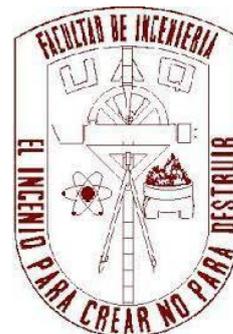




Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



Nombre de la tesis:

ESTUDIO DE PROPIEDADES TÉRMICAS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE FOSFURO
DE INDIO PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN FOTODETECTORES

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

INGENIERO FÍSICO

Presenta:

Jessica López González

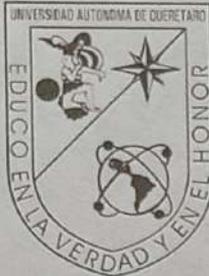
Dirigido por:

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Co-Director:

Dr. Daladier Alonso Granada Ramírez

Querétaro, Qro. a 29 de agosto de 2022.



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



ESTUDIO DE PROPIEDADES TÉRMICAS DE PUNTOS CUÁNTICOS
DE FOSFURO DE INDIÓ PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN FOTODETECTORES

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
INGENIERO FÍSICO

Presenta:

Jessica López González

Dirigido por:

Dra. María Lucero Gómez Herrera

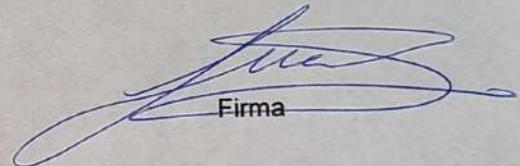
Co-Director:

Dr. Daladier A. Granada Ramírez

Presidente

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Docente de la Facultad de Ingeniería



Firma

Secretario

Dr. Daladier Alonso Granada Ramírez

Docente de la Facultad de Ingeniería

Daladier A Granada
Firma

Vocal

Dr. Rufino Nava Mendoza

Docente de la Facultad de Ingeniería



Firma

Sinodal

Dr. Julio Gregorio Mendoza Álvarez

CINVESTAV IPN



Firma

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Agosto 2022

RESUMEN

Los puntos cuánticos (QDs) de fosforo de indio (InP) han generado un gran interés en años recientes debido a muy relevantes propiedades ópticas, eléctricas y térmicas; principalmente a la difusividad térmica que presentan, lo cual es una ventaja para diferentes tipos de aplicaciones especialmente en cuanto al aumento de eficiencia de los fotodetectores.

En el presente trabajo se estudian diferentes propiedades térmicas del InP en estructura de punto cuántico coloidal, así como una revisión bibliográfica de estas propiedades en bulto y laminas delgadas utilizando reportes presentados anteriormente por distintos autores. Destacando aspectos generales de este semiconductor en cuanto a su síntesis, comportamiento y desempeño en sensores.

Se describe el proceso de síntesis para obtener los puntos cuánticos de InP utilizado para este trabajo el cual es el método de One-Pot y las correspondientes técnicas de caracterización de estas estructuras, como: HRTEM, UV-Vis, Fotoacústica y Lente Térmica. Se realiza el análisis correspondiente a lo obtenido tanto en la síntesis como en la caracterización de estas estructuras; los correspondientes resultados y conclusiones importantes en cuanto al análisis de propiedades ópticas, estructurales y térmicas.

Abstract

Indium phosphide (InP) quantum dots (QDs) have generated great interest in recent years due to very relevant optical, electrical and thermal properties; mainly to the thermal diffusivity that they present, which is an advantage for different types of applications, especially in terms of increasing the efficiency of the photodetectors.

In the present work, different thermal properties of InP in colloidal quantum dot structure are studied, as well as bibliographic review of these properties in bulk and thin films with reports previously presented by different authors. Highlighting general aspects of this semiconductor in terms of its synthesis, behavior and performance in sensors.

The synthesis process to obtain the InP quantum dots used for this work is described, which is the One-Pot method and the corresponding characterization techniques of these structures, such as: HRTEM, UV-Vis, Photoacoustic and Thermal Lens. The analysis corresponding to what was obtained both in the synthesis and in the characterization of these structures is carried out, the corresponding results and important conclusions regarding the analysis of optical, structural and thermal properties.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) y laboratorio de síntesis de nanopartículas del Departamento de Física del Cinvestav-IPN por el apoyo brindado en el trabajo de investigación la cual consistió en la síntesis y caracterización de los QDs de InP, así como al Dr. Daladier Alonso Granada Ramírez y la Dra. María Lucero Gómez Herrera por todas las asesorías y facilidades brindadas en cuanto a la dirección del proyecto. Así como a los sinodales, Dr. Julio Gregorio Mendoza Álvarez y Dr. Rufino Nava Mendoza, por sus correspondientes comentarios y revisiones del trabajo presentado

Índice General

RESUMEN	III
Abstract	IV
AGRADECIMIENTOS	V
Índice General	VI
Índice de figuras	VIII
Índice de tablas	X
Glosario	X
Lista de abreviaturas	XII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
3. JUSTIFICACIÓN	4
4. OBJETIVOS	5
4.1 General	5
4.2 Específicos	6
5. HIPÓTESIS	6
6. ANTECEDENTES	6
7. MARCO TEÓRICO	12
7.1 Materiales semiconductores	12
7.2 Fosfuro de Indio	15
7.2.1 Aspectos generales del InP en volumen	15
7.2.2 Aspectos generales del InP en películas delgadas	16
7.2.3 Aspectos generales del InP en puntos cuánticos	17
7.3 Síntesis One-Pot	18
7.4 Fosfina	18
7.4.1 Consideraciones con la tris (trimetilsilil) fosfina (TTF)	20
7.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM	20
7.6 Espectroscopía UV-VIS-NIR	22
7.7 Método TAUC	26
7.8 Técnicas fototérmicas	28
7.8.1 Bases de las técnicas fototérmicas	28
7.8.2 Método fotoacústico	30

7.8.3 Efecto fotoacústico en semiconductores	34
7.9 Lente térmica	37
7.10 Propiedades térmicas en los materiales	41
7.10.1 Coeficiente de absorción	42
7.10.2 Absorción intrínseca	44
7.10.3 Conductividad térmica	46
7.10.4 Calor específico	47
7.10.5 Difusividad térmica	48
7.11 Relación entre conductividad y difusividad térmica	51
7.12 Fotodetectores	53
7.13 Desempeño del InP dentro de un fotodetector.	58
7.14 Estructuras cuánticas	60
8. METODOLOGÍA	62
8.1 Materiales	62
8.2 Síntesis de QDs en InP	63
8.2.1 Síntesis de miristato de indio	64
8.2.2 Síntesis de QDs	64
8.3 Caracterización de los QDs de InP	65
8.3.1 Caracterización estructural	65
8.3.2 Caracterización óptica	66
8.3.3 Caracterización térmica	66
9. ANÁLISIS DE RESULTADOS	68
9.1 HRTEM	70
9.2 UV-VIS	72
9.3 Fotoacústica	74
9.4 Lente térmica	77
10. CONCLUSIONES	79
REFERENCIAS	81
Anexos	89
A. Propiedades térmicas del Fosforo de Indio (InP)	89
B. Estructuras cuánticas	91

Índice de figuras

Figura 1: Principios elementales del Microscopio Electrónico.	21
Figura 2: Patrón de difracción y función de transmisión de un solo punto	24
Figura 3: Esquema de la configuración del experimento de PA	32
Figura 4: Mecanismos que contribuyen a la señal PA debido a la absorción de la radiación	33
Figura 5: Representación esquemática de una celda PA.	34
Figura 6: Celda PA abierta.	35
Figura 7: Mecanismos de generación de calor en un semiconductor.	36
Figura 8: Esquema experimental de la espectroscopia de lente térmica utilizado para medir la difusividad térmica	40
Figura 9: Arreglo experimental y definición de dimensiones para el método de lente térmica	41
Figura 10: Coeficiente de absorción de diferentes materiales semiconductores como función de la longitud de onda de la luz en el vacío a 300K	43
Figura 11: Coeficiente de absorción del InP en el rango de energía de fotones de 0 eV a 6.0 eV	44
Figura 12: Transiciones entre bandas parabólicas	44
Figura 13: Coeficiente de absorción intrínseca cerca del borde de absorción intrínseca	46
Figura 14: Dependencia de la conductividad térmica con la temperatura para muestras de InP	47
Figura 15: Dependencia con la temperatura del calor específico del InP	48
Figura 16: Dependencia con la temperatura del calor específico del InP a presión constante	48
Figura 17: Dependencia con la temperatura de la difusividad térmica de InP	49
Figura 18: Esquema del sistema fotodetector que usa LDR	54
Figura 19: Fotodiodo de guía de ondas	56
Figura 20: Sección transversal esquemática de una estructura plana fotodiodo de InP	58
Figura 21: UTC-PD de InP / InGaAs	60
Figura 22: Fotografía del laboratorio de síntesis de nanopartículas localizado en el Departamento de Física del Cinvestav-IPN.	63

Figura 23: Instrumentación en la cámara de guantes del laboratorio en nanoestructuras del CINVESTAV, Ciudad de México	64
Figura 24: Microscopio electrónico de transmisión	65
Figura 25: Espectrofotómetro Perkin Elmer	66
Figura 26: Representación del esquema experimental de la lente térmica.	67
Figura 27: Elementos ópticos de la lente térmica	68
Figura 28: Fotografía del proceso de síntesis de los QDs de InP	68
Figura 29: Fotografía de QDs coloidales de InP	69
Figura 30: Imágenes de HR-TEM de QDs de InP	70
Figura 31: Imágenes HRTEM de QDs de InP muestra 1	71
Figura 32: Imágenes HRTEM de QDs de InP muestra 1	71
Figura 33: Espectros de absorción óptica para los QD InP	72
Figura 34: Absorción óptica de la muestra 1	73
Figura 35: Absorción óptica de la muestra 2	73
Figura 36: Absorción óptica de la muestra 3	74
Figura 37: Espectros de absorción óptica para los QDs de InP	75
Figura 38: Espectros de absorción para la muestra 1	75
Figura 39: Espectros de absorción para la muestra 2	76
Figura 40: Espectros de absorción para la muestra 3	76
Figura 41: Gráfica de difusividad térmica con respecto al tamaño de partícula de cada muestra	78
Figura 42: Dependencia de la temperatura de conductividad térmica	89
Figura 43: Dependencia de la temperatura del calor específico a presión constante	90
Figura 44: Dependencia de la temperatura del coeficiente de expansión lineal α .	90
Figura 45: Dependencia de la temperatura de la presión de vapor de saturación.	91
Figura 46: Diagramas de bandas para el diseño MWIR/LWIR	92
Figura 47: Banda de conducción para fotodetectores en cascada cuántica	93
Figura 48: Estructura esquemática de bandas de energía de un ICIP	94
Figura 49: Diagrama de bandas de conducción de fotodetectores infrarrojos de pozo cuántico	95
Figura 50: Diagrama esquemático de una banda de conducción de un QDIP	96
Figura 51: Vista esquemática de la estructura QDIP	97

Índice de tablas

Tabla 1: Breve descripción de algunas estructuras cuánticas.	60
Tabla 2: Band gap y tamaño del radio calculado por el método de TAUC para transiciones directas con valores del band gap	72
Tabla 3: Ancho de banda prohibida (band gap) y cálculo del tamaño de los QDs	76
Tabla 4: Valores de difusividad térmica para cada muestra obtenidos mediante lente térmica	77
Tabla 5: Comparación de los band gap obtenidos con los diferentes métodos utilizados y el tamaño calculado de cada muestra.	78
Tabla 6: Comparación de algunas propiedades del InP en volumen, laminas delgadas y puntos cuánticos.	79

Glosario

Coeficiente de extinción: Es la parte imaginaria del Índice de refracción, que está relacionado con la absorción de luz.

Rendimiento cuántico: También conocido como eficiencia cuántica. Se define como la eficiencia de convertir la luz absorbida en luz emitida, que puede ser en forma de fluorescencia. Los fluoróforos con alto QY a menudo emiten una fuerte fluorescencia, incluso a baja concentración. Esto reduce la cantidad de material necesario para una aplicación y, posteriormente, puede reducir el costo financiero, además de promover una mejor eliminación del cuerpo para aplicaciones in vivo. Muestra cuán eficiente es una reacción fotoquímica. Se puede calcular dividiendo la cantidad de salida por el número de moléculas excitadas.

Irradiancia: La irradiancia es la magnitud utilizada para describir la potencia incidente por unidad de superficie de todo tipo de radiación electromagnética. La irradiancia es la cantidad promedio de energía que incide por unidad de área por unidad de tiempo sobre una superficie. Las unidades en que se mide son las unidades radiométricas y es en W/m^2

Figura de mérito: La figura de mérito se utiliza para determinar la eficiencia de los termopares y los generadores termoeléctricos. Determina la magnitud de la calidad, desempeño, efectividad o eficiencia de una decisión, de una característica o de un trabajo, es un patrón de comparación para determinar si los artículos, insumos, objetos, productos o servicios, son similares al estándar ideal para cada caso.

Maclado: La macla es una agrupación simétrica de varios cristales idénticos de un mismo mineral que presentan relaciones cristalográficas entre ellos. El maclado es un mecanismo de endurecimiento, complementario al deslizamiento, que potencia la inhibición de flujo plástico por deslizamiento, por partición del grano y bloqueo de los bordes.

Heterodino óptico: un método sensible de foto detección, que alcanza el límite cuántico estándar incluso para potencias de señal débiles. La detección óptica heterodina implica señales ópticas y ondas de osciladores locales, mientras que el producto de la mezcla es una señal eléctrica.

Lista de abreviaturas

Cd: cadmio

CPV: concentradores fotovoltaicos, concentrator photovoltaics

DWELL: punto en un pozo, dot-in-a-well

FET: transistor de efecto campo, field-effect transistor

IC: circuitos integrados, integrated circuits

InP: fosfuro de indio

LDR: fotoresistor/resistencia dependiente de la luz, Light Depending Resistor

LED: diodos emisores de luz, light emitting diodes

LWIR: infrarrojo de onda larga, long wave infrared

NC: nano cristales, nano crystals

NIR: cercano al infrarrojo, near infrared

NW: nano cables, nano wires

PA: fotoacústica, photoacoustic

PAS: espectrometría fotoacústica, photoacoustic spectrometry
PD: fotodetectores, photodetectors
PL: fotoluminiscencia, photoluminescence
QD: puntos cuánticos, quantum dots
QDIP: fotodetectores infrarrojos de puntos cuánticos, quantum dot infrared photodetector
QW: pozo cuántico, quantum well
QY: rendimiento cuántico, quantum yield
SR: recombinación de superficie, surface recombination
TBH: transistores bipolares de heterounión
TTF: Tris (trimetilsilil) fosfina.
TW-PD: fotodiodo de ondas viajeras, traveling wave photodiode
UTC-PD: fotodiodos de portadores uni-viaje, uni-traveling-carrier photodiodes
UV: ultravioleta
VIS: visible
VPD: fotodetector vertical, vertical photodetector
WG-PD: fotodiodo de guía de ondas, wave guided photodiode.

1. INTRODUCCIÓN

Los puntos cuánticos (QDs) son particularmente importantes para aplicaciones ópticas, debido a sus colores definidos y brillantes, resultado de los efectos de confinamiento cuántico al interior de los nanocristales, su capacidad para emitir un arcoíris de colores, su alta eficiencia, su vida útil más larga y su alto coeficiente de extinción, entre otras propiedades. Algunos ejemplos para aplicaciones de estas propiedades son: diodos emisores de luz (LED), iluminación, dispositivos de estado sólido, pantallas, sistemas fotovoltaicos, etc.

Los QDs al ser catalogados de dimensión cero, en la escala de baja dimensionalidad tienen una densidad de estados más precisa que las estructuras de dimensiones superiores. Su pequeño tamaño también implica que los electrones no tienen que viajar tan lejos como en cristales más grandes, por lo que su funcionamiento en los dispositivos electrónicos es más rápido.

En particular, los QDs de fosforo de indio (InP) tienen grandes perspectivas de amplia producción industrial, se utilizan principalmente para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, ya que funcionan con alta eficiencia y alta potencia (Bera et al., 2010); por ejemplo en los fotodetectores (PD) de alta velocidad para los sistemas de comunicación de fibra óptica, en la fabricación de diodos láser, LED, transistores bipolares de heterounión para integración optoelectrónica y en celdas solares.

Los QDs de InP han atraído un gran interés como una alternativa ecológica y no tóxica a los QDs tradicionales, usados con el mismo fin, basados en metales pesados que contienen elementos como cadmio (Cd) y plomo (Pb). Para obtener puntos cuánticos emisivos, el núcleo de fosforo de indio se recubre con una capa de un semiconductor de mayor banda prohibida para formar una heteroestructura de núcleo-carcasa que pasiva los estados de trampa y aumenta considerablemente el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.

El InP surgió como una buena alternativa a los QDs basados en cadmio (Cd), ya que ambos emiten en el rango visible (450-700 nm) (Xie et al., 2007). Los precursores de fósforo utilizados son sensibles a la oxidación, por lo que los tipos de moléculas precursoras disponibles son limitados. La reactividad mal controlada en el proceso de síntesis con estos precursores a menudo da como resultado QDs con características no deseables para los usos mencionados anteriormente; ya que presentarían una amplia gama de tamaños y colores de luminiscencia menos específicos y rendimiento cuántico (QY) de luminiscencia deficiente (<1 %) (Tamang et al., 2016).

El comunicado de prensa, Fraunhofer ISE, 1. diciembre de 2014 reporta celdas fotovoltaicas con las mayores eficiencias, de hasta el 46%, en las que usan sustratos de InP para lograr una combinación de banda prohibida óptima en la conversión de radiación solar en energía eléctrica de manera eficiente. Hoy en día solo los sustratos de InP logran la constante de red óptima para hacer crecer los materiales requeridos con energías de banda prohibida bajas, con alta calidad cristalina. La investigación adicional se centra en la reutilización del sustrato de InP como plantilla para la producción de más celdas solares.

Además, las celdas solares de alta eficiencia de última generación para concentradores fotovoltaicos (CPV) y para aplicaciones espaciales utilizan galio/fosforo de indio (Ga/InP) y otros compuestos III-V para lograr las combinaciones de banda prohibida necesarias. Otras tecnologías, como las celdas solares de silicio (Si), proporcionan sólo la mitad de la energía que las celdas III-V, y muestran una degradación mucho más fuerte en el entorno espacial y son mucho más pesadas y tienen una mayor dimensión que las celdas solares III-V. Una forma de aumentar significativamente la eficiencia de conversión también en sistemas fotovoltaicos terrestres es el uso de celdas solares III-V similares en sistemas CPV donde solo alrededor de una décima parte del área sería necesaria para celdas solares III-V de alta eficiencia.

Por otro lado, actualmente, InP es el material más probable para la producción en masa de circuitos integrados (ICs). El uso de fosfuro de indio en ICs de transistores de efecto de campo está siendo impulsado por dos áreas de aplicación: la microelectrónica, donde se utilizan transistores de alta movilidad de electrones basados en arseniuro de indio-aluminio/arseniuro (InAl/As) de indio-galio-fósforo/fosfuro de indio (InGaP/InP) en frecuencias de onda milimétrica. Y en la optoelectrónica donde los transistores de efecto de campo, basados en fosfuro de indio, se incorporan en componentes optoelectrónicos de longitud de onda larga, como láseres y fotodetectores en circuitos integrados optoelectrónicos (Materials Database, 2003; Szweda, 2003).

El rápido progreso de la tecnología de la información, especialmente en los sistemas de comunicación, ha aumentado la demanda de fotodetectores con gran ancho de banda. Recientemente trabajos con el uso del InP como colector en fotodiodos de portadores uni-viaje (UTC-PD), han tomado relevancia, con especial manejo en estructuras cuánticas de fotodetectores infrarrojos de puntos cuánticos (QDIP). Estructuras cristalinas cúbicas centradas en la cara ("zincblenda") como la del InP, idéntica a la de la mayoría de los semiconductores III-V, los hace potencialmente importantes en aplicaciones tecnológicas.

La velocidad de respuesta del fotodetector es un factor importante que generalmente depende del transporte de portadores dentro del dispositivo y de la dinámica del circuito en su conjunto. Debido al funcionamiento de los QDIP, en donde los portadores están confinados en 3D, se tiene una ventaja importante que proporciona características únicas que ayudan a tener una respuesta óptima (Ryzhii, 1996). Los UTC-PD son una respuesta al transporte lento de los portadores huecos en los fotodiodos tradicionales p-i-n en los que la absorción de luz ocurre en la región intrínseca y se generan pares electrón-hueco donde el transporte de los huecos es lento y a menudo limita el ancho de banda de los fotodiodos; ya que en los UTC-PD los pares electrón-hueco fotogenerados se crean en la región de absorción para lograr un mayor ancho

de banda limitado por el tiempo de tránsito y la aplicación de un fuerte campo eléctrico con el objeto de acelerar los portadores (Ito et al., 2000).

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La síntesis de nanocristales semiconductores, también conocidos como puntos cuánticos, ha generado un gran interés en los años recientes debido a las propiedades únicas de estos materiales nanoestructurados, gracias a los efectos de confinamiento cuántico. Por lo que si son utilizados en fotodetectores su rendimiento podría aumentar, así se tendría un fotodetector más eficiente. Sin embargo, debido a que actualmente se utiliza el InP en conjunto con otros elementos esto genera un mayor costo de producción. Para evitar esto, o por lo menos reducirlo, se busca explotar las propiedades térmicas del InP, con la finalidad de utilizarlo como único compuesto en los fotodetectores.

Principalmente se estudiará el InP como punto cuántico, pero puesto que se comporta de manera diferente dependiendo del estado en que se encuentre, también se revisarán los datos del InP en volumen, reportados por diferentes autores anteriormente, con la finalidad de comparar si los QDs coloidales de InP permiten una mayor optimización y eficiencia.

3. JUSTIFICACIÓN

Para la fabricación de dispositivos electrónicos, son muy utilizados los elementos del grupo IV de la tabla periódica, entre ellos el germanio (Ge) y el silicio (Si); y para dispositivos optoelectrónicos, compuestos binarios, ternarios, etc., de los grupos III-V o II-VI. La importancia de trabajar con puntos cuánticos de fosforo de indio (InP) es principalmente por su baja toxicidad, en comparación con otros compuestos binarios, formados por los grupos III-V de la tabla periódica, como: sulfuro de cadmio (CdS) y seleniuro de cadmio (CdSe) (Zhou, 2015).

En la práctica obtener los componentes indio (In) y fósforo (P) no es una tarea compleja. El indio (In), a pesar de no encontrarse en grandes concentraciones,

si se encuentra en minas y en aleaciones con otros minerales, distribuido ampliamente alrededor del mundo, principalmente Canadá, China y Perú; y se recupera en gran parte de los residuos generados durante las operaciones de procesamiento de zinc por métodos de purificación por electrólisis. Mientras que el fósforo (P) forma la base de gran número de compuestos, de los cuales los más importantes son los fosfatos. El ciclo del fósforo es biogeoquímico que muestra la rotación de este elemento químico en un ecosistema. Su obtención viene de la erosión de rocas compuestas como el apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ y la fosforita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Por lo que se garantiza contar con los elementos suficientes para conformar el fosfuro de indio (InP).

Aspectos estos que motivan la realización de este trabajo. Por lo que investigar más sobre las propiedades, ventajas y aplicaciones del fosfuro de indio (InP) son nuestro objetivo, particularmente en lo que se refiere a propiedades térmicas, entre ellas la difusividad térmica que es clave para evaluar las aplicaciones basadas en mecanismos de transferencia de calor. Se usa la técnica fotoacústica para tal fin; ya que es uno de los sistemas con los que se cuenta en los laboratorios del desarrollo de esta propuesta, además como una técnica fácil y sencilla de manejar para la medición de este importante parámetro térmico. (Salazar, et al., 2016). Así como la técnica de lente térmica implementada en la Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas (UPIITA) del Instituto Politécnico Nacional. (Gutiérrez-Fuentes R., 2013)

4. OBJETIVOS

4.1 General

Investigar las principales características térmicas del fosfuro de indio en punto cuántico por método fotoacústico, para comparar con datos del InP en bulto anteriormente reportados por otros autores y definir cuál es la mejor opción para utilizar en fotodetectores térmicos.

4.2 Específicos

1. Sintetizar puntos cuánticos de InP, con el procedimiento One-Pot, para tener un mayor control sobre su reacción en fotodetectores.
2. Estudiar la dependencia de la difusividad térmica y la energía band-gap con el tamaño de los puntos cuánticos y en bulto de InP para su comparación.
3. Estudiar los resultados obtenidos de las pruebas de fotoacústica para la difusividad térmica para hacer el cálculo de la absorbancia con la emisión para así obtener el resultado de la eficiencia teórica.

5. HIPÓTESIS

Al conocer las propiedades del InP, principalmente las propiedades térmicas, se puede llegar a presentar un aumento en la eficiencia en los fotodetectores, aproximadamente de 1%, debido a la difusividad térmica que se presenta, modificando las propiedades de transporte térmico de los fluidos aumentando la velocidad de propagación de calor del medio donde estén dispersas.

Dependiendo de la utilización del InP (en relación con el tamaño y al color de emisión) se pretende llegar a la eficiencia teórica de 20%.

6. ANTECEDENTES

El InP es un semiconductor compuesto muy importante, que encuentra amplias aplicaciones en el ámbito de la industria electrónica y optoelectrónica, especialmente como material de sustrato en la comunicación por fibra óptica y en la fabricación de láseres de heteroestructura (Singh, 1995; Mitin et al., 1999).

Los nanocristales (NC) semiconductores, también denominados puntos cuánticos (QDs), tienen propiedades optoelectrónicas sintonizables por tamaño y composición únicos, lo que los ha hecho muy atractivos para una amplia gama de aplicaciones. (Wegner K. D. y Hildebrandt N., 2015; Reiss et.al., 2016). Debido a su baja toxicidad los QDs basados en InP son los candidatos más prometedores desarrollados hasta ahora son (Brunetti et.al. 2013; Chibli et.al, 2011).

Con una banda prohibida en volumen de 1.34 eV a 300 K, se corresponde con la energía de los fotones situados en el rango del infrarrojo cercano y un radio de Bohr de excitón de aproximadamente 10 nm, el InP permite ajustar la fotoluminiscencia (PL) del visible al infrarrojo cercano (Reiss, 2016; Tamang, 2016). Entre las ventajas de utilizar el InP se encuentran: la mayor movilidad de los electrones ($0,270 \text{ m}^2/\text{Vs}$ a 300 K) lo que resulta muy interesante para la construcción de dispositivos fotoelectrónicos, la baja conductividad térmica que lo convierte en muy buena opción para la integración de componentes electrónicos a gran escala (Deus, 1987).

La realización de transistores bipolares de heterounión (TBH) de InP es un tema importante en el desarrollo de sistemas de comunicación de fibra óptica de alta velocidad (20 a 40 Gbit/s) (Rodwell et al., 2001). De hecho, los diodos láser y los fotodetectores fabricados en InP son compatibles con las longitudes de onda utilizadas para este tipo de transmisión (1,3 a 1,55 μm), y la obtención de TBH de InP de buena calidad permitiría la integración monolítica de dispositivos optoelectrónicos basados en InP.

Por otro lado, el atractivo de utilizar puntos cuánticos para fabricar celdas solares radica en varias ventajas sobre otros enfoques: se pueden fabricar en un proceso de ahorro de energía a temperatura ambiente; se pueden fabricar a partir de materiales abundantes y económicos que no requieren una purificación extensa, como lo hace el silicio; y se pueden aplicar a una variedad de materiales de sustrato económicos e incluso flexibles, como plásticos ligeros (Banyai, 1993).

La optimización de los métodos de síntesis de QDs de InP ha sido relativamente difícil en comparación con los QDs tipo II-VI debido a la fuente limitada de precursores activos, la naturaleza oxidativa fácil de los materiales y las pocas opciones para una capa pasivante eficaz. Hasta la fecha, la mayoría de los reportes de QDs III-V de alta calidad han utilizado tris(trimetilsilil) arsina

(TMSi₃As) o tris(trimetilsilil)-fosfina (TMSi₃P) como fuente del grupo V. Harris et al.(2012) reportaron encontrar dos precursores para el crecimiento QDs III-V que son menos reactivos y producen partículas con distribuciones de tamaño mejoradas. Aunque, incluso con los precursores menos reactivos, las tasas de conversión de precursores para QDs III-V todavía ocurren en una escala de tiempo más rápida que el crecimiento de partículas, el precursor de arsénico menos reactivo aún conduce a mejoras significativas en la distribución del tamaño de QDs, lo cual puede deberse a que la conversión del precursor se ralentiza lo suficiente como para que la conversión del precursor se produzca en una escala de tiempo más lenta que la mezcla.

En contraste con los puntos cuánticos II-VI, la mayoría de los puntos cuánticos III-V no ocurren como entidades esféricas. En particular, si su preparación se basa en métodos de deposición epitaxial, pueden presentar una gran variedad de formas diferentes. Por tanto, estas estructuras exhiben potenciales de confinamiento muy diferentes.

Haubold et al. (2001), sintetizaron QDs de núcleo/coraza de InP/ZnS utilizando dietilzinc (Zn (C₂H₅)₂) y tris(trimetilsilil)-fosfina (TMS₃P) y encontraron que la eficiencia cuántica (QY) de fotoluminiscencia (PL) era muy baja inmediatamente después de la pasivación de la capa a 270 ° C. Además, encontraron que el QY aumentó hasta un 15% después de 3 días y un 23% después de 3 semanas a temperatura ambiente.

Anteriormente se han utilizado alambres (NWs) del InP aislados individuales, caracterizando las propiedades fotoluminiscentes fundamentales para definir su potencial de optoelectrónica. Se ha observado que su extrema anisotropía de polarización fotoluminiscente de estos NWs de InP sugiere que podrían servir como fotodetectores, interruptores con compuerta óptica y fuentes de luz, y se han fabricado fotodetectores sensibles a la polarización en los que un NW individual sirve como elemento del dispositivo (Wang, 2001).

El dopaje de tipo n por implantación iónica se ha investigado en InP con la perspectiva de que los resultados no solo sean aplicables para el procesamiento del InP, sino que también sirvan como guía para implantar aleaciones cultivadas en él. Para aplicaciones optoelectrónicas en longitudes de onda $> 1.0\mu\text{m}$, por ejemplo, los constituyentes principales del cuaternario siguen siendo In ($\sim 85\%$) y P ($\sim 70\%$) (Davies et al., 1975).

Goto et al. (2009) reportaron sobre el método epitaxial en fase vapor metal-orgánica en área selectiva (SA-MOVPE) sin catalizador para la formación de NW de InP de unión p-n de núcleo-coraza, teniendo en cuenta su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. El método involucró litografía por haz de electrones y grabado químico húmedo para formar una película delgada de dióxido de silicio (SiO_2) de 20 nm con orificios (de alrededor de 130 nm de diámetro) sobre la superficie del sustrato de InP tipo p. Utilizaron temperaturas de crecimiento de 660°C y 600°C para el núcleo InP NW tipo p y la coraza InP NW tipo n, respectivamente. Utilizaron TMI, TBP y dietilzinc (DEZ) como precursores a presiones parciales específicas. Para la fabricación de una capa de InP de tipo n alrededor del núcleo, utilizaron una presión parcial ligeramente superior para TBP con el fin de promover el crecimiento lateral. Para el crecimiento de película delgada fuera de la matriz NW, realizaron un análisis de espectrometría de masas de iones secundarios, que mostró que las concentraciones de Zn eran de alrededor de $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ átomos en la capa de tipo p y de Si de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ átomos en la capa de tipo n. También se detectó una concentración de Zn de hasta $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ átomos en la capa intrínseca, que se supuso que se debía a la difusión de átomos de Zn desde la región tipo p. Al variar las condiciones de crecimiento sin retirar el sustrato de la cámara MOVPE, la secuencia de crecimiento de los cristales se realizó de forma continua.

Yoshimura et al. (2013) informaron sobre la fabricación de celdas solares de matriz InP NWs de núcleo-coraza pasivadas en la superficie utilizando SA-MOVPE sin catalizador. Crecieron NW de núcleo y capa múltiple de InP en un sustrato de InP enmascarado de SiO_2 colocado en el sistema MOVPE

horizontal. Butilfosfina terciaria (TBP) y trimetilindio (TMI) se usaron como precursores de P e In y DEZ y monosilano (SiH_4) tomaron como dopantes de tipo p y n, respectivamente. Mantuvieron temperaturas de crecimiento de 630 °C y 470 °C para el núcleo tipo p y la cubierta InP tipo n, respectivamente. Para el núcleo InP NWs, las presiones parciales de TBP, TMI y DEZ fueron 6.5×10^{-5} atm, 2.7×10^{-6} atm y 8.6×10^{-8} atm y para las capas de revestimiento, las presiones parciales de TBP, TMI y SiH_4 fueron 4.9×10^{-4} atm, 2.7×10^{-6} atm y 1.3×10^{-7} atm, respectivamente. El análisis SEM reveló un crecimiento altamente uniforme de NW hexagonales de núcleo InP-multicapa, con un diámetro de aproximadamente 190 nm, en el sustrato enmascarado. Los patrones de difracción de electrones de área selectiva indicaron que los NWs que crecieron tienen una estructura cristalina del tipo wurzita monocristalina sin fallas de apilamiento.

Shen et al. (2008) reportaron sobre un método termoquímico de un solo paso para la síntesis de NWs de InP decorados con ZnS similares a perlas. Estos InP NWs sensibilizados con ZnS se usaron luego en la fabricación de un transistor de efecto campo (FET), que exhibió un rendimiento de transistor tipo p y una respuesta razonable a la exposición a la luz ultravioleta. También se observó el comportamiento de activación térmica de estos NWs en respuesta a sus propiedades de transporte electrónico, que se investigaron a diferentes temperaturas.

Nayir et al. (2015) investigaron la relación entre el tamaño y la capacidad calorífica de las nanopartículas (NP) esféricas de InP a través de la dinámica molecular realizando cálculos bajo criterios tanto de equilibrio como de no equilibrio, en varios grados de temperatura que oscilan entre 0 y 1300 K, observando transiciones de fase de la estructura zincblenda (ZB) a la estructura sal de piedra (RS), teniendo diferentes capacidades caloríficas. Encontraron que la fase de la estructura juega un papel directo en la capacidad calorífica, además de que existe una dependencia lineal entre la capacidad calorífica y el tamaño después de la transición tanto bajo criterios de equilibrio como de no

equilibrio. Sin embargo, la capacidad calorífica parece casi constante antes de la transición bajo ambos criterios.

El fenómeno de la conductividad térmica de los cristales es un tema complejo. Tanto los fonones (vibraciones de la red cristalina) como los portadores libres pueden estar involucrados en la conductividad térmica. Sin embargo, en el caso de los semiconductores II-VI, la contribución de los portadores libres es muy baja (Slack et al., 1972). La cuestión clave en la conductividad térmica es la rigidez de la red cristalina y el número de centros de dispersión de fonones. Debido a la alta sensibilidad de la conductividad térmica a la calidad de la estructura cristalina, su medición brinda información directa sobre la calidad del material que se está probando. A su vez, el inverso de la difusividad térmica (Chrobak et al., 2015), llamado coeficiente de ecualización de la temperatura es un parámetro muy importante desde el punto de vista de la aplicación porque es necesario en el diseño y construcción de dispositivos semiconductores. Por lo tanto, es muy importante determinar los parámetros térmicos de materiales completamente nuevos.

Los resultados teóricos presentados por Balandin et al., (2000) concuerdan favorablemente con la investigación experimental reciente de la conductividad térmica lateral de los pozos cuánticos (películas delgadas). Mostrando que la modificación de la conductividad térmica de la red mediante modos de fonones confinados abre una posibilidad de ajuste de las propiedades termoeléctricas de las heteroestructuras y puede conducir a un fuerte aumento de la figura de mérito termoeléctrica en nanoestructuras semiconductoras especialmente diseñadas.

Para evaluar las propiedades térmicas de los semiconductores Radhakrishnan et al. (2003) muestran que la técnica fotoacústica de celda abierta en un rango de frecuencia de corte bajo es un método efectivo y conveniente. Es evidente que la difusividad térmica es sensible al dopaje y también al tipo de dopante. Dado que las propiedades térmicas de los semiconductores se evalúan en el

rango de frecuencia donde la difusión del portador fotoexcitado no es importante y el mecanismo de transferencia de calor asistido por fonones es el principal proceso de transporte de calor, la relación señal/ruido es más confiable y los parámetros obtenidos son más precisos. Corroborando que la técnica que se usará es un método efectivo para evaluar la difusividad térmica de materiales que tienen un alto valor de la misma y baja dimensión.

Otra manera de medir la difusividad térmica ha sido mediante las capas porosas sobre InP preparadas para diferentes densidades de corriente y períodos de grabado, como lo han reportado Srinivasan et al. (2008), observando un cambio apreciable en la porosidad y el tamaño de las partículas con la densidad de corriente y el período de grabado. La disminución de la conductividad térmica del InP poroso se debe al confinamiento de fonones. Dado que los informes sobre las propiedades térmicas del InP poroso son muy escasos, los valores reportados agregan nuevos datos a la literatura, ya que este material (incremento de la energía de banda prohibida y menor conductividad térmica) es adecuado para dispositivos optoelectrónicos. Antecedente valioso en nuestro análisis de resultados.

7. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se abordan los tópicos que se han considerado de mayor relevancia relacionados con el tema de esta tesis.

7.1 Materiales semiconductores

Los semiconductores son elementos que tienen una conductividad eléctrica inferior a la de un conductor metálico pero superior a la de un buen aislante, por lo que ocupan una posición intermedia en la escala de conductividades entre los conductores y los aislantes. La resistividad de los buenos conductores es del orden de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ y la de los buenos aislantes supera los $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ mientras que la de los semiconductores ocupa prácticamente todo el intervalo limitado por los dos valores anteriores (Prat, 2006).

Un semiconductor se denomina amorfo cuando sus átomos no siguen una ordenación espacial más allá de unas cuantas distancias atómicas. Contrariamente, cuando todos los átomos están perfectamente ordenados, siguiendo una estructura básica que se repite indefinidamente en las tres direcciones del espacio, se dice que es un monocristal.

Los semiconductores forman bandas de energía, separadas por espacios vacíos. A la última banda se la llama banda de conducción. Luego abajo se encuentra la banda de valencia, y por debajo de las otras capas. En la temperatura 0 K, la banda de conducción va a estar totalmente vacía, y la banda de valencia totalmente ocupada (Shalíмова, 1975).

En particular el fosforo de indio (InP), parte central de este trabajo, es un semiconductor binario III-V bastante estudiado, tanto teórica como experimentalmente, y por eso se sabe que en el estado base cristaliza en la estructura zincblenda, con constante de red de 5.8697 Å y tiene energía de banda prohibida de tipo directo de 1.344 eV (Wyckoff, 1986).

Una característica clave de los semiconductores de III-V es que su eficiencia de recombinación de superficie (SR) puede modularse mediante tratamientos de superficie (Casey et al., 1977; Susuki et al., 1979; Nagai et al., 1979). El impacto de estos resultados es aún más importante ya que se derivan de mediciones de eficiencia de fotoluminiscencia (PL) y, por lo tanto, están directamente vinculados al funcionamiento de dispositivos optoelectrónicos.

Cuando el semiconductor posee tamaños muy pequeños (entre 2-10 nm) estaríamos en el rango dimensional de un QD; en los cuales los electrones están confinados en tres dimensiones. Para los electrones así confinados en dimensiones del orden del tamaño de un átomo, es permitido utilizar la naturaleza ondulatoria en la “partícula en una caja” de la mecánica cuántica para describir la densidad de estados de energía de los electrones en los sólidos, estados discretos de un átomo.

El control del tamaño y densidad de los QDs es un tema que no se comprende completamente en la actualidad. Se sabe que al aumentar el material depositado sobre el sustrato aumenta la densidad de QDs. Si la cantidad de material depositado sobre el sustrato se mantiene constante, hay tres factores que influyen fuertemente en la densidad y el tamaño de los QDs. Estos son:

- La temperatura
- Tasa de deposición
- La constante de difusión superficial.

En contraste con los QDs II-VI, la mayoría de los QDs III-V no ocurren como entidades esféricas. En particular, si su preparación se basa en métodos de deposición epitaxial, pueden presentar una gran variedad de formas diferentes. Por tanto, estas estructuras exhiben potenciales de confinamiento muy diferentes. Una estequiometría con alto grado de cristalinidad, la mayoría se puede obtener tanto en tipo n como en tipo p. Muchos tienen altas movilidades de portadores y bandas prohibidas directas, lo que los hace útiles para la optoelectrónica.

Una diferencia con la síntesis para los materiales II-VI es que se requiere más de un día de calentamiento a la temperatura de reacción para formar QDs cristalinos III-V, mientras que los QDs II-VI se forman inmediatamente después de la inyección de los reactivos en la solución TOPO/TOP (Nalwa, 2001).

Los QDs de los semiconductores III-V (InP, GaP, GaInP₂/InAs y GaAs) pueden prepararse mediante síntesis química coloidal no acuosa a temperaturas que oscilan entre 250 y 400° C, según el compuesto específico y el tamaño de QDs crecidos. El intervalo de tamaño de QDs para la síntesis puede ser de aproximadamente 20 a 100 Å, y la distribución de tamaño alrededor del diámetro medio puede ser típicamente de aproximadamente 5-10%. Los mejores QDs coloidales de III-V sintetizadas hasta la fecha son las QDs de InP (Bera et al., 2010).

7.2 Fosfuro de Indio

Consideraciones generales y propiedades principales de este binario como eje en la síntesis y caracterización de semiconductores de baja dimensionalidad.

El fosfuro de indio (InP) es un compuesto formado por fósforo P (grupo V) e indio In (grupo III) mediante enlace covalente. Es un importante semiconductor III-V, el cual se puede encontrar en dos formas cristalinas: wurtzita (WZ) y zinc blenda (ZB) con energías de banda prohibida directa de 1.42 y 1.35 eV a temperatura ambiente, respectivamente (Bjork et al., 2002; Fonseka et al., 2002; Hasegawa et al., 2001).

El comportamiento y procesos estudiados para el fosfuro de indio tanto en volumen como en película delgada y en la actualidad en puntos cuánticos, revelan una serie de propiedades y efectos que benefician su uso en dispositivos de transferencia de electrones, por ejemplo, comparado con los de otros binarios como el arseniuro de galio (GaAs), para operaciones en el rango de 60-100 GHz; el efecto Gunn, mayor conductividad térmica, su coeficiente de difusión de electrones más pequeño normalizado en el mismo campo con otros materiales.

Además, el InP se ha convertido en un importante material de sustrato para el crecimiento de capas epitaxiales de $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ acopladas en red cristalina y con energías de banda prohibida directa de $0,75 \leq E_g \leq 1,3$ eV a temperatura ambiente (Moon et al., 1974).

7.2.1 Aspectos generales del InP en volumen

La producción de cristales de InP en volumen en la actualidad se divide entre dos tecnologías adecuadas de crecimiento de cristales: extracción de cristales de semilla superior con encapsulación líquida y crecimiento vertical en un recipiente con siembra inferior. En general, el método de extracción ha sido el más eficiente, aunque los cristales suelen contener densidades de dislocación altas debido a los grandes gradientes térmicos y al alto nivel de tensión

impuesto durante el crecimiento. Por el contrario, el crecimiento de contenedores verticales ofrece una densidad de dislocación muy baja debido a su entorno de menor tensión, pero existen problemas de rendimiento debido a la ruptura de la interfase y el maclado.

Debido a sus propiedades, el InP en volumen puede ser utilizado en celdas fotovoltaicas de alta eficiencia, circuitos integrados, dispositivos de microondas, señales ópticas, etc.

Algunas de las propiedades del InP en volumen son:

- Constante de red: $a=5.8687 \text{ \AA}$
- Banda prohibida: 1.344 eV
- Movilidad de electrones: $\leq 5400 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$
- Difusividad térmica: $0.0624 \text{ cm}^2/\text{s}$

7.2.2 Aspectos generales del InP en películas delgadas

El InP no solo se usa en fotocátodos, fotodetectores y láseres, sino que también es un material absorbente atractivo para celdas solares de película delgada debido a sus propiedades optoelectrónicas adecuadas, como banda prohibida directa, baja velocidad de recombinación de superficie no pasivada, y alta movilidad de electrones. Su banda prohibida de 1,34 eV coincide idealmente con el espectro solar terrestre, lo que se traduce en una eficiencia de conversión solar teóricamente máxima del 31% (bajo irradiación terrestre utilizando una única unión p-n) (Wallentin et al., 2013; Henry et al., 1980).

Algunas de las propiedades del InP en películas delgadas son:

- Constante de red: $a=5.8687 \pm 0.02 \text{ \AA}$ aproximadamente
- Banda prohibida: entre 1.34–1.52 eV
- Movilidad de electrones: entre 5000-7200 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ dependiendo del método de crecimiento que se utilice.
- Difusividad térmica: entre $1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ - $1.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ dependiendo

del grosor de la lámina.

7.2.3 Aspectos generales del InP en puntos cuánticos

En general los puntos cuánticos (QDs) son nanopartículas semiconductoras que pueden transportar portadores de carga, con diámetros en el rango de 2-10 nanómetros. Estas nanoestructuras fabricadas pueden poseer muchas propiedades variadas, dependiendo de su material y forma.

Presentan propiedades electrónicas únicas, intermedias entre las de los semiconductores en volumen y las moléculas discretas, que son en parte el resultado de las relaciones inusualmente altas de superficie a volumen para estas partículas. Los estados de energía de tipo atómico de los QDs contribuyen además a propiedades ópticas especiales, tales como una longitud de onda de fluorescencia del QDs dependiente del tamaño de partícula. Para el fosforo de indio como punto cuántico en la actualidad se estudian propiedades estructurales, térmicas, ópticas y eléctricas con fines de uso en fotodetectores de punto cuántico.

En los últimos años, se ha logrado un éxito notable en el campo de la síntesis de QDs de InP altamente uniformes debido al uso de nuevos componentes y la optimización del proceso. Se ha conseguido reducir la duración de la síntesis de varios días a unas pocas decenas de minutos y obtener QDs que con frecuencia son bastante uniformes y no requieren fraccionamiento adicional sobre tamaños. Debido a los procedimientos de recocido químico y fotoquímico y, especialmente, a la formación de cubiertas semiconductoras adicionales, la eficiencia de luminiscencia de los mejores QDs de InP casi ha alcanzado magnitudes típicas de los QDs basados en cadmio. Teniendo en cuenta los datos obtenidos y una toxicidad sustancialmente menor de los QDs de Cd, se puede afirmar que los QD de InP pueden, en un futuro próximo, competir seriamente con los QDs a base de cadmio. Existe la esperanza de que el precio del indio disminuya con un aumento en su producción, y las quejas económicas no obstaculizan la amplia aplicación práctica de QDs de InP. Los QDs de InP

atraen un gran interés y tienen amplias perspectivas de aplicación práctica.

Las propiedades del InP en QDs se presentan como resultado de este trabajo en el capítulo correspondiente al análisis resultados.

7.3 Síntesis One-Pot

Las reacciones One-Pot son básicamente reacciones donde otro reactivo, mediador o catalizador es añadido después de la primera transformación, sin aislar el primer producto formado; es decir, reacciones en las que los distintos pasos de la secuencia sintética se realizan en diferentes condiciones de reacción (por ejemplo a diferentes temperaturas) y posteriormente sin necesidad de aislar los productos formados adicionar un nuevo reactivo o catalizador para finalmente, sin importar el número de capas, obtener el producto de interés (Khalafy et al., 2013).

7.4 Fosfina

Los semiconductores compuestos del grupo III-V (Johansson et al., 2006; Green et al., 1998; Kim et al., 2002) han atraído un interés considerable debido a su valor significativo en las investigaciones fundamentales y las aplicaciones técnicas, incluidos los efectos de tamaño cuántico (Brus, 1983; Wang et al., 2007), dispositivos electrónicos y optoelectrónicos (Nakamura et al., 1998; Jiang et al., 2007; Thelander et al., 2006).

Es interesante notar que el desarrollo de métodos preparativos para fosfuros III-V es, en general, un proceso que explora fuentes de fósforo adecuadas. La trioctilfosfina ($\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, TOP), que se utiliza a menudo como tensioactivo o agente de remate en el control del tamaño y la forma de los nanocristales (Ahrenkiel et al., 2003; Nedeljkovic et al., 2004; Battaglia et al., 2002) se ha empleado como precursor de fósforo para sintetizar InP y otros nanocristales de fosfuro metálico (Khanna et al., 2005).

Varios precursores de fósforo incluyendo P_{red} elemental, P_4 , alquifosfinas y

aminoalquilfosfinas han sido empleados para la síntesis de fósforo metálico (Li et al., 2019). La trimetilsilil fosfina, TMS_3P , es un reactivo común para los QD de InP, aunque su uso da como resultado distribuciones de tamaño y color de emisión subóptimos (Allen et al., 2010; Gary et al., 2014). Varios grupos han notado que TMS_3P es demasiado reactivo, lo que da como resultado una nucleación mal definida y los pasos de crecimiento enfocados posteriores necesarios para producir materiales de alta calidad (LaMer et al., 1950).

La mejora en las propiedades de InP en QDs se ha reportado como un poco baja. Gary et al., intentó ajustar la reactividad de los precursores de fósforo de tipo P (R_3Si)₃ mediante la modulación de las propiedades electrónicas y estéricas de los grupos R. Específicamente, coordinaron el anión P^{3-} con varios ligandos de triarilsililo sustituidos; esto añadió volumen y afectó la polarización de los enlaces P–Si. Sin embargo, se encontró que los QD sintetizados con triarilsililfosfinas sustituidas exhibieron distribuciones de tamaño final que no mejoraron debido a la lenta tasa de nucleación (Gary et al., 2014). El uso de grupos R en bulto también se reportó en otras publicaciones (Joung et al., 2012; Wang et al., 2010) nuevamente con resultados modestos en minimizando la polidispersidad.

Buffard et al. (2016), desarrollaron una metodología para la síntesis de InP en QDs ajustables por tamaño utilizando amino fosfinas con alto rendimiento químico. La capacidad de ajuste de tamaño y la dispersión son comparables a la síntesis clásica de InP en QDs, pero su metodología no requirió el uso de fosfinas sililadas que son peligrosas y costosas o el cambio de precursor de indio. Proporcionaron un estudio cinético de la reacción, mostrando que es posible una separación parcial de la nucleación y el crecimiento y que la maduración de Ostwald puede evitarse mediante la adición de un cosolvente. También proponen un mecanismo totalmente coherente para la síntesis de InP en QDs.

7.4.1 Consideraciones con la tris (trimetilsilil) fosfina (TTF)

Dado que la TTF es altamente tóxica, se deben tener las siguientes consideraciones:

1. La TTF es altamente tóxica y no se debe abrir fuera de la cámara de guantes.
2. Es pirofórica (es explosiva si entra en contacto con el aire).
3. La presentación en la que viene la TTF es una ampollita de vidrio grueso de 1 ml, la cual debe estar almacenada en un congelador a -20°C .

7.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) ofrece la capacidad única de observar nanopartículas (o cualquier material sólido) directamente en el espacio real en o cerca de la escala atómica, es decir, la escala a la que finalmente se definen.

Mientras que los métodos convencionales proporcionan información sobre las propiedades químicas y estructurales macroscópicas promedio de una muestra, HRTEM puede usarse para describir las propiedades microestructurales y microquímicas (Pasricha et al., 2009), como el modo de imagen en el que se revela la red cristalina de las muestras mediante la interferencia constructiva de determinados electrones difractados con los transmitidos sin dispersión, lo que aumenta el contraste producido por los planos cristalinos.

Combina varios modos de obtención de imágenes, difracción de electrones y microanálisis químico de una manera que complementa los métodos convencionales de microscopía óptica, difracción de rayos X y neutrones y análisis químico instrumental (Pasricha et al., 2009).

Con los instrumentos HRTEM modernos, se pueden obtener imágenes de red o estructura de cristales muy pequeños (cristalitos) o regiones muy pequeñas en cristales más grandes con una resolución de 0,2 a 0,3 nm (2 a 3 Å) (menos de 0,2 nm con instrumentos HRTEM dedicados de voltaje intermedio o alto) (Pasricha et al., 2009).

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución es una de las técnicas más potentes para la caracterización de nanoestructuras y nos permite obtener conocimientos relacionados con la estructura cristalina de las nanopartículas. Las nanopartículas metálicas tienen algunas propiedades que dificultan su observación mediante HRTEM. Por ejemplo, las partículas normalmente se inclinarían aleatoriamente en relación con el haz de electrones. Esto implica que en algunas direcciones no habrá una fila de átomos alineados, lo que resulta en una proyección compleja del potencial que no se puede interpretar directamente en términos de la estructura (Yacamán et al., 2000). Para mejorar la precisión de las imágenes HRTEM obtenidas, se pueden filtrar con FFT (Transformada rápida de Fourier por sus siglas en inglés), como lo hicieron Cárdenas et al., (2004).

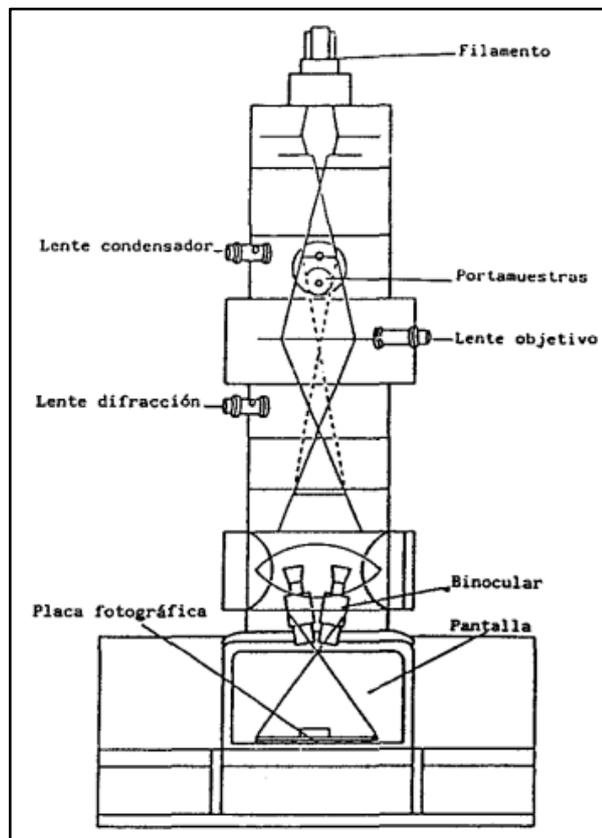


Figura 1: Principios elementales del Microscopio Electrónico. Un haz de electrones parte de un filamento, es condensado por lentes electromagnéticas que atraviesan la muestra a estudiar. La imagen es proyectada en una pantalla que se puede ver, bien directamente o bien a través de un binocular (Campos-Rosende, s.f.).

En esta técnica un haz de electrones de muy alta energía (comúnmente entre 100-300 keV) se hace incidir sobre una muestra de espesor delgado. Suponiendo que la muestra es cristalina, la condición de difracción de Bragg es:

$$G \cdot k \frac{G^2}{2} = 0 \quad (\text{ec. 1})$$

- Si k es mucho más grande que G , la ecuación se satisface sólo para aquellos planos de la red cuyos vectores G sean casi perpendiculares a k , para que los dos términos sean comparables.
- Los difractogramas respectivos (FFT) contienen información sobre la red del cristal y la orientación de la muestra.
- Las muestras, normalmente materiales, extraordinariamente delgadas entre 30 y 60 nm son sometidas a la interacción con un haz de electrones de alto potencial (100-200Kv) lo que permite conocer la microestructura cristalina, ordenación y defectos.

Todavía no se entiende completamente la interacción de las ondas de electrones con la estructura cristalográfica de la muestra, pero una idea cualitativa de la interacción se puede obtener fácilmente. Cada electrón interactúa de forma independiente con imágenes de la muestra. Por encima de la muestra, la onda de un electrón se puede aproximar a una onda plana que incide sobre la superficie de la muestra. A medida que penetra la muestra, es atraído por los potenciales positivos de los núcleos atómicos, y los canales a lo largo de las columnas de átomos de la red cristalográfica (modelo s de estado). Al mismo tiempo, la interacción entre la onda de electrones en las diferentes columnas de átomos conduce a la difracción de Bragg. Sin embargo, la física de la dispersión de electrones y la formación de la imagen de microscopio electrónico son suficientemente conocidos para permitir la simulación precisa de imágenes de microscopio electrónico.

7.6 Espectroscopía UV-VIS-NIR

La espectroscopia ultravioleta-visible-infrarroja cercana (UV-VIS-NIR) se fundamenta en la transmisión y/o absorción de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia, cubre el rango de longitud de onda de

200 a 2500 nm o en números de onda de 50 000 a 4000 cm^{-1} .

Este rango se suele dividir en tres regiones:

UV: 200–400 nm o 50 000–25 000 cm^{-1}

VIS: 400–800 nm o 25 000–12 500 cm^{-1}

NIR: 800–2500 nm o 12 500–4000 cm^{-1}

Se trata de una técnica no destructiva que mide la cantidad de longitudes de onda discretas de luz UV o visible que son absorbidas o transmitidas a través de una muestra en comparación con una muestra de referencia o en blanco. Esta propiedad está influenciada por la composición de la muestra, potencialmente proporcionando información sobre lo que hay en la muestra y en qué concentración.

La espectroscopia UV-VIS-NIR involucra la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visibles (VIS), ultravioleta (UV) e infrarrojo cercano (NIR). Además, con esta técnica se puede medir la estabilidad de una muestra con el paso del tiempo. Si esta no presenta cambios significativos en el corrimiento de picos de absorción, entonces, se define a la muestra como estable.

La espectroscopia de partículas individuales permite una visión directa de lo que sucede en una partícula de catalizador y, por lo tanto, es extremadamente relevante para comprender la activación del catalizador y la catálisis. La información obtenida puede ser objeto de modelado y cálculos de química cuántica para obtener información básica sobre las propiedades de los sitios activos en el catalizador y sobre los mecanismos de las reacciones catalíticas.

Recientemente el UV-VIS-NIR es complementaria con la microscopía UV-VIS, en la cual la resolución espacial es la clave, logrando detalles en el análisis de la imagen del objeto y el espectro para obtener una información más completa.

La resolución espacial es la clave en la microscopía. La distancia más pequeña

entre dos puntos fotografiados por separado se rige por la naturaleza ondulatoria de la luz. En el curso de la obtención de imágenes de una fuente puntual, se genera un patrón de difracción y la distribución de intensidad correspondiente viene dada por una función de Airy (Fig. 2).

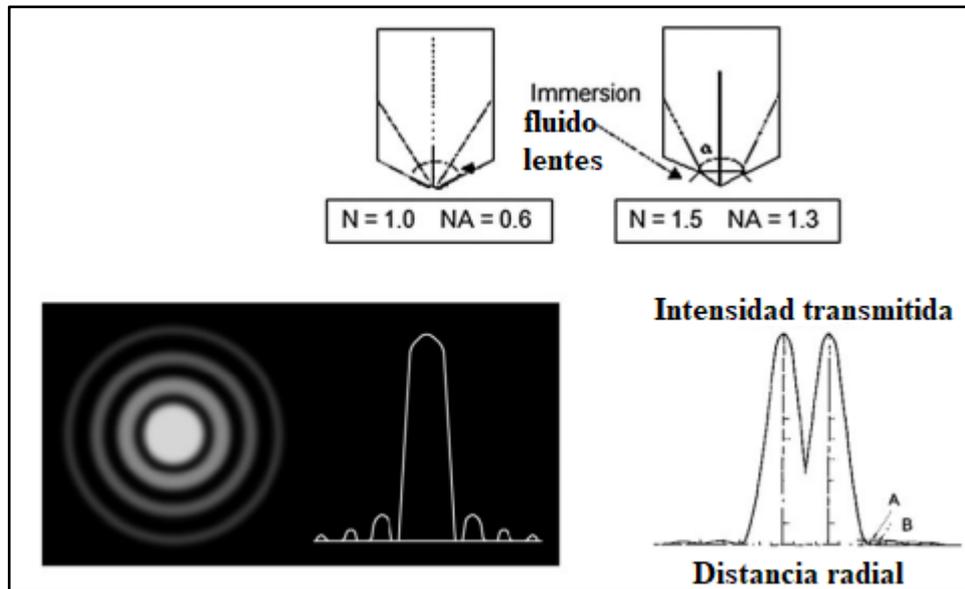


Figura 2: Patrón de difracción y función de transmisión de un solo punto (abajo a la izquierda). Patrón de difracción y función de transmisión de dos puntos vecinos (abajo a la derecha). Definición del ángulo α en dos medios diferentes con $n = 1,0$ y $n = 1,5$ (parte superior) (Schoonheydt, 2010).

Dos puntos con diámetro Δx pueden separarse si la intensidad máxima de un punto cae en la intensidad mínima del segundo punto. El poder de resolución es la distancia angular mínima entre dos puntos del objeto y está dada por $\alpha_{min} = 1.22\lambda/D$ con longitud de onda λ y diámetro D de la lente de imagen. Si se utiliza un objetivo de microscopio en lugar de una lente, el límite de resolución está definido por $d_{min} = k_1\lambda/NA$ con k_1 como el factor de coherencia, que varía entre 0,55 y 0,80, y $NA = n \text{ sen}\alpha$. El ángulo α es el ángulo de apertura y n es el índice de refracción. NA es la apertura numérica y describe la eficiencia de recolección de luz del objetivo y, por lo tanto, determina la resolución y la sensibilidad. Se obtiene un caso especial cuando k_1 y $n \text{ sen}\alpha$ ambos son iguales a 0.61. En ese caso $d_{min} = 1$ Esto significa que la resolución de dos puntos viene dada por la longitud de onda.

En la microscopía UV-VIS se ilumina el objeto (una partícula de catalizador) con luz UV-VIS y se obtiene una imagen del objeto y un espectro UV-VIS. Al estudiar una gran cantidad de partículas individuales, se puede construir una imagen espectroscópica del catalizador como un todo. Si esta imagen es idéntica a la obtenida mediante el estudio de un lecho catalítico, se asegura que se han sondeado eventos catalíticos reales. Las diferencias pueden deberse a factores como la difusión y los gradientes de temperatura y presión en el lecho del catalizador, que están ausentes en las partículas individuales.

La siguiente información se puede obtener de los espectros:

- estados de oxidación y coordinación de metales a partir de transiciones centradas en el metal y de transferencia de carga;
- dispersiones de restos de óxido soportados de transiciones de transferencia de carga;
- tamaños y formas de partículas de metales dispersos (acuñación) a partir de la resonancia de plasmones superficiales;
- anchos de banda de semiconductores a partir del análisis del borde de absorción;
- la naturaleza de los grupos funcionales superficiales a partir de los modos armónicos y de combinación de sus vibraciones.

La utilidad de la espectroscopia UV-VIS en la investigación de catálisis puede verse limitada por varias razones. Por ejemplo, es posible que las especies de interés no absorban lo suficiente, que presenten absorciones inespecíficas o que sus bandas de absorción se superpongan con otras características.

Los coeficientes de absorción molar pueden variar en varios órdenes de magnitud; por tanto, la sensibilidad del método varía fuertemente con la naturaleza de las especies absorbentes. No se puede hacer una estimación de las concentraciones relativas de múltiples especies sin conocer la relación de los respectivos coeficientes de absorción molar. La cuantificación de especies absorbentes en o sobre una muestra de catalizador sólido mediante espectroscopia de reflectancia difusa es más difícil que la cuantificación de componentes de medios no dispersantes mediante espectroscopia de

transmisión. No obstante, un punto fuerte de la espectroscopia UV-VIS-NIR en la investigación de catálisis es que los espectros de un sólido se pueden registrar en presencia de fases líquidas o gaseosas en un amplio rango de temperaturas y con una resolución de tiempo de menos de un segundo. Por lo tanto, el método es muy adecuado para la investigación de catalizadores mientras trabajan.

7.8 Método TAUC

El modelo TAUC comienza con un cristal virtual en el que se introduce el desorden posicional (Ziman, 1979). El cristal virtual tiene el mismo enlace vecino más cercano y siguiente en la fase amorfa que en el cristal "real" del elemento o compuesto en cuestión. El cristal virtual también tiene que simular el desorden topológico (Ziman, 1979) del semiconductor amorfo, y su brecha óptica puede no estar cerca de ninguna relación obvia con la del cristal real del elemento o compuesto. Sin embargo, las características promediadas del cristal virtual pueden estar estrechamente relacionadas con las características del cristal real. Por ejemplo, el borde de absorción indirecta de c-Si está dominado por la simetría de largo alcance del entramado de diamantes, y no se debe esperar que las características detalladas de los estados electrónicos cerca del borde determinen el borde de absorción óptica de un Si: H_x. Podríamos esperar que ciertas propiedades ópticas de c-Si promediadas sobre las bandas de valencia y conducción estuvieran estrechamente relacionadas con propiedades promediadas similares de un Si: H_x. Tales cantidades dependen más de la densidad y la química que de los artefactos de simetría cristalina.

Siguiendo a TAUC, hacemos estas suposiciones:

1. El semiconductor amorfo y su cristal virtual se pueden describir mediante bandas de valencia y conducción separadas por un espacio en el que hay una densidad de estados muy baja.
2. Las funciones de onda de la banda de valencia (conducción) para el semiconductor amorfo se pueden expandir en términos de las ondas de Bloch de la banda de valencia (conducción) del cristal virtual. No hay una

combinación de funciones de onda de la banda de conducción y de valencia debido al desorden posicional.

3. Se moldea el semiconductor cristalino con un elemento de matriz óptica que es independiente de la energía como:

$$(R_{v,c})_{crys} = R_{k_v, k'_c} \equiv Q \delta_{v, k'_c} \quad (\text{ec.2})$$

En esta ecuación la notación k_v y k'_c indican funciones de onda de Bloch apropiadas a las bandas de valencia y conducción con momento k_v y k'_c . El símbolo delta de Kronecker describe la conservación del impulso electrónico para el cristal virtual ordenado.

Podemos derivar de la ecuación

$$\epsilon_2(E) = (2\pi e)^2 \left(\frac{2}{V}\right) \sum_{v,c}^n |R_{v,c}|^2 \delta(E_c - E_v - E) \quad (\text{ec. 3})$$

bajo los supuestos anteriores y la expresión de e^2 en el cristal virtual que describe una transición óptica directa ya que tanto la energía como el momento se conservan. Si a los supuestos anteriores le sumamos el adicional de que no existe conservación de la cantidad de movimiento electrónico en el semiconductor amorfo desordenado, obtenemos una expresión para e^2 que describe una transición óptica en la que la cantidad de movimiento no se conserva (Spicer y Donovan, 1970). Esto puede describirse como una transición no directa para distinguir el borde de absorción del semiconductor amorfo con desorden posicional del borde de absorción indirecta de los semiconductores cristalinos.

Normalmente se utiliza un gráfico TAUC para determinar la banda prohibida óptica, o banda prohibida TAUC, de semiconductores desordenados o amorfos. En su trabajo original, Jan Tauc demostró que el espectro de absorción óptica del germanio amorfo se asemeja al espectro de las transiciones indirectas en el germanio cristalino (más una cola debido a estados localizados a energías más bajas), y propuso una extrapolación para encontrar la banda prohibida óptica de estos cristales cristalinos. -como estados. Normalmente, una gráfica de TAUC muestra la cantidad $h\nu$ (la energía del fotón) en la abscisa y la cantidad $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en la ordenada, donde α es el coeficiente de absorción del material. Por tanto, extrapolar esta región lineal a la abscisa produce la energía de la banda

prohibida óptica del material amorfo.

Se adopta un procedimiento similar para determinar la banda prohibida óptica de semiconductores cristalinos.

Un gráfico de TAUC es un método para determinar la banda prohibida óptica en semiconductores. La raíz cuadrada del producto del coeficiente de absorción y la energía del fotón - $(\alpha E)^{0.5}$ - se traza frente a la energía del fotón. La curva debe tener una sección de línea recta. Si se extiende al eje x, la intersección con el eje x de esta línea da la brecha de banda óptica.

7.7 Técnicas fototérmicas

Las técnicas fototérmicas se emplean como un instrumento de evaluación no destructiva de materiales que se basan en la detección del calentamiento periódico de la muestra provocado por una fuente de excitación externa. Estas fluctuaciones de temperatura en la muestra se denominan ondas térmicas.

El estudio de las ondas térmicas y su interacción con el medio es ampliamente utilizado como técnica de caracterización de materiales para la determinación de propiedades térmicas y ópticas. Cuando estas técnicas se aplican a materiales semiconductores se puede obtener información acerca de la estadística de recombinación de portadores de no equilibrio.

Una de las variantes de estas técnicas es la técnica fotoacústica.

7.7.1 Bases de las técnicas fototérmicas

Considerando la ecuación:

$$T(x, t) = \frac{\eta I_0}{2\sqrt{(k\rho c)}} \frac{l}{\sqrt{2\pi f}} \exp\left[-\sqrt{\frac{\pi f}{a}} x\right] \cos\left(2\pi f t - \sqrt{\frac{\pi f}{a}} x - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{ec. 4})$$

que es similar a la ecuación de una onda y revela que en un sólido calentado periódicamente el campo térmico inducido en la muestra tiene un carácter oscilatorio con una frecuencia temporal igual a la frecuencia de modulación de la fuente luminosa. Debido al carácter difusivo de propagación del calor la dependencia espacial del campo térmico tiene carácter de oscilaciones amortiguadas. Por lo que se les llama ondas térmicas a las fluctuaciones de

temperatura que ocurren en el material al ser excitado con una fuente periódica.

La generación de ondas térmicas es un fenómeno muy conocido en la naturaleza que ha abierto un campo de investigación científica desde hace más de un siglo. Actualmente las áreas de aplicación de las ondas térmicas son muy variadas y las técnicas que en ellas se basan permiten realizar estudios de espectroscopía óptica, medición de propiedades térmicas y análisis de procesos no radiativos en sólidos, entre otras aplicaciones.

Los métodos fotométricos (PT por sus siglas en inglés) de investigación están basados en la generación y detección de excitaciones térmicas dependientes del tiempo, provocadas por la absorción de la radiación electromagnética o haz de partículas modulado.

Producto de la absorción de la radiación de la muestra se crean oscilaciones de temperatura que a su vez provocan cambios en otras magnitudes físicas, por consiguiente, estas oscilaciones de temperatura pueden ser detectadas directamente midiendo la temperatura local, o indirectamente monitoreando las modificaciones de las propiedades ópticas, mecánicas o eléctricas inducidas por las variaciones de temperatura.

Las aplicaciones de los métodos PT se dividen en tres áreas fundamentales:

- a. Espectroscopia PT: Se obtiene información directa de las propiedades ópticas cuando la respuesta térmica del sistema es medida como función de la longitud de onda de la radiación que provoca la excitación en el sistema. Este método ofrece ventajas sobre los métodos convencionales de espectroscopía óptica debido a que puede ser utilizado en muestras muy opacas o transparentes.
- b. Calorimetría PT: En este caso la señal PT ofrece información sobre las propiedades térmicas de la muestra. La medición se realiza con un haz de excitación a una longitud de onda fija y se obtiene la señal en función de la frecuencia de modulación.
- c. Estudios de profundidad y obtención de imágenes: Se obtienen

imágenes de la superficie y zonas cercanas a ella, dando la oportunidad de estudiar micro defectos, dislocaciones en semiconductores, etc. A esta área se le llama microscopía PT.

7.7.2 Método fotoacústico

El principio subyacente de la fotoacústica (PA por sus siglas en inglés) es la calefacción producida en una muestra debida a la absorción de un flujo energético incidente. Esta es debida a la absorción de un flujo energético incidente y a los procesos de relajación des excitado no radiactivos subsecuentes mediante una fuente de calor en la muestra, que puede distribuirse a lo largo de su volumen o puede confinarse a su superficie. Esta fuente de calor da lugar a variaciones de temperatura y fluctuaciones de presión dentro de las muestras que descubren entonces las características térmicas o acústicas o incluso ambas, los cuales se obtienen por los dispositivos o sensores.

La medición de la muestra que se encuentra en el haz de luz incidente no solo depende de la cantidad de calor generada y su propagación por la muestra, sino también del coeficiente de absorción óptica y su eficacia para convertir la luz en calor.

El hecho de que la señal PA dependa también de cómo el calor se difunde a través de las muestras nos permite realizar no solo la caracterización térmica de la muestra (es decir las mediciones de las propiedades térmicas, como la difusividad y conductividad térmicas), sino también la conductividad térmica imaginaria del material. Este último punto viene del hecho de que la generación de ondas térmicas por la absorción de un pulso enérgico incidente puede reflejarse y pueden esparcirse si se topan con ruidos, defectos, y así sucesivamente, que afectan la señal recibida.

El modelo normal que describe la señal PA cuantitativa de una muestra sólida, se propuso por Rosencwaig y Gersho (1975,1976). Estos autores, mostraron que el flujo de calor periódico entre la muestra y el gas de la cámara cerrada

tiene un mecanismo básico responsable de la señal acústica. Ésta consiste en una muestra sólida alojada en una cámara pequeña, llena de gas a una distancia lg de una ventana transparente, en la cual incide un haz de radiación modulada. Un micrófono condensado está montado en una de las paredes laterales de la cámara para detectar la señal acústica producida en la cámara de gas. Según plantean Rosencwaig y Gersho (1976) la fluctuación de presión es solamente determinada por la distribución de temperatura en el sistema gas-muestra-material de retroceso. Entonces, disminuyendo la frecuencia de la modulación, se aumenta la longitud de difusión termal y se obtendrán los datos de absorción ópticos profundos en la muestra.

Esta capacidad de análisis del perfil de profundidad es única en las técnicas fototérmicas y ha abierto una gama amplia de aplicaciones para la espectroscopia fotoacústica (PAS por sus siglas en inglés).

Para ajustar las propiedades foto físicas y optoelectrónicas de los QD de InP, las estrategias comunes son el uso de diferentes tipos y concentraciones de precursores, sintonizando las temperaturas de síntesis o manipulaciones post-sintéticas como el grabado (Tamang, 2016).

Existe una influencia crucial del precursor seleccionado en la estructura formada, que frecuentemente es el galio y, por lo tanto, en las propiedades ópticas de los QD de InGaP comparándolos en un enfoque de síntesis de calentamiento en un solo paso (One-Pot).

Configuración experimental típica del método fotoacústico

En la figura 3 se muestra esta configuración. Se utiliza un láser como fuente de calentamiento y su salida se modula mediante un amplificador de bloqueo.

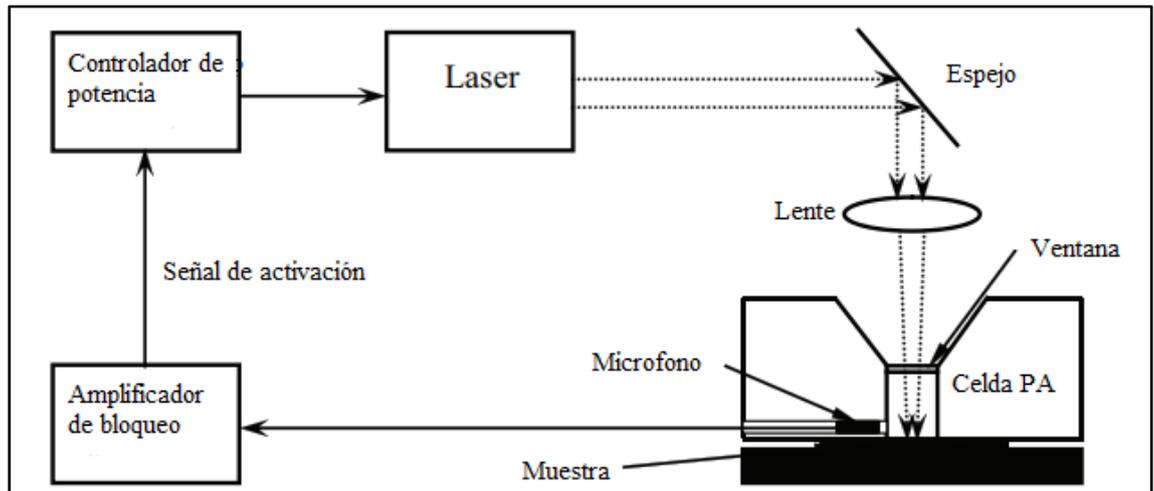


Figura 3: Esquema de la configuración del experimento de PA (Wang et al., 2013).

La potencia de salida del láser de diodo es de unos pocos cientos de mili vatios en el modo de modulación. Después de ser reflejado y enfocado, el rayo láser se dirige a la muestra montada en la parte inferior de la celda de PA. Durante el experimento, el aumento máximo de temperatura en la superficie de la muestra es $<0.5^{\circ}\text{C}$. Un micrófono de condensador, que está integrado en la pared lateral de la celda de PA, detecta la señal acústica y la transfiere al amplificador de bloqueo, donde se miden la amplitud y la fase de la señal acústica. Se utiliza una computadora personal, que está conectada a la interfaz GPIB del amplificador de bloqueo, para la adquisición de datos y el control del experimento.

La teoría que explica el efecto fotoacústico en sólidos fue desarrollada por A. Rosencwaig y A. Gersho (RG) en 1976. Este modelo plantea que si se encierra un sólido en una celda que contiene un gas y la muestra se expone a un haz de luz modulado, entonces debido a la absorción de la luz por el sólido, este se calienta periódicamente y se crea un flujo de calor de la muestra al gas. Las fluctuaciones de temperatura en la capa de gas adyacente a la muestra hacen que esta se contraiga y se expanda periódicamente, actuando así como un pistón térmico sobre el resto de la columna de gas. Las fluctuaciones de presión en el gas se detectan con un micrófono, que a la vez actúa como celda PA. Este modelo toma como origen de la señal fotoacústica, solo la difusión del calor

generado en el sólido hacia el gas de la celda.

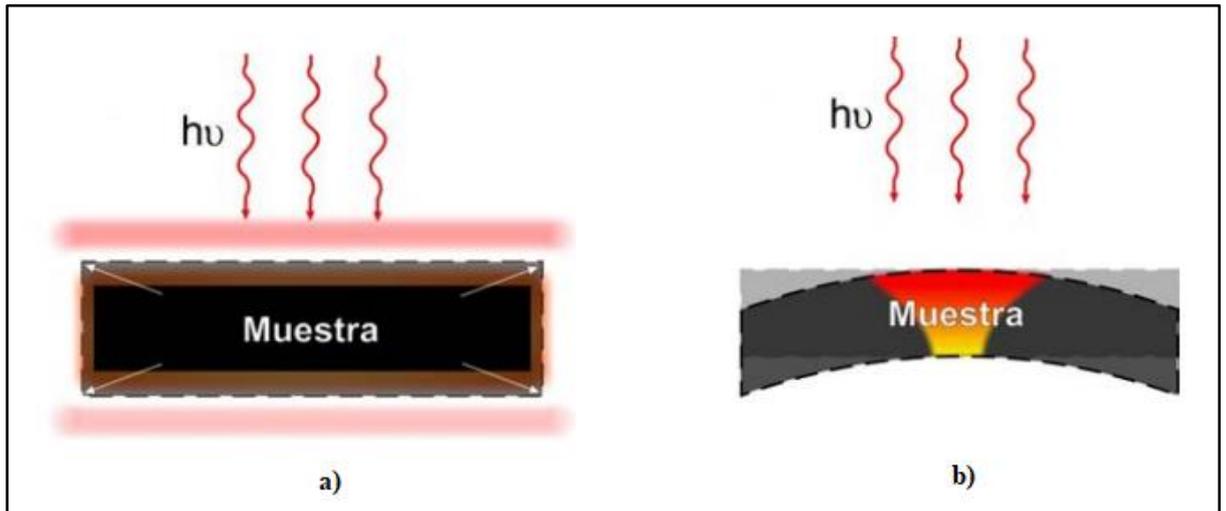


Figura 4: Mecanismos que contribuyen a la señal PA debido a la absorción de la radiación: (a) expansión térmica y (b) flexión termoelástica (Rivera de la Rosa, 1998).

El primero de estos mecanismos (4a) ocurre al expandirse la muestra debido al calentamiento periódico, funcionando así como un pistón vibratorio que da lugar a una onda acústica, este mecanismo puede predominar a altas frecuencias de modulación y en muestras con bajos valores de coeficiente de absorción óptica. El mecanismo de flexión termoelástica (4b) se presenta cuando la muestra absorbe fuertemente la radiación modulada. En este caso el calor generado en la región iluminada decae exponencialmente a lo largo del espesor de la muestra y se crea un gradiente de temperatura en ella perpendicular al plano de esta. Debido a este gradiente, la expansión de la muestra se torna dependiente de la profundidad, lo que da como resultado una flexión periódica que origina una señal acústica.

Según el modelo RG al incidir luz modulada sobre la muestra, la fuente primaria de la señal PA es el calentamiento periódico del sólido producto de la absorción de la luz. Este calentamiento periódico del material crea fluctuaciones de temperatura (ondas térmicas) que difunden y se transmiten al gas circundante.

En el proceso de difusión de las fluctuaciones de calor de la muestra al gas, solo una capa pequeña de aire adyacente al sólido responde térmicamente al

flujo periódico de calor expandiéndose y contrayéndose como un pistón vibratorio sobre el resto de la columna de aire. De esta manera se genera una onda acústica que viaja a través de toda la columna de gas que puede ser detectada por un micrófono acoplado a ella.

Para conocer la variación periódica de la temperatura en el sistema se deben resolver las ecuaciones de difusión de calor para el sistema: soporte, muestra y gas, tomando en cuenta las condiciones de frontera en $x = 0$ y $x = -l_s$ que describen la continuidad de temperatura y flujo de calor en ambas fronteras de la muestra. En general la solución que se obtiene es una función compleja cuya parte real representa la temperatura en la celda como función de la posición y el tiempo.

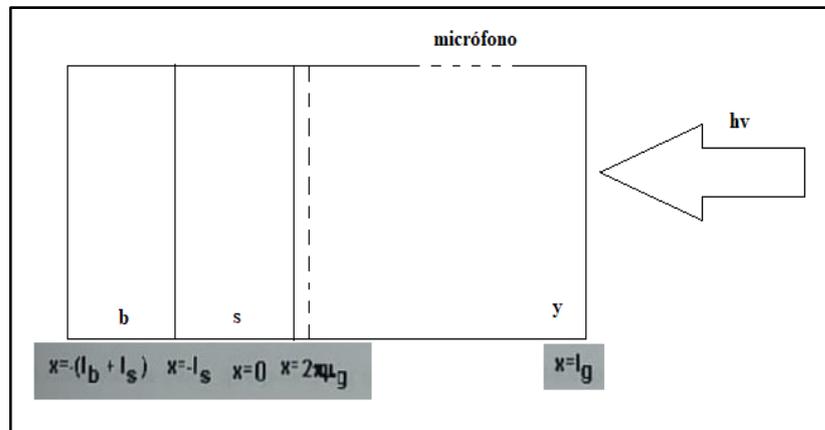


Figura 5: Representación esquemática de una celda PA.

La fluctuación de la presión δP en la cámara PA depende de: el coeficiente de absorción óptica de la muestra β , sus propiedades térmicas representadas por los parámetros k_s y α_s , su espesor l_s .

7.7.3 Efecto fotoacústico en semiconductores

De acuerdo con el modelo RG, la señal PA se genera en un sólido producto de la absorción de la luz modulada, lo que hace que se genere calor en la muestra y se difunda el gas. En caso de que el sólido considerado sea un material semiconductor, entonces con la absorción de la luz y la consiguiente excitación del material aparecen otros mecanismos que contribuyen a la señal PA.

La configuración de la celda PA abierta ha sido utilizada por diversos autores, debido a que presenta una ventaja al aumentar considerablemente la sensibilidad del sistema al utilizar una cámara de un micrófono como cámara PA.

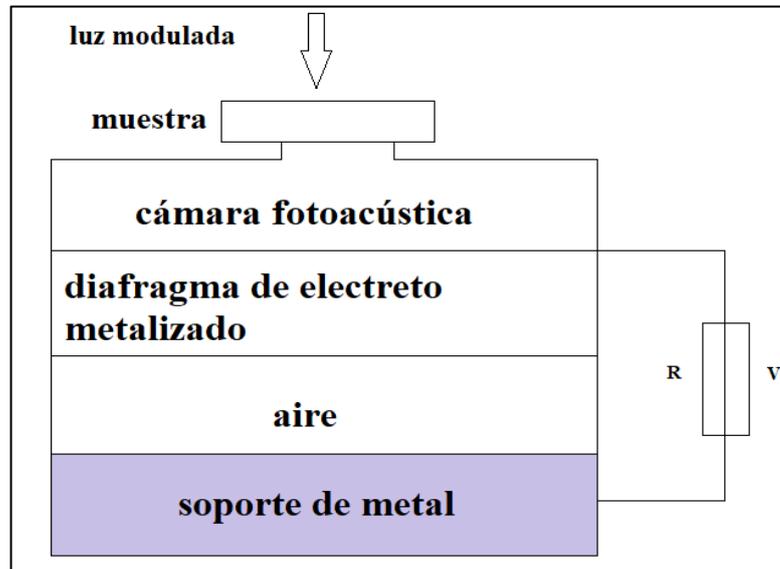


Figura 6: Celda PA abierta.

De acuerdo con el modelo RG del pistón térmico, las fluctuaciones de presión en la cámara se describen a través de la expresión:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2l_g \alpha_x T_0}} \exp \left[i \left(\omega t - \frac{1}{4} \pi \right) \right] \quad (\text{ec. 5})$$

donde $P_0(T_0)$ es la presión a temperatura ambiente $\gamma = C_p/C_v$ es la razón entre los calores específicos a presión (C_p) y volumen (C_v) constante del gas y θ es la amplitud de las fluctuaciones de temperatura en la interfaz muestra-gas ($x=l_s$). El valor de la temperatura en este punto depende, entre otras cosas, de las fuentes de calor que existan en el material. En los semiconductores existen tres fuentes de calor muy bien definidas que contribuyen a la señal PA. La primera de ellas surge al hacer incidir sobre la superficie de la muestra un haz de luz de energía $h\nu$, mayor que la energía del gap del semiconductor E_g . Cuando esto sucede se generan portadores en exceso que al termalizarse a los extremos de las bandas de conducción y valencia suministran a la red cristalina una energía igual a $h\nu - E_g$ por emisión de fonones, representada por Q_T en la figura 7.

La segunda fuente (Q_B) es debida a la recombinación no radiativa de los portadores en el volumen del semiconductor, después de haber difundido una distancia correspondiente a su longitud de difusión L . La tercera fuente de calor (Q_S) está asociada a la recombinación no radiativa en la superficie, proceso caracterizado por la velocidad de recombinación superficial S .

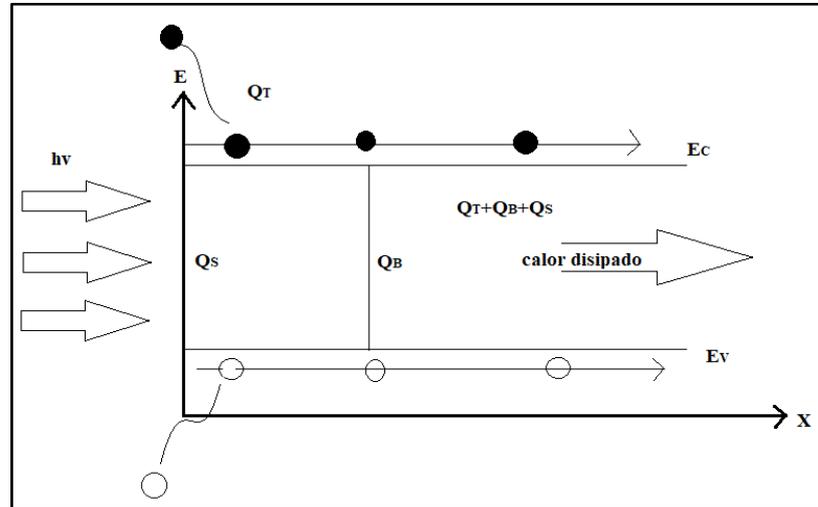


Figura 7: Mecanismos de generación de calor en un semiconductor.

Las tres fuentes de calor se expresan de la siguiente forma

$$Q_T = \frac{\beta(h\nu - E_g)}{h\nu} l_0 \exp[\beta(x + l_s)] \exp(i\omega t) \quad (\text{ec. 6})$$

Término que corresponde a la termalización intrabanda de los portadores fotoexcitados

$$Q_B = \frac{E_g}{\tau} n(x, t) \quad (\text{ec. 7})$$

Corresponde a la recombinación no radiativa en el volumen, donde $n(x, t)$ es la densidad de portadores fotoexcitados y τ representa el tiempo de vida.

$$Q_S = E_g [S_1 \delta(x) + S_2 \delta(x + l_s)] n(x, t) \quad (\text{ec. 8})$$

Representa la recombinación no radiativa en la superficie S_1 y S_2 son las velocidades de recombinación superficial en $x=0$ y $x=l_s$ respectivamente, δ es la función delta de Dirac.

Trabajos posteriores han demostrado que para algunos materiales es difícil separar cada una de las contribuciones por rangos de frecuencia por estar muy interrelacionadas. No obstante, la gran utilidad de estos modelos para el análisis

de la señal PA en semiconductores, ellos no pueden ser aplicados en todos los casos.

Por otra parte, la técnica PA puede aplicarse no sólo al estudio de sustratos semiconductores, sino también a sistemas más complejos como sistemas de dos capas.

Con la información obtenida se calculará la intensidad incidente en la muestra y denotando β como el coeficiente de absorción óptico de la muestra y η como la eficacia de conversión de la luz en calor.

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + e^{i\omega t}) \quad (\text{ec. 9})$$

donde $\omega = 2\pi f$.

De esta manera se obtendrán los datos en bulto y en punto cuántico del InP para su comparación.

7.9 Lente térmica

El efecto de lente térmica se produce cuando parte de la energía de un haz de luz con perfil tipo Gaussiano es absorbida por una muestra semitransparente. Esta absorción genera un incremento de la temperatura radial de la muestra a partir del eje de propagación, haciendo que su índice de refracción cambie en un factor (dn/dT) (Gordon et al., 1965; Hu et al., 1973). Esto hace que la muestra, en la región más cercana al eje de propagación tenga una temperatura ligeramente mayor que los bordes, produciéndose un gradiente térmico que origina la LT. Cualquier frente de onda que se propague por el medio, sufrirá una distorsión en su perfil de intensidad debido al cambio de fase transversal (Harris et al., 1980; Dovichi et al., 1981).

Se produce una lente térmica en una muestra a través de un gradiente de índice de refracción radial causado por la absorción de un rayo láser gaussiano (TEM_{00}) (1,17). La fuerza de la lente térmica producida se puede expresar como la distancia focal de estado estable recíproco de la lente dada por

$$1/f(\infty) = \frac{2.303P(dn/dT)A}{\pi k \omega_{ec}^2} \quad (\text{ec. 10})$$

donde P es la potencia del láser, ω_{ec} es el tamaño del punto del láser de

excitación en la celda de muestra, (dn/dT) es la variación del índice de refracción con la temperatura, y A y k son la absorbancia y la conductividad térmica de la muestra, respectivamente (Harris et al., 1980). Esta ecuación indica claramente que la fuerza de la lente térmica depende linealmente de la densidad de potencia del láser.

En la técnica de lente térmica, la muestra se ilumina usando radiación de un rayo láser de perfil de intensidad TM_{00} Gaussiano. Parte de la radiación es absorbida por la muestra o por cromóforos dentro de la muestra. Los estados de excitación formados de esta manera pueden perder energía radiativamente, por ejemplo, fluorescencia o fosforescencia o por rutas no radiativas, conversión interna o por interacción con otras moléculas en la muestra que resulta en la generación de calor. A menudo, estos también son mecanismos que compiten con los procesos fotoquímicos. Sin embargo, en casi todas las situaciones en las que la eficiencia cuántica de la fluorescencia es menor que, por ejemplo, 0.95, se genera algo de calor. Incluso si la eficiencia cuántica para la fluorescencia fuera la unidad, entonces se desarrollaría algo de calor como consecuencia del cambio de Stokes. El flujo de calor de la región iluminada por el láser da como resultado un gradiente térmico que es proporcional al perfil de intensidad del haz en la muestra, que puede ser una solución, un sólido o un gas. El calentamiento es más fuerte en el centro del perfil del haz que en las alas, por lo que el gradiente térmico a su vez establece un gradiente de índice de refracción. El coeficiente del índice de refracción con la temperatura, (dn/dT) , varía para diferentes materiales, pero normalmente es negativo para gases y líquidos y positivo para sólidos. En el caso de gases y líquidos, el gradiente de índice de refracción establecido por absorción y posterior calentamiento de la solución presenta en efecto una lente de índice graduado al haz. A medida que el rayo atraviesa la solución, diverge progresivamente y el grado de divergencia depende de la potencia del rayo láser y del coeficiente de absorción de la muestra.

Recientemente, esta dependencia se ha demostrado en un sistema de haz

doble en el que se utilizan dos lentes de enfoque independientes para la radiación de la bomba y la sonda (Berthoud et al., 1985). Se encontró que la máxima sensibilidad ocurre cuando el rayo de la bomba se enfoca en la celda de muestra y la sonda se enfoca a una distancia óptima, Z_{opt} , de la celda (donde $Z_{opt} = 3^{1/2}Z_c$, y Z_c , es la distancia confocal).

La disposición de haz único puede considerarse como una que combina las funciones de bomba y sonda en un solo láser. Sin embargo, el sistema de haz único no está inherentemente optimizado por completo para obtener la mejor sensibilidad, ya que tradicionalmente la muestra se coloca en Z_{opt} desde la cintura del rayo láser para un mejor "sondeo", pero no en la cintura del rayo para un mejor "bombeo". No obstante, los requisitos de ubicación óptima que se encuentran en el sistema de haz doble pueden cumplirse en una disposición de haz único si la celda de muestra se coloca en la cintura del haz y la lente térmica creada se puede probar a una distancia Z_{opt} de la cintura del haz.

Sánchez-Ramírez et al., nos muestra un esquema experimental de la lente térmica utilizado para medir difusividad térmica, así como el modelo teórico que corresponde al de una lente térmica aberrante en el modo desacoplado, donde dos haces de diferente longitud de onda y potencia son utilizados. El haz de mayor potencia (excitación) generalmente induce el efecto de lente térmica y el otro de prueba se utiliza para diagnosticar la lente térmica formada (Shen et al., 1994).

de lente térmica (t_c) está relacionado como $\alpha = \omega^2_e / (4t_c)$ con $\alpha = k/\rho c$ siendo α la difusividad térmica de la muestra, k la conductividad térmica y c el calor específico.

Por otro lado, Leite et al., reportaron un análisis matemático del fenómeno que proporcionó una relación directa entre la absorbancia A y la distancia focal P de la lente líquida cuando la intensidad del haz es gaussiana en el modo dominante y se permite un tiempo suficiente para amortiguar los transitorios iniciales (Gordon et al., 1965). El resultado es

$$A = \frac{\pi n_0 k \omega_2^2}{0.24 F l P dn/dT} \quad (\text{ec. 12})$$

donde n_0 es el índice de refracción de la muestra a temperatura ambiente, K es la conductividad térmica, P es la potencia en el rayo láser dentro de la cavidad (vatios), l es el grosor de la muestra, dn/dT es el índice de cambio de refracción con la temperatura y ω_2 es el tamaño del punto (radio) en el espejo n. °2 de la figura que se muestra a continuación.

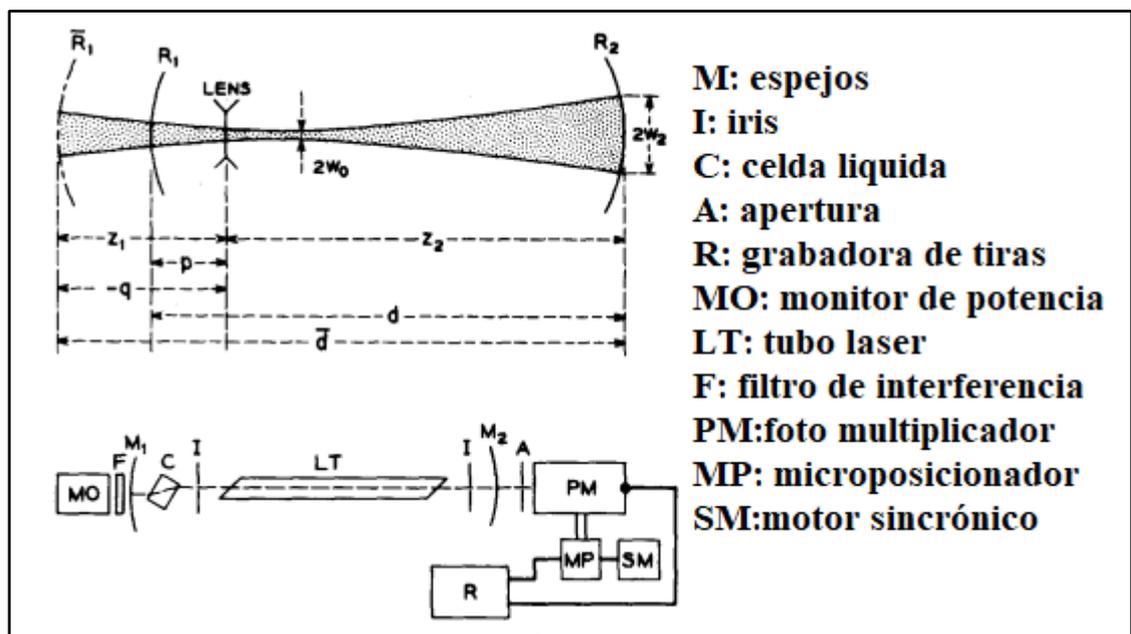


Figura 9: Arreglo experimental y definición de dimensiones para el método de lente térmica (Leite et al, 1964).

7.10 Propiedades térmicas y ópticas en los materiales

La temperatura es un factor externo de enorme importancia, ya que afecta a prácticamente todas las características de los materiales. Las propiedades

mecánicas, eléctricas o magnéticas sufren importantes cambios cuando la temperatura varía, por lo que los efectos térmicos sobre estas propiedades deberán tenerse en cuenta.

Resultados de investigaciones recientes en el transporte térmico en estructuras de baja dimensionalidad como pozos y alambres cuánticos señalan la modificación del transporte de fonones acústicos debido a la cantidad de modos de fonones y la disminución de la conductividad térmica de la red. Demostrando que al modificar fuertemente la dispersión de fonones y las velocidades de grupo debido al confinamiento espacial se aumenta significativamente las tasas de relajación de fonones entre otros, debido a la disminución de la conductividad térmica de la red. Esta disminución prevista de la conductividad térmica de la red es importante para un mayor desarrollo de dispositivos como los termoelectrónicos, basados en nanoestructuras; con implicaciones en la propagación de calor en futuros dispositivos de baja dimensionalidad.

7.10.1 Coeficiente de absorción

La absorción de luz por unidad de longitud en un medio a menudo se cuantifica con un coeficiente de absorción (α), también llamado coeficiente de atenuación.

En semiconductores la absorción óptica se explica por un intercambio de energía de fotones a electrones que permite las transiciones de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y, por lo tanto, la creación de pares electrón-hueco.

El coeficiente de absorción determina hasta qué punto una luz de una longitud de onda particular puede penetrar en el material antes de ser absorbido. El coeficiente de absorción depende del material y también de la longitud de onda de la luz que está siendo absorbida.

El coeficiente de absorción puede calcularse como:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{ec. 13})$$

donde λ es la longitud de onda y k es el coeficiente de extinción. También se puede calcular desde el punto de vista de la mecánica cuántica como:

$$\alpha = A \sum_{i,f=1}^n P_{if} n_i n_f \quad (\text{ec. 14})$$

donde A es una constante del sistema, P_{if} es la probabilidad de transición entre los estados, n es la densidad de cada estado involucrado en la transición.

A continuación, se muestra una gráfica donde se representa el coeficiente de absorción para diferentes materiales.

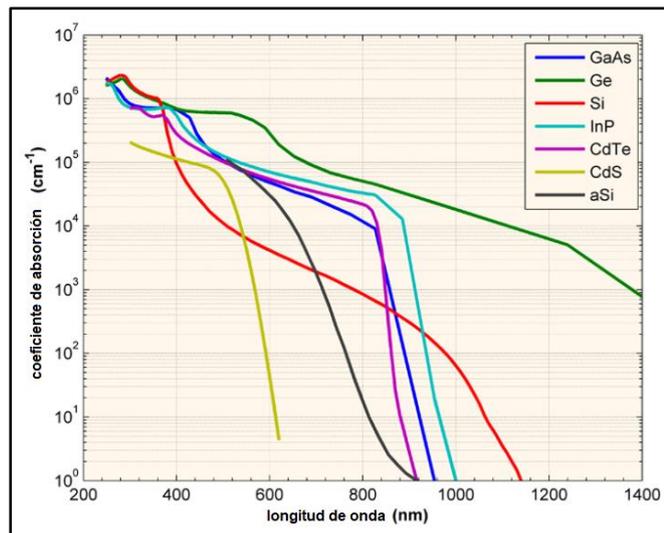


Figura 10: Coeficiente de absorción de diferentes materiales semiconductores como función de la longitud de onda de la luz en el vacío a 300K (Kasap, 2013).

El coeficiente de absorción, α obtenido para InP ha sido reportado por varios autores con anterioridad (Maloney et al., 1977; Aspens et al., 1983; Akinlami et al., 2014) coincidiendo en que el coeficiente de absorción aumenta con el aumento de la energía del fotón en el rango de energía de 1.3 - 5.0 eV con un valor máximo de $17 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ a 5.0 eV. Este alto valor del coeficiente de absorción es típico de la absorción entre bandas en semiconductores. Es importante enfatizar que no hay absorción en el rango de energía 0.6 - 1.3 eV que es el rango de energía por debajo de la energía de banda prohibida del InP. Es decir, la energía a la que comienza la absorción corresponde a la energía de banda prohibida directa a 1.42 eV. El InP no muestra absorción por debajo de su banda prohibida.

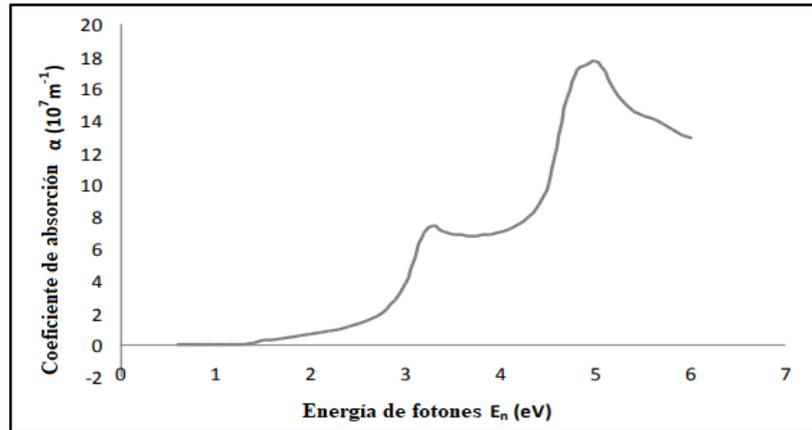


Figura 11: Coeficiente de absorción del InP en el rango de energía de fotones de 0 eV a 6.0 eV (Akinlami et al., 2014).

7.10.2 Absorción intrínseca

La absorción intrínseca se refiere a transiciones de un electrón desde la BV (banda de valencia) a la BC (banda de conducción), debidas a la absorción de fotones con energías que son iguales o mayores al ancho de banda prohibida. Algunos semiconductores poseen transiciones directas y otras transiciones indirectas.

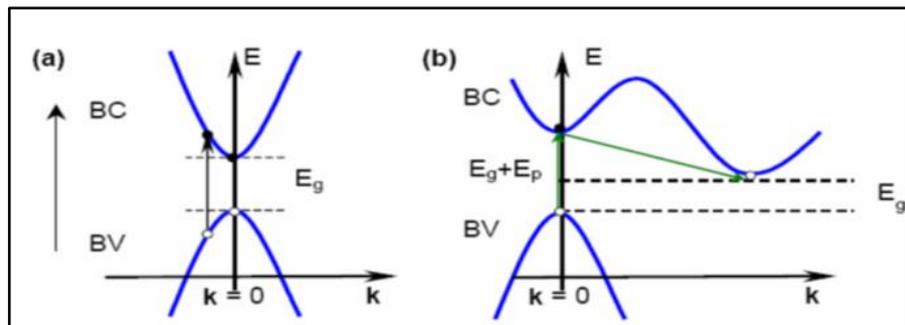


Figura 12: (a) Transiciones directas entre bandas parabólicas y (b) Transiciones indirectas (Trejo-García, 2016).

Si tenemos que el coeficiente de absorción α para una energía del fotón $\hbar\omega$ es proporcional a la probabilidad de transición P_{if} desde un estado inicial a un estado final, a la densidad de electrones en el estado inicial n_i posibles entre los estados separados por una diferencia de energía igual a $\hbar\omega$. De la forma

$$\alpha(\hbar\omega) \sim \sum_{i,f=1}^n P_{if} n_i n_f \quad (\text{ec. 15})$$

Considerando las transiciones de absorción entre dos valles directos (bandas parabólicas), donde las transiciones con conservación del momento son

permitidas (es decir la probabilidad de transición P_{if} es independiente de la energía del fotón); se tiene que, para transiciones directas de variación, del coeficiente de absorción α con energía del fotón viene dada por:

$$\alpha\hbar\omega = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (\text{ec. 16})$$

Donde A es una constante que depende de los parámetros del material como las masas efectivas del hueco y del electrón. La determinación de A debe hacerse a través de un análisis mecánico-cuántico, en este cálculo está involucrada la probabilidad de transición por unidad de tiempo para una transición del estado inicial i hacia el estado final f .

Si graficamos $(\alpha\hbar\omega)^2$ en función de la energía del fotón $\hbar\omega$, se produce una línea recta en un intervalo determinado. Por el punto de intersección de la recta $(\alpha\hbar\omega)^2$ con el eje $\hbar\omega$ se puede hallar la energía de banda prohibida E_g , para las transiciones. Además, para poder graficar la transmitancia debemos tener en cuenta que debemos hacer la conversión en respecto de la transmitancia:

$$(\alpha\hbar\omega)^2 = \left(\frac{1}{t} \log (1T \cdot v\hbar)\right)^2 = \left(\frac{1}{t} \log (1T \cdot 1340ev)\right) \quad (\text{ec. 17})$$

El cálculo del coeficiente de absorción para transiciones indirectas es muy parecido solo que en este caso las transiciones son entre fotón-fotón:

$$\begin{aligned} \alpha(\hbar\omega) &= \text{fotón absorbido } (\alpha_a) + \text{fotón emitido } (\alpha_E) \\ \alpha(\hbar\omega) &= \beta(\hbar\omega - E_g - E_f)^2 / e(E_F/ky) - 1 + \beta(\hbar\omega - E_g - E_f)^2 / 1 - \\ &e(E_F/kt) \quad (\text{ec. 18}) \end{aligned}$$

Para los cálculos de las nanopartículas de InP llevamos en cuenta que el InP es un semiconductor de banda prohibida directa

A través del valor de la energía de banda prohibida (ΔE_g) determinado a través de la absorbancia nos permite determinar el tamaño de la nanopartícula (T_{nan})

$$\Delta E_{g(QD)} = E_g(\text{exp}) - E_g(\text{referencia}) \quad (\text{ec. 19})$$

donde $\Delta E_{g(QD)}$ es la diferencia en energía de banda prohibida experimentales y teóricos, $\Delta E_{g(\text{exp})}$ es la energía de banda prohibida experimental obtenida de la gráfica UV-VIS y $\Delta E_{g(\text{ref})}$ la energía de banda prohibida de referencia.

Para el InP se tiene que la absorción intrínseca es:

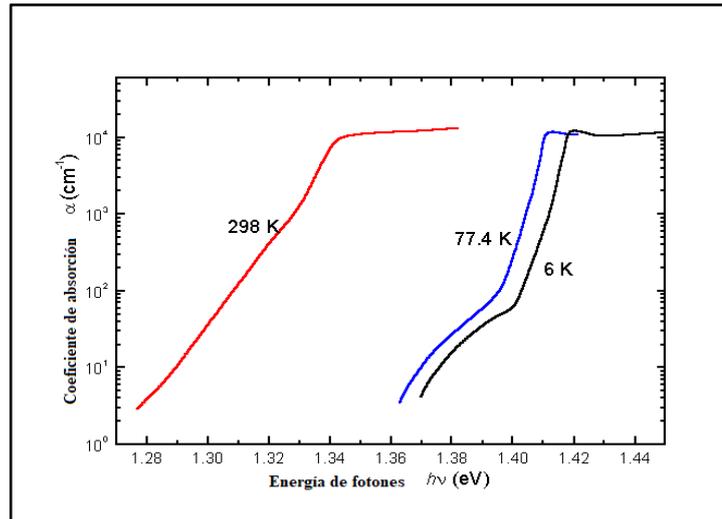


Figura 13: Coeficiente de absorción intrínseca cerca del borde de absorción intrínseca para temperaturas 6, 77 y 298 K para el n-InP con densidad de donadores $n_0 = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (Turner et al., 1964).

7.10.3 Conductividad térmica

La conductividad térmica k es una propiedad de los materiales que determina la velocidad a la que el calor se transmite en el material, siendo un factor de máxima importancia en aplicaciones que involucren la transferencia de calor: moldes de solidificación, intercambiadores, pantallas aislantes, etc.

La ecuación para la conductividad térmica está dada por el flujo de calor Q por unidad de tiempo dividido entre un gradiente de temperatura ∇T :

$$k = \frac{Q}{|\nabla T|} \quad (\text{ec. 20})$$

La conductividad térmica de un material termoeléctrico es un parámetro clave en la figura de mérito termoeléctrica (TE) y termoiónica (TI). En ambos casos, el rendimiento del dispositivo aumenta con una disminución de la conductividad térmica.

Para el InP se tiene que la conductividad térmica es $0.68 \text{ Wcm}^{-1}\text{C}^{-1}$

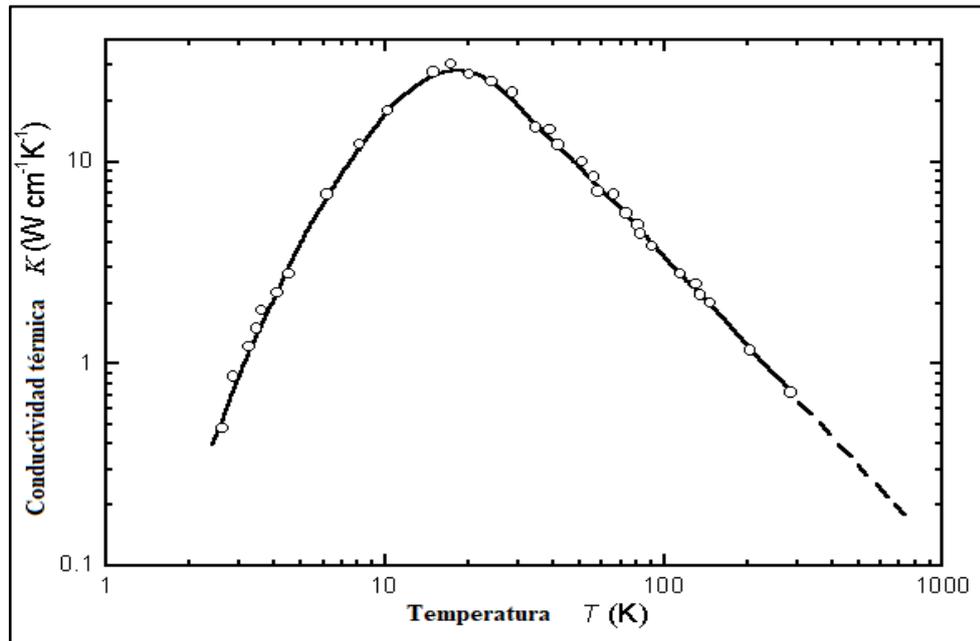


Figura 14: Dependencia de la conductividad térmica con a temperatura para muestras de InP tipo n, $n_0 = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (Aliev et al., 1965).

El valor absoluto del máximo de conductividad térmica para un semiconductor dado también depende de otros factores como la dispersión de impurezas, la dispersión isotópica y los defectos mecánicos. Todos los materiales reales tienen estas imperfecciones en varios grados, lo que hace que las estimaciones cuantitativas de la conductividad térmica sean casi imposibles.

7.10.4 Calor específico

El calor específico es la cantidad de calor que se necesita por unidad de masa para elevar la temperatura un grado Celsius.

Se representa como el cociente entre la capacidad calorífica y la masa del material

$$C_e = \frac{C_p}{P_a} \quad (\text{ec. 21})$$

En este caso P_a es el peso atómico del material, C_p la capacidad calorífica a presión constante y C_e el calor específico a presión constante.

El calor específico para el InP es de $0.31 \text{ Jg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}$. Branicio et al. calcularon en 2009 el calor específico del InP mediante dinámica molecular (MD por sus siglas en inglés) con resultados favorables.

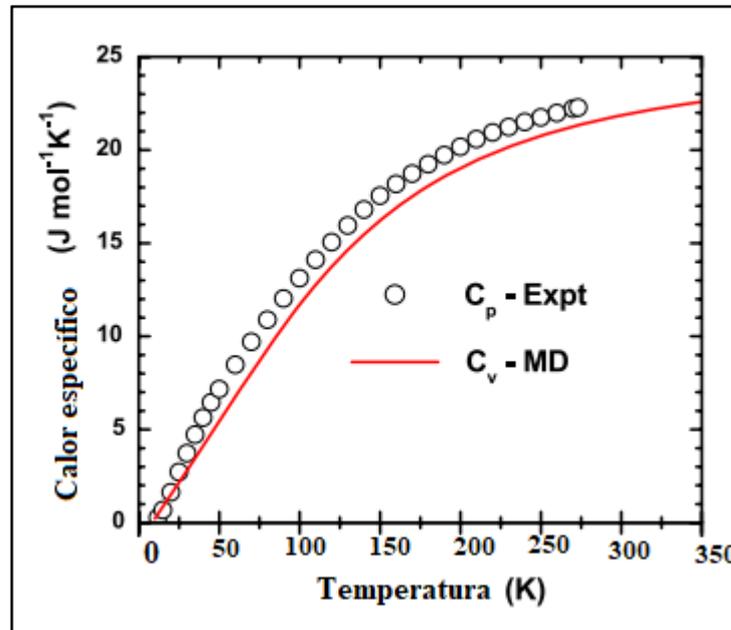


Figura 15: Dependencia con la temperatura del calor específico del InP, calculado a partir de MD a volumen constante, C_v , y medido a presión constante, C_p (Branicio et al., 2009).

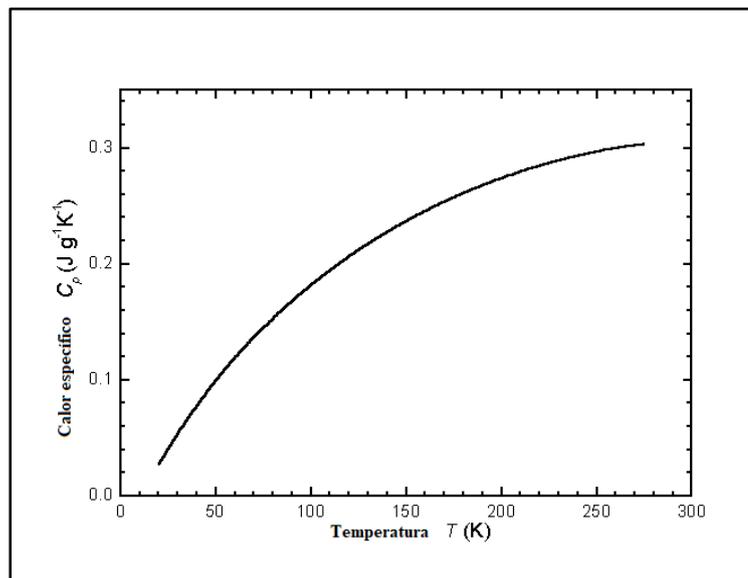


Figura 16: Dependencia con la temperatura del calor específico del InP a presión constante (Piesbergen, 1963).

7.10.5 Difusividad térmica

La difusividad térmica de un material es la conductividad térmica dividida por el producto de su densidad y la capacidad calorífica específica con la presión mantenida constante. Representa qué tan rápido ocurre la transferencia de calor dentro de un material desde el lado más caliente al lado más frío. La

difusividad térmica es una medida de la rapidez con que un material reacciona a los cambios de temperatura, se expresa como:

$$\alpha = \frac{k}{(\rho c_p)} \quad (\text{ec. 22})$$

donde k es la conductividad térmica, c_p el calor específico y ρ la densidad.

La difusividad térmica también podría describirse como la relación entre el calor que pasa a través de un material y el calor almacenado en él por unidad de volumen. Esto significa que un alto valor de difusividad térmica no significa necesariamente que el material disipa el calor mejor que un material con baja difusividad térmica porque la difusividad térmica es una relación entre la conductividad térmica y la capacidad calorífica volumétrica a presión constante.

Para el fosforo de indio se tiene que su difusividad térmica es de $0.372 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

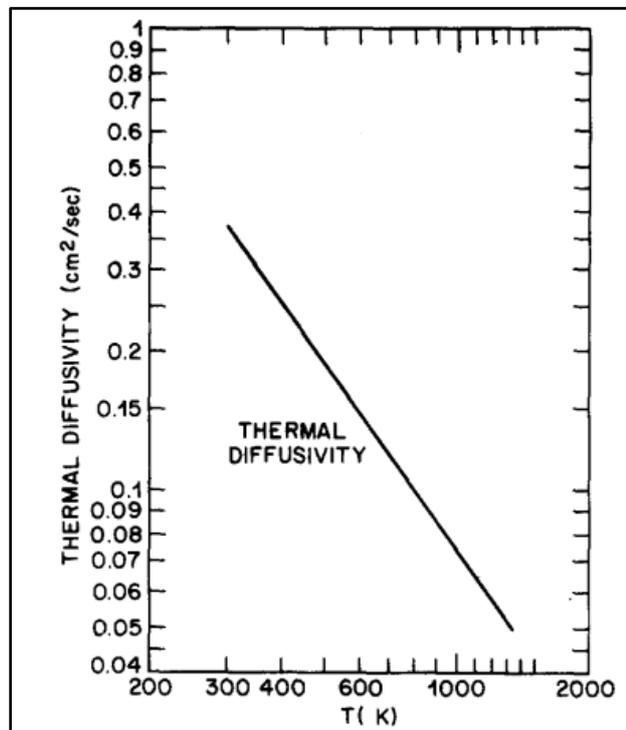


Figura 17: Dependencia con la temperatura de la difusividad térmica de InP (Jordan, 1985).

Las técnicas para la medición de la difusividad térmica se pueden clasificar en métodos de contacto y sin contacto.

En las mediciones de contacto, normalmente se deposita una fina película

metálica sobre la superficie de la muestra que posteriormente se modela en los circuitos eléctricos. La respuesta a la temperatura de la estructura de la muestra bajo carga térmica es detectada por el circuito y está relacionada con propiedades térmicas desconocidas. Los métodos en esta categoría incluyen el método de bolómetro (Völklein et al., 1990), 3ω y el método extendido de 3ω (Cahill et al., 1990; Zhou et al., 1998), el método de calentamiento por pulsos (Okuda et al., 1992) y el método de micro puente (Zhang et al., 1994; Goodson et al., 1994).

Los inconvenientes de los métodos de contacto son que se limitan únicamente a películas delgadas dieléctricas y el proceso de preparación de la muestra es laborioso.

La otra categoría de la técnica de medición de la difusividad térmica es el método sin contacto. Las técnicas ópticas pertenecen a esta categoría, para las cuales se mide la respuesta óptica de un haz de sondeo cuando la muestra se somete a excitación fototérmica. Se puede obtener midiendo el cambio de fase del haz reflejado debido a la deformación de la superficie (Wu et al., 1993), el cambio de reflectividad debido al calentamiento del láser pulsado (Goodson et al., 1995), o la desviación del haz de sondeo debido al cambio del índice de refracción del aire cerca de una muestra calentada (Machlab et al., 1992). Para la medición de la reflectancia se han utilizado láseres de pico y sub-picosegundos (Capinski et al., 1996). Además de la medición de las propiedades térmicas, se utiliza el ultrasonido inducido por pulsos de picosegundos para determinar simultáneamente el espesor de la película delgada (Hostetler et al., 1997).

La difusividad térmica α_s de una muestra con grosor l_s , puede ser determinada por medio de la técnica de espectroscopia de celda fotoacústica abierta, analizando la amplitud y la fase de la señal en función de la frecuencia de modulación f del haz de luz incidente en la muestra.

En el caso de una muestra opaca, la luz se absorbe a través de una longitud

pequeña comparada con l_s , así mismo en este caso $e^{-\beta l} \cong 0$ y suponiendo $|r| \gg 1$ se obtiene

$$V_{CFA} = V_0 \frac{j\omega RC}{1+j\omega RC} \frac{1}{(1+j\omega\tau)} \frac{I_0 e^{j\omega t}}{T_0 l_g \sigma_g k_S \sigma_S \sinh(l_s \sigma_S)} \quad (\text{ec. 23})$$

Para una muestra térmicamente delgada se tiene que $l_s \sigma_S \ll 1$, mientras que para una muestra térmicamente gruesa es $l_s \sigma_S \gg 1$.

Para materiales con alta difusividad térmica, como los metales y semiconductores, así como para muestras cuyo grosor es pequeño, la difusividad térmica se puede calcular a partir de un ajuste en la fase de la señal PA de la ecuación (22), teniendo:

$$\varphi = -\text{arc} \left(\frac{\tan(l_s \alpha_s)}{\tanh(\alpha_s l_s)} \right) - \pi/2 \quad (\text{ec. 24})$$

donde $\alpha_s = \sqrt{\pi f / \alpha_s}$ es el coeficiente de difusión térmica y l_s el espesor de la muestra.

Por medio de una expansión por series de potencia en términos de la variable adimensional $x = l_s \alpha_s = \sqrt{f/f_c}$, se obtiene una aproximación de la fase (ecuación 23), en un intervalo $f/f_c \leq (\pi/2)^2$, en la cual φ tiene una dependencia lineal de f

$$\varphi \approx -\frac{1}{\pi f_c} f - \frac{3\pi}{4} \quad (\text{ec. 25})$$

En esta aproximación existe un error del 1.2% en el intervalo en el intervalo $f/f_c \leq (\pi/2)^2$, donde la frecuencia característica $f_c = \alpha_c / \pi l_s^2$ representa la frecuencia de modulación en la que la longitud de difusión térmica ($\mu_a = \alpha_s^{-1}$) es igual al espesor de la muestra. Se observa de la ecuación (25) que la fase de la señal PA decrece linealmente con la frecuencia de modulación en este rango con una pendiente equivalente a $m = -1/\pi f_c$. Así, para un ajuste de la ecuación 14 a la fase experimental de la señal PA, la frecuencia característica puede obtenerse fácilmente, al igual que la difusividad térmica de la muestra

$$\alpha_c = -\frac{l_s^2}{m} \quad (\text{ec. 26})$$

7.11 Relación entre conductividad y difusividad térmica

La conductividad térmica, la difusividad térmica y la capacidad calorífica específica definen la capacidad de un material para almacenar y transferir calor.

La comprensión profunda de estas propiedades es fundamental para cualquier proceso o material que experimente un gradiente de temperatura grande o rápido, o para el que la tolerancia al cambio de temperatura sea exigente. Los valores precisos de estas propiedades son esenciales para modelar y administrar el calor, ya sea que el componente de interés se utilice para aislar, conducir o simplemente soportar cambios de temperatura.

La dispersión Raman proporciona una forma muy rápida y sencilla de determinar la calidad cristalina del material. Por lo general, la señal Raman es muy sensible a la tensión, la composición de la muestra, el dopaje, los defectos estructurales, las orientaciones cristalográficas, y las pseudofases, entre otros. La aplicabilidad del método de termometría Raman a las capas ELOG (heteroepitaxial crecido lateralmente, por sus siglas en inglés) el cual es uno de los métodos entre varias técnicas heteroepitaxiales utilizadas para hacer crecer materiales III-V. Utiliza una máscara dieléctrica depositada en la capa de amortiguamiento con un patrón de “zanjas” a través de las cuales se hacen crecer las epicapas; se validó primero en una muestra de un sustrato de InP monocristalino (100) en volumen. Se puede calcular el aumento de temperatura local para cada potencia absorbida teniendo en cuenta que:

$$\Delta T = \omega - \omega_0 \left(\frac{d\Delta\omega}{dT} \right)^{-1} \quad (\text{ec. 27})$$

donde ω y ω_0 son el cambio Raman medido y la frecuencia del modo de fonón a temperatura ambiente, respectivamente.

La conductividad térmica efectiva y la difusividad térmica se determinan en una muestra unidimensional de dos capas dentro del modelo de experimentos fotoacústicos, los parámetros efectivos dependen no solo de las propiedades físicas de las capas separadas, sino también de la forma de medir estos parámetros y los puntos de mediciones.

Las estructuras de dos capas a menudo se examinan como un modelo más simple de estructuras multicapa bajo investigación teórica. El principal problema es obtener expresiones para parámetros térmicos efectivos en términos de

propiedades físicas de los materiales constituyentes que estén de acuerdo con las mediciones experimentales. Ito y Tominaga, por ejemplo, estudiaron el comportamiento del ángulo de fase en función de la frecuencia de modulación utilizando el modelo de Rosencwaig-Gerso para un sistema de dos capas bajo retroiluminación. Demostraron que a altas frecuencias de modulación el ángulo de fase de retroiluminación depende de una frecuencia crítica por encima de la cual una de las capas se vuelve térmicamente gruesa. Otro enfoque es sugerido por Mansanares et al. (1995) quienes usaron la analogía entre resistencia térmica y eléctrica en problemas de transferencia de calor. La difusividad térmica efectiva obtenida por estos autores depende de la fracción de espesor relativo de los materiales, las difusividades térmicas de cada capa y la relación de conductividades térmicas de los materiales.

7.12 Fotodetectores

Los fotodetectores son dispositivos electrónicos que responden a una señal de luz convirtiéndola en una señal eléctrica de voltaje o corriente. Se pueden utilizar para detectar la luz continua o constante y para la detección de luz pulsada, en oposición a luz continua.

El sistema fotodetector consta de un circuito en el que se conecta una resistencia en serie con el LDR (la LDR o celda fotoconductora es un dispositivo fotosensible generalmente fabricado a partir de semiconductores). A medida que la resistencia eléctrica del LDR disminuye con la irradiancia del haz de luz que incide sobre él, aumenta la diferencia de potencial eléctrico en la resistencia (V_R). Entonces, la realidad virtual es una función creciente de la irradiancia, pero no necesariamente lineal.

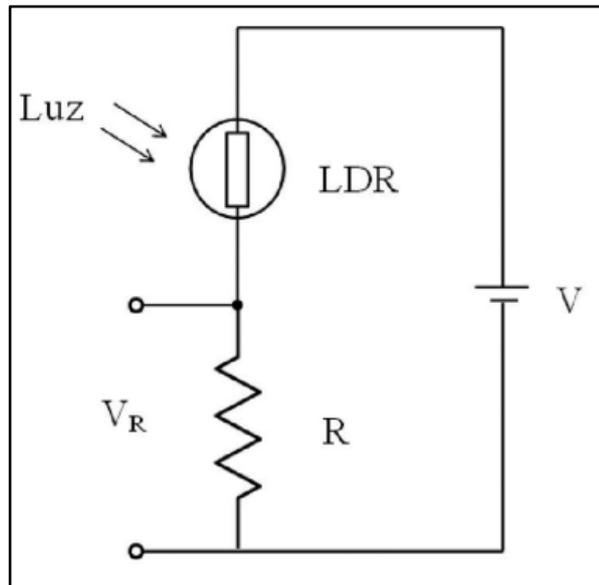


Figura 18: Esquema del sistema fotodetector que usa LDR (Gutiérrez et al., 2017).

Cada fotodetector responde de manera diferente a la luz. Dependiendo de la fenomenología de su funcionamiento, los fotodetectores se clasifican en general en térmicos y fotoeléctricos:

- Térmicos: el material del que se hallan fabricados es calentado por la radiación absorbida, y este calentamiento provoca un cambio en el comportamiento del material. A causa de su reducida velocidad de respuesta, las aplicaciones de los detectores térmicos en comunicaciones ópticas y otras áreas de la fotónica son muy limitadas.
- Fotoeléctricos: la absorción de fotones resulta en una transición de los electrones presentes en el material hacia niveles de energía superior, donde son susceptibles de ser transportados por un campo eléctrico, generando así una corriente. Algunos detectores basan su operación en ese fenómeno, conocido como fotoefecto, son las células fotoeléctricas, los fotoconductores, los fotodiodos y los fototransistores.

De acuerdo con información reportada anteriormente por otros autores (Universidad de las Américas Puebla, s. f.), algunas de las características de los fotodetectores a considerar son:

- Respuesta espectral: se relaciona con la cantidad de corriente producida con cada longitud de onda en la misma intensidad luminosa, indica las longitudes de onda a las cuales el fotodiodo absorbe energía de las señales luminosas recibidas.
- Fotosensitividad: es el cociente de la energía luminosa (en Watts) incidente en el dispositivo con la corriente resultante (en Amperes).
- Eficiencia cuántica: es el número de pares electrones-hueco generados por los fotones absorbidos (corriente) divididos por el número de fotones.
- Tiempo de respuesta: es el tiempo que le toma a una portadora de luz inducida recorrer el área de agotamiento del fotodiodo. Este parámetro determina la tasa de bit máxima a la cual el fotodiodo funciona correctamente.

Al proceso de conversión de fotones a pares electrón-hueco se le conoce como eficiencia cuántica (η) de un fotodetector, la cual se define como:

$$\eta = \frac{I_{ph} / e}{P_0 / hv} \quad (\text{ec. 28})$$

donde I_{ph} es la fotocorriente debida al flujo de electrones por segundo en las terminales del fotodiodo, e es la carga del electrón, por lo que I_{ph}/e es el número de electrones recolectados por segundo; P_0 es la potencia óptica incidente por lo que P_0/hv es el número de fotones incidentes por segundo. Por lo general, se define como la fracción de fotones incidentes que generan un hueco unido a un electrón libre, un electrón unido a un hueco libre (detectores extrínsecos) o un par de hueco-electrón libres (detectores intrínsecos).

A la unión entre dos regiones de un material semiconductor por una región tipo n y una región tipo p , se le denomina *unión $p-n$* (Bahaa et al., 1991). A una temperatura aproximada de 0°K , los electrones donadores de la región n y los huecos de la región p se encuentran unidos a sus átomos, al incrementarse la temperatura se liberan algunos electrones y huecos de sus átomos y se crean portadores libres que forman una corriente de difusión, los electrones de la región n se desplazan hacia la región p y viceversa. Este flujo crea iones

positivos en la región n y negativos en la región p , formando un campo eléctrico en la unión. Este campo eléctrico se opone a la difusión de más portadores y se genera en la unión una delgada “región de agotamiento” de portadores libres.

Los fotodetectores son uno de los dispositivos ópticos activos más importantes para circuitos integrados optoelectrónicos. Sin embargo, para aumentar la velocidad de los fotodetectores, debería reducirse la longitud de la región intrínseca, y dicha reducción significa una reducción de la eficiencia cuántica.

Debido a que los fotodetectores son dispositivos semiconductores, para explicar claramente su funcionamiento, resulta inevitable hablar acerca de las propiedades de los semiconductores y de las características de los fotodiodos.

El fotodiodo iluminado verticalmente (VPD) puede considerarse como el tipo estándar de fotodetector, y representa una de las estructuras más simples (figura 19). Se sabe que en este dispositivo se debe hacer una compensación con respecto al grosor del absorbedor entre la eficiencia cuántica y el ancho de banda: como una capa de absorción más gruesa proporciona una mayor eficiencia cuántica, el tiempo de tránsito de la portadora se extiende, lo que conduce a un ancho de banda reducido en el mismo tiempo. Como resultado, el producto de eficiencia de ancho de banda de los VPD p - i - n con iluminación frontal está limitado a aproximadamente 20 GHz (Kato, 1999).

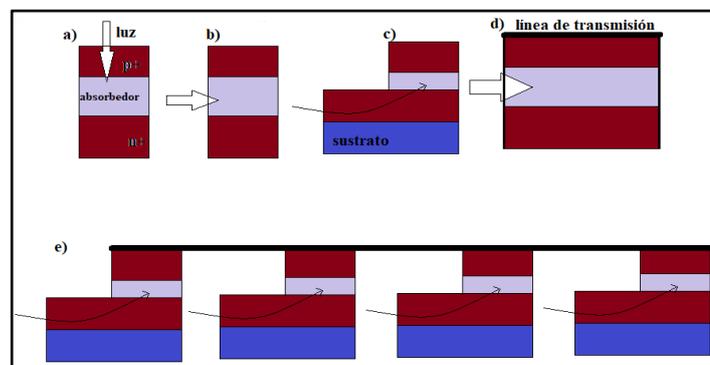


Figura 19: (a) VPD, (b) Fotodiodo de guía de ondas (WG-PD), (c) WG-PD de acoplamiento evanescente, (d) Fotodiodo de onda viajera (TW-PD) y (e) TWPD periódico.

Los fotodiodos operan bajo vias inversas para crear una región de agotamiento en la que se fotogeneran pares de electrones y huecos. La mayoría de los fotoportadores están diseñados para su uso en la región n completamente agotada, de modo que tienen una respuesta de alta velocidad: los electrones y huecos generados dentro de la región de agotamiento se separan instantáneamente por el campo eléctrico y se desplazan en la dirección opuesta, induciendo una fotocorriente en el circuito externo. Por otro lado, los orificios de portadores minoritarios excitados dentro de una longitud de difusión promedio en la región $n (+)$ no completada adyacente a la región de agotamiento se difunden en el borde de la unión de agotamiento con algo de recombinación y se recolectan a través de la región de campo alto, lo que resulta en una fotocorriente de difusión en el circuito externo. La fotocorriente de difusión se caracteriza generalmente por su respuesta lenta a la señal óptica, ya que la velocidad de la respuesta depende del tiempo que tardan los portadores minoritarios fotogenerados en difundirse desde donde se generan en la región neutral no completada hasta el borde de la región de agotamiento.

Por lo tanto, el fotodiodo debe diseñarse de tal manera que no haya absorción óptica en la región neutra no completada. Por la misma razón, además de reducir la pérdida de recombinación de los fotoportadores generados en la región $p (+)$ en el lado frontal del diodo, la región $p (+)$ debe ser lo más delgada posible.

Al hacer una estructura plana simple (figura 20), se hace crecer el fotodiodo, una heteroestructura doble que consta de InGaAs / InP con una capa de cobertura de InP, y este crecimiento es seguido por una difusión selectiva de impurezas para formar la unión $p (+) n (-)$. Se forma una ventana que permite el paso de la luz en la superficie frontal (la superposición de la capa de crecimiento) o en la superficie posterior del sustrato de InP. El tipo de retroiluminación es de una estructura que se utiliza a menudo para obtener la baja capacitancia deseable para el funcionamiento a alta velocidad.

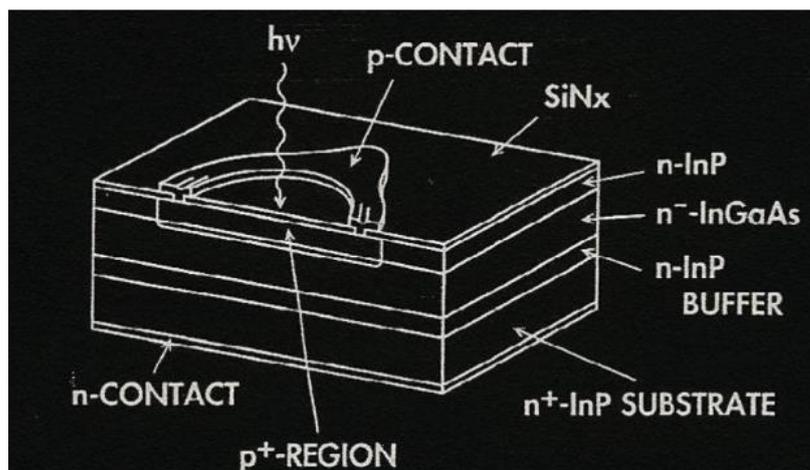


Figura 20: Sección transversal esquemática de una estructura plana Fotodiodo de InP (Munoz-Zurita et al., 2011).

Actualmente, los fotodetectores de InP de diferentes fabricantes tienen un nivel de ruido bastante bajo, una buena uniformidad de la respuesta de la superficie, así como un amplio rango dinámico y linealidad. Por estas razones, se aprovechan en los instrumentos para medir la radiación óptica dentro del rango del infrarrojo cercano (IR) (800-1600 nm). Además, los fotodetectores InGaAs / InP se utilizan para mantener la escala de sensibilidad espectral en el mismo rango espectral en muchos laboratorios.

La capa de absorción de la ventana InP es transparente a longitudes de onda de $1,3 \mu\text{m}$ - $1,55 \mu\text{m}$, por lo que los fotodiodos InGaAs / InP no tienen una respuesta de impulso de cola lenta asociada con el componente de difusión lenta de la capa de contacto.

7.13 Desempeño del InP dentro de un fotodetector.

En los fotodiodos el atrapamiento de los huecos en la banda de valencia y el de los electrones en la banda de conducción son discontinuos debido a la estructura de heterounión. Por ejemplo, para un UTC-PD (fotodiodo portador uni-viaje, por sus siglas en inglés) típico que tiene una capa de absorción de InGaAs dopada de tipo p y un colector de InP ancho, la discontinuidad de la banda resulta de las diferentes brechas de energía de InGaAs de banda pequeña e InP de banda ancha que formando la heterounión. La barrera de

energía abrupta de la banda de conducción en la interfaz de absorción/recolección de InGaAs/InP puede bloquear el flujo de electrones, causar una acumulación de carga almacenada, degradar el rendimiento de capa colectora a altas densidades de corriente y también limitar el rendimiento a alta velocidad. Uno de los diseños de estructura clave para optimizar el rendimiento de UTC-PD es suprimir el bloqueo actual (atrapamiento de portadores) en la interfaz entre la capa de absorción y recolección. Para superar este problema, normalmente se insertaban capas de InGaAsP con clasificación de composición entre las capas de absorción de InGaAs y de recolección de InP. Sin embargo, la inserción de las capas de InGaAsP a menudo resulta en dificultades en el proceso de crecimiento, así como en la complejidad de la fabricación del dispositivo.

El diagrama de bandas de energía y la estructura de la capa epitaxial de un UTC-PD basado en InP reportado por Ishibashi et al. (2000) se muestra en la Fig. 21 (a) y (b), respectivamente. Como se muestra en la Fig. 21 (a), el dispositivo opera polarizando el contacto n+ positivamente con inyección óptica a través de la capa de recolección de InP de banda prohibida más ancha de tipo n, ligeramente dopada, y absorción en la capa central de absorción de p+ InGaAs. La estructura básica del dispositivo es similar al fotodiodo PIN, excepto que la absorción tiene lugar en la capa InGaAs p+ del UTC-PD en lugar de la región i (intrínseca) del PIN. En el UTC-PD, los electrones producidos por la generación del par óptico electrón-hueco se difunden a través de la capa de absorción de p+ InGaAs hasta la capa de recolección de n+ InP empobrecida adyacente, donde son barridos por el campo eléctrico de polarización mejorada para constituir la fotocorriente que fluye hacia afuera al contacto n+ (ánodo). Se coloca una capa de barrera de InGaAsP en el extremo opuesto de la capa de absorción para que la discontinuidad de su banda de conducción bloquee la difusión de los electrones fuera de la capa de absorción hacia el contacto p+ (cátodo). Dado que los huecos constituyen el portador mayoritario en la capa de absorción p+, la perturbación inducida por la luz en su concentración se disipa en un tiempo del orden del tiempo de relajación dieléctrica

(picosegundos) y la fotocorriente es transportada por la corriente de deriva del hueco portador mayoritario fuera del contacto p+. Como resultado, el tiempo de respuesta del fotodiodo es rápido, y está limitado por el tiempo de tránsito de los electrones, incluido el tiempo de difusión de los electrones a través de la capa de absorción y su tiempo de deriva a través de la capa colectora de n+ InP.

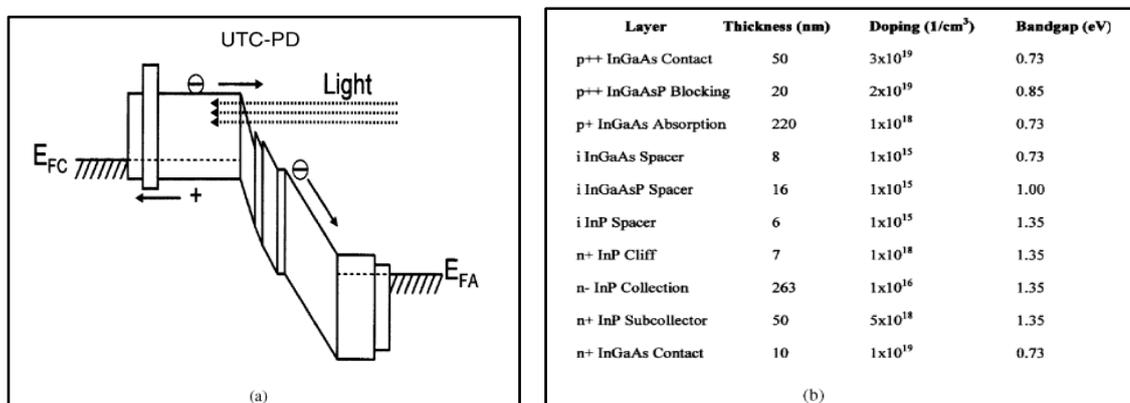


Figura 21: (a) Diagrama de bandas de energía y (b) estructura de la capa epitaxial para el UTC-PD de InP / InGaAs (Ishibashi et al., 2000).

7.14 Estructuras cuánticas

Entre las muchas ventajas de la baja dimensionalidad, al utilizar el fosforo de indio (InP), podemos referirnos a algunas de ellas atendiendo a la tecnología en el desarrollo de ciertas estructuras:

Tabla 1: Breve descripción de algunas estructuras cuánticas.

Estructuras cuánticas	Breve descripción	Ventajas	Desventajas
T2SL (Super red de tipo II)	También llamado SLS (Strained Layer Superlattice) es una tecnología que se puede utilizar para fabricar detectores de fotones infrarrojos refrigerados de alta calidad con una longitud de onda de corte de 2 μm a 30 μm. Esto cubre las bandas de longitud de onda SWIR (infrarrojo de onda corta) 2-3 μm, MWIR (infrarrojo de onda media) 3-5 μm, LWIR (infrarrojo de onda larga) 8-12	Alta eficiencia de absorción, corrientes oscuras más bajas al utilizar el InP como sustrato. En el entendido de que la corriente oscura es uno de los parámetros más importantes que limita el rendimiento del fotodetector en el infrarrojo (IR); la cual fluye a lo largo del detector polarizado en	Longitud de difusión limitada a altas temperaturas; coeficiente de absorción reducido en el infrarrojo de onda larga (LWIR), por el desplazamiento en las bandas del tipo broken-gap alignment.

	<p>μm y VLWIR (infrarrojo de onda muy larga) $> 12 \mu\text{m}$. Hasta el momento se utiliza principalmente con materiales en películas delgadas.</p>	ausencia del IR.	
<p>QCD (detector de cascada cuántica)</p>	<p>Los detectores de cascada cuántica (QCD) son detectores fotovoltaicos de infrarrojo medio basados en transiciones entre sub-bandas. Los QCD tienen una arquitectura de múltiples capas y cada capa se compone de dos regiones: la región de absorción y la región de extracción del portador. Los portadores fotogenerados solo necesitan transportar una sola capa antes de pasar al estado fundamental de la siguiente capa.</p>	<p>Operación de polarización cero y, por lo tanto, sin corriente oscura. Una relación señal/ruido óptima, esencial para el funcionamiento en infrarrojo medio (MWIR) e infrarrojo largo (LWIR). En la estructura de múltiples capas se puede alcanzar un ancho de banda más alto que en otras configuraciones, debido al corto tiempo de vida útil del portador en estado excitado. En los QCD la operación de ultra alta velocidad es más favorable debido a que el transporte de electrones contribuye favorablemente a la fotocorriente y no existe el proceso de recombinación en las interfaces entre capas adyacentes.</p>	<p>En los QCD basados en la transición entre sub-bandas se requieren rejillas para la detección de incidencia normal.</p> <p>Su desempeño usando QDs aún no ha sido reportado.</p>
<p>ICIP (fotodetector de infrarrojo en cascada entre bandas)</p>	<p>Son fotodetectores infrarrojos en cascada, se basan en transiciones entre bandas, combinan transiciones ópticas entre ellas; que benefician el transporte rápido dentro de la banda para lograr un funcionamiento de alta frecuencia y longitud de onda grande a temperatura ambiente.</p> <p>Los ICIP incorporan una arquitectura de múltiples capas.</p>	<p>La responsividad es alta, operan con menor densidad de corriente oscura y pueden absorber eficazmente la mayoría de los fotones incidentes sin estar limitados por las longitudes de difusión del portador. Un desempeño con bajo ruido, pueden operar a altas temperaturas y alta velocidad sin comprometer la detección.</p>	<p>El ancho de banda de 3-dB de los ICIP de última generación sigue estando por debajo de los 10 GHz.</p>
<p>QWIP (fotodetector infrarrojo de</p>	<p>Un fotodetector de infrarrojo de pozo cuántico (QWIP) es un fotodetector que utiliza</p>	<p>Respuesta de frecuencia rápida debido a la corta vida</p>	<p>La absorción incidente normal no es posible con este</p>

<p>pozo cuántico)</p>	<p>transiciones electrónicas entre sub-bandas en pozos cuánticos para absorber fotones. Los QWIP son una de las estructuras de dispositivos de mecánica cuántica más simples que pueden detectar radiación infrarroja de longitud de onda media y de longitud de onda larga.</p>	<p>útil intrínseca del portador. Por su operación a alta velocidad, alta intensidad de saturación lo hacen ventajoso para un arreglo en sistemas de detección del tipo heterodino donde se pueden usar con osciladores de alta potencia para obtener una alta fotocorriente.</p>	<p>detector, la absorción es mucho más baja debido a la gran masa efectiva y la menor movilidad de los huecos. Tiene baja eficiencia cuántica y requiere enfriamiento (criogénico), para su operación a fin de suprimir la corriente oscura.</p> <p>Por lo tanto, los detectores QWIP deben enfriarse en el rango de 50-77 K para reducir dicha corriente, elevando su costo.</p>
<p>QDIP (fotodetector infrarrojo de puntos cuánticos)</p>	<p>Genéricamente, los QDIP son similares a los QWIP, difiriendo en que los portadores en un QDIP están confinados en 3D en lugar de 1D, con los pozos cuánticos reemplazados por puntos cuánticos. El mecanismo de detección tanto en QWIP como en QDIP se basa en la fotoexcitación intrabanda de electrones de estados confinados en los pozos de la banda de conducción o puntos en el continuo. El flujo de estos electrones y la ganancia fotoconductoras asociada dan como resultado la fotocorriente.</p>	<p>Para superar los problemas en el QWIP de la corriente oscura se desarrollan los QDIP. Al introducir QDs espera una sensibilidad mucho mayor a la radiación incidente normal; ya que es conocido desde la mecánica cuántica que la absorción entre sub-bandas cuando la luz incidente se polariza paralelamente a la dirección de crecimiento no se tiene la absorción perpendicular al plano</p>	<p>Baja eficiencia cuántica y coeficiente de absorción debido al pequeño factor de llenado de los QD y al ensanchamiento no homogéneo del QD auto ensamblado.</p>

Una descripción general del funcionamiento y estructura de estos fotodetectores se puede ver en la sección de anexos, el anexo B.

8. METODOLOGÍA

8.1 Materiales

La síntesis de puntos cuánticos de InP se realizó utilizando los siguientes

precursores químicos, de alta pureza:

- Acetato de indio,
- ácido mirístico,
- tris(trimetilsilil)fosfina,
- 1-octadeceno,
- 1-dodecanotiol,
- estereato de zinc.

Todos los reactivos y solventes provienen de la compañía Sigma- Aldrich.

8.2 Síntesis de QDs en InP

Los QDs de InP se sintetizaron en forma coloidal mediante la síntesis química de un solo paso (One-Pot) sin inyección de precursores en caliente, en una cámara de guantes con atmósfera de N_2 (Infra-México).

La síntesis One-Pot se realizó en el laboratorio de síntesis de nanopartículas, del departamento de física del Cinvestav, Ciudad de México, adecuado por el doctor Daladier A. Granada Ramírez, y se siguió conforme al siguiente autor (Chen, et al., 2016).



Figura 22: Fotografía del laboratorio de síntesis de nanopartículas localizado en el Departamento de Física del Cinvestav-IPN.

El proceso de síntesis inicial de los QDs de InP se realizó siguiendo dos etapas:

- Síntesis del miristato de indio.
- La síntesis de los puntos cuánticos.

8.2.1 Síntesis de miristato de indio

Para obtener el precursor del indio y almacenarlo adecuadamente se prepara el reactivo de miristato de indio en una atmósfera inerte de Nitrógeno para evitar la oxidación y se deposita en un recipiente hermético. Se utilizó acetato de indio $\text{In}(\text{AC})_3$, ácido mirístico (MA), 1-Octadeceno (ODE). Para obtener el precursor se procede adicionando el miristato de indio en un matraz de dos bocas (figura 23), con diferentes concentraciones en cada uno de los componentes a temperatura variable y diferente tiempo de síntesis, con agitación magnética a bajas revoluciones.



Figura 23: Instrumentación en la cámara de guantes del laboratorio en nanoestructuras del CINVESTAV, Ciudad de México, adecuado por el doctor Daladier A. Granada Ramírez.

8.2.2 Síntesis de QDs

Conforme al procedimiento reportado por Chen et al., 2016 se adicionan los precursores químicos tris(trimetilsilil)fosfina, octadeceno, al miristato de indio ($\text{In}(\text{MA})_x$) a una temperatura de 240°C durante 2h sobre parrilla de calentamiento con agitación magnética en el ambiente de nitrógeno de alta pureza.

Habiendo considerado los cuidados y precauciones en la manipulación de la fosfina por su alta toxicidad, tiempo de vida media a la exposición de la luz e interacción con el oxígeno, su almacenamiento bajo refrigeración. Se obtienen los QDs de InP en un tiempo menor a 5h.

Con el fin de obtener los QDs dispersos se siguió un proceso de lavado mediante centrifugación en una mezcla de acetona y etanol con variación del porcentaje de concentración en volumen, en una centrífuga Eppendorf 5424

durante 30 minutos en condiciones ambientales. Finalmente, las muestras se dispersan en tolueno o cloroformo.

8.3 Caracterización de los QDs de InP

8.3.1 Caracterización estructural

Esta caracterización se realizó con un microscopio de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM) JEOL JEM-200 (JEOL Ltd, Tokio, Japón) de 80 a 200 kV, del departamento de física CINVESTAV, Ciudad de México.

El microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), nos proporciona micrografías de los puntos cuánticos, dado que nos permite observar los tipos de estructura y forma de las nanopartículas, para que de este modo se puedan determinar la morfología, el tamaño y la identidad estructural de la nanopartícula a estudiar.

Para realizar las mediciones de HRTEM, primero se realiza una dilución de los QDs y luego se deposita la solución coloidal en las rejillas del microscopio y se espera hasta que el disolvente se evapore; por lo tanto, es posible que en este proceso pueda haber una cierta aglomeración de las partículas, de tal manera que cuando se observan en el HRTEM, de la impresión de un aumento de tamaño.



Figura 24: Microscopio electrónico de transmisión (JEM-ARM200F).

8.3.2 Caracterización óptica

La radiación de la región del ultravioleta nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas. La espectroscopía UV-VIS-NIR se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el intervalo de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Todas las técnicas de absorción suponen que, cuando una radiación incide sobre una muestra, se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia, átomo, molécula o ión, pasando al estado excitado y el resto de radiación es transmitida. Así, analizando una u otra, podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.

El espectro de absorción óptica de las muestras coloidales se midió en un rango de 200-800 nm. Se registraron usando una cubeta de cuarzo de 10 mm de longitud de camino en un espectrómetro de escaneo Perkin-Elmer UV-VIS-NIR (Perkin-Elmer Inc., Shelton, CT, USA).



Figura 25: Espectrofotómetro Perkin Elmer.

8.3.3 Caracterización térmica

Las mediciones de difusividad térmica de QDs se realizaron usando la técnica de lente térmica utilizando un esquema similar a la figura 26 y con el montaje experimental que se muestra (Figura 27).

La medición se inicia estableciendo el camino óptico del láser de excitación y colocando la cubeta de cuarzo que contiene la muestra perpendicularmente al láser. Se verifica la nivelación garantizando que el haz penetre a 90° de la superficie de la cubeta, lo cual se logra con un ajuste fino de los espejos que guían el haz del láser por el camino óptico y usando la lente para enfocar la máxima intensidad en el centro de la cubeta.

La exposición de la muestra al haz de excitación se controló por medio del obturador, que se conectó directamente al osciloscopio digital. Se enfocó un haz de sonda láser con la segunda lente. El haz de la sonda (en ángulo con el haz de excitación) incidió sobre la muestra y se centró cuidadosamente para pasar a través de la lente térmica para maximizar la señal. Después de pasar a través de la muestra, el haz de la sonda se refleja en los tres espejos como se indica en el diagrama y se orienta hacia un orificio montado antes de un fotodiodo/fotodetector. Se colocó un filtro de paso de banda 1, en la longitud de onda del láser, sobre el fotodiodo para evitar que la luz externa ingrese al fotodetector. La salida del fotodiodo se acopló al osciloscopio digital. La señal del sensor es adquirida por la tarjeta NI 9174 con el módulo 9215.

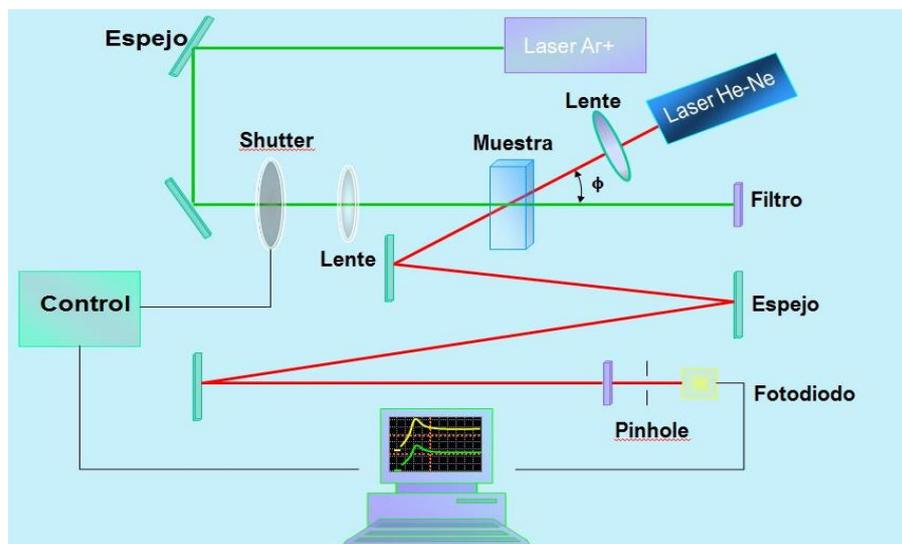


Figura 26: Representación del esquema experimental de la lente térmica.

Montaje experimental lente térmica del laboratorio UPIITA-IPN (Gutiérrez-Fuentes R., 2013)

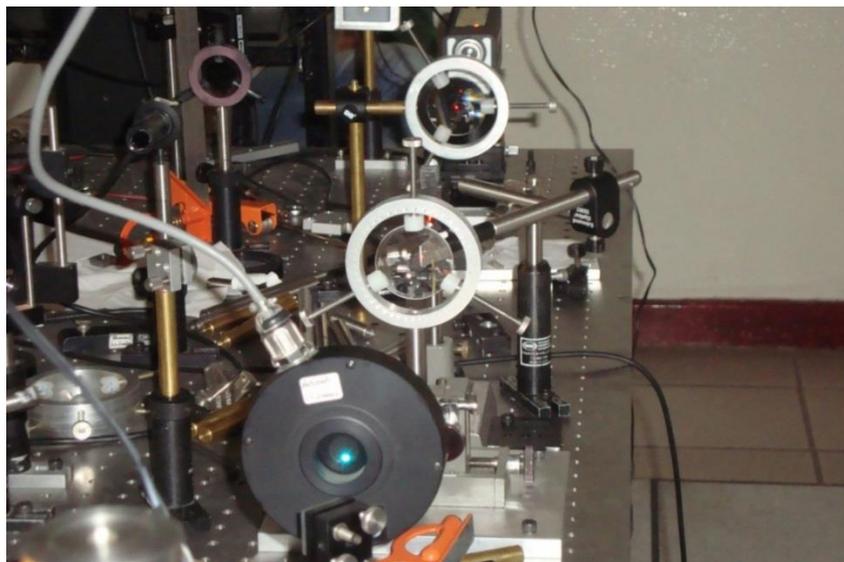


Figura 27: Elementos ópticos de la lente térmica (obturador shutter, lentes, espejos y sensor)

9. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 28 se pueden observar los QDs, sintetizados por medio del método de One-Pot, donde se puede observar el cambio de color. Durante el proceso de síntesis se pudo observar un cambio de color dentro del matraz de claro a otro color según el tamaño de los QDs.

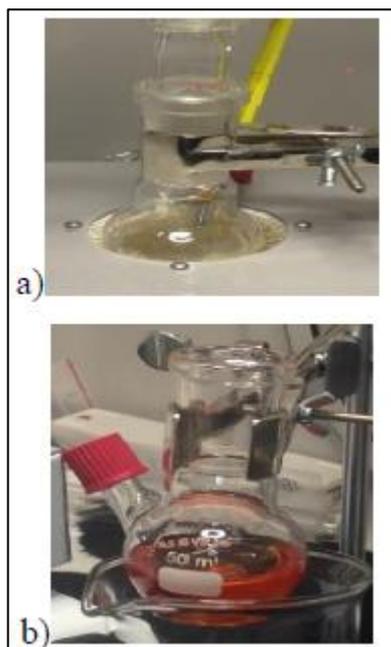


Figura 28: Fotografía del proceso de síntesis de los QDs de InP (a) inicio del proceso (b) final del proceso

La figura 28(a) corresponde al proceso inicial donde se observa una coloración transparente, en la figura 28(b) se puede observar el cambio de coloración el cual es característico de los QDs de InP.

Resultado que concuerda con lo referenciado por distintos autores anteriormente, donde sugieren que las partículas semiconductoras de InP confinadas a nano escala también mostrarían una transferencia de calor (difusividad térmica) que es significativamente menor que el valor “en volumen” correspondiente ($0,43 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (Liang et al., 2006) y el de los líquidos comunes (es decir, tolueno).

Las muestras sintetizadas fueron etiquetadas como M1, M2, M3. Al variar las diferentes condiciones experimentales de síntesis tales como, concentración de los diferentes precursores, entre otros, fue posible obtener un control en el tamaño (color), de los QDs de InP el cual se puede notar en la figura 29.

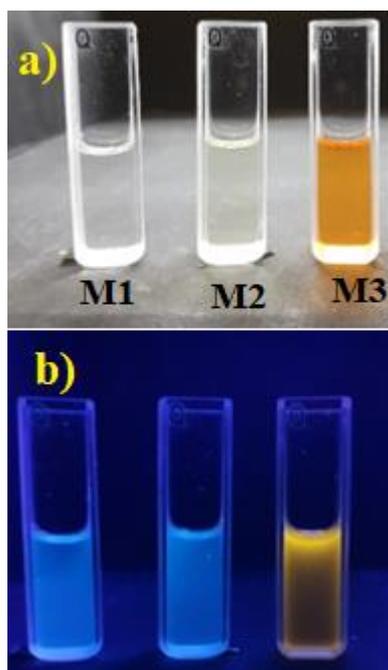


Figura 29: Fotografía de QDs coloidales de InP (a) luz blanca, (b)excitada por luz UV donde se observa el cambio de color característico de la formación de nanopartículas.

9.1 HRTEM

Mediante las imágenes obtenidas del HRTEM, en la figura 30 se puede observar los QDs de InP presentando una forma esférica, así como el patrón SAED (Selected Area Electron Diffraction) en donde se pueden observar los anillos de difracción bien definidos, demostrando la naturaleza nanocristalina de las muestras.

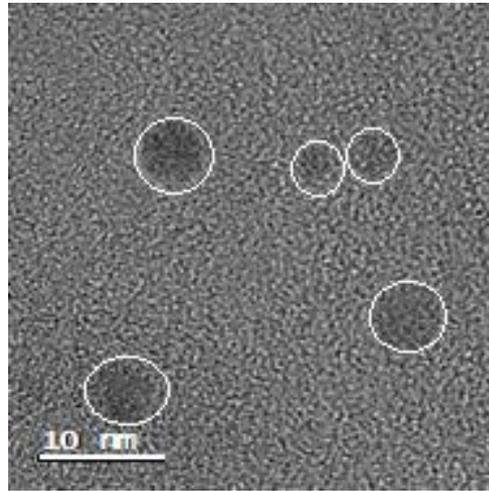


Figura 30: Imágenes de HR-TEM de QDs de InP.

Mediante la combinación de imágenes de campo-claro campo-oscuro en el HRTEM se determinó el tamaño de los cristales como se muestra en la figura 31.

Algunas limitaciones en la medición son la pequeña cantidad de material que se puede analizar, el costo y la complejidad de preparación de las muestras, así como la posibilidad de que se produzcan cambios en la morfología durante la preparación de la muestra cuando está bajo el haz de electrones.

Estos resultados muestran consistencia con lo visualizado lo cual atribuimos a la calidad, precisión y sofisticación de esta técnica.

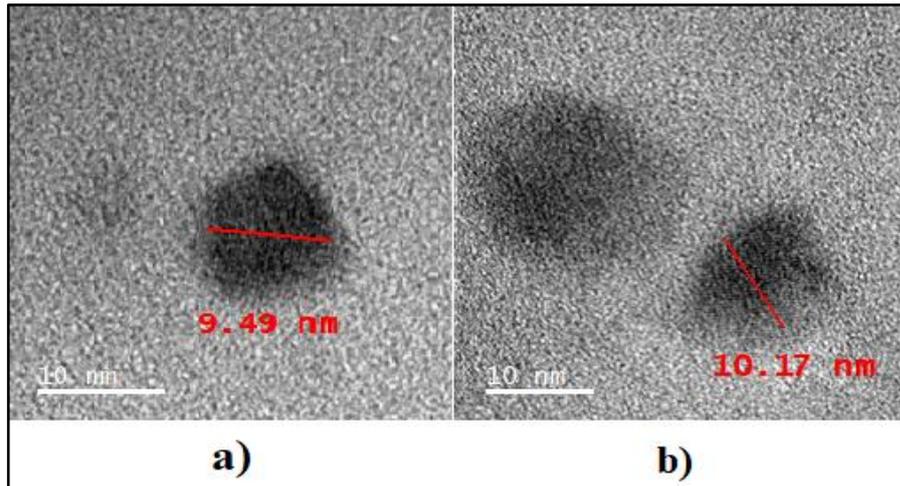


Figura 31: Imágenes HRTEM de QDs de InP muestra 1 con un tamaño de (a) 9.49nm y (b)10.17nm.

En la figura 32 se presentan los resultados desde el HRTEM donde se visualiza la estructura atómica a lo largo de direcciones cristalográficas con una distancia interplanar InP de 3,377Å, cúbico (111).

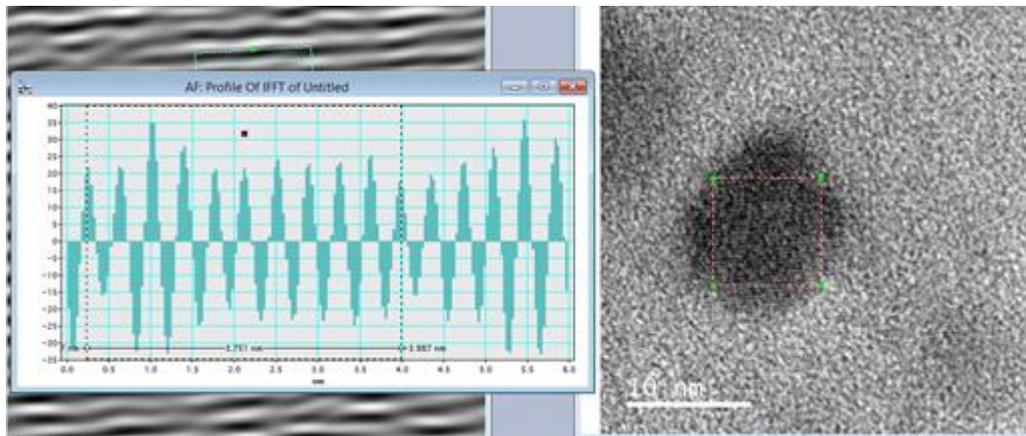


Figura 32: Imágenes HRTEM de QDs de InP muestra 1 donde se observan las nanopartículas con una distancia interplanar InP de 3,377Å, cúbico (111).

9.2 UV-VIS

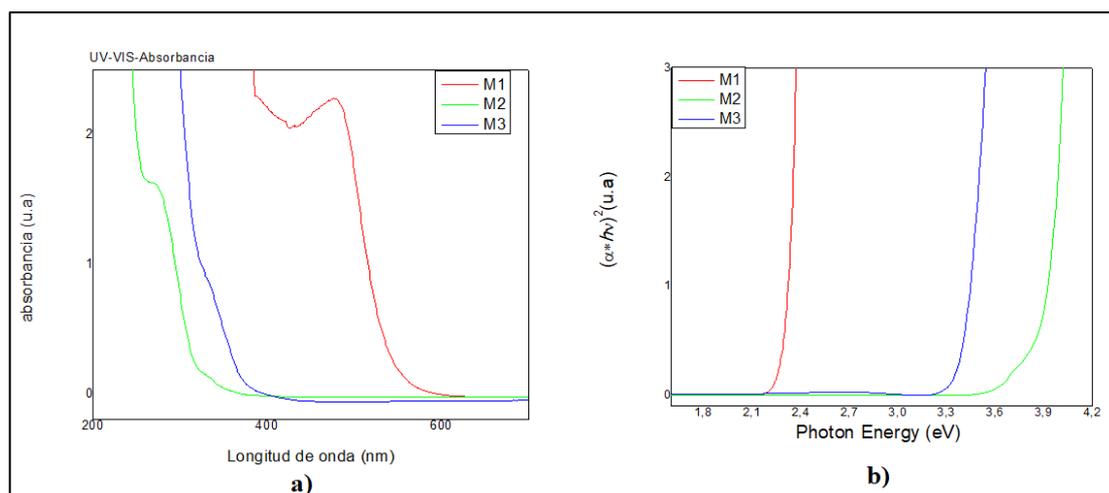


Figura 33: Espectros de absorción óptica para los QD InP-In₂O₃ obtenidos por espectrofotometría UV-VIS a) absorbancia b)

La Figura 33 muestra los espectros de absorción óptica medidos a temperatura ambiente para los QDs de InP. La relación entre el coeficiente de absorción (α) y la energía del fotón incidente ($h\nu$) se puede determinar utilizando la ecuación de Tauc en la región de alta absorción de los semiconductores.

Haciendo uso de la ecuación

$$(A h \nu)^n = B(h \nu - E_g) \quad (\text{ec. 29})$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, B es una constante y A puede referirse al coeficiente de absorción óptica (Flores-Mendoza et al., 2010), considerando transición directa y por extrapolación de línea recta de la gráfica $(\alpha h \nu)$ vs E para el cual el valor de α vale cero.

Correspondiendo los valores de la tabla 2.

Tabla 2: Band gap y tamaño del radio calculado por el método de TAUC para transiciones directas con valores del band gap, difusividad térmica medida.

Muestra	Band gap calculado por TAUC (eV) absorción
M1	2.31±0.1
M3	3.34±0.1
M2	3.59±0.1

Para observar mejor los valores de band gap de las diferentes muestras se realizó un gráfico individual de cada una.

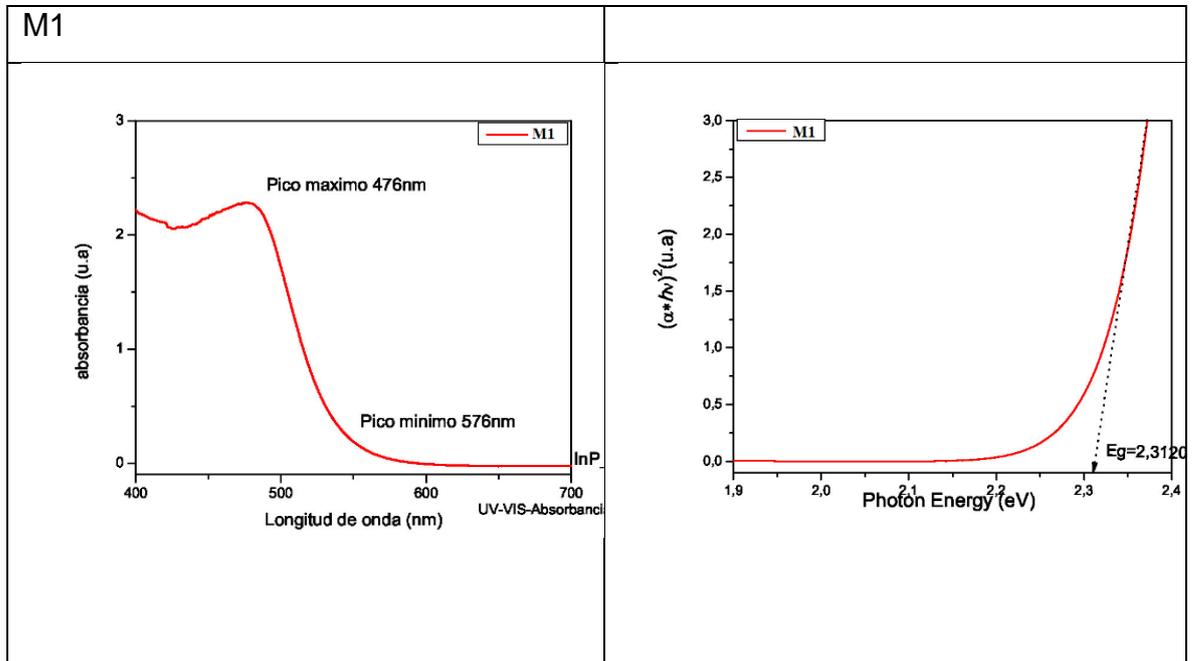


Figura 34: Absorción óptica de la muestra 1. El band gap se calculó mediante el método de TAUC para transiciones directas, para la muestra el band gap es:2,3120 eV.

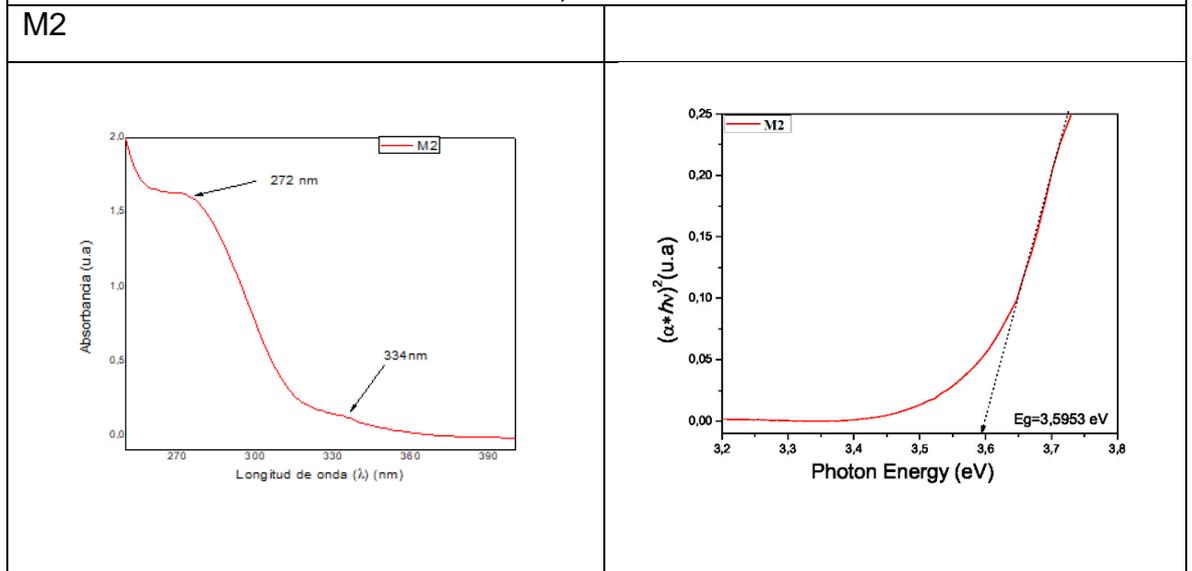


Figura 35: Absorción óptica de la muestra 2. El band gap se calculó mediante el método de TAUC para transiciones directas, para la muestra el band gap es:3,5953 eV.

M3	
----	--

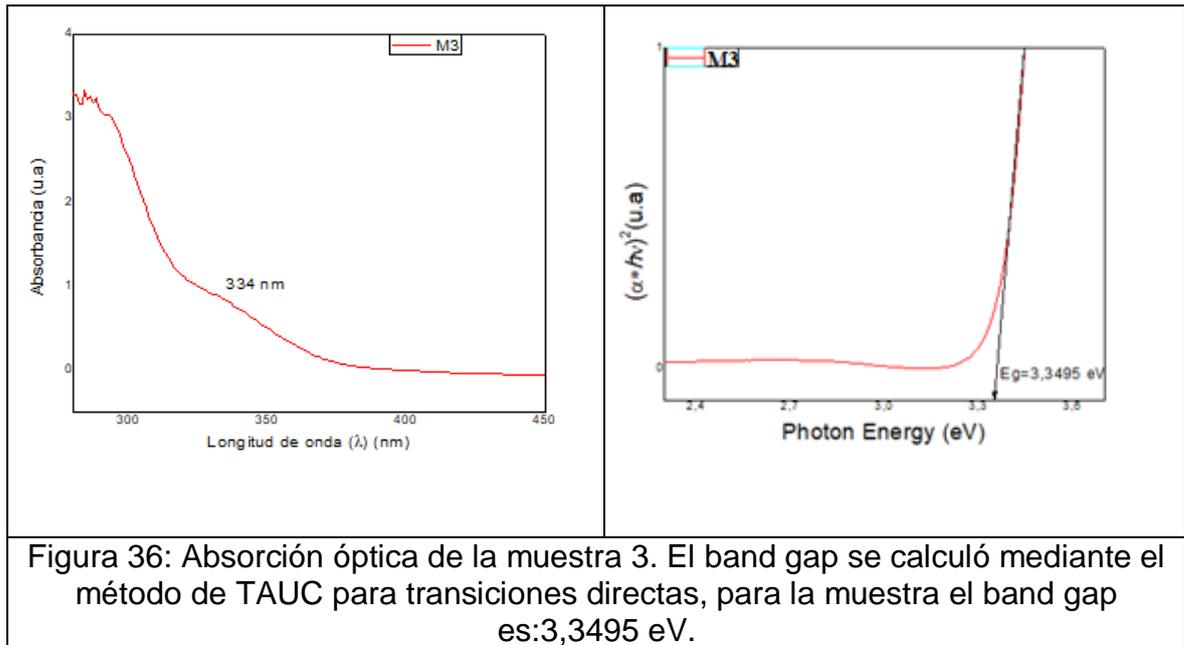


Figura 36: Absorción óptica de la muestra 3. El band gap se calculó mediante el método de TAUC para transiciones directas, para la muestra el band gap es:3,3495 eV.

9.3 Fotoacústica

De igual manera, como ocurre en el cálculo de energía de banda prohibida por la espectroscopía óptica UV-VIS NIR, para la espectroscopía fotoacústica el cálculo para la energía de banda prohibida es semejante, porque se considera que la expresión fotoacústica es similar a la expresión en relación de UV-VIS por el método TAUC, siendo la amplitud de la señal fotoacústica proporcional al coeficiente de absorción. Para ambas técnicas, la energía de la banda prohibida se calculó mediante la ecuación anterior (ec. 29).

Dependiendo de la transición electrónica, n va tomando valores diferentes, siendo $n=2$ para semiconductores de banda directa, como de InP (Granada-Ramírez et al., 2019).

En la figura 37 se pueden observar Los espectros de absorción óptica de los QDs coloidales de InP, los cuales se midieron a temperatura ambiente mediante espectroscopia fotoacústica (PAS).

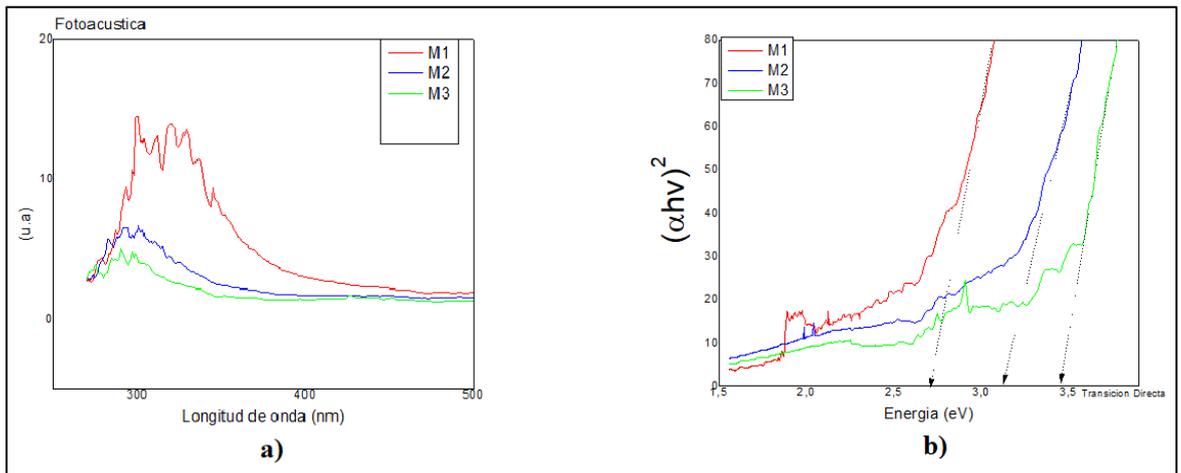
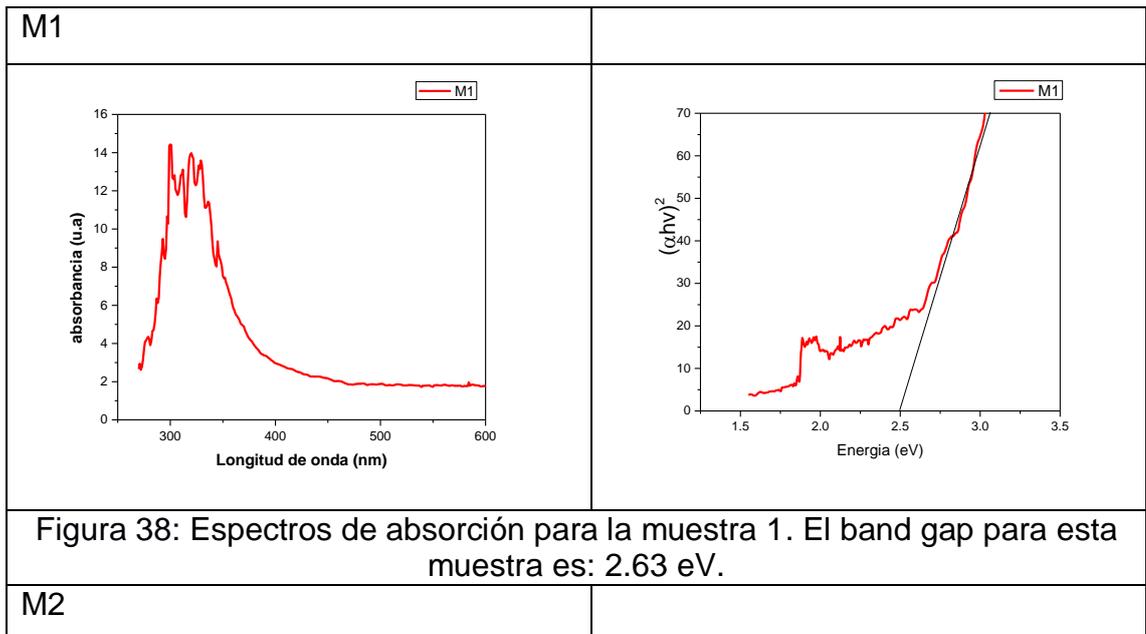


Figura 37: Espectros de absorción óptica para los QDs de InP obtenidos por PAS a) absorción óptica b) espectroscopia.

La figura 37(a) corresponde a los espectros originales y la figura 37(b) corresponde al cálculo de la energía de banda prohibida mediante el método de Tauc, el cual fue descrito anteriormente.

Para observar mejor los valores de band gap de las diferentes muestras se realizó un gráfico individual de cada una.



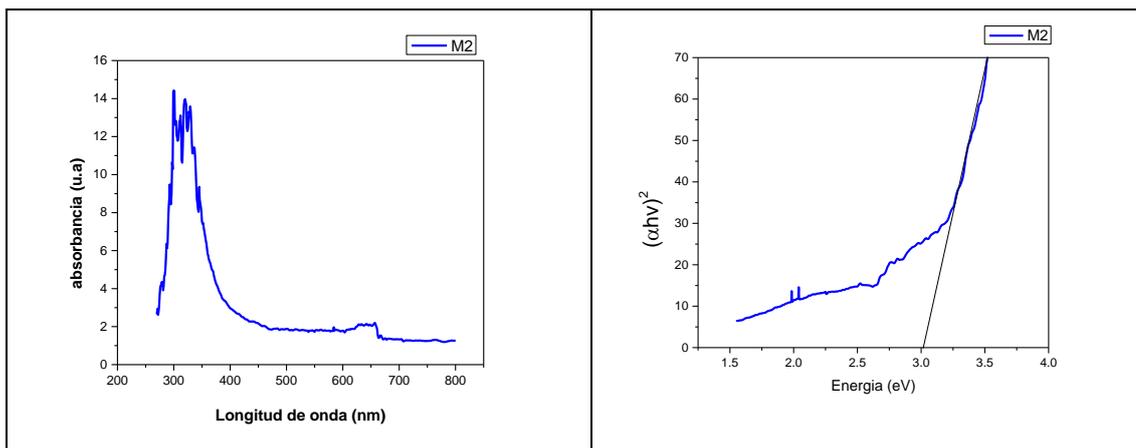


Figura 39: Espectros de absorción para la muestra 2. El band gap para esta muestra es:3.04 eV.

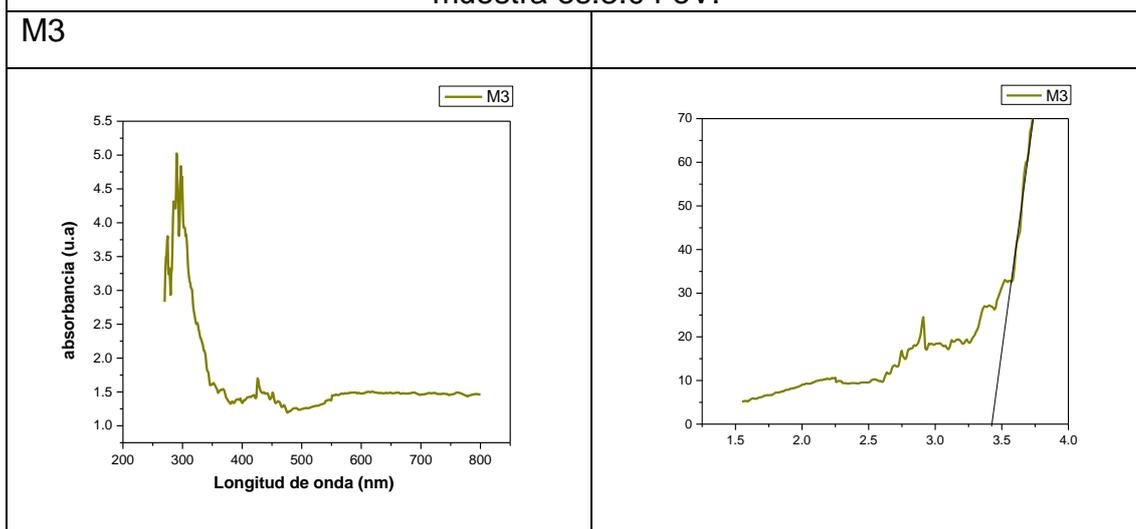


Figura 40: Espectros de absorción para la muestra 3. El band gap para esta muestra es:3.45 eV.

Los valores de energía de la energía de banda prohibida se encuentran en un rango entre 2.63, 3.04, y 3.45 eV para las muestras M1, M2 y M3, respectivamente, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3: Ancho de banda prohibida (band gap) y cálculo del tamaño de los QDs, realizado por medio del método de TAUC para transiciones directas con valores del ancho de banda.

Nombre de la muestra	Band gap calculado por TAUC (eV) fotoacústica
M1	2.63±0.1
M2	3.04±0.1

M3	3.45±0.1
----	----------

9.4 Lente térmica

La difusividad térmica (α) se determinó a partir del modelo de lente térmica para el efecto fotoacústico, que establece que, para una muestra ópticamente opaca, las fluctuaciones de presión están dadas por (Rosencwaig 1980):

$$\delta p = \gamma p_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2} \exp j \left(\omega t - \frac{\pi}{2} / 2\pi T_0 l_g k_s f \sinh(l_a \sigma_s) \right) \quad (\text{ec. 30})$$

donde γ es la relación de calor específico del aire, p_0 la presión del ambiente, I_0 la intensidad del haz de luz incidente, T_0 la temperatura ambiente, f la frecuencia de corte, l_i , k_i y α_i son el espesor, la conductividad y la difusividad térmicas del material i , respectivamente.

Con la regresión lineal de datos de voltaje y frecuencia se obtienen los valores de difusividad térmica. Algunos de los parámetros requeridos para este ajuste acorde a la adquisición de datos referenciada en la figura 8 b) son: conductividad térmica .13W/mK; calor específico 114025 J/(mol K) y densidad de la solución 1490 g/m³.

Se observa que la difusividad térmica de estas muestras son al menos un orden menor que el InP en volumen Se sugiere que este comportamiento se debe a la disminución del camino libre medio resultante de la dispersión múltiple de los fonones.

Tabla 4: Valores de difusividad térmica de los QDs obtenidos mediante lente térmica.

Nombre de la muestra	Concentración de fosfina (μ l) microlitros	Difusividad medida (cm ² /s)
M1	25	0.0021 ± 0.1
M3	22.5	0.0024 ± 0.1
M2	6.5	0.006± 0.1

Para los valores de difusividad térmica se hizo un cambio en la concentración de la fosfina, las muestras fueron medidas en cloroformo.

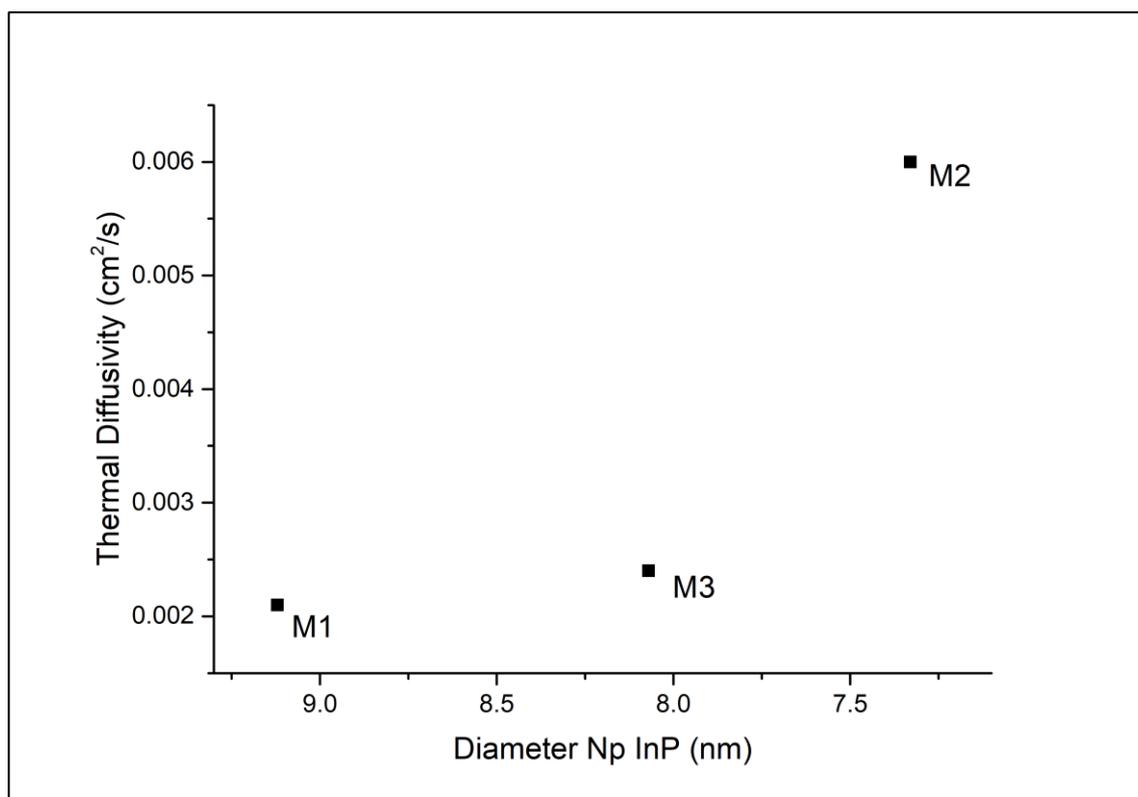


Figura 41: Gráfica de difusividad térmica con respecto al tamaño de partícula de cada muestra

De acuerdo con los resultados pudimos hacer una comparación entre el tamaño calculado con los diferentes métodos, los cuales podemos ver en la tabla siguiente:

Tabla 5: Comparación de los band gap obtenidos con los diferentes métodos utilizados y el tamaño calculado de cada muestra.

Muestra	Band gap calculado por TAUC (eV) absorción	Tamaño calculado (nm) diámetro	Band gap calculado por TAUC (eV) fotoacústica	Tamaño calculado (nm) diámetro
M1	2.31 ± 0.1	10.33 ± 0.1	2.63 ± 0.1	9.12 ± 0.1
M3	3.34 ± 0.1	7.51 ± 0.1	3.04 ± 0.1	8.07 ± 0.1
M2	3.59 ± 0.1	7.11 ± 0.1	3.45 ± 0.1	7.33 ± 0.1

Comparación de algunas propiedades del InP en bulto, películas delgadas y QDs.

Tabla 6: Comparación de algunas propiedades del InP en volumen, laminas delgadas y puntos cuánticos.

	Volumen	Laminas delgadas	Puntos cuánticos
Constante de red	$a=5.8687 \text{ \AA}$	$a=5.8687 \pm 0.02 \text{ \AA}$ aproximadamente	$3,377 \text{ \AA}$ (distancia interplanar)
Banda prohibida	1.344 eV	entre 1.34–1.52 eV	entre 2.31-3.59 eV
Movilidad de electrones	$\leq 5400 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	entre 5000-7200 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ dependiendo del método de crecimiento que se utilice.	Trabajo futuro
Difusividad térmica	$0.0624 \text{ cm}^2/\text{s}$	entre $1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ - $1.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ dependiendo del grosor de la lámina.	entre 0.0021- 0.006 cm^2/s dependiendo del tamaño de partícula

10. CONCLUSIONES

Fue posible realizar la síntesis de QDs coloidales de InP utilizando un método de síntesis química de un solo paso sin inyección de precursores calientes (One-Pot); como parte de la optimización de métodos de síntesis para la obtención de QDs.

Se pudo notar que, al aumentar la concentración de la fosfina, se incrementa el tamaño de los QDs coloidales, disminuyendo el valor de la energía de la banda prohibida.

Se pudo realizar la caracterización óptica y estructural de las muestras, en las cuales pudimos observar que los QDs coloidales presentaron una forma esférica con tamaños entre 7 y 10 nm, lo que contribuye significativamente en sus propiedades de absorción y térmicas.

Se pudo observar que con el incremento del tamaño de partícula del InP se tiene un coeficiente de difusividad térmica menor.

Acorde con nuestros resultados consideramos que la estructura puede ser usada eficientemente para el arreglo en un detector tipo QDIP como el referenciado; pudiéndose implementar dicha estructura con el uso de los QDs de InP en solución coloidal teniendo en cuenta los costos, propiedades, la versatilidad en la reproducción de estos y la continua mejora y ajustes al sistema de crecimiento.

REFERENCIAS

1. Ahrenkiel S. P., Micic O. I., Miedaner A., Curtis C. J., Nedeljkovic J. M., Nozik A. J., (2003) *Nano Lett.*, 3, 833.
2. Akinlami J.O., Ikpeoha U.G., (2014). Optical properties of indium phosphide InP. Department of Physics, Federal University of Agriculture, P.M.B 2240, Abeokuta, Ogun State, Nigeria. *Journal of optoelectronics and advanced materials* Vol. 16, No. 5-6, p. 672 - 676.
3. Aliev S. A., Nashelskii A. Y., Shalyt S. S. (1965) *Sov. Phys. Solid State (English Transl.)* 7 1287; *Fiz. Tverd. Tela* 7 1590.
4. Allen P. M., Walker B. J., Bawendi M. G. (2010). Mechanistic insights into the formation of InP quantum dots. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49 (4), 760–762.
5. Ariyawansa G., Grupen M., Duran J. M., Scheihing J. E., Nelson T. R., Eismann M. T. (2012). Design and modeling of InAs/GaSb type II superlattice based dual-band infrared detectors. *Journal of Applied Physics*, 111(7), 073107.
6. Aspnes D. E. and A. A. Studna, (1983) *Phys Rev* B27, 985.
7. Aspnes D. E., (1983) Studna A. A., *Phys. Rev.*, B27 (2), 985.
8. Aspnes D. E., (1983) *Surf. Sci.* 132, 406.
9. Banyai L., Koch S.W. (1993). *Puntos cuánticos semiconductores vol.2 [traducido al español de Semiconductor Quantum Dots vol.2]*. Danvers, USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
10. Battaglia D. and Peng X. G., (2002) *Nano Lett.*, 2, 1027.
11. Bera D., Qian L., Tseng T.-K., Holloway P. H. (2010). Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. *Materials*, 3(4), 2260–2345.
12. Bera D., Qian L., Tseng T.-K., Holloway P.H. (2010). Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review, *Materials*. 3 2260–2345.
13. Berthoud, T., Delorme, N., Mauchlen, P., (1985) *Anal. Chem.*, 57, 1216.
14. Bjork M. T., Ohlsson B. J., Sass T., Persson A. I., Thelander C., Magnusson M. H., Deppert K., Wallenberg L. R., Samuelson L. (2002) One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers. *Appl. Phys. Lett.* 80, 1058–1060.
15. Bjork M. T., Ohlsson B. J., Thelander C., Persson AI, Deppert K, Wallenberg LR, Samuelson L. (2002) Nanowire resonant tunneling diodes. *Appl. Phys. Lett.* 81, 4458–4460.
16. Branicio P. S., Rino J. P., Gan C. K., Tsuzuki, H. (2009). Interaction potential for indium phosphide: a molecular dynamics and first-principles study of the elastic constants, generalized stacking fault and surface energies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(9), 095002.
17. Brunetti V., Chibli H., Fiammengo R., Galeone A., Malvind M. A.i, Vecchio G., Cingolani R., Nadeau J. L., Pompa P. P., (2013) *Nanoscale*, 5, 307–317.
18. Brus L. E., (1983) *J. Chem. Phys.*, 79, 5566.
19. Buffard A., Dreyfuss S., Nadal B., Heuclin H., Xu X., Patriarche G., Dubertret B. (2016). Mechanistic Insight and Optimization of InP Nanocrystals Synthesized with Aminophosphines. *Chemistry of Materials*,

- 28(16), 5925–5934.
20. Cahill D. G., Allen T. H., (1994). Thermal Conductivity of Sputtered and Evaporated SiO₂ and TiO₂ Optical Coatings. *Appl. Phys. Lett.*, 65, pp. 309–311.
 21. Cahill, D. G., (1990). Thermal Conductivity Measurement from 30 to 750 K: the 3v Method. *Rev. Sci. Instrum.*, 61, pp. 802–808.
 22. Campos-Rosende A., Metodología de la microscopía electrónica de transmisión/barrido. Sección de Genética Hospital Materno Infantil "Teresa Herrera". La Coruña.
 23. Capinski W. S., Maris H. J., (1996). Thermal Conductivity of GaAs/AlAs Superlattices. *Physica B*, 219 and 220, pp. 699–701.
 24. Cárdenas-Triviño G., Segura R. A., Reyes-Gasga J. (2004). Palladium nanoparticles from solvated atoms—stability and HRTEM characterization. *Colloid and Polymer Science*, 282(11), 1206–1212.
 25. Casey H. C. and Buehler E., (1977). *Appl Phys. Lett.* 30, 247.
 26. Chen B., Chen Y., Deng Z. (2021). Recent Advances in High-Speed Photodetectors for eSWIR/MWIR/LWIR Applications. *Photonics* 8,14.
 27. Chen Q.-T., Huang Y.-Q., Fei J.-R., Duan X.-F., Liu K., Liu F., Ren X.-M. (2015). Fabrication and characterization of novel high-speed InGaAs/InP uni-traveling-carrier photodetector for high responsivity. *Chinese Physics B*, 24(10), 108506.
 28. Chen X., Peng L., Huang K., Shi Z., Xie R., Yang, W. (2016). Non-injection gram-scale synthesis of cesium lead halide perovskite quantum dots with controllable size and composition. *Nano Research*, 9(7), 1994–2006.
 29. Chibli H., Carlini L., Park S., Dimitrijevic N. M., Nadeau J. L., (2011). *Nanoscale*, 3, 2552.
 30. Chrobak L., Malinski M., Zakrzewski J. (2015) Simultaneous determination of the thermal diffusivity and a drum factor for CdBeMnTe crystals with the photoacoustic method. *Thermochim Acta.* 606:84–9.
 31. Davies D. E. , Kennedy J. K., Lowe L. F. , (1975) *Electron. Ltr.* 11,462 .
 32. Deus P., Schneider H.A., Voland U., Stiehler K. (1987). Low temperature thermal expansion of InP. *Physica Status Solidi A, Applied Research*, 103(2), 443-447.
 33. Dovichi N.J., Harris J.M.,(1981). *Anal. Chem.* 53, 106.
 34. El_Tokhy M., Mahmoud I., Konber H. (2011). Comparison studies of infrared photodetectors with a quantum-dot and a quantum-wire base. *Opto-Electronics Review*, 19(4).
 35. Fonseka H. A., Caroff P., Wong-Leung J., Ameruddin A. S., Tan H. H., Jagadish C. (2002) Nanowires grown on InP (100): growth directions, facets, crystal structures, and relative yield control. *ACS Nano* 8, 6945–6954.
 36. Foyt A. G., Leonberger F. J., (1983) *Picosecond Optoelectronic Devices*, ed. By C. H. Lee (Academic Press, New York).
 37. Foyt A. G., Leonberger F. J., Williamson R. C. (1982) *Appl. Phys. Lett.* 40, 447.
 38. Frankenberg C., Aben I., Bergamaschi P., Dlugokencky E.J., van Hees R., Houweling S., van der Meer P., Snel R., Tol P., (2011). *Journal of Geophysical Research* 116 D04302.

39. Gary D. C., Glassy B. A., Cossairt B. M. (2014) Investigation of indium phosphide quantum dot nucleation and growth utilizing triarylsilylphosphine precursors. *Chem. Mater.* 26 (4), 1734– 1744.
40. George S. D., Radhakrishnan P., Nampoori V. P. N., Vallabhan C. P. G. (2003). Thermal characterization of intrinsic and extrinsic InP using photoacoustic technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(8), 990–993.
41. Glazov V. M., Davletov K., Nashelskii A. Ya., Mamedov M. M., *Zh. Fiz. Khim.* 51, 10 (1977) 2558-2561.
42. Goodson K. E., Flik M. I., Su L. T., Antoniadis D. A., (1994). Prediction and Measurement of the Thermal Conductivity of Amorphous Dielectric Layers, *ASME J. Heat Transfer*, 116, pp. 317–324.
43. Goodson K. E., Käding O. W., Rösler M., Zachai, R., (1995). Experimental Investigation of Thermal Conduction Normal to Diamond-Silicon Boundaries, *J. Appl. Phys.*, 77, pp. 1385–1392.
44. Gordon J.P. et al., (1965) *J. Appl. Phys.* 36, 3.
45. Goto H., Nosaki K., Tomioka K., Hara S., Hiruma K., Motohisa J., Fukui T. (2009) Growth of core–shell InP nanowires for photovoltaic application by selective-area metal organic vapor phase epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2, 035004.
46. Green M., O'Brien P., (1998) *Chem. Commun.*, 2459.
47. Gunn B. (1963). *Solid State Commun.* 1:88
48. Gutiérrez-Fuentes R. (2013) Espectroscopia de lente térmica y Z-scan aplicadas a la caracterización térmica-óptica de nanofluidos (Doctor en tecnología avanzada). Instituto Politécnico Nacional. Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada.
49. Gutiérrez H. G., Ribeiro M. S., Pereira L. A. A., Cruz G. K. da, Turchiello R. de F., Gómez S. L. (2017). Sistema fotodetector económico para utilização em laboratórios de ensino e pesquisa. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 39(3).
50. Harris D. K., Bawendi M. G. (2012). Improved Precursor Chemistry for the Synthesis of III–V Quantum Dots. *Journal of the American Chemical Society*, 134(50), 20211–20213.
51. Harris J.M., Dovichi N.J., (1980). *Anal Chem.* 52,695.
52. Hasegawa H. (2001) Formation and quantum device applications of III-V compound semiconductor nanostructures. *J. Korean Phys. Soc.* 39, 402–409.
53. Henry C. H., (1980). Limiting Efficiencies of Ideal Single and Multiple Energy Gap Terrestrial Solar Cells. *J. Appl. Phys.* 51, 4494–4500.
54. Hostetler J. L., Smith A. N., Norris P. M., (1997). Thin-Film Thermal Conductivity and Thickness Measurements Using Picosecond Ultrasonics. *Microscale Thermophys. Eng.*, 1, pp. 237–244.
55. Hu C., Whinnery J., (1973). *Appl. Opt.* 12, 72.
56. Huang W., Li L., Lei L., Massengale J., Mishima T., Santos M., Yang R. (2018). Gain and resonant tunneling in interband cascade IR photodetectors. 13.
57. Ishibashi T, Furuta T, Fushimi H, Kodama S, Ito H, Nagatsuma T, et al. (2000). InP/InGaAs uni-traveling carrier photodiodes. *IEICE Trans*

- Electron;E83-C(6):938–49.
58. Ito H., Furuta T., Kodama S., Ishibashi T. (2000). InP/InGaAs untravelling-carrier photodiode with 310 GHz bandwidth. *Electron. Lett.*, 36, 1809–1810.
 59. Jiang X., Xiong Q., Nam S., Qian F., Li Y., Lieber C. M., (2007). *Nano Lett.*, 7, 3214.
 60. Johansson J., Karlsson L. S., Svensson C. P. T., Martensson T., Wacaser B. A., Deppert K., Samuelson L. and Seifert W., (2006). *Nat. Mater.*, 5, 574
 61. Jordan A. S. (1985). Some thermal and mechanical properties of InP essential to crystal growth modeling. *Journal of Crystal Growth*, 71(3), 559–565.
 62. Joung S., Yoon S., Han C. S., Kim Y., Jeong, S. (2012). Facile synthesis of uniform large-sized InP nanocrystal quantum dots using tris(tert-butyl dimethylsilyl)phosphine. *Nanoscale Res. Lett.*, 7, 93.
 63. Kasap S. O. (2013). *Optoelectronics and photonics*. Pearson Education UK.
 64. Kato K., (1999). Ultrawide-band/high-frequency photodetectors, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 47, no. 7, pp. 1265–1281.
 65. Khalafy J., Rimaz M., Farajzadeh S., Ezzati M., (2013) A Simple Three-component Synthesis of 3-Amino-5-arylpyridazine-4-carbonitriles. ISSN: 0379-4350, *S. Afr. J. Chem.*, 66, 179-182.
 66. Khanna P. K., Jun K. W., Hong K. B., Baeg J. O., Mehrotra G. K.,(2005). *Mater. Chem. Phys.*, 92, 54.
 67. Kim S.-K., Zhang X., D.J. Hill, K.-D. Song, J.-S. Park, H.-G. Park, J.F. Cahoon, (2014). Doubling absorption in nanowire solar cells with dielectric shell optical antennas, *Nano Lett.* 15 753–758.
 68. Kim Y. H., Jun Y. W., Jun B. H., Lee S. M. and Cheon J.(2002) *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 13656.
 69. LaMer V. K., Dinegar R. H. (1950). Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (11), 4847–4854.
 70. LaMer V. K., Dinegar R. H., (1950). *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4847.
 71. Le D. T., Morath C. P., Norton H. E., Cardimona D. A., Raghavan S., Rotella P., Krishna S. (2003). High responsivity, LWIR dots-in-a-well quantum dot infrared photodetectors. *Infrared Physics & Technology*, 44(5-6), 517–526.
 72. Leite R. C. C., Moore R. S., Whinnery J. R. (1964). LOW ABSORPTION MEASUREMENTS BY MEANS OF THE THERMAL LENS EFFECT USING AN He–Ne LASER. *Applied Physics Letters*, 5(7), 141–143.
 73. Li D, Wu Y, Kim P, Shi L, Yang P, Majumdar A. (2003) Thermal conductivity of individual silicon nanowires. *Appl Phys Lett.*;83:2934–6.
 74. Li H., Jia C., Meng X. W., Li H. B. (2019). Chemical synthesis and applications of colloidal metal phosphide nanocrystals. *Front. Chem.*, 6, 6.
 75. Li X., Zhan Y. (2013). Enhanced external quantum efficiency in rectangular single nanowire solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 102 021101.
 76. Li Z., Chen F., Wang L., Shen H., Guo L., Kuang Y., Wang H., Li N., Li L. S., (2018). *Chem. Mater.*, 30, 3668.

77. Liang LH, Li B. (2006). Size-dependent thermal conductivity of nanoscale semiconducting system. *Phys Rev B*;73:153303–4.
78. Machlab H., McGahan W. A., Woollam J. A., (1992), Thermal Diffusivity Measurements by Photothermal Laser Beam Deflection ~PTD! Data Analysis Using the Levenberg-Marquardt Algorithm, *Thin Solid Films*, 215, pp. 103–107.
79. Maloney T. J., Frey J., (1977). *J. Appl. Phys.*, 48 (2), 781.
80. Mansanares A. M., Bento A.C., Vargas H., Leite N. F., (1995). *M., Phys, Rev. B*42 4477.
81. Moon R. L., Antypas G. A., James L. W. (1974). *Electron. Mater.* 3 :635.
82. Munoz-Zurita A. L., Campo, J., Pons A. (2011). An Absolute Radiometer Based on InP Photodiodes. *Photodiodes - World Activities in 2011*. doi:10.5772/20870
83. Nagai H., Nogushi Y., (1979.) *J. Appl Phys.* 50,1544.
84. Nakamura S., (1998). *Science*, 281, 956.
85. Nalwa H. S., (2001). *Nanostructured materials and nanotechnology: concise edition*. Elsevier.
86. Nayir N., Tasci E. S., Erkoç Ş. (2015). Structural and Thermal Properties of Indium Phosphide Nanoparticles: Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 12(9), 2134–2139.
87. Nedeljkovic J. M., Micic O. I., Ahrenkiel S. P., Miedaner A., Nozik A. J.,(2004). *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2632.
88. Okuda M., Ohkubo S., (1992). A Novel Method for Measuring the Thermal Conductivity of Submicrometer Thick Dielectric Films. *Thin Solid Films*, 213, pp. 176–181.
89. Panish M. B. and Arthur J. R., *J. Chem. Thermodyn.* 2, (1970) 299.
90. Parker R., Boesch H., Cogan A., Fraser A., Feng L., Palmer P.I., Messerschmidt J., Deutscher N., Griffith D.W.T., Notholt J., Wennberg P.O., Wunch D.,(2011). *Geophysical Research Letters* 38 L15807.
91. Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L., (1961). *J. Appl. Phys.* 32 1679 -1684
92. Pasricha R., Bala T., Biradar A. V., Umbarkar S., Sastry M. (2009). Synthesis of catalytically active porous platinum nanoparticles by transmetallation reaction and proposition of the mechanism. *Small* 5, 1467.
93. Pasricha R., Gupta S., Srivastava A. K.(2009). A facile and novel synthesis of Ag-graphene based nanocomposites. *Small* 5, 2253.
94. Pasricha R., Singh A., Sastry M. (2009). Shape and size selective separation of gold nanoclusters by competitive complexation with octadecylamine monolayers at the air-water interface. *J. Colloid Interface. Sci.* 333, 380.
95. Peng X. G., Manna L., Yang W. D., Wickham J., Scher E., Kadavanich A. and Alivisatos A. P., *Nature*, (2000), 404, 59.
96. Piesbergen, U., *Naturforschung Z.* 18a, 2 (1963) 141-147.
97. Prat L., Calderer J.(2006). Dispositivos electrónicos y fotónicos: fundamentos. Recuperado de https://www.e-buc.com/portades/9788498800791_L33_23.pdf

98. Qiao P.-F., Mou S., Chuang S. L. (2012). Electronic band structures and optical properties of type-II superlattice photodetectors with interfacial effect. *Optics Express*, 20(3), 2319.
99. Reiss P., Première M. and Li L., *Small*, (2009), 5, 154–168.
100. Reiss P., Carrière M., Lincheneau C., Vaure L., Tamang S., (2016). *Chem. Rev.*, 116, 10731.
101. Riech-Méndez I., (1999). Aplicación de la técnica fotoacústica al estudio de procesos de recombinación en semiconductores (Doctor en ciencias físicas). Universidad de la Habana, Instituto de materiales y reactivos.
102. Rivera-de la Rosa J. (1998). Caracterización térmica de espinel por técnica fotoacústica. Maestro en ciencias de la ingeniería mecánica con especialidad en materiales. Universidad Autónoma de Nuevo León.
103. Rodwell M. J. W. et al, (2001) *Int. J. Hi. Spe. Ele. Syst.* 11, 159.
104. Rosencwaig A., Gersh, A., (1975). *Science* 190, 556.
105. Rosencwaig A., Gersh A., (1976) *J. Appl. Phys.* 47, 64.
106. Rosencwaig A., Gersh A., (1976) Theory of the photoacoustic effect with solids, *J. Appl. Phys.*, 47:64–69.
107. Ryzhii V. (1996). The theory of quantum-dot infrared phototransistors. *Semicond. Sci. Technol.* 11, 759–765.
108. Ryzhii V., Khmyrova I., Mitin V., Stroscio M., Willander M. (2001). On the detectivity of quantum-dot infrared photodetectors. *Applied Physics Letters*, 78(22), 3523–3525.
109. Sánchez-Ramírez J. F., Arvizu-Amador S. F., Jiménez-Pérez J. L., Bautista-Hernández A., Delgado-Macuil R. J., Díaz-Reyes J., Chigo-Anota E. (2015). Decreased thermal diffusivity in fluids containing InP nanocrystals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120(3), 1563–1571.
110. Schoonheydt R. A. (2010). UV-VIS-NIR spectroscopy and microscopy of heterogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews*, 39(12), 5051.
111. Shalíмова K.V. (1975). Física de los semiconductores. [Traducido del ruso por el ingeniero Akop Grdian]. Moscú, Rusia: Editorial Mir
112. Shen G., Chen P. C., Bando Y., Golberg D., Zhou C. (2008) Pearl-like ZnS-decorated InP nanowire heterostructures and their electric behaviors. *Chem. Mater.* 20, 6779–6783.
113. Shen J., Baesso M.L., Snook R.D., (1994). *J. Appl. Phys.* 75, 3738.
114. Shen J., Lowe R.D., Snook R.D., (1992). *Chem. Phys.* 165, 385.
115. Shen Q., Toyoda T. (2003) *Rev. Sci. Instrum.* 74, 601.
116. Singh J. (1995) *Semiconductor Optoelectronics Physics and Technology* (Mc-Graw Hill)
117. Slack G. (1972) Thermal conductivity of II–VI compounds and phonon scattering by Fe²⁺ impurities. *Phys Rev B*;6:3791–9.
118. Smith R. G., Forrest S. R. (1982) *Bell System. Tech. J.* 61, 2929.
119. Soma T., Satoh J., Matsuo H., *Solid State Commun.* 42, 12 (1982) 889-892.
120. Srinivasan R, Jayachandran M., Ramachandran K. (2007). *Cryst. Res. Technol.* 42, 226 .

121. Srinivasan R., Ramachandran K. (2008). Thermal diffusion in nanostructured porous InP. *Bulletin of Materials Science*, 31(6), 863–868.
122. Srinivasan R., Ramachandran K. (2008). Thermal diffusion in nanostructured porous InP. *Bulletin of Materials Science*, 31(6), 863–868.
123. Sun S. H., Murray C. B., (1999). *J. Appl. Phys.*, 85, 4325.
124. Susuki T., Osawa M., (1979). *Appl. Phys. Lett.* 34, 447.
125. Suzuki T., Ogawa M., (1977). *Appl. Phys. Lett.* 31,473.
126. Szveda R. (2003). Indium Phosphide Powers Ahead in the Chip Business, IOP Publishing Ltd (<http://wireless.iop.org/articles/>; accessed 18.09.2003)
127. Tamang S., Lincheneau C., Hermans Y., Jeong S., Reiss P.,(2016). Chemistry of InP Nanocrystal Syntheses, *Chem. Mater.* 28, 2491–2506.
128. Thelander C., Agarwal P., Brongersma S., Eymery J., Feiner L. F., Forchel A., Scheffler M., Riess W., Ohlsson B. J., Gosele U., Samuelson L., (2006). *Mater. Today*, 9, 28.
129. Trejo-García P.M. (2016). PROPIEDADES ÓPTICAS DE TETRABORATO DE LITIO (Li₂B₄O₇) IMPURIFICADO CON IONES DE MANGANESO (Mn²⁺) Y EUROPIO (Eu³⁺) (Maestría En Física Aplicada). BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS.
130. Turner W. J., Reese W. E., Pettit G. D., (1964). *Phys. Rev.* 136, 5A, A1467-1470.
131. Universidad de las Américas Puebla. (s. f.). Transmisión y recepción de dos canales de voz por fibra óptica con premodulación digital. <https://books.google.com.mx/books?id=WmA5nQAACAAJ>
132. Valdmanis J. A., Mourou G. (1983) *SPIE* 439.
133. Wallentin J., Anttu N., Asoli D., Huffman M., Åberg I., Magnusson M.H., Siefert G., Fuss-Kailuweit P., Dimroth F., Witzigmann B., (2013) InP nanowire array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit, *Science* 339 1057–1060.
134. Wang A., Yan X., Zhang M., Sun S., Yang M., Shen W., Pan X., Wang P., Deng Z., (2016). *Chem. Mater.*, 28, 8132.
135. Wang F., Yu H., Li J., Hang Q., Zemlyanov D., Gibbons P. C., Wang L. W., Janes D. B., Buhro W. E., (2007). *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 14327.
136. Wang H. C., Zhang H., Chen H. Y., Yeh H. C., Tseng M. R., Chung R. J., Chen S., Liu S. R., (2017). *Small*, 13, 1603962.
137. Wang J. L., Yang Q., Zhang Z. D., Li T. W., Zhang S. Y., (2010). Synthesis of InP nanofibers from tri(m-tolyl)phosphine: an alternative route to metal phosphide nanostructures. *Dalton Trans.*, 39 (1), 227–233.
138. Wang J., Gudixsen S. M., Duan X., Cui Y., Lieber M. C., (2001) Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires. *Science* Vol. 293, Issue 5534, pp. 1455-1457.
139. Wang X., Cola B., Bougher T., Hodson S., Fisher T., Xu X. (2013). Photoacoustic technique for thermal conductivity and thermal interface measurements. *Annual Review of Heat Transfer*, 16, 135-157.
140. Wang X., Hu H., Xu X., (2001). Photo-acoustic measurement of

thermal conductivity of thin films and bulk materials, *J. Heat Transf.*, 123:138–144.

141. Wang X., Khan M.R., Lundstrom M., Berme P.I., (2014) . Performance-limiting factors for GaAs-based single nanowire photovoltaics, *Opt. Express* 22 A344–A358.
142. Wegner K. D., Hildebrandt N., (2015). *Chem. Soc. Rev.*, 44, 4792–4834.
143. Wu Z. L., Reichling M., Hu X. Q., Balasubramanian K., Guenther K. H., (1993), Absorption and Thermal Conductivity of Oxide Thin Films Measured by Photothermal Displacement and Reflectance Methods, *Appl. Opt.*, 32, pp. 5660–5665.
144. Wyckoff R.W.G. (1986). *Crystal Structures*, second ed., Krieger: Malabar.
145. Xie R., Battaglia D., Peng X., (2007). Colloidal InP Nanocrystals as Efficient Emitters Covering Blue to Near-Infrared, *J. Am. Chem. Soc.* 129 15432–15433.
146. Yacama M.J., Asencio J., (2000). In Nalwa H (ed) *A handbook of nanostructured materials and nanotechnology*, vol 2. Academic Press, p 385.
147. Yoshimura M., Nakai E., Tomioka K., Fukui T., (2013) Indium phosphide core–shell nanowire array solar cells with lattice-mismatched window layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* 6, 052301.
148. Zhang, X., Grigoropoulos, C. P., (1994). The Amplitude Technique for Measurement of Free-Standing Thin Film Thermal Properties: A Comparison with other Experimental Techniques. *Proceedings of the 1994 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, ASME, New York, NY, 293, pp. 17–24.
149. Zhou S. Q., Chen G., Liu J. L., Zheng X. Y, Wang K. L., (1998). Anisotropic Thermal Conductivity of Si/SiGe Superlattice, *Proceedings of the 1998 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, ASME, Fairfield, NJ, 361-4, pp. 249–254.
150. Ziman J. M., (1960). *Electrons and Phonons, The Theory of Transport Phenomena in Solids*. 1a edón. Oxford: Oxford University Press. 141, 154.

Anexos

A. Propiedades térmicas del Fosforo de Indio (InP)

Algunas de las propiedades térmicas del InP son:

- Módulo volumétrico 7.1×10^{11} din cm⁻²
- Punto de fusión 1060 °C
- Calor específico 0.31 J g⁻¹ °C⁻¹
- Conductividad térmica 0.68 W cm⁻¹ °C⁻¹
- Difusividad térmica 0.372 cm² s⁻¹
- Punto de fusión T_m 1333 K

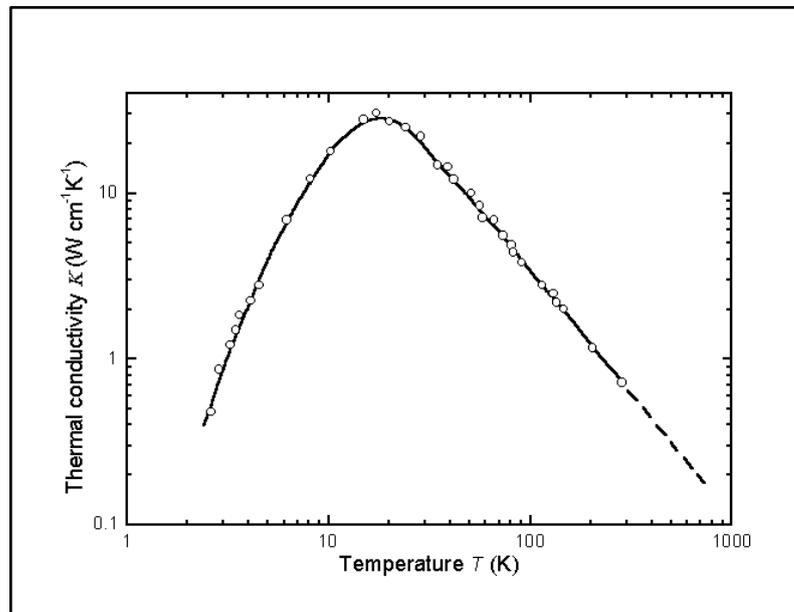


Figura 41: Dependencia de la temperatura de conductividad térmica muestras tipo n, $n_0=2 \times 10^{16}$ cm⁻³ (Aliev et al., 1965).

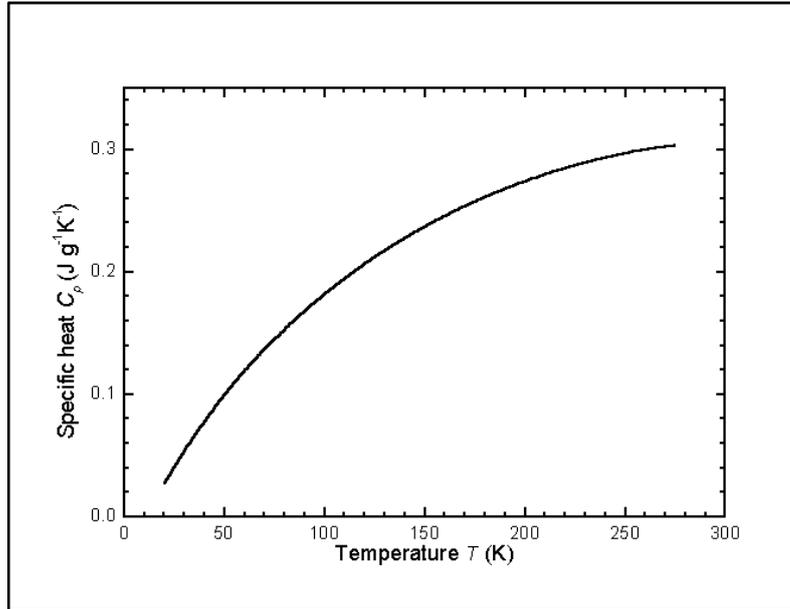


Figura 42: Dependencia de la temperatura del calor específico a presión constante (Piesbergen, 1963).

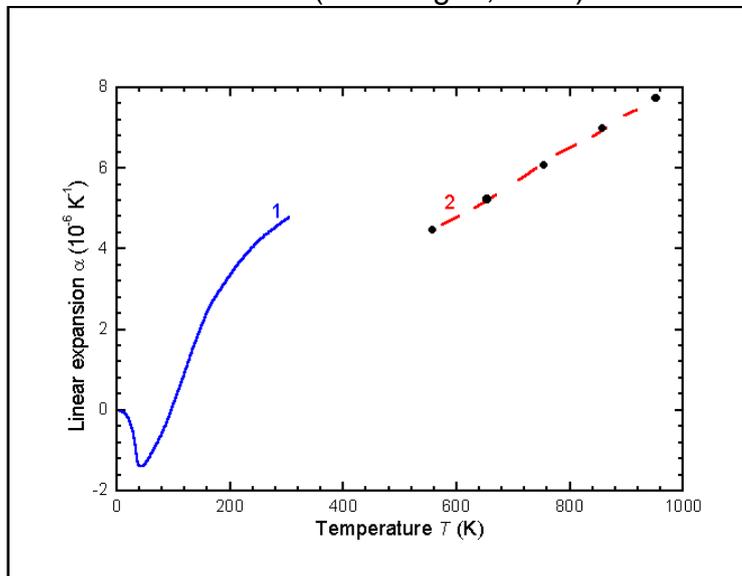


Figura 43: Dependencia de la temperatura del coeficiente de expansión lineal α . (1.Soma et al., 1982; Glazov et al., 1977).

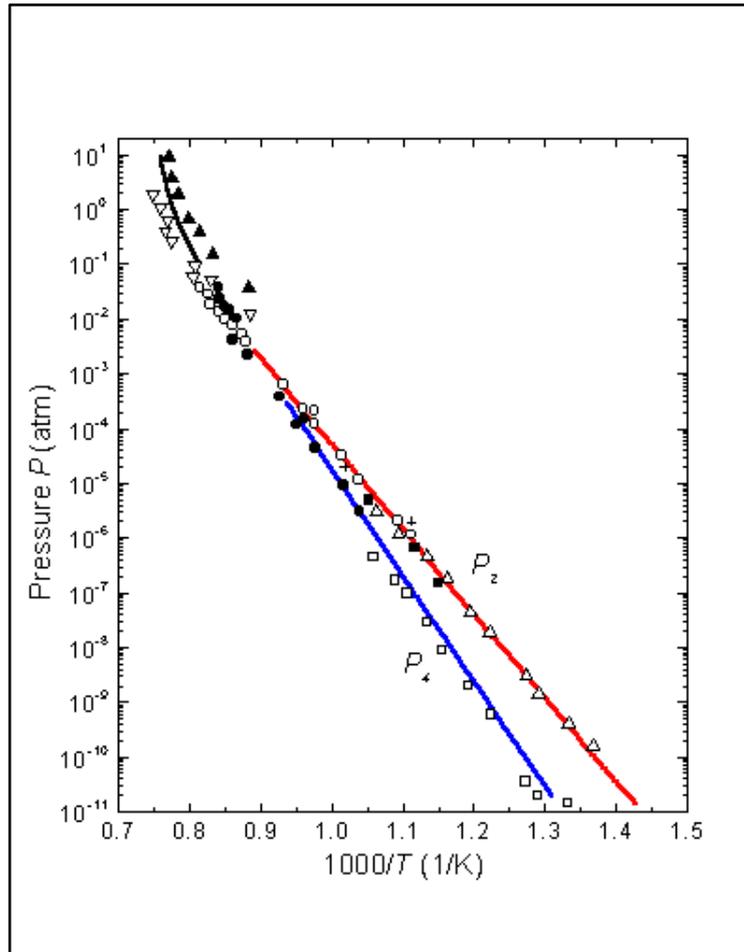


Figura 44: Dependencia de la temperatura de la presión de vapor de saturación. (Panish y Arthur 1970).

Para más información se puede visitar la página:
<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InP/thermal.html>

B. Estructuras cuánticas

T2SL

El sistema de material de tipo II, un candidato prometedor para diseños de capas activas en dispositivos optoelectrónicos de infrarrojo medio ha demostrado recientemente un funcionamiento a temperatura ambiente tanto en láseres en cascada entre bandas como en fotodetectores (Qiao et al., 2012). Actualmente se buscan soluciones en las limitantes tecnológicas de este arreglo para lograr la reducción de los componentes de corriente oscura "en masa" y "superficial", así como la mejora de la relación señal-ruido del detector.

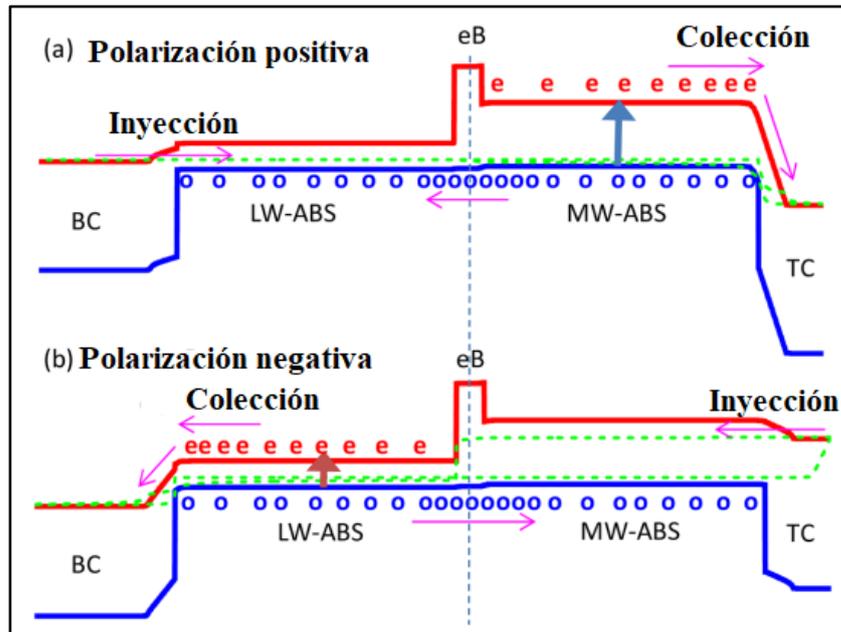


Figura 45: Diagramas de bandas para el diseño MWIR/LWIR bajo (a) polarización positiva (positiva en el contacto superior) y (b) polarización negativa (en el contacto superior). La fotoexcitación y el transporte de portadores se ilustran con flechas verticales y horizontales, respectivamente (Ariyawansa et al., 2012).

QCD

El principio de funcionamiento de QCD se basa en transiciones entre subbandas en pozos cuánticos incrustados en una estructura de banda de conducción asimétrica, que permite el transporte de los electrones excitados en una sola dirección. La sensibilidad del dispositivo se puede mejorar incorporando más capas de la estructura en cascada. El nivel de ruido a menudo limita la sensibilidad de los dispositivos. En los QCD, después de absorber la luz infrarroja, los electrones en el estado fundamental (E_1) se excitarán al primer estado excitado (E_2) y luego se transportarán a E_3 a través de tunelamiento resonante y los otros estados de extractor subsiguientes por dispersión asistida por fonones para completar el transporte de una etapa.

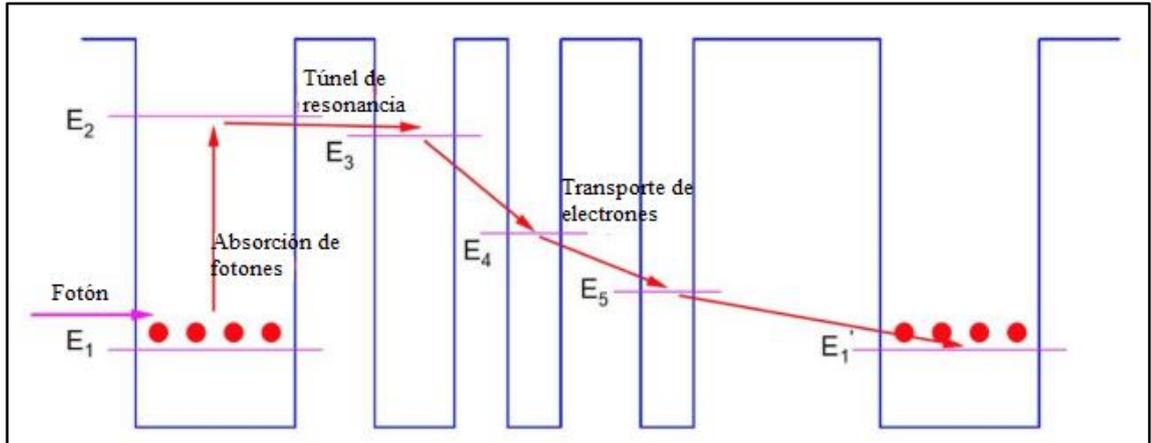


Figura 46: Banda de conducción para fotodetectores en cascada cuántica (Chen et al., 2021).

Para lograr una extracción de electrones rápida y eficiente a través de la dispersión de fonones y electrones, la diferencia de energía entre los estados individuales del extractor debe estar cerca de la energía de fonones ópticos longitudinales, que es fundamental para el funcionamiento a alta velocidad.

La operación fotovoltaica de QCD ha hecho posible realizar la detección de MWIR a temperatura ambiente y también abrió la posibilidad de lograr una alta velocidad de respuesta.

Esta estructura muestra buenas expectativas para el funcionamiento a temperatura ambiente de la detección de MWIR/LWIR, y pueden usarse potencialmente en futuras comunicaciones ópticas en el espacio libre y algunas otras áreas emergentes que requieren receptores de alta velocidad.

ICIP

Los ICIP consisten en una región de absorción, una región inyectora de electrones y una región inyectora de huecos. La región del inyector de electrones también funciona como barrera de huecos diseñada con QW de InAs/AlSb variando gradualmente el grosor del InAs, mientras que la región del inyector de huecos también sirve como barrera de electrones compuesta por QW de GaSb/AlSb. En cada etapa de un ICIP, el absorbedor (zona 1) está entre dos zonas de banda prohibida más anchas (2 y 3) que sirven como una barrera de huecos (hB) y una barrera de electrones (eB), respectivamente.

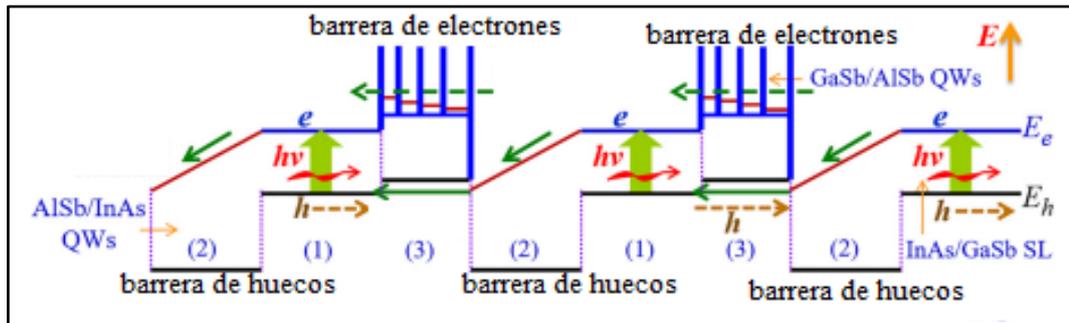


Figura 47: Estructura esquemática de bandas de energía de un ICIP de tres capas con una configuración de iluminación inversa bajo polarización cero. Las zonas (1), (2) y (3) representan el absorbedor, la barrera de huecos y la barrera de electrones, respectivamente (Huang et al., 2018).

Un sistema de materiales comúnmente estudiado para ICIP es la familia InAs/AlSb/GaSb 6.1 Å. Al igual que los QCD, los portadores fotogenerados viajan sólo sobre una etapa en cascada antes de recombinarse en la siguiente capa. El espesor del absorbente en cada etapa individual de la cascada puede ser significativamente más corto que la longitud de difusión de InAs/GaSb, mientras que el espesor total de todos los absorbentes aún puede ser mayor que la longitud de difusión.

Esta estructura muestra buenas expectativas para el funcionamiento a temperatura ambiente de la detección de MWIR/LWIR, y pueden usarse potencialmente en futuras comunicaciones ópticas en el espacio libre y algunas otras áreas emergentes que requieren receptores de alta velocidad.

El tiempo de tránsito del portador se puede diseñar para que sea corto con múltiples capas, manteniendo una alta eficiencia de absorción y, por lo tanto, una alta sensibilidad.

Los portadores del ICIP suelen tener una vida útil de nanosegundos debido a la recombinación Shockley-Read-Hall (SRH) y Auger, lo que ayuda a los ICIP a lograr una mayor capacidad de respuesta máxima y una menor densidad de corriente oscura que los QCD con una longitud de onda de transición similar.

Para la operación de alta velocidad el ICIP también podría tener ventajas particulares sobre el detector de una sola etapa similar a QCD debido a la arquitectura de múltiples capas.

QWIP

Un fotodetector de infrarrojos de pozo cuántico es uno de los ejemplos más

populares basados en dispositivos basados en la transición entre sub-bandas, que se cree que tiene una buena uniformidad y, por lo tanto, un costo más bajo. En los QWIP de tipo n, el electrón en el estado fundamental de los QW se excita a un nivel más alto y contribuye a la fotocorriente por absorción de fotones.

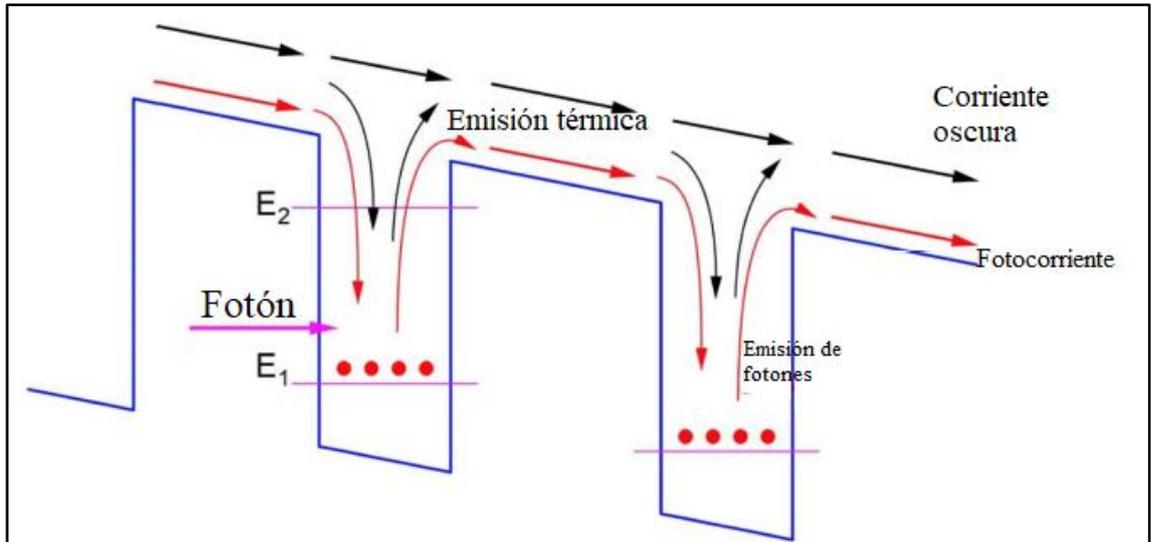


Figura 48: Diagrama de bandas de conducción de fotodetectores infrarrojos de pozo cuántico (Chen et al., 2021).

Se necesita un esquema de acoplamiento óptico eficiente, como el uso de rejillas de difracción, para la detección de incidencia normal.

Para la detección de luz de alta velocidad en longitudes de onda en MWIR y LWIR, los QWIP son candidatos muy prometedores. Existen diferentes tipos de transiciones entre sub-bandas para QWIP, como de enlace a enlace, de enlace a resonancia y de enlace a continuo. Los dispositivos de transición de enlace a enlace a menudo tienen un gran coeficiente de absorción por pozo debido a la pequeña ampliación del estado final. Sin embargo, la eficiencia de extracción de la portadora podría ser un problema debido a la diferencia de nivel de energía entre el primer estado excitado y el borde de la banda de conducción de la barrera, lo que podría degradar la capacidad de respuesta y el rendimiento del ancho de banda. Los QWIP de transición unida a continua tienen un espectro de absorción más amplio y asimétrico con un pico de absorción bajo.

El tiempo de dispersión de electrones entre sub-bandas a nivel de picosegundos y la alta movilidad de electrones podrían ayudar a los QWIP a alcanzar un ancho de banda de >100 GHz.

QDIP

Se puede considerar al QDIP como una pila de capas de QD separados por capas de banda prohibida mayor. Cada matriz QD incluye QD idénticos distribuidos periódicamente. Las matrices QD están dopadas por donadores. Se supone que el tamaño característico lateral de los QD es suficientemente grande, de modo que cada uno de ellos tiene un gran número de estados ligados y, en consecuencia, es capaz de aceptar números relativamente grandes de electrones. Por el contrario, se supone que el tamaño transversal de los QD es relativamente pequeño, lo que proporciona la existencia de un solo nivel de energía asociado con la cuantización en esta dirección.

Una estructura de este tipo, que desempeña el papel de la región activa de QDIP, está intercalada entre dos regiones muy dopadas hechas del mismo material en el que están enterrados los QDs. Estas regiones sirven como contactos emisor y colector. Debido al complejo tensor de deformación en los QD y las diferentes opciones sobre el tamaño y la forma de los puntos, varios grupos de investigación han realizado cálculos modelando el tensor de deformación y asumiendo una forma de punto piramidal, que proporciona una concordancia razonablemente buena con los espectros de absorción.

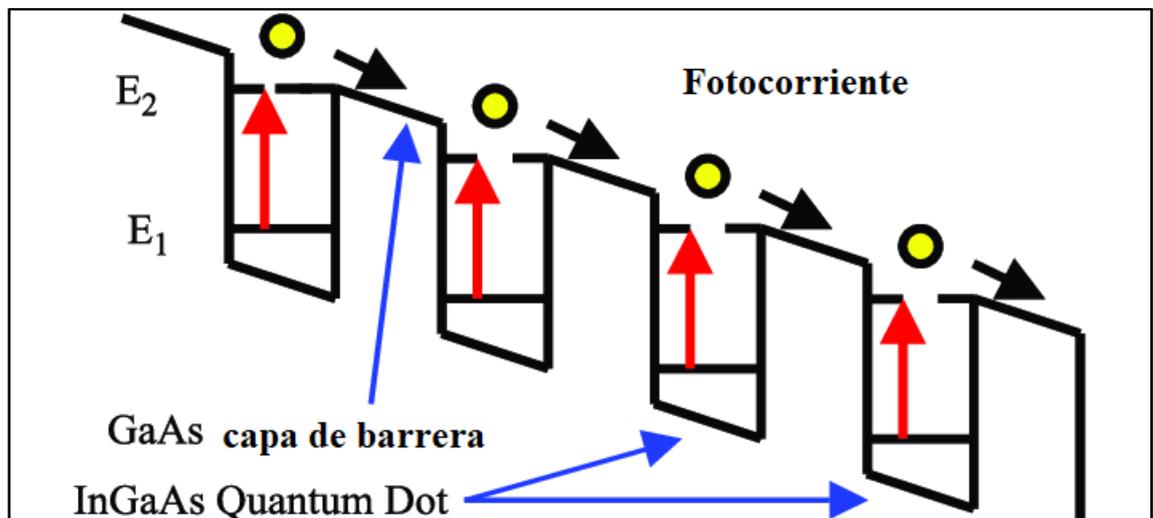


Figura 49: Diagrama esquemático de una banda de conducción de un QDIP que opera bajo un campo eléctrico (El_Tokhy et al., 2011).

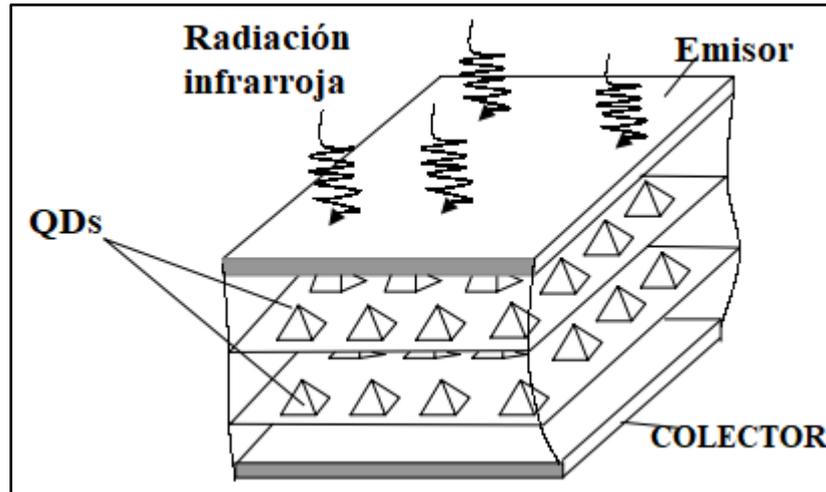


Figura 51: Vista esquemática de la estructura QDIP (Ryzhii et al., 2001)

Los fotodetectores infrarrojos de puntos cuánticos (QDIP) funcionan de manera similar a los QWIP. Los QDIP son intrínsecamente sensibles a la incidencia normal debido a la ruptura de la regla de selección mecánica cuántica.

Los trabajos teóricos en los QDIP predicen que estos podrían tener corrientes oscuras más bajas que los QWIP debido a la emisión termoiónica más débil de los QD con confinamiento 3D.

Los QDIP generalmente tienen una eficiencia cuántica y un coeficiente de absorción bajos debido al pequeño factor de llenado de los QD y al ensanchamiento no homogéneo de los QD autoensamblados.

Entre algunos tipos de detectores IR en estos rangos de longitud de onda, un QDIP tiene varias ventajas sobre otros detectores IR (p. ej., fotodetectores infrarrojos de pozo cuántico (QWIP) o detectores de HgCdTe (MCT)) debido a las propiedades electrónicas únicas en los QD en los que los electrones están confinados tridimensionalmente. Por ejemplo, los QD muestran una absorción mucho mayor de los fotones incidentes normales que los QW, y se espera que tengan una mayor eficiencia cuántica debido a la larga vida útil de los electrones excitados, lo que, a su vez, reducirá la corriente oscura para permitir el funcionamiento a alta temperatura de IR.