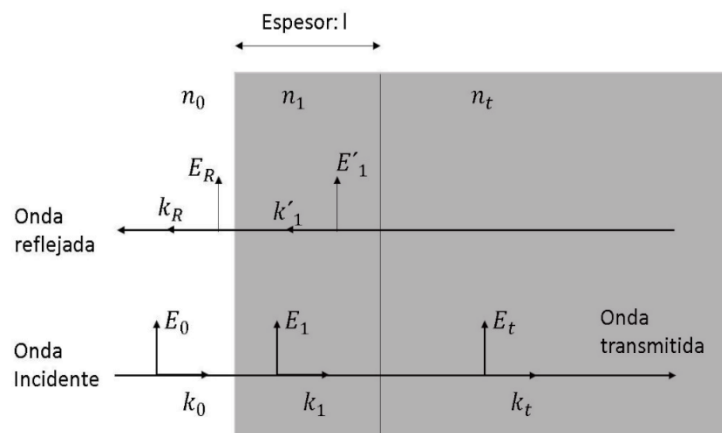


Figura 3. Vectores de onda y sus campos eléctricos asociados para el caso de incidencia normal en una sola capa dieléctrica.

Las condiciones de contorno requieren que las condiciones eléctricas y magnéticas los campos sean continuos en cada interfaz. Estas condiciones se expresan de la siguiente forma:

Primera interfaz	Segunda Interfaz
<b>Eléctrica:</b> $E_0 + E_R = E_1 + E'_1$	<b>Eléctrica:</b> $E_1 e^{ikl} + E'_1 e^{-ikl} = E_T$
<b>Magnética (en términos del campo eléctrico):</b> $n_0 E_0 - n_0 E_R = n_1 E_1 - n_1 E'_1$	<b>Magnética (en términos del campo eléctrico):</b> $n_1 E_1 e^{ikl} - n_1 E'_1 e^{-ikl} = n_t E_T$

Tabla 1. Condiciones de contorno de los campos eléctrico y magnéticos para el caso de una capa dieléctrica. Los factores de fase  $e^{ikl}$  y  $e^{-ikl}$  resultan del hecho de que la onda viaja a través de una distancia  $l$  de una interfaz a la otra.

Si resolvemos este sistema de ecuaciones (Tabla 1) y las expresamos de manera de matriz, obtenemos la siguiente ecuación

$$\begin{bmatrix} 1 \\ n_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -n_0 \end{bmatrix} \frac{\mathbf{E}_R}{\mathbf{E}_0} = \begin{bmatrix} \cos(kl) & \frac{-i}{n_1} \sin(kl) \\ -in_1 \sin(kl) & \cos(kl) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_t \end{bmatrix} \frac{E_T}{\mathbf{E}_0}, \quad (2)$$

donde  $k = 2\pi n_1 / \lambda$ . Si introducimos los coeficientes de reflexión “r” y transmisión “t”, simplificamos la ecuación (2) en

$$\begin{bmatrix} 1 \\ n_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -n_0 \end{bmatrix} r = M \begin{bmatrix} 1 \\ n_t \end{bmatrix} t, \quad (3)$$

donde  $M$  es una matriz conocida como *matriz de transferencia* que relaciona los haces de luz reflejados y transmitidos

$$M = \begin{bmatrix} \cos(kl) & \frac{-i}{n_1} \sin(kl) \\ -in_1 \sin(kl) & \cos(kl) \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Si suponemos ahora que tenemos  $N$  número de capas, con índice de refracción  $n_i$  y su espesor  $l_i$  respectivamente, se formara la matriz de transferencia  $M_i$  para cada capa respectivamente. La ecuación (3) para  $N$  capas es

$$\begin{bmatrix} 1 \\ n_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -n_0 \end{bmatrix} r = M_1 M_2 M_3 \dots M_N \begin{bmatrix} 1 \\ n_t \end{bmatrix} t = M \begin{bmatrix} 1 \\ n_t \end{bmatrix} t, \quad (5)$$

donde las matrices de transferencia de las distintas capas se denotan por  $M_1 M_2 M_3 \dots M_N$ . Cada matriz de transferencia tiene la forma dada por la ecuación (4) con valores apropiados de  $n, k, y l$ . La matriz de transferencia general  $M$  es el producto de las matrices de transferencia individuales. Obtenemos los elementos de  $M$  que son  $A, B, C$  y  $D$

$$M_1 M_2 M_3 \dots M_N = M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Si resolvemos la ecuación (5) para los coeficientes “r” y “t”, llegamos a

$$r = \frac{An_0 + Bn_t n_0 - C - Dn_t}{An_0 + Bn_t n_0 + C + Dn_t}, \quad (7)$$

$$t = \frac{2n_0}{An_0 + Bn_t n_0 + C + Dn_t}. \quad (8)$$

Finalmente la Reflectancia " $R$ " y la Transmitancia " $T$ " están dadas por  $R = |r|^2$  y  $T = |t|^2$ , respectivamente. A continuación se muestra en la figura 4 la simulación de un DBR con índices de refracción de  $n=2.0$  y  $n=1.5$ , utilizando el método de matriz de transferencia para diferentes números de pares de capas. Como se observa en la figura 4, la reflectividad de un DBR aumenta con respecto al número de pares, indicando que entre más pares exista la reflectividad en el *stop-band* se aproxima a 1.

## 2. Materiales Bidimensionales: medio activo de microcavidades

### 2.1 Introducción

Desde el descubrimiento del Grafeno en 2004 por Andre Geim y Kostya Novoselov en la Universidad de Manchester, se abrieron nuevas oportunidades para el estudio 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 2D<sup>9</sup>.

Investigaciones recientes han demostrado que, además del arreglo cristalino de estos materiales, la dimensionalidad juega un papel crucial en sus propiedades fundamentales<sup>10</sup>.

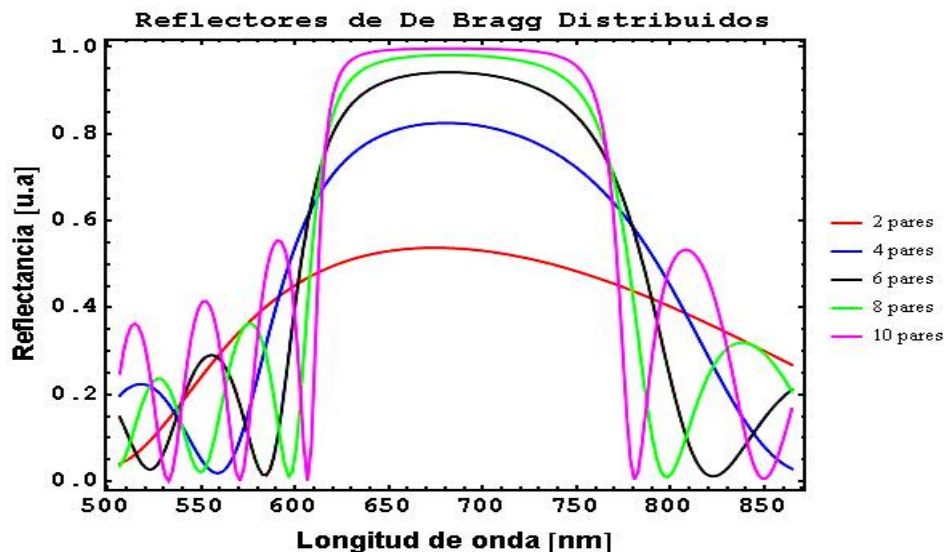


Figura 4. Simulación numérica de Reflectividad utilizando el método de transferencia de matrices para un DBR con índices de refracción  $n=2$  y  $n=1.5$ , variando el número de pares de capas.

El rápido ritmo de progreso en la tecnología del grafeno y la metodología desarrollada en la preparación de capas ultrafinas ha llevado a la exploración de otros materiales 2D. En particular, los llamados dicalcogenuros de metales de transición (DMTs) con estructuras laminares han recibido una atención significativa debido a que algunas de ellas son semiconductores con brecha energética considerablemente grandes.

Dichos materiales se caracterizan por tener fuerzas de atracción fuertes, que son los enlaces covalentes entre átomos situados en el mismo plano, pero tienen fuerzas de

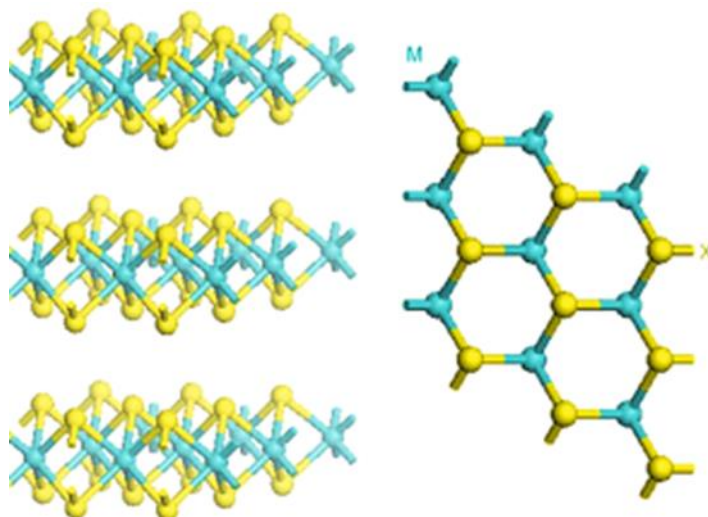


Figura 5. Representación esquemática tridimensional de una estructura MX<sub>2</sub>. Con los átomos de calcógeno (X) en amarillo y los átomos de metal (M) en gris. Imagen tomada de la referencia: Wang et al., 2013<sup>15</sup>.

atracción débiles fuera del plano o entre cada una de las capas del material. Esta fuerza débiles son conocidas como fuerzas de van der Waals (vdW), lo cual permite que se puedan desprender fácilmente de forma mecánica capas delgadas de material, incluyendo monocapas aisladas<sup>11,12</sup>.

Las fuerzas de vdW son interacciones atractivas o repulsivas dependientes de la distancia entre moléculas (o entre partes de una misma molécula), distintas a aquellas debidas a un enlace (covalente, iónico o metálico). En el caso de los DMTs, estas fuerzas son uniones intermoleculares atractivas débiles entre las capas del material, en comparación de los encales covalentes de los átomos de las capas. En general las fuerzas de vdW son de naturaleza electrostáticas y existen tres tipos. La primera es interacción dipolo-dipolo, la segunda, dipolo-dipolo inducido y finalmente entre dos dipolos instantáneos.

### 2.2 Dicalcogenuros de metales de transición (DMTs)

La importancia del estudio de los DMTs es debido a su amplia gama de propiedades electrónicas, ópticas y térmicas. Además de sus propiedades cabe resaltar, que son materiales semiconductores cuando se encuentran en bulto pero tienen una banda prohibida indirecta. Sin embargo, cuando están en monocapas, éstos cambian su brecha energética de indirecta a directa, lo cual es de gran atractivo para la optoelectrónica<sup>13</sup>.

Los DMTs son una clase de materiales con la fórmula MX<sub>2</sub>, donde M es un elemento de metal de transición del grupo IV (Ti, Zr, Hf, etc.), grupo V (por ejemplo, V, Nb o Ta) o grupo VI (Mo, W, y así sucesivamente), y X es un calcógeno (S, Se o Te). Estos materiales tienen estructuras cristalinas que consisten en unidos covalentemente sus átomos. La expresión general es X-M-X, donde, un átomo M está embebida entre dos de X, así, formando una red cristalina hexagonal (figura 5)<sup>14</sup>

### 2.3 Disulfuro de Molibdeno (MoS<sub>2</sub>): Propiedades Electrónicas y Ópticas

En presente trabajo se empleó MoS<sub>2</sub> como medio activo de la MC, con el fin de estudiar fenómenos de interacción luz materia en el régimen de acople fuerte. A continuación,

mencionan sus propiedades electrónicas y ópticas, que son de suma importancia para dicho estudio.

La estructura de bandas de MoS<sub>2</sub> a en material en bulto muestra un comportamiento semiconductor indirecto con un intervalo de banda energética (en inglés, Band-Gap) de aproximadamente de 1.2 eV, mientras que en monocapa el ancho de banda es directo en un rango de 1.6 a 1.9 eV (electrón-voltios) según la literatura<sup>15</sup>.

La transición de la banda energética directa, se atribuye a las aportaciones de los orbitales atómicos de los estados electrónicos de las bandas de conducción y de valencia (figura 6). Específicamente, los estados de la banda de conducción en el *punto K* se componen principalmente de orbitales d muy localizados en los sitios del átomo de Mo. Tienen un mínimo de acoplamiento entre capas ya que los átomos de Mo están ubicados en el centro de la celda unitaria S-Mo-S. Por otro lado, los estados cercanos al *punto Γ* y al punto de intervalo de banda indirecto se originan a partir de una combinación de orbitales d en los átomos de Mo y orbitales p<sub>z</sub> anti-enlazantes en los átomos de S. Tienen un fuerte acoplamiento entre capas y sus energías dependen sensiblemente del grosor de la capa. El intervalo de banda del MoS<sub>2</sub> en bulto está en la región infrarroja, mientras que al reducir el espesor del material al límite de la monocapa, el intervalo de banda se desplaza hacia la región visible<sup>16</sup>.

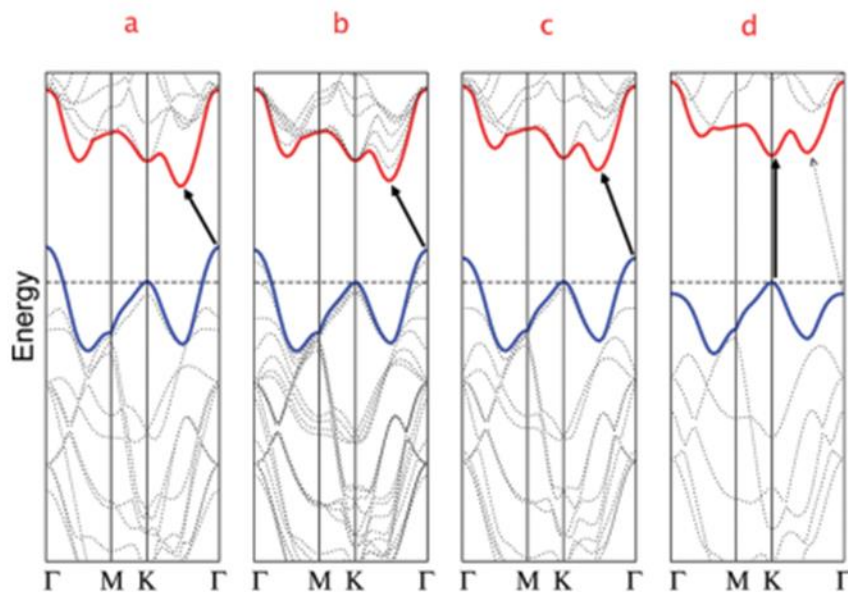


Figura 6. Estructura de bandas electrónicas calculadas de MoS<sub>2</sub> en bulto (a), cuatro capas (b), bicapa (c) y monocapa (d). La parte superior de la banda de valencia (línea azul) y la parte inferior de la banda de conducción (línea roja) Las flechas negras indican las transiciones fundamentales. Las líneas discontinuas horizontales demuestran la energía de los estados ocupados más altos en el punto K, que se convierte en la banda de valencia máxima en monocapas. A medida que disminuye el número de capas, la energía en el punto  $\Gamma$  se reduce y se vuelve más baja que el estado del punto K en capas individuales, lo que lleva a una transición de brecha directa. Imagen tomada de la referencia: A. Splendiani, et al., Nano Letters 10, 1271 (2010)<sup>16</sup>.

Una característica de estos materiales es la energía de enlace del excitón. Se ha reportado que la energía de enlace ( $E_b$ , exciton binding energy, por sus siglas en inglés) tiene un rango amplio de 50-100 meV. La absorción óptica de las monocapas de  $\text{MoS}_2$  en la región espectral visible e infrarroja cercano, con un coeficiente de absorción ( $\alpha = 1.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>17,18</sup>.

Otra de las propiedades de importancia son los 2 modos de vibración propios del material,  $E_{12g}$  y  $A_{g1}$ , que tienen diferentes frecuencias dependiendo de la fuente de excitación. La presencia de estos modos nos otorga información del espesor del material para determinar el número de monocapas que componen una muestra<sup>19-21</sup>.

Estas propiedades abren las puertas para una serie de aplicaciones en *dispositivos optoelectrónicos* por ejemplo, fotodetectores y dispositivos de emisión de luz excitónicos (LED, por sus siglas en inglés). A sí mismo en aplicaciones en *dispositivos nanofotónicos* como lo son el estudio del efecto Purcell en sistemas de cavidad DMTs acoplados, polaritones de cavidad fuertemente acoplados y puntos cuánticos emisores de un solo fotón en DMTs.

### 3. Interacción Luz-Materia: Régimen de acople fuerte

#### 3.1 Introducción

Las MC de estado sólido están basadas en el concepto de láseres emisores de superficie de cavidad vertical (VCSELs, por sus siglas en inglés) que son micro-resonadores planos con pozos cuánticos integrados<sup>22</sup>. Estas estructuras particulares tienen factores Q relativamente bajos, funcionando así en el régimen de acoplamiento débil donde la emisión de un fotón por un excitón es irreversible. Años más tarde el desarrollo de MCs semiconductoras han impulsado el estudio fundamentales de la interacción luz-materia<sup>2</sup>.

En MCs los parámetros de los reflectores de Bragg y la cavidad se eligen para tener una resonancia entre la frecuencia del modo del campo electromagnético de la cavidad y la transición electrónica del excitón en una estructura cuántica incrustada en la cavidad. El acople entre el excitón y el campo electromagnético confinado a lo largo de una dirección, da como resultado una superposición de estados del fotón y el excitón generando una cuasi-partícula llamada *polaritón*. Mediante modificaciones del diseño de las MCs, se puede controlar la interacción excitón-fotón, lo que permite la fabricación de estructuras tanto en los regímenes de acoplamiento fuerte como débil<sup>23,24</sup>.

#### 3.2 Polaritones de Microcavidad

En el presente trabajo el tema de interés, es formar las bases de fabricación de la estructura propuesta, un material 2D embebido en una MC para el estudio futuro de polaritones de microcavidad. Para ello, se describirá a continuación (secciones 3.3-3.4) las dos componentes por el cual se rigen estas cuasi-partículas, *los excitones en semiconductores* (las monocapas de DMTs son semiconductores atómicos delgados; por lo que, la excitación electrónica se limita a la estructura 2D similar a la situación en los pozos cuánticos)<sup>25</sup> y *los fotones de la cavidad*.

#### 3.3 Excitones

Un excitón es el estado excitado fundamental en un semiconductor. Consiste en un electrón en la banda de conducción ligado a un hueco en la banda de valencia y se crea

una excitación par electrón-hueco que se atraen mutuamente a través de su interacción de Coulombianas<sup>26</sup>.

Los excitones creados en semiconductores (pozos cuánticos y materiales 2D) tienen energías de enlace mucho mayor con respecto al modelo análogo en física de estado sólido al acoplamiento átomo-cavidad en física atómica. En particular, su energía de enlace aumenta en un factor de aproximadamente 4 debido al confinamiento. Por lo tanto, los excitones de los pozos cuánticos son mucho más robustos que los excitones en bulto<sup>27,28</sup>. Su energía es descrita por:

$$E_x = E_g - E_b + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2M} \quad (9)$$

donde  $E_g$  es la energía de la brecha de energía prohibida del material bidimensional (en este caso de MoS<sub>2</sub>),  $E_b$  es la energía de enlace del excitón,  $k_{\parallel}$  es el momento transversal (en el plano) y  $M$  es la masa efectiva del semiconductor.

Al igual que los pozos cuánticos, los materiales de MoS<sub>2</sub> se pueden confinar en una dirección ( $k_z$ ) y por ende en las otras dos dimensiones ( $k_x, k_y$ ) se pueden mover libremente. Dado estas condiciones los estados excitónicos del medio activo son discretos en  $k_z$ , mientras que los estados que permanecen al plano ( $k_x, k_y$ ) serán continuos. Este resultado es importante, ya que la el confinamiento de la luz en la cavidad es en la dirección  $k_z$  (característica de una MC plana), lo que limita la dinámica de los fotones y excitones a un plano 2D descritos por el momento planar  $k_{\parallel}$  (llamado “k-paralelo”).

#### 3.4 Confinamiento fotónico en microcavidades

El uso de resonadores Fabry-Perrot es apropiado para el confinamiento de fotones si la reflectividad de los DBR es lo suficientemente alta. El confinamiento a lo largo de la dirección  $z$  (a lo largo de la cavidad) hace que el vector de onda a lo largo de  $z$  tiene valores discretos<sup>24,27</sup>. La energía de dispersión del fotón confinado en la MC está descrita por:

$$E_c(k_{\parallel}) = \frac{\hbar c}{n_{cav}} \sqrt{k_{\parallel}^2 + k_z^2} \quad (10)$$

donde el vector de onda en dirección  $z$  es igual  $k_z=2\pi/L_c$ , donde  $L_c$  es la longitud de la cavidad. En el régimen donde  $k_{\parallel} \ll k_z$  se puede realizar la siguiente aproximación, donde la energía (10) está dada por

$$\begin{aligned} E_c(k_{\parallel}) &\approx \frac{\hbar c}{n_{cav}} k_z + \frac{\hbar c}{2n_{cav}k_z} k_{\parallel}^2 \\ &= \frac{\hbar c}{n_{cav}} k_z + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_{fotón}} \end{aligned} \quad (11)$$

Esto indica que el fotón de la cavidad tiene una masa efectiva:

$$m_{\text{fotón}} = \frac{n_{\text{cav}} k_z}{\hbar c} = \frac{n_{\text{cav}} N\pi}{\hbar c L_c} \quad (12)$$

### 3.5 Acople fuerte excitón-fotón

A medida que se desarrolló la tecnología de fabricación de dispositivos semiconductores, fue posible fabricar MCs semiconductoras de alta calidad. Así, el estudio de la cavidad semiconductoras comenzó en el régimen de acoplamiento débil (VCSELs) y luego entró en el régimen de acoplamiento fuerte. En una MC con Q alto, el fuerte acoplamiento de excitón-fotón conduce a la formación de dos nuevos estados propios del sistema acoplado excitón-fotón, llamados *polaritones excitónicos*.

La separación de energía entre los dos estados del polaritón aumenta a medida que aumenta el acoplamiento excitón-fotón. En el dominio del tiempo, el fuerte acoplamiento excitón-fotón hace que el proceso de emisión espontánea sea reversible; es decir, la emisión de la MC muestra una oscilación, en lugar de la caída exponencial habitual. Esto se debe a que los fotones emitidos por los excitones se reabsorben y reemiten de forma coherente varias veces antes de salir de la cavidad. Por lo tanto, la energía de excitación del sistema se transfiere de ida y vuelta entre el estado de excitación del medio activo y el estado del fotón de la cavidad, lo que lleva a una *oscilación de Rabi*. Este proceso se puede modelar como un sistema de péndulo acoplado donde los dos péndulos corresponden al campo del modo de microcavidad a la frecuencia  $\omega_c$  y el excitón a la frecuencia  $\omega_{\text{ex}}$ . El estado de excitón y el estado de fotón de resonancia de cavidad se puede describir por lo tanto como un sistema simple de dos osciladores armónicos clásicos acoplados a través de la interacción luz-materia<sup>27</sup>.

La teoría cuántica de un sistema acoplado de excitón-fotón de MC se basa en un Hamiltoniano obtenido a través de una teoría microscópica del acoplamiento entre el excitón y los modos electromagnéticos de la MC. El hamiltoniano del sistema, considerando la energía del excitón ( $E_x$ ), la energía de fotones de cavidad ( $E_c(k_{||})$ ) y la energía de interacción ( $\hbar\Omega_R$ ) es:

$$H = H_x + H_{\text{cav}} + H_i$$

$$H = \sum_k E_x(k_{||}) * b_k^\dagger b_k + \sum_k E_c(k_{||}) * a_k^\dagger a_k + \sum_k \hbar\Omega_R (a_k^\dagger b_k + b_k^\dagger a_k) \quad (13)$$

El término  $\Omega_R$  representa el factor de acoplamiento excitón-fotón, también llamado separación de Rabi. Donde  $a_k^\dagger$  y  $b_k^\dagger$  son los operadores de creación así como  $a_k$  y  $b_k$  son los operadores de destrucción. La diagonalización del Hamiltoniano para obtener sus eigenvalores:

$$H = \begin{pmatrix} E_c(k_{||}) & \hbar\Omega_R \\ \hbar\Omega_R & E_c(k_{||}) \end{pmatrix} \quad (14)$$

Resulta en los siguientes eigenvalores:



$$E_{\pm} = \frac{E_c(k_{\parallel}) + E_x(k_{\parallel})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_c(k_{\parallel}) - E_x(k_{\parallel}))^2 + 4\hbar^2 \Omega_R^2} \quad (15)$$

La diferencia  $\delta = E_c(k_{\parallel}) - E_x(k_{\parallel})$  es llamada desajuste de energía del fotón y excitón. La solución del Hamiltoniano obtenemos dos eigenvalores, conocidos como rama superior (RS) y rama inferior (RI) del polaritón, estas ramas describen la relación de dispersión de los polaritones en función de  $k_{\parallel}$ .

En la figura 7 se muestra la dispersión del polariton superior e inferior en líneas azules junto con las dispersiones de excitones y fotones no acoplados (líneas negras discontinuas), donde la curvatura de la dispersión excitónica es despreciable con respecto a la de los fotones. La división entre las dos ramas de polaritones RS y RI está relacionada con la frecuencia de Rabi ajustada por el desajuste de energía. Estas energías presentan tres casos uno negativo ( $\delta < 0$ ), cero ( $\delta = 0$ ) y desajuste positiva ( $\delta > 0$ ) entre los modos del excitón y fotón.<sup>24,29</sup>

Se han propuesto diferentes modelos teóricos para describir el acople fuerte excitón-fotón. Van desde un modelo semiclásico de dispersión lineal, en el que el medio activo está representado por *un oscilador de Lorentz*, hasta una teoría cuántica de la interacción excitón-fotón como se resolvió anteriormente el hamiltoniano del sistema (figura 7). La teoría semiclásica es conveniente para el cálculo de la reflectividad, la transmisión y la absorción para observar el acople fuerte mediante el método de matriz de transferencia.

Considerado las propiedades ópticas de una cavidad, ahora discutimos el acoplamiento entre el modo de cavidad y los estados excitónicos del medio activo. Con el fin de obtener una interacción significativa entre los dos, donde se diseña la MC para que la resonancia del modo de cavidad se acople a la energía del excitón. El acoplamiento está determinado por la fuerza del oscilador del excitón y la amplitud del campo de la cavidad excitónico. Se caracteriza por una energía, la  $\Omega_R$ , para los materiales bidimensionales o pozos cuánticos colocados cerca del campo eléctrico antinodos de la cavidad, viene dada por<sup>2</sup>

$$\hbar\Omega_R \approx 2\hbar \left( \frac{2\Gamma_0 c N}{n_{cav} L_{eff}} \right)^{1/2} \quad (16)$$

donde N es el número pozos cuánticos o monocapas de MoS<sub>2</sub>,  $n_{cav}$  es el índice de refracción de la cavidad,  $\hbar\Gamma_0$  es el ancho de línea del excitón, que puede expresarse en términos de *la fuerza del oscilador excitón por unidad de área*  $f_{exc}$

$$\hbar\Gamma_0 = \frac{\pi}{n_{cav}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\hbar}{m_e c} f_{exc} \quad (17)$$

Como lo muestran Zhu et al<sup>30</sup> se puede usar un modelo de dispersión lineal para describir  $\Omega_R$ . Este modelo se puede aplicar en polaritones de cavidad en MCs. La MC óptica puede ser modelada por el método de matriz de transferencia, en el cuál, se incluye la función dieléctrica del material que se describe por el oscilador armónico de Lorentz:

$$\varepsilon(E) = n(E)^2 = \varepsilon_\infty + \frac{f_{exc} q^2 \hbar^2}{m \varepsilon_0 L_{2D}} \frac{1}{E_0^2 - E^2 - i \Gamma_0 E} \quad (18)$$

donde  $m$  es la masa y  $q$  la carga del electrón,  $L_{2D}$  es el espesor del material bidimensional,  $E_0$  es la energía del excitón y  $\Gamma_0$  el ancho de línea del excitón<sup>3</sup>. La ecuación 18, para mayor facilidad en aplicación en las simulaciones numéricas de reflectividad para el futuro análisis teórico del acople fuerte.

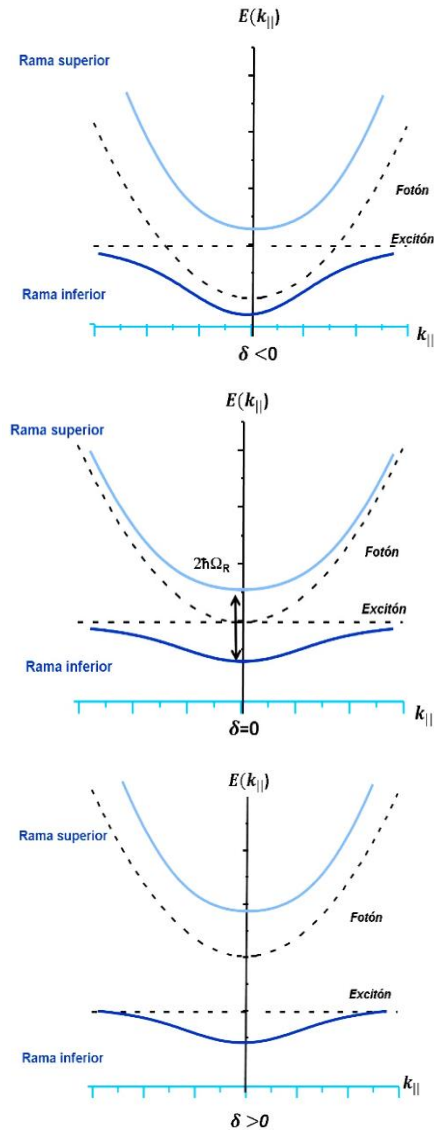


Figura 7. Relación de dispersión de polaritones en función de vector de onda paralelo. Para  $\delta < 0$ , se observa el cruce de las dispersiones (líneas punteadas) del fotón y el excitón. En el caso de  $\delta = 0$  se presenta el acople fuerte excitón-fotón (anti-cruce en líneas punteadas). Finalmente si  $\delta > 0$ , las líneas punteadas muestran que las energías de los modos del fotón y el excitón no están acopladas.

---

## Capítulo 2: Metodología Experimental

### 1. Fabricación de MC de Silicio Poroso

#### 1.1 Introducción

Con los recientes desarrollos en los sistemas de comunicación y la tecnología informática, la sustitución de electrones por fotones en la transmisión y elaboración de datos se ha vuelto cada vez más atractiva, permitiendo desarrollar dispositivos del orden de micras, un menor consumo de baterías y tener una velocidad de procesamiento más rápida. Ha nacido un campo completamente nuevo de investigación y tecnología, llamado fotónica. Y es que los fotones pueden transmitir, manipular y almacenar información de una forma mucho más eficiente que los electrones. Un gran inconveniente es el hecho de que el silicio, el material básico para la microelectrónica, es un semiconductor de brecha energética indirecta que emite luz en el infrarrojo y a bajas eficiencias.

Por lo tanto, una de las principales direcciones de investigación en fotónica es desarrollar materiales basados en Si que emiten luz en el rango visible de manera eficiente y predecible. Durante la década de 1990, se realizaron varios progresos dramáticos hacia este objetivo mediante el uso de diferentes materiales como nanocristales de Si, Si-Poroso (Si-P) y aleaciones de Si. De todos los materiales ya mencionados el Si-P se obtiene simplemente por una disolución parcial electroquímica del Si.

Fue descubierto en 1956 por Arthur Uhlir en los laboratorios Bell en Nueva Jersey. Mientras realizaba experimentos de electro-pulido de Si usando un electrolito que contenía ácido fluorhídrico (HF)<sup>31</sup>. Notó que en algunos regímenes el grabado anódico (etching anodic) no era uniforme, sino que conducía a la formación de una red desordenada de poros, que se propaga en profundidad y deja nanocristales de Si (algunos nm de tamaño) en las regiones inter-porosas.

Este descubrimiento fue inicialmente desapercibido hasta los años ochenta cuando se renovó el interés por la Si-P debido a la posibilidad de formar estructuras silicio sobre aislante por oxidación de capas porosas. Sin embargo, el interés se disparó después del descubrimiento de la luminiscencia de la temperatura ambiente visible. Actualmente existe un consenso general sobre el modelo de confinamiento cuántico: la emisión de luminiscencia se debe a la recombinación de excitones en nanoestructuras confinadas cuánticas formadas en el esqueleto de Si-P<sup>32,33</sup>.

Estos descubrimientos abrieron las puertas a la fabricación dispositivos basados en Si-P empleado estructuras ópticas como los *DBRs*, *MCs* y *crisales fotónicas*. De igual forma que la familia de los semiconductores III-V para este campo de investigación, el SI-P se necesita multicapas dieléctricas, es decir, es necesario variar el espesor y el índice de refracción de una capa de Si-P de una manera controlada. El índice de refracción de Si-P está determinado por su porosidad, que depende únicamente de la densidad de corriente aplicada durante el proceso electroquímico una vez que los otros parámetros de la reacción estén fijos. De esta forma, al controlar la densidad de corriente, se puede controlar el índice de refracción de las capas de Si-P y el tiempo de anodización determina el espesor óptico de la capa.

### 1.2 Formación de Silicio poroso por anodización

Se sabe que se forma Si-P durante la disolución electroquímica de silicio en soluciones basadas en HF. Esta disolución se obtiene al monitorear la corriente anódica o el potencial. En general, es preferible la corriente constante, ya que permite un mejor control tanto de la porosidad como del espesor y una buena reproducibilidad desde el principio y final del grabado anódico. Después de una reacción electroquímica que ocurre en la superficie del Si, se asienta una disolución parcial de Si. A continuación, explicaré los diversos factores que rigen este proceso como son la celda de anodización, la solución electrolítica, y las características de anodización.

### 1.3 Celda de anodización

En este trabajo se implementó la celda vertical o conocida como “celda de un solo tanque”<sup>34</sup>, la cual está hecha de un polímero altamente resistente a los ácidos, como el teflón. Su estructura consiste en una base de teflón donde se deposita una placa de aluminio y posteriormente se coloca el ánodo: la oblea de Si. Después se coloca la parte superior de la celda, está se sella a través de una junta tórica (empaquete de goma en forma de anillo), de modo que solo el lado frontal de la muestra queda expuesta al electrolito. Finalmente, el cátodo que está hecho de platino (material conductor y resistente al HF) el cual también está en contacto con el electrolito y además se encuentra a distancias pequeñas (~ mm) de la oblea de Si (figura 8).

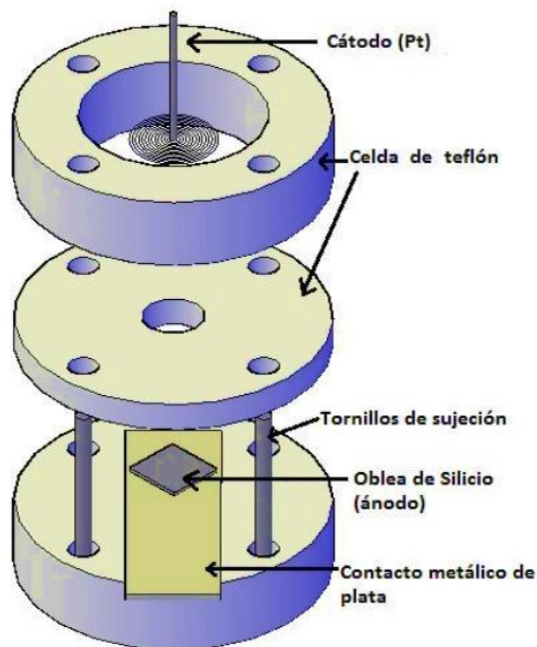


Figura 8. Representación esquemática de celda de teflón para la fabricación de silicio poroso.

### 1.4 Solución electrolítica

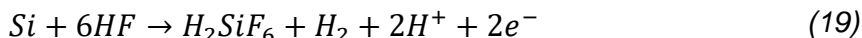
Usualmente, el HF se vende en una solución acuosa con hasta 49% de HF. Por lo tanto, los primeros intentos para formar Si-P se realizaron usando solo HF diluido en agua desionizada y ultrapura. Debido al carácter hidrofóbico de la superficie limpia de Si,

generalmente se agrega etanol absoluto a la solución acuosa para aumentar la humectabilidad de la superficie del Si-P. De hecho, las soluciones con etanol se infiltran en los poros, mientras que las soluciones de HF puramente acuosas no lo hacen. Esto es muy importante para la homogeneidad lateral y la uniformidad de la capa de Si-P en profundidad.

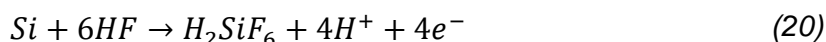
Además, durante la reacción hay evolución de hidrógeno. Las burbujas se forman y se adhieren a la superficie del Si en soluciones acuosas puras, mientras que se eliminan rápidamente si hay etanol (o algún otro agente tensoactivo) presente. Por la misma razón, es necesario un diseño cuidadoso de la celda de anodización para promover la eliminación de burbujas de hidrógeno. Además, se ha encontrado que la inhomogeneidad lateral y la rugosidad superficial pueden reducirse aumentando la viscosidad del electrolito, ya sea disminuyendo la temperatura o introduciendo glicerol en la composición de la solución de HF<sup>35</sup>.

### 1.5 Disolución química del Silicio

Durante la formación del poro, dos átomos de H se liberan por cada átomo de Si disuelto. La liberación de H<sub>2</sub> disminuye cuando el proceso se aproxima al régimen de electropulido y desaparece cuando se encuentra en éste. Las eficiencias actuales son aproximadamente dos electrones por átomo de Si disuelto durante la formación del poro, y aproximadamente cuatro electrones en el régimen de electropulido<sup>34,35</sup>. Las semirreacciones anódicas globales pueden escribirse durante la formación de poros como:



Y durante el régimen de electropulido como:



El producto final de la disolución del Si en soluciones de HF es en cualquier caso es ácido fluorosilícico H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Esta significa que, durante la formación del poro, solo dos de los cuatro electrones de Si disponibles participan en una interfaz transferencia de carga, mientras que los otros dos sufren una liberación corrosiva de hidrógeno. Por el contrario, durante electropulido, los cuatro electrones de Si son electroquímicamente activos.

El modelo más aceptado por la comunidad científica que describe el mecanismo electroquímico de la formación del Si-P es el propuesto por Lehmann y Gösele (Figura 7)<sup>36</sup>. La formación de Si-P involucra distintas reacciones. Los enlaces covalentes de Si-H se encuentran presentes en la superficie del Si, cuando un hueco (h+, vacancia de e-) alcanza la superficie saturada de H, ocurre un ataque nucleofílico de los enlaces Si-H por los iones de F y da como resultado un enlace del tipo Si-F (Paso1, figura 9).

Debido a la influencia de polarización del ion F recién enlazado, entonces otro ion de F<sup>-</sup> puede incorporarse con mayor probabilidad, generando una molécula de H<sub>2</sub> e inyectando un electrón (e-) dentro del electrodo (Si-c) (Paso 2, figura 9). El efecto de polarización inducido por los enlaces Si-F debilita el enlace Si-Si que es fácilmente sustituido debido a la electronegatividad del F, por tanto, los átomos de Si son removidos de la superficie y es así como se produce el crecimiento del poro. El producto final de la reacción es tetrafluoruro de silicio (SiF<sub>4</sub>) (Paso 3, figura 9) compuesto inorgánico inestable que

reacciona con dos moléculas de HF para generar ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) (Paso 4, figura 9). De esta forma, los átomos superficiales del Si son nuevamente hidrogenados y todo el ciclo se repite. Este proceso requiere de dos huecos por cada átomo de Si removido de la superficie, cuando éste es eliminado de la superficie genera un cambio de la geometría en la misma, y por lo tanto, en la distribución del campo eléctrico permanentemente aplicado, generando un centro de nucleación para continuar con mayor probabilidad el

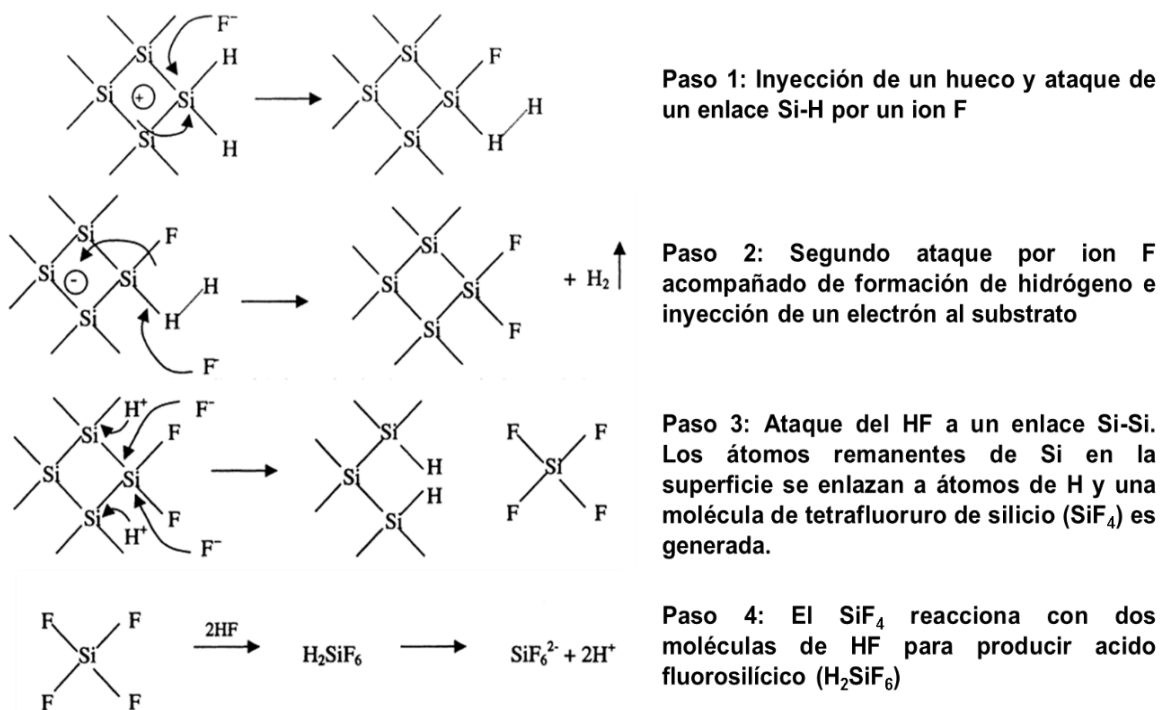


Figura 9. Esquema de disolución de silicio propuesto por Lehmann y Gösele. Imagen tomada de la referencia: Lehmann and U. Gösele, Appl. Phys. Lett. 58, 856 (1991).

ataque en este punto dado que la líneas del campo se concentran sobre éste. Como resultado se produce una transferencia preferencial de huecos, lo que amplifica las inhomogeneidades en la superficie y la formación de los poros<sup>35,36</sup>.

### 1.6 Características generales de anodización

El grado de anodización se define por la tasa de formación de capa y porosidad y, junto con la morfología del poro, depende del tipo de oblea y la resistividad, la orientación cristalográfica del Si, la densidad de corriente aplicada y el tiempo, y la composición del electrolito (concentración de HF, con o sin aditivos) (Tabla 2)<sup>37</sup>. Los parámetros secundarios incluyen la temperatura del electrolito y el pH.

La superficie de una oblea de silicio, tal como la recibió del fabricante, siempre estará cubierta con una película de óxido nativa. La capa de óxido se eliminará cuando la oblea esté sumergida en HF, aunque la limpieza de la superficie subyacente puede influir en el proceso de anodización y ciertas aplicaciones pueden requerir una limpieza previa de la oblea antes de la anodización.

Concentración de HF	Volumen de 50% en peso HF	Volumen de etanol agregado
15%	3 Volúmenes	7 Volúmenes
25%	1 Volúmenes	1 Volúmenes
35%	7 Volúmenes	3 Volúmenes

Tabla 2. Composición de la solución etanólica de HF<sup>35</sup>. La adición de glicerol a la solución depende de la concentración de la solución y el tipo de dopante de la oblea de Si.

Utilizando diferentes tipos de obleas de silicio, como son obleas fuertemente dopadas ( $p^{++}$ ,  $n^{++}$ ), puede anodizarse fácilmente en una variedad de electrolitos basados en HF para formar silicio mesoporoso. En comparación, con obleas ligeramente dopadas ( $p^-$ ,  $n^-$  y una concentración portadores mayoritarios  $<10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) generalmente se requiere un contacto óhmico en la parte posterior, ya sea por implantación de iones o por depósito de una capa delgada de metal como Al (para obleas tipo-p) y Au-Sb (para obleas de tipo n). Las obleas de tipo p ligeramente dopadas se pueden anodizar para formar capas microporos, mesoporos o macroporos (Tabla 3). Las obleas de tipo n ligeramente dopadas tienen el requerimiento adicional de asistencia con la luz, que implica iluminar el lado posterior o frontal de la oblea para ser anodizado con luz blanca de alta intensidad (mientras se minimiza el calentamiento radiativo de la oblea / electrolito). La luz genera pares de electrón-agujero en el área expuesta, los agujeros son "inyectados" en la banda de valencia de silicio, lo que facilita el proceso de disolución electroquímica. Con iluminación frontal, se forma una estructura de pseudo bicapa compuesta por una capa microporosa muy delgada de alta porosidad en la superficie por encima de una capa macroporosa mucho más gruesa (porosidad inferior), dependiendo el espesor relativo de la intensidad (y rango de longitud de onda) de la luz y el coeficiente de absorción relativa de la oblea. Sin iluminación, o con iluminación trasera, se requiere un voltaje más alto y se obtiene una capa macroporosa de baja porosidad<sup>38</sup>.

Ancho del Poro (nm)	Tipo de Poro
$\leq 2$	Microporo
2-50	Mesoporo
$> 50$	Macroporo

Tabla 3. Clasificación de poros-IUPAC. Los nombres los denoto la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés)<sup>36</sup>.

### 1.7 Porosidad en relación del índice de refracción del silicio poroso.

La aproximación del medio eficaz (effective-medium approximation) es un método para tratar un medio macroscópicamente no homogéneo, es decir, un medio en el que cantidades tales como la conductividad, la función dieléctrica, el índice de refracción y el

módulo elástico varían en el espacio. Muchos materiales se incluyen en esta amplia categoría, entre ellos, se encuentra el silicio poroso. El Si-P se puede especificar como un medio eficaz, cuyas propiedades ópticas dependen de los volúmenes relativos de silicio y medio de llenado de poros. Se pueden proporcionar soluciones teóricas completas mediante diferentes métodos efectivos de aproximación de medios como Maxwell-Garnett, Looyenga o Bruggeman<sup>38-41</sup>. Esta teoría describe el índice de refracción efectivo,  $\tilde{n}_{efectivo}$ , del silicio poroso como una función del índice de refracción complejo de silicio,  $\tilde{n}_{Si}$ , y el del material del medio,  $\tilde{n}_{aire} = 1$  (en este caso, es el aire, el medio que llena los poros), esta aproximación fue propuesta por Bruggeman y está dada por la relación

$$P \left( \frac{1 - \tilde{n}_{ef}^2}{1 - 2\tilde{n}_{ef}^2} \right) + (1 - P) \left( \frac{\tilde{n}_{Si}^2 - \tilde{n}_{ef}^2}{\tilde{n}_{Si}^2 + 2\tilde{n}_{ef}^2} \right) = 0. \quad (21)$$

El término P, indica la porción de porosidad. Al resolver la ecuación 21, obtenemos la porosidad P con respecto a los índices de refracción  $n$  o viceversa, el índice efectivo con respecto a la porosidad. Además, presenta dos variaciones de continuidad. Si  $P=0$ , sería el caso donde la superficie sea totalmente de silicio, es decir, sin ataque electroquímico de anodización y el índice efectivo es el de Silicio. Para  $P=1$ , es el caso contrario, donde el material se consumió por la reacción y obtendríamos el índice del medio ( $n=aire$ ).

### 1.8 Diseño de Microcavidad

En el presente trabajo se diseñó una microcavidad de silicio poroso, compuesta por un DBR inferior, la cavidad y el DBR superior. La cavidad está centrada a una longitud de onda  $\lambda_0 = 684.6$  nm, debido a la longitud de onda se encuentra la emisión de monocapas de MoS<sub>2</sub> a temperatura ambiente (300 K).

La estructura del DBR inferior es de 8.5 pares de capas alternando los índices de refracción  $n_B/n_A$  para cada par finalizando con una capa de  $n_B$ , con el objetivo de que al depositar el DBR superior sobre el DBR inferior, se forme una cavidad de espesor de  $\lambda/2$  (figura 10). Se debe tomar en cuenta que los índices de refracción dependen de la porosidad y los espesores ópticos de las capas están relacionados con el tiempo de reacción de anodización.

### 1.9 Fabricación experimental de DBR y MC

La fabricación de las muestras en el trabajo se realizó en dos instituciones. La primera, en el Instituto de Investigación en Comunicación Óptica de la UASLP (IICO), donde se montó el sistema de fabricación de silicio poroso en el laboratorio de Síntesis de Silicio Poroso a cargo del Dr. David Augusto Ariza Flores. La segunda, en el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias aplicadas de la UAEM (CIICAp), en el laboratorio de Síntesis, Caracterización y Aplicaciones de nanomateriales por la Dra. Vivechana Agarwal. En cual, se desarrollaron las muestras de los espejos reflectores superiores e inferiores, para posterior formación de la MC de silicio poroso propuesta (sección 1.8 Diseño de Microcavidad)



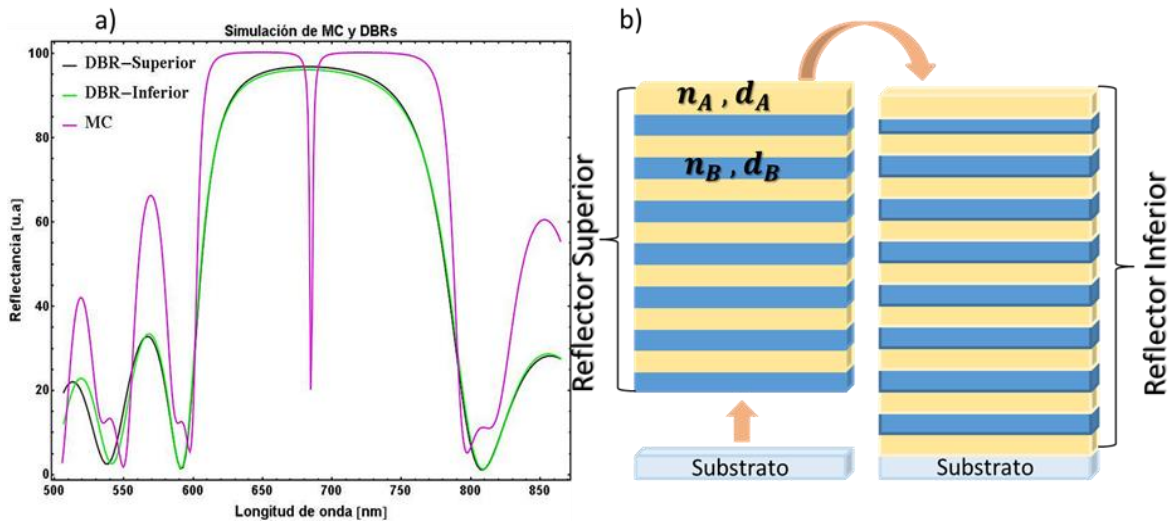


Figura 10. a) Simulación numérica de Reflectividad para el diseño de microcavidad de Si-P (línea morada). El reflectar de De Bragg superior 7 pares de capas (línea negra) y el inferior con 8.5 pares de capas (línea verde). Se encuentran centros a longitud de onda  $\lambda_0 = 684.6$  nm. b) Representación esquemática de fabricación experimental de microcavidad óptica de silicio poros

- Fabricación de Silicio Poroso en el IICO-UASLP

En el IICO, se montó y se calibro el sistema para la fabricación de muestras de Si-P. El sistema consiste en un ordenador, una fuente de corriente programable (modelo Keithley 6220), un multímetro y la celda electrolítica.

Primero se realizó la interfaz computadora-fuente de corriente por el software LabVIEW, donde se insertan y monitorean los parámetros de fabricación, como lo son la porosidad (%) y el espesor óptico de la capa (nm), o bien, la corriente (mA) y el tiempo (s) de aplicación. Posteriormente se lleva a cabo la inyección de corriente a la celda de anodización (figura 8), la fuente se conecta por medios cables al ánodo y cátodo de la celda. Para observar una correcta lectura de datos de salida de la fuente se conecta un multímetro y así producir la reacción electroquímica correctamente.

Para la calibración del sistema se fabricaron 10 muestras por anodización electroquímica en base de HF. A cada reacción se le aplicó una densidad de corriente y un tiempo de reacción diferentes. En cada muestra se formó una monocapa de Si-P, se caracterizaron ópticamente usando un espectrofotómetro comercial (Varian Cary 5E UV-Vis-NIR spectrophotometer) donde se obtuvo la reflectividad experimental.

A los espectros de reflectividad para cada muestra se les realizó un ajuste de reflectividad numérica usando el método de matriz de transferencia para el caso de una monocapa porosa más sustrato de Si. Cabe destacar que el ajuste realizado, se consideró un rango espectral de la longitud de onda de los espectros de reflectividad experimentales para el cual el silicio se pueda considerar solo la parte real del índice de refracción (ignorando la absorción, facilitando el ajuste) con la finalidad de determinar la porosidad (%) o el índice de refracción efectivo y el espesor físico (nm) experimental. Con estos datos se generaron las curvas de calibración para nuestro sistema en el IICO (figura 11).

Las gráficas de calibración son gráficas típicos de la formación de Si-P. La figura 11.a nos muestra cómo se comporta la Porosidad (%) en función de la densidad corriente de inyección con una concentración de solución electrolítica de 15% de HF, utilizando como un substrato silicio cristalino tipo-p dopado con boro, una resistividad de 0.001-0.005  $\Omega \cdot \text{cm}$  y una orientación cristalina [100]. Observamos que el porcentaje de porosidad aumenta con respecto aumenta la corriente, esto nos indica que podemos obtener diferentes valores de porosidades (47% - 80%) o bien índices de refracción (2.2 -1.3) calculados con la aproximación de Bruggeman (ecuación 21). La figura 11.b, es la velocidad de ataque de la reacción de anodización (nm/s) en relación de la densidad corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) usando la misma concentración de HF. La velocidad de ataque nos da información del espesor físico de la capa de Si-P con forme se inyecta la corriente y el tiempo de aplicación. Si deseamos una capa con cierta porosidad y espesor, de la curva de calibración podemos determinar cuál será la corriente que necesita dicha porosidad y tiempo de anodización con corriente fija para realizar el grosor de la capa.

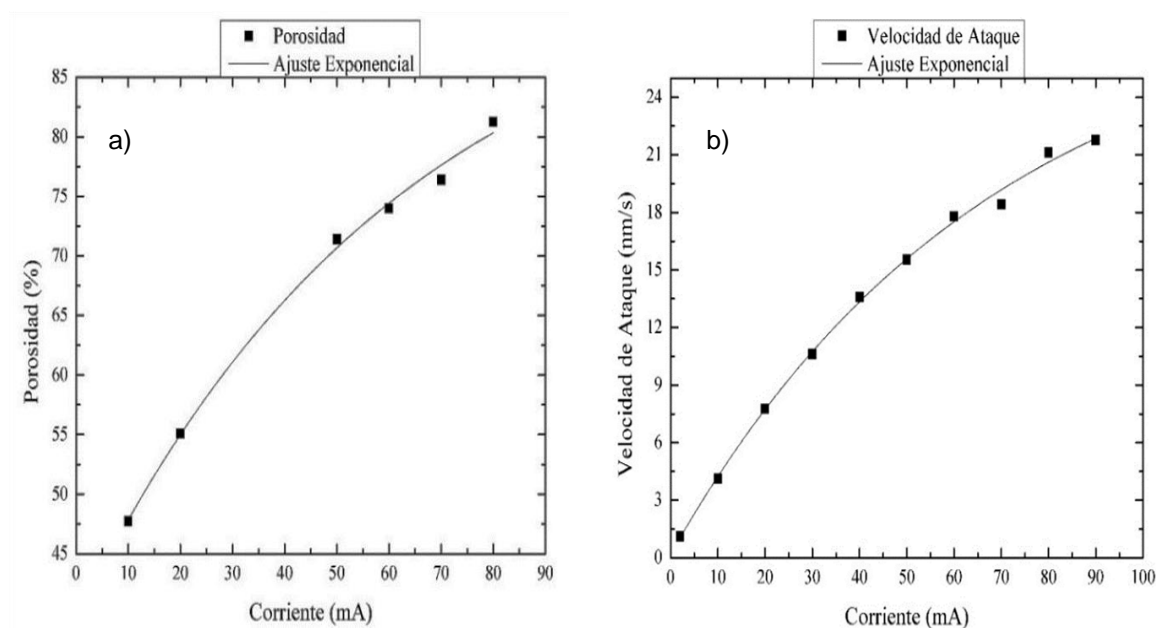


Figura 11. Curvas características de Silicio Poroso usando el electrolito en concentración 3:7:1 de HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. A) Gráfica de Porosidad (%) vs Corriente (mA). B) Velocidad de ataque (nm/s) vs Corriente (mA).

- Fabricación de Silicio Poroso en el CIICAp-UAEM

Se elaboraron los dos DBR, el superior con 7 pares de capas y el inferior con 8.5 pares de capas en esta institución. Los parámetros ópticos de los DBRs se calcularon a partir de la ecuación 21 obtuvimos los índices de refracción efectivos. El índice bajo ( $n_B$ ) de 1.50 que le corresponde una porosidad 57.7% con espesor ( $d_B$ ) de 113.6 nm. El índice alto ( $n_A$ ) de 2.01 con una porosidad de 73.6% y de 84.8 nm espesor ( $d_A$ ). Los datos de porosidad y grosor óptico se introdujeron en el ordenador para la reacción de anodización.

En el CIICAp se elaboraron los reflectores de Bragg con las siguientes condiciones: se empleó el sistema anodización está compuesto por una computadora, fuente de corriente programable, la celda electroquímica y un multímetro. La solución electrolítica a una

concentración de 15% de ácido fluorhídrico que corresponde a un volumen de 3:7:1, HF (48%), etanol (99%) y glicerol (99%), respectivamente. Como sustrato, obleas de Si tipo-p dopadas con boro, una resistividad de 0.001-0.005  $\Omega \cdot \text{cm}$  y una orientación cristalina [100].

- 1) Lavado de la muestra. Se realiza para la eliminación contaminante biológica y la capa de óxido en la superficie. El cual consiste en reposar la parte superior de la oblea por 15 min en una solución de HF al 2% en H<sub>2</sub>O desionizada (se repite los pasos 1 y 2, para la parte inferior de la oblea).
- 2) Enjuague de la muestra:
  - a) Agua desionizada
  - b) Jabón neutro
  - c) Agua desionizada
  - d) Etanol al 96%
- 3) Proceso de Anodización. Se ensambla la celda de teflón con la oblea, colocamos la solución del electrolito en la celda. Después se conecta la fuente al cátodo y ánodo. Por último se corre el programa para inyección de corriente con los datos específicos a la muestra.
- 4) Al término de la inyección de corriente se retira el electrolito, se enjuaga la celda con etanol (96%). Posteriormente retiramos la muestra, dejándola reposar en etanol (96%) y finalmente se seca con nitrógeno para la eliminación de residuos de la reacción.

Al obtener las dos muestras, el DBR superior se desprendió del sustrato para colocarlo en el DBR inferior. El DBR se desprende una vez terminada la reacción de anodización, la muestra se enjuaga con etanol al 96%, repitiéndose por dos veces. El desprendimiento inducido electroquímicamente se realiza con una solución de HF al 3.3% con etanol (99%), se aplicó una corriente de 4 mA/cm<sup>2</sup> por un tiempo de 250s. Finalizada la reacción, con cuidado la muestra se retira de la celda, se hace lavado con etanol al 96%. Se usó una aguja de jeringa de acero inoxidable para marcar mecánicamente y liberar los bordes de la película Si-P del sustrato para permitir que la película permanezca plana y lista para ser transferida. El sustrato al cual se desea depositar la estructura desprendida de Si-P, se coloca sobre está mecánicamente y se hace una ligera presión para retirar burbujas de aire y solución restante, la adhesión mecánica del DBR superior sobre el inferior fue exitosa, así formando la microcavidad.

## **2. Crecimiento de Dicalcogenuros de metales de transición**

### *2.1 Técnicas de crecimiento de DMTs*

El desarrollo de métodos para sintetizar capas uniformes y de gran área es un paso importante para las aplicaciones. La fabricación de grafeno por deposición química en vapor (CVD, por sus siglas en inglés) o exfoliación mecánica, dio un gran aporte al desarrollo de los materiales 2D.

Los DMTs bidimensionales se pueden fabricar utilizando dos tipos distintos métodos químicos (considerados como técnicas ascendientes) y físicos (técnicas descendientes), tales como exfoliación mecánica, exfoliación en fase líquida, CVD y epitaxia molecular, entre otros.<sup>9,13</sup>

## 2.2 Crecimiento por CVD: MoS<sub>2</sub>

La deposición química en vapor es un proceso de síntesis en el cual los precursores químicos reaccionan en la fase de vapor en un ambiente controlado sobre un sustrato calentado para formar un depósito de material en un sustrato determinado. Usualmente se pueden formar a partir de las reacciones químicas algunos subproductos, por lo que existe un flujo de un gas inerte para eliminarlos. Finalmente la deposición del material es uniforme en casi toda el área del sustrato<sup>13</sup>.

Los cristales de MoS<sub>2</sub> que se emplearon en este trabajo se sintetizaron por la técnica de CVD, en el laboratorio de Baja Dimensionalidad de microformación de materiales 2D para optoelectrónica en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV Unidad Querétaro). Las condiciones del crecimiento generales de la fabricación son las siguientes: como sustrato se utilizó una oblea de SiO<sub>2</sub>/Si, una proporción de precursores de 2:1 (S:MoO<sub>2</sub>) y se implementó una atmosfera de flujo de Argón con gradiente de temperatura.

### 2.3 Deposición de monocapas de MoS<sub>2</sub> en DBR de silicio poroso

La síntesis controlable de materiales MoS<sub>2</sub> por CVD es esencial para sus aplicaciones de dispositivos a gran escala. Para explorar nuevas aplicaciones y el descubrimiento de nuevos fenómenos en estos materiales, es necesario desarrollar un proceso para transferir materiales bidimensionales de alta calidad y gran área a sustratos deseables. Actualmente, el método de transferencia más comúnmente utilizado se basa en el uso de una película de polimetilmetacrilato (PMMA) para transferir las monocapas y evitar que se doblen durante el grabado del sustrato de crecimiento<sup>42,43</sup>.

Las monocapas de MoS<sub>2</sub> empleadas en el trabajo se transfirieron del sustrato original de SiO<sub>2</sub>/Si al DBR inferior de Si-P por medio de la técnica descrita en el párrafo anterior. Para el recubrimiento de la muestra con PMMA (950 PMMA A4) se realizó los siguientes pasos:

- a) Se usó el equipo *ws-650-23 Spin Coater*, para la deposición uniforme del polímero, en seguida se calentó la muestra a 180°C para terminar el proceso de fijación.
- b) La muestra SiO<sub>2</sub>/Si +MoS<sub>2</sub>+PMMA, se sumerge en una solución de hidróxido de potasio (KOH) para el desprendimiento de MoS<sub>2</sub>+PMMA para la deposición al DBR de Si-P.
- c) Finalmente la eliminación del PMMA por disolución en solvente acetona, una vez hecha la transferencia.

## 3. Técnicas de caracterización óptica

### 3.1 Mediciones de reflectancia

Cualquier luz incidente en cualquier medio sufre transmisión parcial, absorción y reflexión. La parte reflejada de la luz puede recogerse y medirse contra una muestra de referencia, típicamente un espejo casi ideal (espejos recubiertos de plata ofrecen la mayor reflectancia en el rango visible-infrarrojo cercano del espectro electromagnético), para obtener la reflectividad de la muestra. La reflectancia se define como la relación entre la luz reflejada y la luz incidente, y está dado por  $R = |r|^2$  de la ecuación 8.

Las mediciones de reflectancia de las muestras del presente trabajo de los DBR superiores, inferiores y microcavidad se realizaron usando como fuente de luz blanca en el rango visible del espectro electromagnético y un espectrómetro *USB4000 Ocean Optics* para analizar la luz reflejada de la muestra. Las mediciones se normalizaron con respecto a un espejo de plata con alta reflectividad. En la figura 12 se presenta un diagrama del sistema utilizado para la medición de reflectancia.

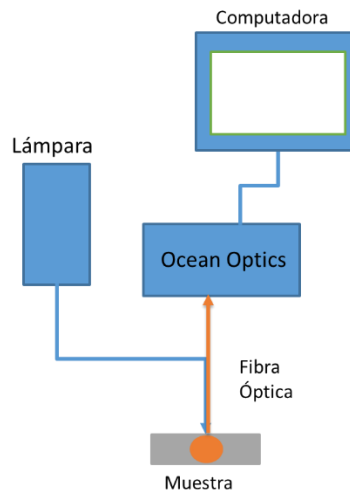


Figura 12. Arreglo óptico para la caracterización de reflectancia para medir los DBR y MC de silicio poroso. Usando luz blanca, la cual incide y se recolectada por una fibra óptica para ser recolectada por el espectrómetro *USB4000 Ocean Optics*.

### 3.2 Espectroscopia de micro-fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) es un método no destructivo para estudiar las propiedades electrónicas de los materiales, en especial los semiconductores utilizados en el presente trabajo. La luz se enfoca en la muestra donde se absorbe en un proceso llamado "foto-excitación". Como un resultado del exceso de energía causado por la excitación, los electrones llegan a estados excitados permitidos. Cuando estos electrones regresan a sus estados de equilibrio (formación de excitones), el exceso de energía se libera mediante la emisión de luz con energía igual a la diferencia de energía entre el estado de equilibrio y el estado excitado. Esta luz emitida es luego enfocada y recogida por un detector de fotones a través de un espectrómetro.

El análisis de espectros de  $\mu$ PL nos proporciona información del material como la determinación de la brecha energética que es la transición más común en semiconductores se encuentra entre los estados en la conducción y la valencia. La calidad del material donde se mide la intensidad y el ancho de línea (FWHM del inglés Full-Width at Half-Maximum). Los niveles de impurezas y mecanismos de recombinación de la muestra.

### 3.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman estudia las transiciones entre niveles energéticos vibracionales de la materia. De esta forma no invasiva se puede estimar el número de capas del material depositado y la interacción con el sustrato. Esta técnica se basa en la luz dispersada por el material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia a la luz incidente, pero hay una fracción del haz dispersado que tiene un cambio de frecuencia resultado de la interacción de la luz con la materia. La radiación dispersada tiene una frecuencia que es igual a la frecuencia de la radiación incidente se le conoce como dispersión *Rayleigh*. La radiación dispersada que presenta las frecuencias distintas, es la que proporciona información sobre la composición molecular y estructural de la muestra y es la que se conoce como dispersión *Raman*.

Los sistemas que se emplearon para realizar las mediciones Raman son dos microscopios confocales Raman, el modelo *alpha300 R (WITec)* con una fuente láser de excitación de 633 nm y el modelo *XploRA PLUS (Horiba Scientific)* con una fuente de excitación de 532 nm. Ambos emplean un objetivo 100x para enfocar el haz laser y un espectrómetro con una cámara CCD (por sus siglas en inglés Charge Coupled Device) que permite captar la señal de emisión de la muestra. Estos sistemas también se emplearon para tomar las mediciones de fotoluminiscencia, gracias a su amplio rango espectral (figura 13).

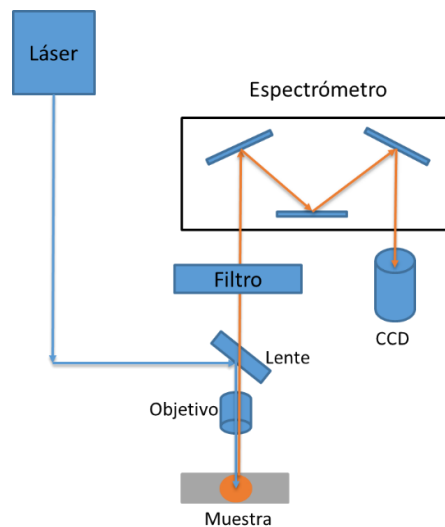


Figura 13. Esquema del sistema de espectroscopia Raman y  $\mu$ PL empleado para medir MoS<sub>2</sub>. El láser de excitación es de 532 y 633 nm. El objetivo que se utilizó tiene una magnificación de 100X en cuyo foco el área del haz de excitación es del orden de una micra.

## Capítulo 3: Resultados

### 1. Caracterización de DBR inferior y superior de silicio poroso

Las muestras de silicio poroso realizadas en el trabajo se hicieron en el CIICAp-UAEM con las condiciones descritas en el capítulo 2 (sección 1.9).

#### 1.1 Reflector de Bragg inferior de Si-P

La fabricación del DBR inferior de Si-P con 7 pares de capas usando índices de refracción efectivo de 1.50 y 2.01, bajo y alto, respectivamente. En la siguiente figura, se muestran mediciones de reflectancia para dos reflectores fabricados en comparación con la simulación numérica de reflectividad usando el método de matrices de transferencia.

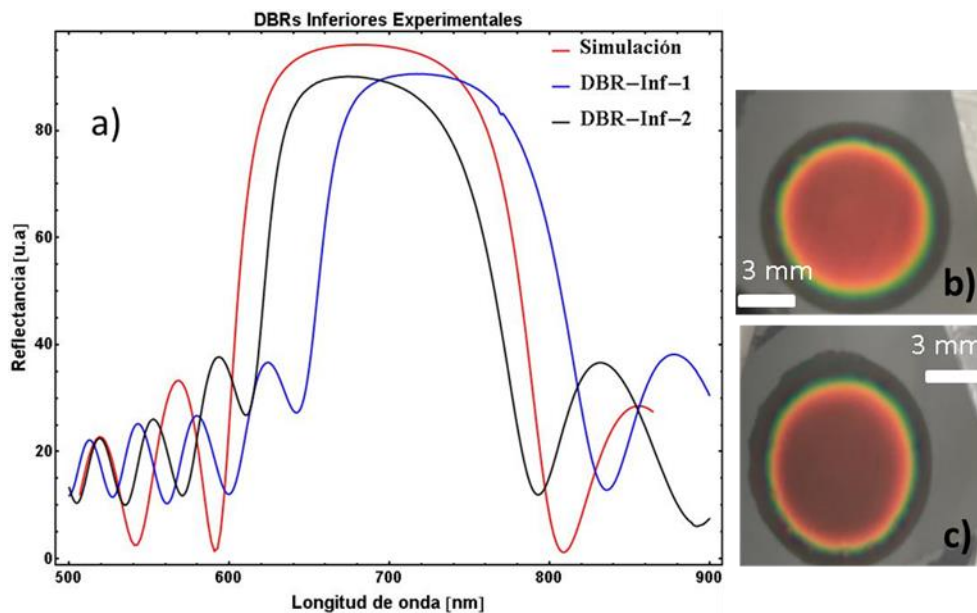


Figura 14. Resultado experimental de DBR inferior. A) La línea roja representa la simulación numérica de un espejo con índices de refracción efectivos de  $n_b=1.50$  y  $n_a=2.01$ . Las líneas negra y azul, son las muestras fabricadas con las condiciones de la simulación. B) muestra 1 y C) muestra 2 de DBR inferior, respectivamente.

En la figura 14 la simulación del reflector inferior (línea roja, figura 14.a) se encuentra centrada en 684.6 nm, podemos observar que a simple vista ambas muestras (figura 14.b y 14.c) se encuentran en el rango del espectro visible deseado (rango del color rojo 618-780 nm). La muestra 1 (línea negra, Figura 14.a) se asemeja a la simulación que la muestra 2 (línea azul, Figura 14.a), indicando que la muestra 1 se encuentra centrada a 684 nm. Ambas muestras se realizaron por separado usando las mismas condiciones de anodización. El stop-band de la simulación con respecto a las muestras es menor y la diferencia en la zona de reflectividad es de 5%. Realizando un ajuste de la simulación numérica para entender la baja reflectividad de las muestras, encontramos que hay un error que el índice refracción efectivo alto tiene un 2% de error y para el índice bajo hay un error de 7% con respecto a los datos de la simulación para nuestro diseño.

### 1.2 Reflector de Bragg Superior de Si-P

En la figura 15 se muestra la fabricación de 3 DBR superiores con 8.5 pares de capas, los índices de refracción empleados son los mismos que para el DBR inferior para la reacción electroquímica, los parámetros de anodización se mantuvieron fijos y cada muestra fue hecha por separado.

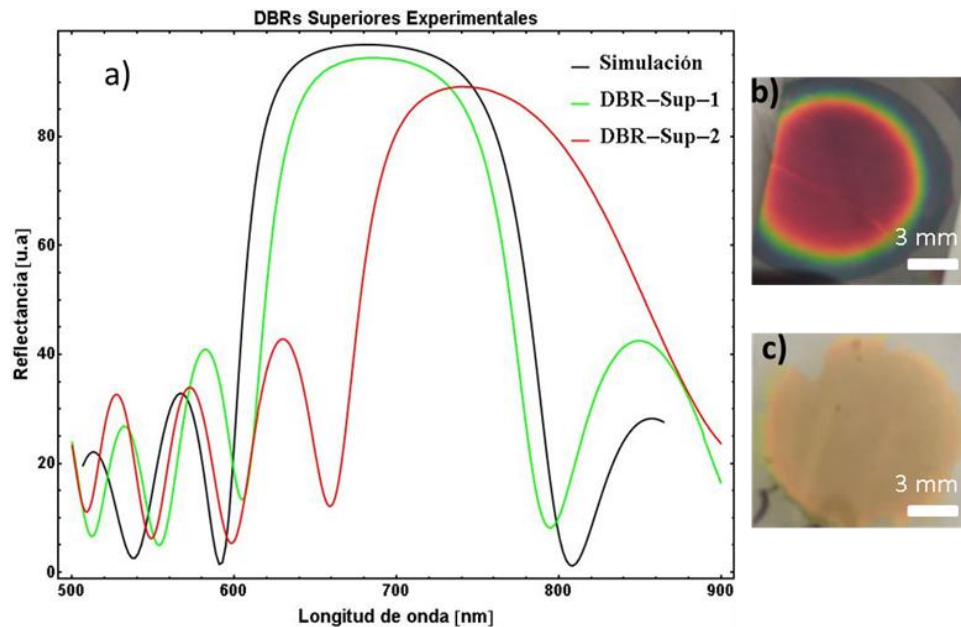


Figura 15. Resultado experimental de DBR superior. A) La línea negra representa la simulación numérica del espejo con índices de refracción efectivos de  $n_b=1.50$  y  $n_a=2.01$ . Las líneas verde y roja son las muestras fabricadas con las condiciones de la simulación. B) muestra 1 de DBR superior. C) La muestra 2 es el DBR de la muestra 1 desprendido y depositado en un sustrato de vidrio.

La muestra del reflector superior (línea verde, figura 15.a) tiene un espectro de reflectividad similar a lo esperado con respecto a la simulación (línea negra, figura 15.a). Observamos que la zona de alta de reflectividad se encuentra recorrida 4.6 nm en comparación con la simulación, la cual está centrada a 684.6 nm. Además, el stop-band de la muestra 1 (figura 15.b) es 2% menor en reflectividad comparado con la simulación. Se efectuó un ajuste de la simulación numérica, encontramos que el índice de refracción alto tiene un 4% de error y el bajo un 6% con respecto a los datos teóricos propuestos para la simulación (línea negra). La muestra 2 (figura 15.c) es el DBR de la muestra 1, el cual se desprendió del sustrato de silicio como lo describe el procedimiento en la sección (1.9, capítulo 2). El resultado de la medición de reflectancia (línea roja, Figura 15.a), se encuentra recorrida hacia el rojo centrado a 742 nm, además presenta un stop-band de 89% de reflectividad. Esto nos indica que el proceso de separación de la muestra no fue el apropiado, la manera de comprender estos fenómenos fue realizar un ajuste numérico el cual nos arrojó que las 2 últimas capas no fueron desprendidas del sustrato y que la interfaz vidrio-DBR no es uniforme.

Para esto se realizó otra muestra del DBR superior, tomando en cuenta los porcentajes de error en los índices de refracción efectivos y que el procedimiento de desprender la



muestra no fue el apropiado. En la siguiente figura se muestra el DBR superior fabricado en base a los porcentajes de diferencia obtenidos al ajuste numérico de la muestra anterior (Figura 15), observamos que la medición de reflectancia para el DBR superior fabricado es de alta calidad, ya que presenta una alta reflectividad y que está centrada 668 nm (línea azul, Figura 16). El desprendimiento del DBR del substrato nativo, puede sufrir un cambio de estrés inducido a la estructura de las dimensiones del poro al ser depositado en otro substrato (en nuestro caso sobre un substrato de vidrio).

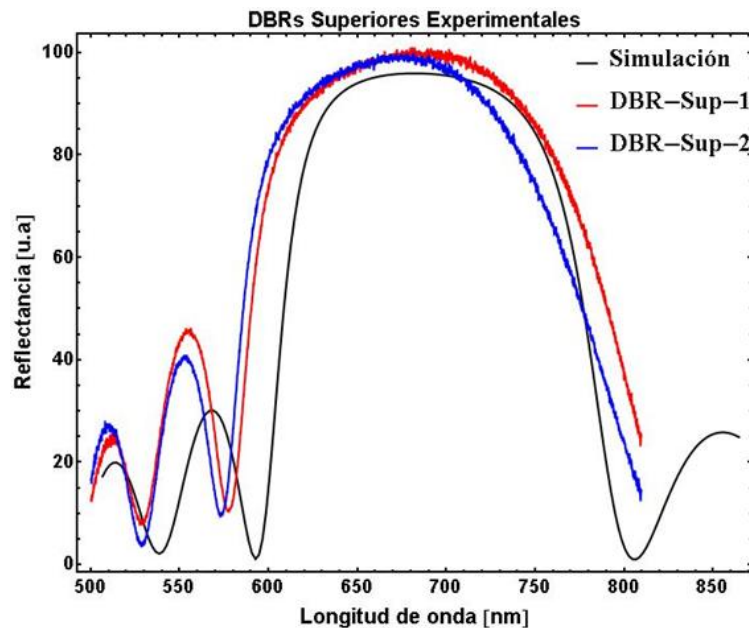


Figura 16. Resultado experimental de DBR superior. La línea negra representa la simulación numérica de un espejo con índices de refracción efectivos de  $n_b=1.4$  y  $n_a=1.91$ . La línea azul es el espejo fabricado con las condiciones de la simulación más el porcentaje de error. La línea roja es la muestra depositada en vidrio

El DBR desprendido, para el cual se muestra el espectro en color rojo de la figura 16 en el cual el método de desprendiendo se modificó solamente la densidad de corriente a  $5 \text{ mA/cm}^2$  por 250 segundos. Obtuvimos que la muestra está centrada a 682 nm, 2.6 nm menos a la simulación del DBR superior propuesta en este trabajo, manteniendo una alta zona de reflectividad, lo nos indica que es una muestra la cuál es óptima para ser depositada correctamente sobre el DBR inferior para forma la microcavidad presentada por el diseño (sección 1.8, capítulo 2).

## 2. Transferencia de monocapas de $\text{MoS}_2$ a DBR inferior de Si-P

La deposición de monocapas del material 2D  $\text{MoS}_2$  se efectuó en el DBR inferior de Si-P (muestra 1, figura 14.b), esto con el fin de estudiar los materiales sobre un substrato poroso y observar si cambian sus propiedades ópticas como lo son los modos vibracionales propios del material.

### 2.1 Transferencia de monocapas de $\text{MoS}_2$

El  $\text{MoS}_2$  fue sintetizado mediante CVD (CINVESTAV Unidad Querétaro) en forma de monocapas triangulares, las cuales fueron transferidas del substrato original de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  al reflector inferior por medio de la técnica de impresión por transferencia. Como medio de transporte de los cristales se utilizó el polimero PMMA, procedimiento que se describe anteriormente en el presente trabajo (Capítulo 2, Sección 2.3 *Deposición de monocapas de  $\text{MoS}_2$  en DBR de silicio poroso*). Para corroborar que la deposición fue exitosa, se realizó una caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). La figura 17, nos permite observar la presencia de cristales depositados en el substrato de silicio poroso.

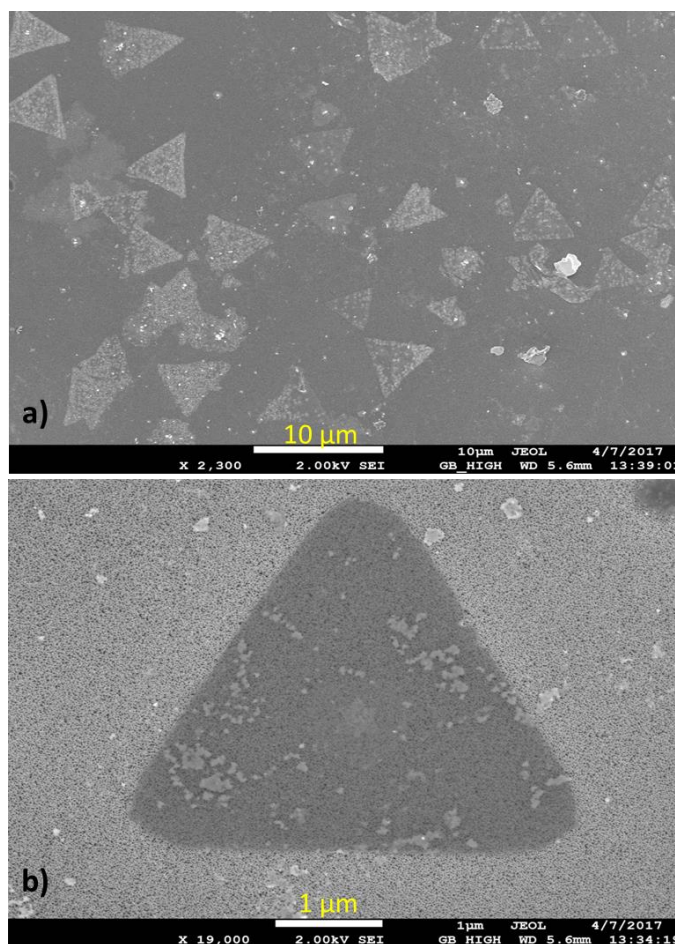


Figura 17. Imágenes de  $\text{MoS}_2/\text{DBR}$  inferior de Si-P obtenidas por SEM.

### 2.2 Espectroscopia de micro-fotoluminiscencia de $\text{MoS}_2$

Se realizaron mediciones de micro-fotoluminiscencia a muestras de  $\text{MoS}_2/\text{DBR}$  inferior de Si-P y  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Dichas mediciones se realizaron en el IICO-UASLP y en La Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología de la UASLP

(CIACYT) en el Laboratorio de Espectroscopias Ópticas a Altas Presiones. El láser de excitación del primer sistema es de 633 nm y el segundo sistema con un láser a 532 nm, respectivamente. El espectro es registrado por una cámara CCD de cada espectrómetro. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente  $T=300$  K con un objetivo de microscopio de 100x.

### 2.2.1 Medición a 532nm de muestra $\text{MoS}_2/\text{DBR}$ inferior de Si-P

Se realizaron mediciones de micro-fotoluminiscencia utilizando un láser con longitud de onda de 532 nm y potencia de 3mW para la muestra  $\text{MoS}_2/\text{DBR}$  inferior de Si-P. Primero se identificaron 5 puntos de medición en la muestra con una imagen óptica (Figura 18), posteriormente se realiza la obtención de espectros con un objetivo de 100x (Figura 19).

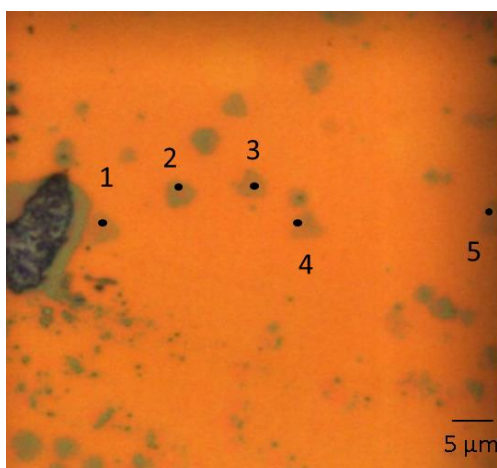


Figura 18. Imagen óptica con magnificación de 20x de muestra  $\text{MoS}_2/\text{DBR}$  inferior de Si-P

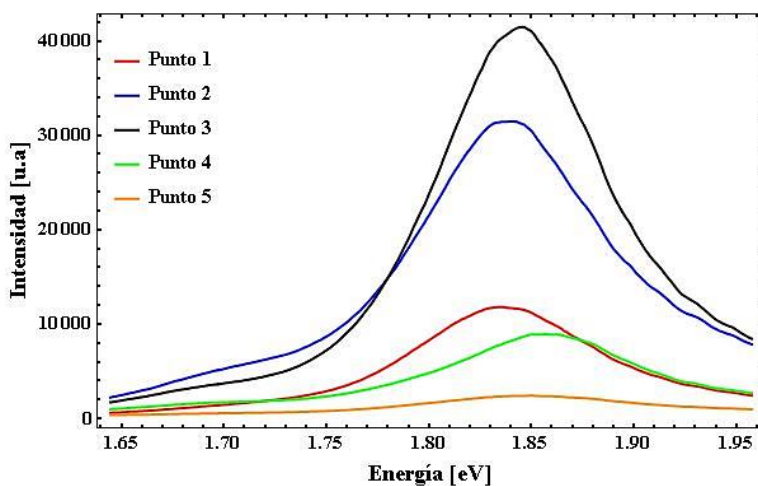


Figura 19. Espectros de micro-fotoluminiscencia a 532 nm de la muestra  $\text{MoS}_2/\text{DBR}$  inferior de Si-P.

### 2.2.2 Medición a 633 nm de muestra $\text{MoS}_2/\text{DBR}$ inferior de Si-P

La medición de micro-fotoluminiscencia en esta sección se implementó un láser con longitud de onda a 633 nm con de potencia de 1 mW para la excitación de la muestra  $\text{MoS}_2/\text{DBR}$  inferior de Si-P. Localizamos la zona de medición (figura 20) para tomar los espectros de dichos puntos (figura 21).

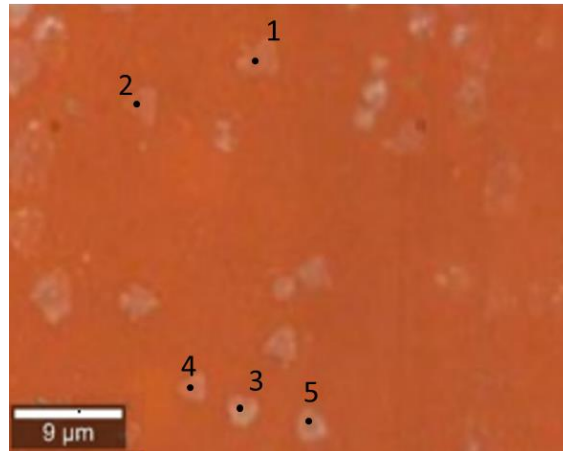


Figura 20. Imagen óptica con magnificación de 50x de muestra  $\text{MoS}_2/\text{DBR}$  inferior de Si-

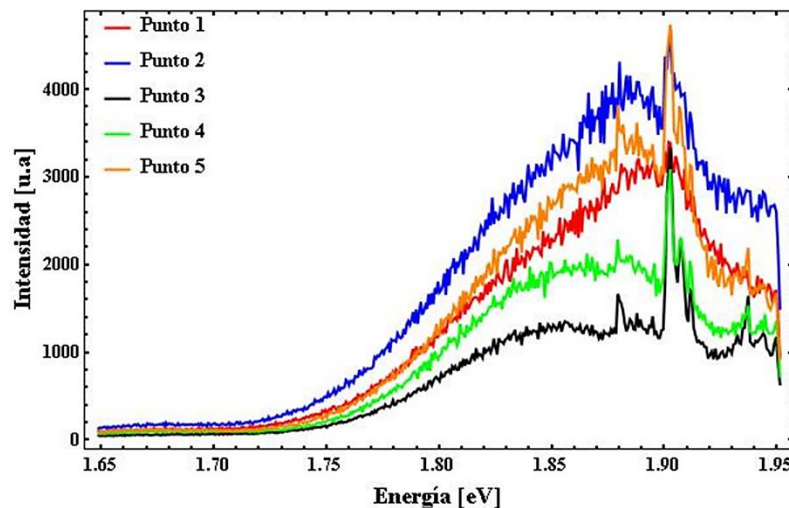


Figura 21. Espectros de micro-fotoluminiscencia a 633 nm de la muestra  $\text{MoS}_2/\text{DBR}$  inferior de Si-P.

### 2.2.3 Medición a 532 nm de muestra $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Para estas mediciones de micro-fotoluminiscencia a longitud de onda de excitación a 532 nm con de potencia de 3mW para la muestra  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Este sustrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , es un sustrato de superficie uniforme en el cual se crecieron las monocapas de  $\text{MoS}_2$ . Se hizo el análisis con el fin de observar si en comparación de las muestras en un sustrato poroso hay variación es los espectros. Localizamos la zona de medición (figura 22) para tomar los espectros de dichos puntos (figura 23).

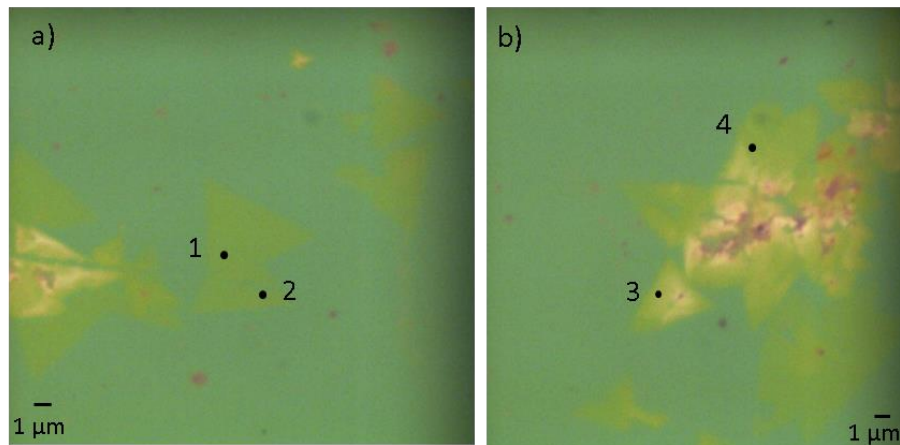


Figura 21. Imagen óptica con magnificación de 100x de muestra  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

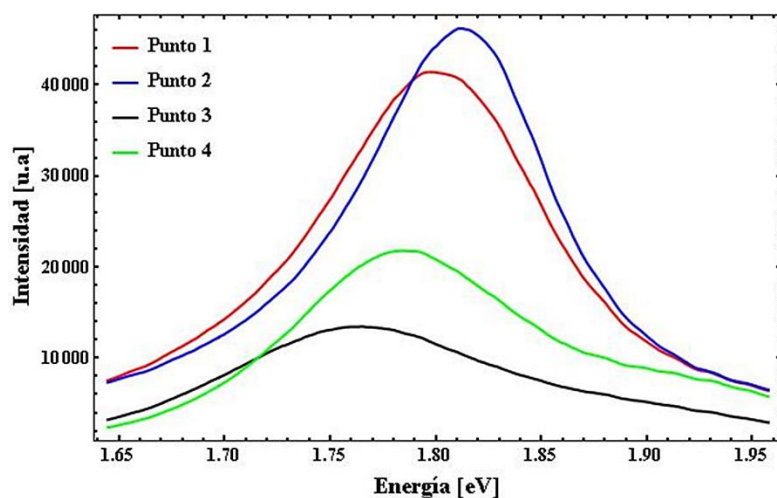


Figura 22. Espectros de micro-fotoluminiscencia a 532 nm de la muestra  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

#### 2.2.4 Medición a 633 nm de muestra $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

La muestra  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  se caracterizó usando 1 mW de potencia del láser de excitación a 633 nm. Los espectros de micro-fotoluminiscencia (figura 24) fueron tomados de la imagen óptica localizando los puntos de medición (figura 25).

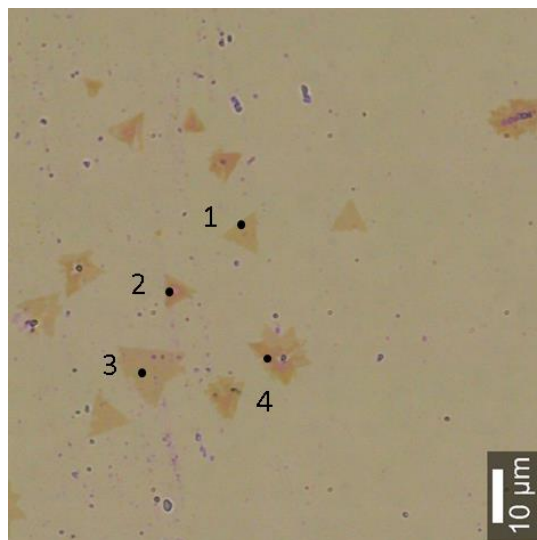


Figura 23. Imagen óptica con magnificación de 100x de muestra  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

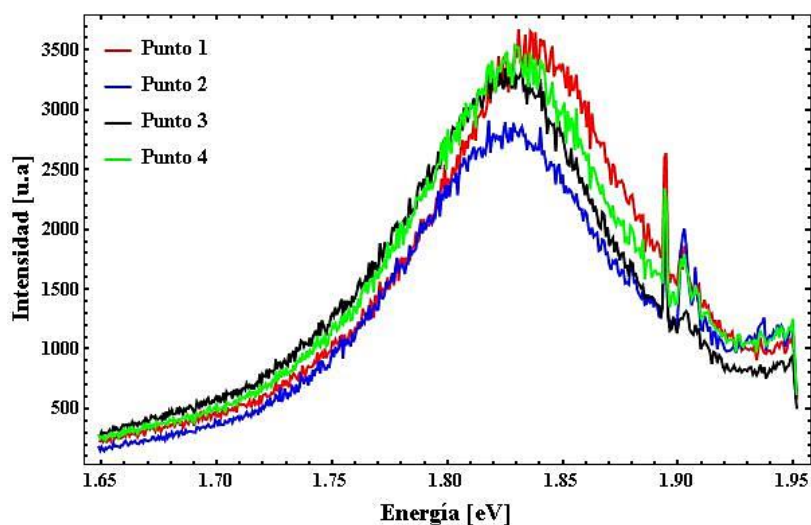


Figura 24. Espectros de micro-fotoluminiscencia a 633 nm de la muestra  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Estos estudios de  $\mu\text{PL}$  evalúan el carácter del semiconductor  $\text{MoS}_2$  de su transición de banda energética indirecta a directa. Cuando el material se encuentra en bulto (o algunas capas) el rendimiento de los espectros de  $\mu\text{PL}$  es menor, mientras que, para el límite de monocapa, aumenta la intensidad de los picos de emisión de los espectros, la cual es la contribución del excitón A, que proviene de la transición de menor energía entre las bandas de valencia y de conducción. Esto indica la presencia de monocapas de  $\text{MoS}_2$ .

De esta forma los espectros de  $\mu\text{PL}$  para los cristales de  $\text{MoS}_2$  sin alteración (figura 23, sustrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), se cumple el mismo patrón de grosor respecto a los datos vistos por el experimento Raman, donde el menor número de capa presenta mayor intensidad

centrada en una energía de 1.82 eV (aproximadamente) y una disminución de esta intensidad a mayor número de capas. Mientras que para el espectro de MoS<sub>2</sub> en el reflector de Bragg (figura 19), se observa que la contribución del excitón A se centra en una energía de 1.85 eV, siendo en este punto una monocapa del material, reportado por el experimento Raman.

### 2.3 Espectroscopia Raman de MoS<sub>2</sub>

Generalmente, en el espectro Raman de MoS<sub>2</sub> se presentan dos de los cuatro modos vibracionales característicos, E<sub>2g</sub><sup>1</sup> (en el plano) y A<sub>1g</sub>, (fuera del plano) alrededor de 380 y 400 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. La separación entre los picos depende del número de capas. Se estudiaron cristales de MoS<sub>2</sub> en dos sustratos diferentes: DBR inferior de silicio poroso y el sustrato de crecimiento SiO<sub>2</sub>/Si, para ver la influencia del sustrato. Las mediciones Raman se realizaron de igual forma que los espectros de micro-fotoluminiscencia, se empleó las fuentes de excitación láser a 532 y 633 nm considerando la misma potencia de excitación láser, tomadas del mismo punto de análisis de las imágenes ópticas para cada muestra figuras 18 y 20, espectros tomados para el análisis de Raman para MoS<sub>2</sub>/DBR Si-P inferior. Y figuras 22 y 24 para las mediciones Raman de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si.

#### 2.3.1 Medición a 532 nm de muestra MoS<sub>2</sub>/DBR inferior de Si-P

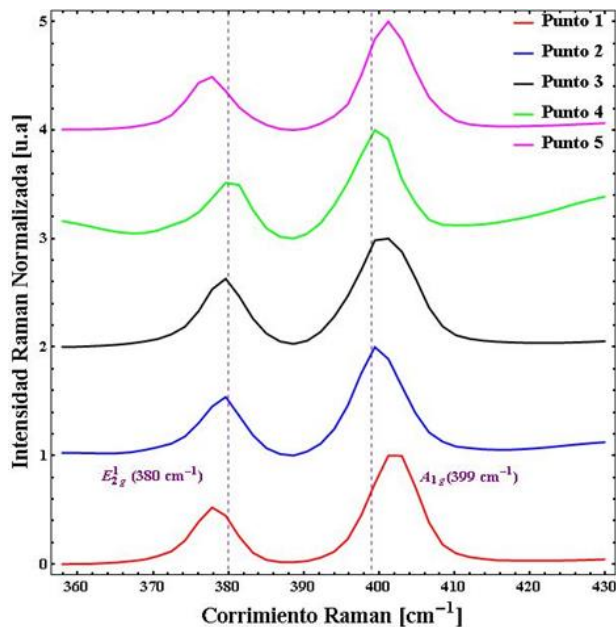


Figura 25. Espectros Raman a 532 nm de la muestra MoS<sub>2</sub>/DBR inferior de Si-P. Los espectros se normalizó la intensidad Raman y multiplicaron por un factor de x1 para una mayor visualización de localización de los picos de emisión Raman.

### 2.3.2 Medición a 633 nm de muestra MoS<sub>2</sub>/DBR inferior de Si-P

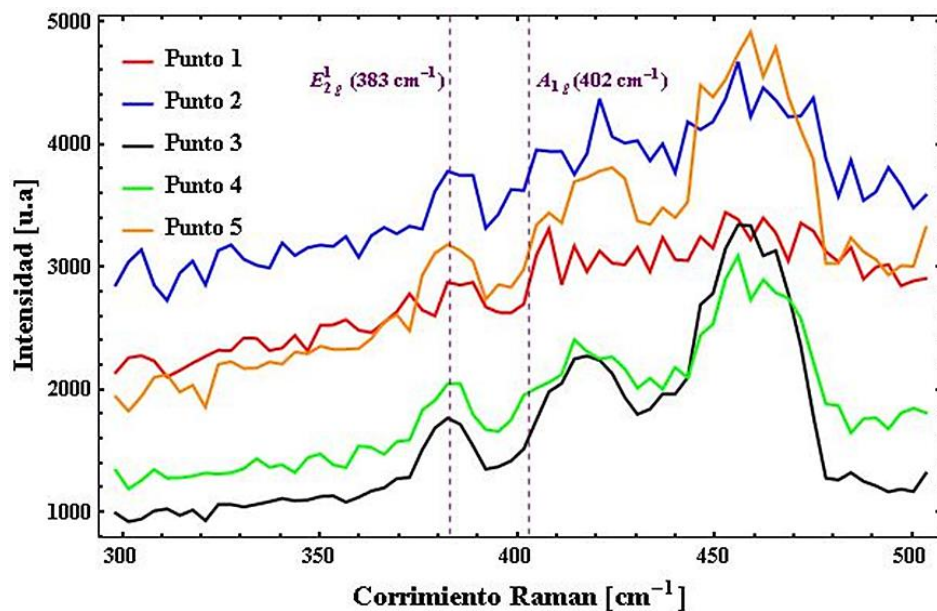


Figura 26. Espectros Raman a 633 nm de la muestra MoS<sub>2</sub>/DBR inferior de Si-P

### 2.3.3 Medición a 532 nm de muestra MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si

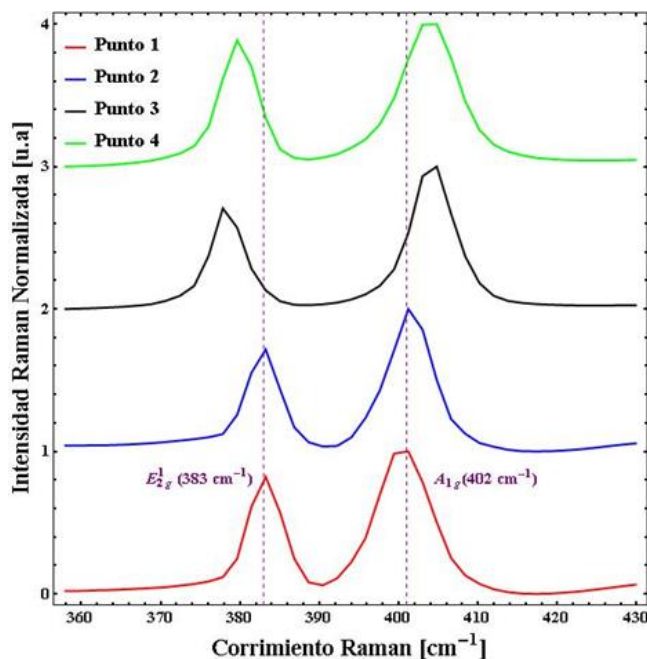


Figura 27. Espectros Raman a 532 nm de la muestra MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Los espectros se normalizo la intensidad Raman y multiplicaron por un factor de x1 para una mayor visualización de localización de los picos de emisión Raman.



### 2.3.4 Medición a 633 nm de muestra $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

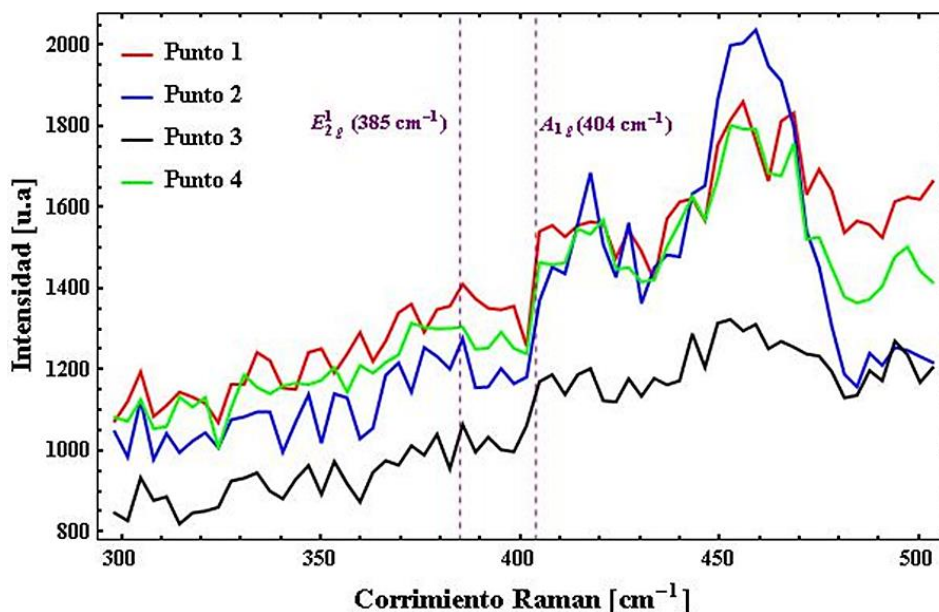


Figura 28. Espectros Raman a 633 nm de la muestra  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

En el caso particular de estos cristales, el efecto en el cambio de posición de los modos vibracionales con respecto a la distancia entre ambos picos de emisión. Debería ser decreciente a menor número de capas. Puede verse afectado por la forma de depósito y transferencia con PMMA, en el cual se pudieron generar espacios sin contacto entre el material y el sustrato en diversos puntos de la muestra ( $\text{MoS}_2/\text{DBR}$  inferior Si-P, figura 26), como se observaría en los espectros de una muestra sin alteración ( $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , figura 28).

Como podemos observar en la figura 26, los picos están localizados en  $380 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) y  $399 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2g}^1$ ) dando una diferencia de  $19 \text{ cm}^{-1}$ . Esta separación, nos indica la presencia de monocapas de  $\text{MoS}_2$  (espectro verde, negro y azul, figura 26). Dicha separación entre los modos se incrementa con el número de capas (espectro morado y rojo, figura 26).

En la figura 28 los picos Raman están centrados para una monocapa en  $383 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) y  $402 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2g}^1$ ) (espectro rojo y azul, figura 28). Los espectros de color verde y negro por presentar una separación mayor a  $19 \text{ cm}^{-1}$  hay presencia de algunas capas de  $\text{MoS}_2$ .

El corrimiento en frecuencia para los dos modos depende del grosor del material. Cuando aumenta el número de capas, la fuerza de Van der Waals entre las capas en  $\text{MoS}_2$  suprime la vibración del átomo, lo que resulta en constantes de fuerza más altas. Para el modo  $E_{2g}^1$  al aumentar el número de capas la frecuencia disminuye, esto se debe a mayor fuerza de atracción lateral entre sus moléculas, entonces a mayor número de capas por lo cual vibraría menos. El modo  $A_{1g}$ , al aumentar el número de capas la frecuencia del modo también aumenta, el cual nos indica que hay una menor frecuencia de vibración de manera transversal, es decir que tienen una mayor interacción las capas de  $\text{MoS}_2$  (figura 30).

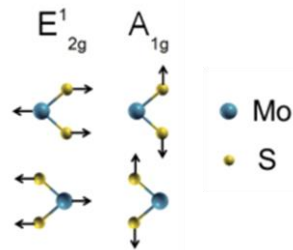


Figura 29. Representación grafica de los modos vibracionales de MoS<sub>2</sub>

### 3. Caracterización de MC de silicio poroso

La formación de la MC de silicio poroso del presente trabajo se llevó acabo en el CIICAp-UAEM. Se elaboró en dos pasos, el primero fue fabricar el DBR inferior de Si-P conformado por 8.5 pares de capas alternando los índices de refracción ( $n_b/n_a$ ). La muestra se muestra en la figura 14.b con su medición de reflectancia (Figura 14.a), posteriormente se le deposito el DBR superior conformado por 7 pares de capas alternando los índices de refracción ( $n_a/n_b$ ). La muestra superior que se depositó se muestra en la figura 16, al ser desprendida de su sustrato natural de silicio no se vio afectada su reflectancia haciendo una muestra óptima para la formación de la microcavidad propuesta. Al superponer los dos reflectores se forma una cavidad de  $\lambda_0/2n_c$  (figura 31).

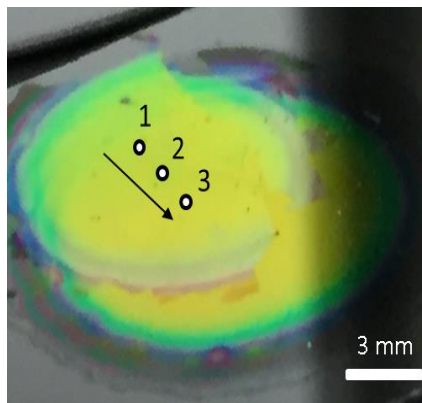


Figura 30. Imagen de una MC óptica fabricada de silicio poroso. Se depositó el reflector superior al inferior de manera mecánica.

La figura 31 es la MC de Si-P experimental fabricada al ser depositado el reflector superior al inferior de manera mecánica, como se observa en ella, se realizó tres puntos de caracterización de reflectancia (la flecha indica la dirección de las mediciones de empezando con el punto 1, 2 y 3). Al analizar los espectros de reflectancia (figura 32) obtenidos en dichos puntos, obtuvimos los valores experimentales del longitud de onda a la cual se encuentra centra la MC y el factor Q, para ser comparados con los valores teóricos de la MC propuesta (tabla 4). Con este resultado se logró fabricar una MC de silicio poroso experimental de manera positiva ya que no sea reportado en la literatura, dicho procedimiento de fabricación propuesto en este trabajo.

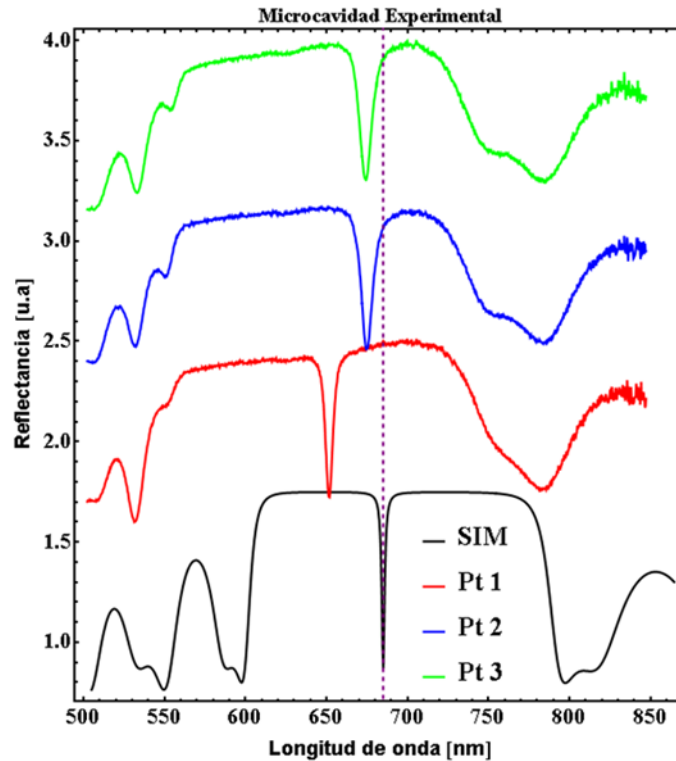


Figura 31 Medición de reflectancia de MC de Si-P. La línea negra representa la simulación numérica propuesta para el diseño de fabricación. Las líneas roja, azul y verde son mediciones de reflectancia de la muestra en los puntos de la figura 30. La línea punteada indica donde está centrada la simulación de la MC (684.6 nm).

Muestra	Factor Q	Longitud de onda: $\lambda_0$
Simulación numérica de microcavidad	324.2	684.6 nm
Medición punto 1	125.3	651.6 nm
Medición punto 2	79.6	675.1 nm
Medición punto 3	73.9	674.3 nm

Tabla 4. Valores experimentales y teórico de factor Q y longitud de onda de resonancia ( $\lambda_0$ ) de MC de Si-P.

#### 4. Estudio teórico de acople fuerte de MC de Si-P y materiales de MoS<sub>2</sub>

Las condiciones para que se lleve a cabo la interacción luz-materia entre los fotones confinados de la cavidad y la presencia excitónica del materiales 2D como el MoS<sub>2</sub>, depende varios parámetros, uno de ellos es el factor de calidad de la cavidad y la longitud

de onda de resonancia, esta última, debe superponerse con la energía de absorción del excitón de MoS<sub>2</sub>.

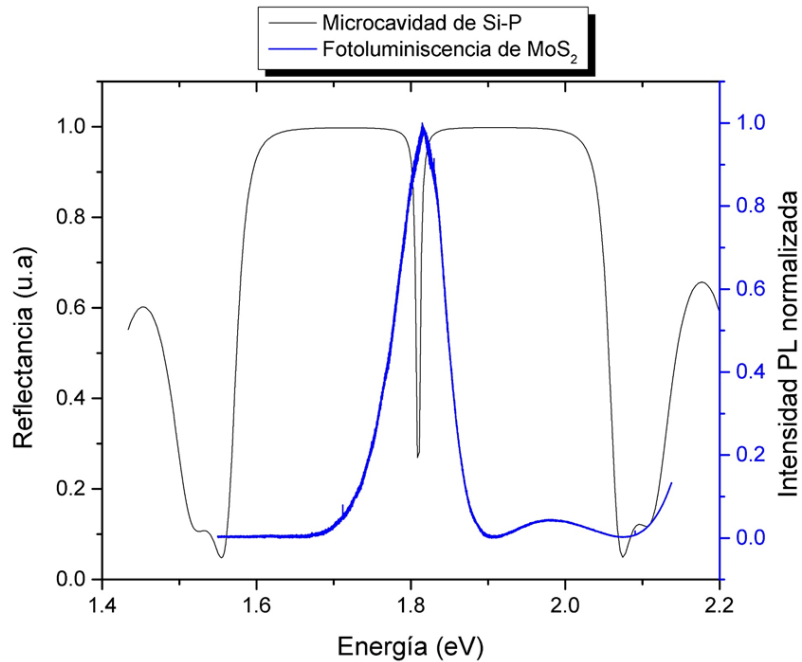


Figura 32. Espectro de reflectancia teórico de microcavidad (línea negra) VS espectro experimental de fotoluminiscencia de MoS<sub>2</sub> (línea azul).

En la Figura 33 es una comparación del espectro de PL de MoS<sub>2</sub> y espectro teórico de reflectividad para el diseño propuesto de microcavidad de Si-P. Ambos se encuentran centrados a 1.81 eV (corresponde a 684.6 nm), como se mencionó anteriormente la cavidad debe estar centrada en la energía máxima de emisión del MoS<sub>2</sub>. Se determinó un ancho de línea del excitón ( $\hbar\Gamma_0$ ) del espectro de PL de 74.9 meV.

#### 4.1 Simulación numérica de reflectividad variando el número de pares de capas de la microcavidad de Si-P

El acople fuerte se manifiesta en el espectro de reflectividad como dos mínimos en la zona de alta reflectividad correspondientes a las ramas inferior y superior de los polaritones en  $k=0$ . En este trabajo se realizó el estudio teórico de acople fuerte por medio de simulaciones numéricas de reflectividad usando el método de matrices de transferencia, incluyendo la parte excitónica con su función dieléctrica descrita por el oscilador de Lorentz (ecuación 18).

En las simulaciones los índices de refracción de cada capa se mantienen fijos ( $n_b = 1.50$  y  $n_a = 2.01$ ), pero el número de pares cambia. Se consideró el ancho de línea de 74.9 meV. La primera simulación numérica se tomó una microcavidad con 5 pares de capas para el reflector superior y 5.5 pares de capas del inferior, posteriormente se fue incrementando un par para cada DBR.

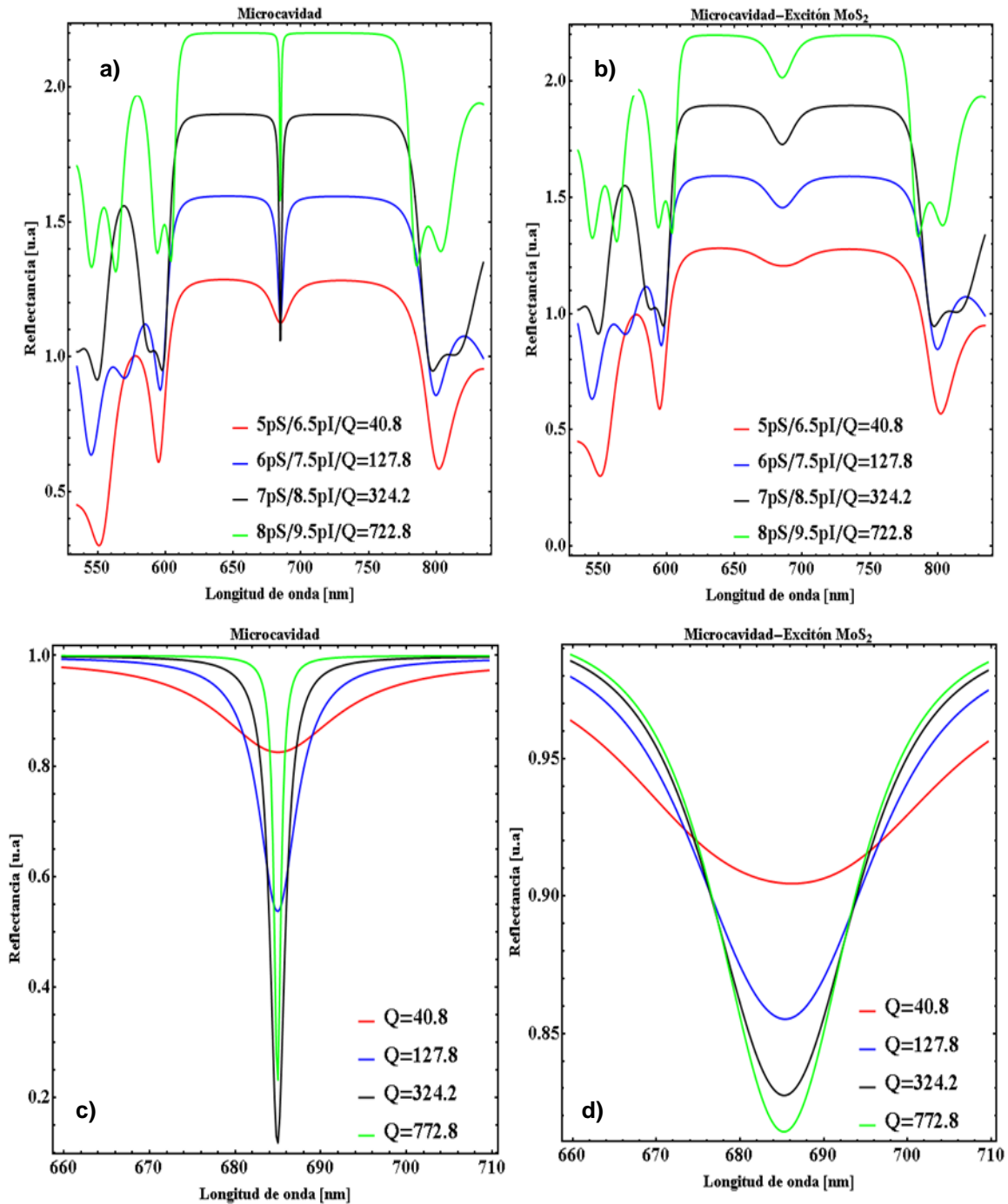


Figura 33. Simulación de la reflectividad calculada para una MC utilizando el modelo de dispersión lineal para el análisis de acople fuerte, variando el número de capas de la MC. El ancho de línea del excitón  $\hbar\Gamma_0 = 74.9 \text{ meV}$

En la figura 34 se muestran como varía la reflectividad conforme se aumentan los pares de capas de la estructura. El cambio de la reflectividad para la MC sin medio activo (pasiva) es la figura 34.a donde se demuestra que con una estructura con 5 pares superiores y 6.5 pares inferiores, hasta llegar a una microcavidad con 8 y 9.5 periodos de capas superiores e inferiores respectivamente. La figura 34.b la microcavidad tiene la presencia excitónica de material de MoS<sub>2</sub> (activa). Las figuras 34.c y 34.d es una ampliación de la zona de resonancia de la microcavidad pasiva y activa.

Este análisis teórico nos demuestra que no hay presencia de acoplé fuerte, debido a que el ancho de línea del excitón es mayor que los anchos de líneas de la cavidad.

#### 4.2 Simulación numérica de reflectividad variando el ancho de línea del excitón ( $\hbar\Gamma_0$ ) de MoS<sub>2</sub>

En esta sección estudiaremos el comportamiento del acople fuerte los parámetros a considerar son el incremento de pares de capas de la microcavidad y el ancho de línea del excitón. Como se demostró en el análisis anterior (Figura 34) no hubo presencia del acople, se procedió a realizar dos simulaciones disminuyendo el ancho de línea. La primera se consideró en un FWHM de 50 meV y el segundo de 30 meV.

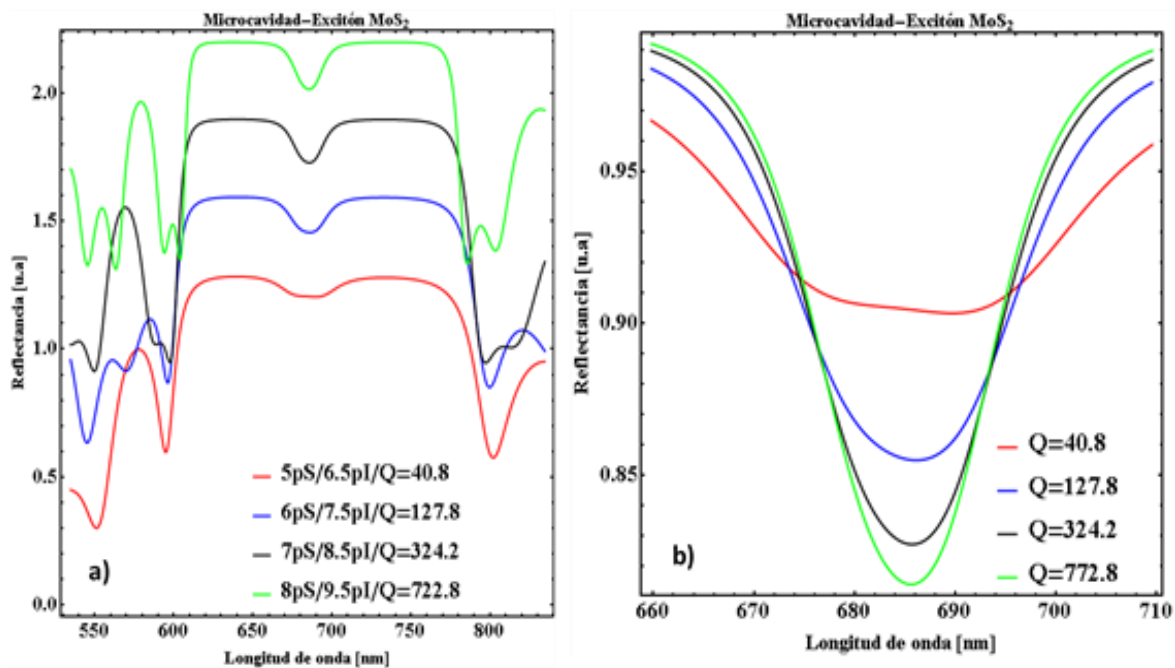


Figura 34. Simulación de la reflectividad calculada para una MC utilizando el modelo de dispersión lineal para el análisis de acople fuerte, variando el número de capas de la MC. El ancho de línea del excitón  $\hbar\Gamma_0 = 50 \text{ meV}$ .

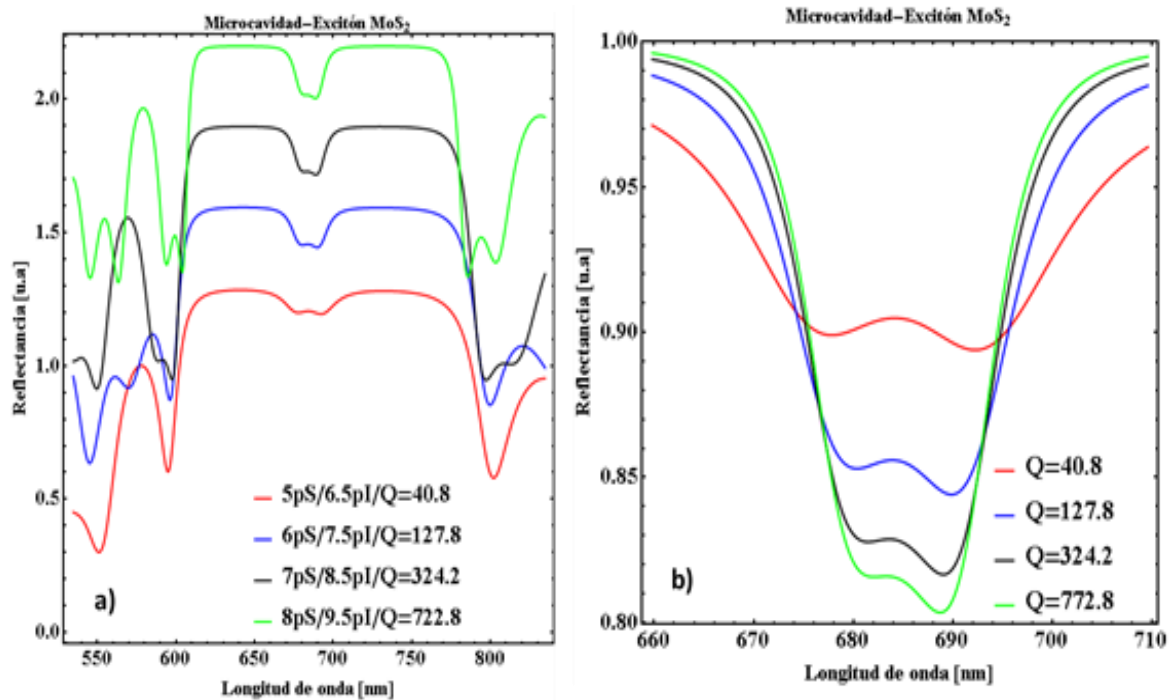


Figura 35. Simulación de la reflectividad calculada para una MC utilizando el modelo de dispersión lineal para el análisis de acople fuerte, variando el número de capas de la MC. El ancho de línea del excitón  $\hbar\Gamma_0 = 30 \text{ meV}$ .

La información clave que nos muestra esta simulación es que en esta zona la reflectividad es de  $\approx 90\text{-}80\%$  por lo que el  $10\text{-}20\%$  de la luz es absorbida por los cristales de MoS<sub>2</sub> (figuras 35.b y 36.b). En la siguiente tabla son parámetros de FWHM y factor de calidad calculados en términos de energía de las simulaciones de MC pasivas, aumentando los pares de capas

No. Pares de MC	FWHM (eV)	Factor Q
5-superiores/6.5-inferiores	44.3	40.8
6-superiores/7.5-inferiores	14.1	127.8
7-superiores/8.5-inferiores	5.5	324.3
8-superiores/9.5-inferiores	2.5	722.8

Tabla 5. FWHM y factor de calidad para simulaciones numéricas de reflectividad variando el número de pares de capas de la microcavidad de Si-P. La microcavidad se encuentra centrada a  $1.81 \text{ eV}$  ( $684.6 \text{ nm}$ ).

Para el análisis con valor de  $50 \text{ meV}$  de ancho de línea del excitón, el acople fuerte se alcanza a presencia de una manera muy tenue con un microcavidad con 5 pares de capas inferiores y 6.5 pares de capas inferiores (figura 35.b, línea roja), debido a que el

ancho de línea de la cavidad es de 44.3 meV. Lo cual ambos logran empatar, haciendo que los modos excitónicos y fotónicos de cavidad se encuentren en resonancia.

El segundo estudio que se realizó usando un valor de 30 meV de ancho de línea del excitón (figura 36.b). Se presenta el acople fuerte con las 4 estructuras de microcavidad activa, pero conforme va aumentando el número de pares, la presencia de los mínimos de reflectividad va disminuyendo. Lo cual indica, que el mejor resultado teórico para observar el acople fuerte es una MC con factor Q de 40.8 y con 30 meV de ancho de línea del excitón.



---

## Capítulo 4: Conclusiones

En la presente tesis, se enfocó a la fabricación y caracterización de MC ópticas de silicio poroso y el estudio de materiales 2D, como lo es la familia de los DMTs en especial el MoS<sub>2</sub>.

Como primer resultado fue el diseño experimental de una microcavidad de Si-P realizada por la técnica de anodización electroquímica a base de un electrolito de ácido fluorhídrico, esta técnica nos abre la puerta para la formación de estructuras de cristales fotónicos, donde pueden brindar gran aporte en el área de investigación de la fotónica y optoelectrónica. En el IICO-UASLP se ayudó a la implementación del laboratorio para la fabricación de silicio poroso, se realizó una calibración de sistema y se dejó estandarizado el tratamiento de preparación de muestras futuras. La MC de Si-P compuesta por el DBR inferior con 7 periodos de capas y 8.5 periodos para el DBR inferior se fabricó en el CIICAp-UAEM. Siendo la primera MC formada mecánicamente, en la cual se depositó el DBR superior al inferior, donde ambos espejos fueron hechos de manera independiente. Se mejoró la forma de desprendimiento de estructuras de silicio poroso y se formuló la manera de colocar el reflector de Bragg superior. Esto último nos da la oportunidad de realizar diferentes estructuras de microcavidades de Si-P o bien, hacer MC híbridas, debido a que ya se demostró que se pueden desprender estructuras de silicio poroso y colocar diversos materiales en la cavidad como medios activos como diferentes DMTs, pozos cuánticos o nanopartículas con el enfoque al estudio de interacción luz-materia para en el régimen de acople fuerte: polaritones de microcavidad.

Se realizó el crecimiento de cristales de MoS<sub>2</sub> por la técnica de CVD de forma exitosa, para su posterior transferencia del sustrato nativo (SiO<sub>2</sub>/Si) al DBR inferior de Si-P, fue el segundo resultado positivo de este trabajo. Los materiales fueron caracterizados empleando dos técnicas de espectroscópica óptica: fotoluminiscencia y Raman. Éstas técnicas nos proporcionan información de la brecha energética, cuando está en bulto o varias capas de MoS<sub>2</sub>, tienen una brecha energética indirecta y cuando están en monocapa es directa. Los espectros de  $\mu$ PL y Raman de MoS<sub>2</sub>/DBR inferior de Si-P se compraron contra una muestra de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, para ver si presentaría cambios en las propiedades ópticas. Se observa que en el pico de emisión PL se recorre hacia al rojo (0.2-0.3 eV) del MoS<sub>2</sub> sustrato poroso al nativo. De igual manera para los picos de emisión de los modos vibracionales E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>g1</sub>, en los cristales depositados en el DBR inferior de Si-P se localizan en 380 y 399 cm<sup>-1</sup> y para la muestra nativa los modos se observan en 383 y 402 cm<sup>-1</sup>. Estos desplazamientos se cree que es debido a que el sustrato poroso puede inducir estrés a la muestra o bien que se no se encuentre de manera uniformemente suspendidos en el sustrato.

Por último, se calcularon simulaciones numéricas de reflectividad por el método de matrices de transferencia de una microcavidad pasiva (sin medio activo). También para una MC activa (cavidad con MoS<sub>2</sub>), añadiendo en las simulaciones el modelo de dispersión lineal usando el oscilador de Lorentz para describir el fenómeno de acople fuerte entre el confinamiento fotónico de cavidad y excitones del material. Esta herramienta teórica nos ayuda a diseñar la mejor estructura para poder obtener dichos fenómenos de manera experimental. Ya que se puede ajustar al resultado experimental y saber que factor(es) se puede mejorar en el laboratorio para lograr la optimización de muestras.

En base a estas conclusiones, se propone el trabajo a futuro del presente proyecto:

- Mejorar la calibración e implementación para la fabricación de silicio poroso en el IICO-UASLP, considerando el control de temperatura durante el ataque electroquímico.
- Formar la microcavidad óptica de silicio poroso, empleando distintos DMTs ( $\text{MoSe}_2$  y  $\text{WSe}_2$ ), ya que se ha reportado que el ancho de línea del excitón es menor en comparación con  $\text{MoS}_2$ .
- Caracterización óptica de la microcavidad para observar alguno de los siguientes efectos:
  - Efecto Purcell
  - Polarización
  - Polaritones de microcavidad.

La manipulación de los polaritones en las microcavidades híbridas se presentan a temperatura ambiente ( $\sim 300$  K), debido a la implementación de materiales 2D donde los excitones generados son estables. Estas propiedades de los polaritones son muy importantes para el estudio de los fenómenos físicos de interacción luz-materia y condensados de Bose-Einstein.

---

## Bibliografía

- <sup>1</sup> *Microcavities* (Oxford University Press, Oxford, New York, 2011).
- <sup>2</sup> M.S. Skolnick, T.A. Fisher, and D.M. Whittaker, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 645 (1998).
- <sup>3</sup> R. Houdré, R.P. Stanley, U. Oesterle, M. Ilegems, and C. Weisbuch, *Phys. Rev. B* **49**, 16761 (1994).
- <sup>4</sup> X. Liu, T. Galfsky, Z. Sun, F. Xia, E. Lin, Y.-H. Lee, S. Kéna-Cohen, and V.M. Menon, *Nature Photonics* **9**, 30 (2015).
- <sup>5</sup> K.J. Vahala, *Nature* (2003).
- <sup>6</sup> J.P. Reithmaier, G. Şek, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L.V. Keldysh, V.D. Kulakovskii, T.L. Reinecke, and A. Forchel, *Nature* **432**, 197 (2004).
- <sup>7</sup> G.R. Fowles, *Introduction to Modern Optics* (Courier Corporation, 2012).
- <sup>8</sup> P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media* (Wiley, 2005).
- <sup>9</sup> K.S. Novoselov, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50**, 6986 (2011).
- <sup>10</sup> A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- <sup>11</sup> 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, and J.E. Goldberger, *ACS Nano* **7**, 2898 (2013).
- <sup>12</sup> M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K.P. Loh, and H. Zhang, *Nature Chemistry* **5**, 263 (2013).
- <sup>13</sup> A.V. Kolobov and J. Tominaga, *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides* (Springer, 2016).
- <sup>14</sup> Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, and M.S. Strano, *Nature Nanotechnology* **7**, 699 (2012).
- <sup>15</sup> Z.M. Wang, *MoS<sub>2</sub>: Materials, Physics, and Devices* (Springer Science & Business Media, 2013).
- <sup>16</sup> A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, *Nano Letters* **10**, 1271 (2010).
- <sup>17</sup> K.F. Mak and J. Shan, *Nature Photonics* **10**, 216 (2016).
- <sup>18</sup> K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T.F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
- <sup>19</sup> H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap, B.K. Tay, T.H.T. Edwin, A. Olivier, and D. Baillargeat, *Advanced Functional Materials* **22**, 1385 (2012).
- <sup>20</sup> J.-U. Lee, J. Park, Y.-W. Son, and H. Cheong, *Nanoscale* **7**, 3229 (2015).
- <sup>21</sup> M. Placidi, M. Dimitrievska, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, Andres Castellanos-Gomez, A. Pérez-Tomás, N. Mestres, M. Espindola-Rodriguez, Simon López-Marino, M. Neuschitzer, V. Bermudez, A. Yaremko, and A. Pérez-Rodríguez, *2D Mater.* **2**, 035006 (2015).

- <sup>22</sup> J.L. Jewell, J.P. Harbison, A. Scherer, Y.H. Lee, and L.T. Florez, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **27**, 1332 (1991).
- <sup>23</sup> A. Kavokin and G. Malpuech, *Cavity Polaritons* (Elsevier, 2003).
- <sup>24</sup> K. Lagoudakis, *The Physics of Exciton-Polariton Condensates* (CRC Press, 2013).
- <sup>25</sup> E.J. Sie, *Coherent Light-Matter Interactions in Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides* (Springer, 2017).
- <sup>26</sup> M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, 2010).
- <sup>27</sup> Y. Yamamoto, F. Tassone, and H. Cao, *Semiconductor Cavity Quantum Electrodynamics* (Springer, 2003).
- <sup>28</sup> J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures* (Cambridge University Press, 2007).
- <sup>29</sup> D. Sanvitto and V. Timofeev, *Exciton Polaritons in Microcavities: New Frontiers* (Springer Science & Business Media, 2012).
- <sup>30</sup> Y. Zhu, D.J. Gauthier, S.E. Morin, Q. Wu, H.J. Carmichael, and T.W. Mossberg, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2499 (1990).
- <sup>31</sup> A. Uhlir, *Bell System Technical Journal* **35**, 333 (n.d.).
- <sup>32</sup> L. Pavesi, *Riv. Nuovo Cim.* **20**, 1 (1997).
- <sup>33</sup> L. Pavesi, C. Mazzoleni, R. Guardini, M. Cazzanelli, V. Pellegrini, and A. Tredicucci, *Nuov Cim D* **18**, 1213 (1996).
- <sup>34</sup> L.T. Canham, *Properties of Porous Silicon* (INSPEC, 1997).
- <sup>35</sup> O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Porous Silicon: A Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics* (Elsevier, 2000).
- <sup>36</sup> V. Lehmann and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- <sup>37</sup> J.-C. Vial and J. Derrien, *Porous Silicon Science and Technology: Winter School Les Houches, 8 to 12 February 1994* (Springer Science & Business Media, 2013).
- <sup>38</sup> L. Canham, *Handbook of Porous Silicon* (Springer International Publishing, 2018).
- <sup>39</sup> W. Theiß, *Surface Science Reports* **29**, 91 (1997).
- <sup>40</sup> V.A. Markel, *J. Opt. Soc. Am. A, JOSAA* **33**, 1244 (2016).
- <sup>41</sup> D. Stroud, *Superlattices and Microstructures* **23**, 567 (1998).
- <sup>42</sup> H.V. Ngoc, Y. Qian, S.K. Han, and D.J. Kang, *Scientific Reports* **6**, 33096 (2016).
- <sup>43</sup> A. Gurarslan, Y. Yu, L. Su, Y. Yu, F. Suarez, S. Yao, Y. Zhu, M. Ozturk, Y. Zhang, and L. Cao, *ACS Nano* **8**, 11522 (2014).