



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Fabricación y caracterización de emisores cuánticos en materiales 2D

Alejandro Varela García

Dirigido por:
Javier Martín Sánchez
Abel Martínez Suárez

UNIVERSIDAD DE OVIEDO
Facultad de Ciencias
Grado en Física

Enero de 2023

Índice general

1. Introducción	4
2. Fundamentos teóricos	7
2.1. Absorción y emisión óptica de sólidos	7
2.1.1. Absorción entre bandas de energía	8
2.1.2. Luminiscencia en sólidos	9
2.1.3. Proceso de excitación y relajación	13
2.2. Excitones	14
2.2.1. Excitones de Wannier-Mott	16
2.2.2. Excitones de Frenkel	18
2.3. Confinamiento cuántico	19
2.3.1. Excitones en pozos cuánticos	20

2.3.2.	Puntos cuánticos	20
2.4.	Medidas de correlación temporal	22
2.4.1.	Estadística fotónica	22
2.4.2.	Experimento clásico de Hanbury Brown-Twiss	24
2.4.3.	Experimento de Hanbury Brown-Twiss para fotones	30
2.4.4.	Fotones agrupados y desagrupados	32
2.4.5.	Fuentes de fotones individuales	34
2.5.	Óptica y fotónica en materiales bidimensionales	35
2.5.1.	Propiedades ópticas de los materiales bidimensionales	38
2.5.2.	Excitones en materiales bidimensionales	40
2.5.3.	Fabricación determinista de emisores cuánticos en materiales bidimensionales	43
3.	Técnicas experimentales	48
3.1.	Exfoliación mecánica	48
3.2.	Sistema de micro-fotoluminiscencia	51
3.3.	Irradiación de muestras con iones pesados	55

4. Resultados experimentales	56
4.1. Muestras sin irradiar	58
4.2. Muestras irradiadas por iones de carbono	60
4.3. Muestras irradiadas con iones de silicio	62
4.4. Muestras irradiadas con iones de cloro	64
4.5. Medidas de correlación temporal	67
5. Conclusiones	70

Capítulo 1

Introducción

La primera exfoliación a temperatura ambiente del grafito que realizaron Novoselov y Geim en 2004 supuso una revolución en el campo de la física de materiales. A partir de un cristal masivo de grafito, se extrajeron capas de dicho material con un grosor comparable al tamaño atómico (monocapas, bicapas, etc). Estas monocapas recibirían el nombre más conocido de grafeno. Este avance motivó la investigación de otros materiales que pudieran ser exfoliados de manera similar, descubriéndose así que los llamados materiales semiconductores de van der Waals presentan propiedades físicas marcadamente diferentes en forma de cristal masivo y en forma de monocapa. Algunos de estos materiales de van der Waals resultaron de especial interés en el campo de la fotónica, ya que al ser exfoliados en el límite de la monocapa (0.7 nm) presentan una intensidad de emisión mucho mayor que en forma de cristal masivo. Esta emisión, de naturaleza excitónica, tiene un enorme potencial a futuro en el diseño y fabricación de dispositivos electrónicos.

Por otra parte, en el año 2015 se reportó por primera la presencia de centros emisores de luz cuántica (emisores de fotones de uno en uno) en este tipo de materiales (ref. [1]), lo que abre grandes posibilidades para el desarrollo de una tecnología ultra-compacta y flexible basada en materiales 2D. Resulta de especial interés el nitruro de boro hexagonal (h-BN) ya que puede presentar emisores cuánticos a temperatura ambiente (ref. [2]). No obstante, sería deseable poder fabricar de manera determinista dichos emisores en hBN para poder controlar sus energías de emisión óptica, lo que supondría

un gran avance para el desarrollo de aplicaciones prácticas en el campo de la fotónica cuántica.

El objetivo principal de este trabajo se alinea con esto último. En particular, se propone la fabricación y caracterización de emisores cuánticos en muestras de nitruro de boro hexagonal (h-BN) mediante irradiación con iones pesados de alta energía (MeV). El desarrollo de este estudio se organizará de la manera que se describe a continuación.

En el capítulo 2 se establecerá el marco teórico subyacente a todos los procesos físicos que tienen lugar en nuestro estudio. Comenzaremos por introducir el concepto de material bidimensional y un breve repaso a los hitos más importantes derivados de estos materiales en el campo de la fotónica. Continuaremos con los procesos de absorción y emisión óptica en sólidos, con especial atención al fenómeno de fotoluminiscencia y los diferentes tipos de bandgap que existen. Dado que la fotoluminiscencia en materiales bidimensionales tiene su origen en la dinámica de excitones, será necesario explicar la naturaleza de estas cuasipartículas, su formación y posterior aniquilación mediante procesos de recombinación radiativa. En la siguiente sección se discutirá los efectos del confinamiento cuántico sobre un excitón. Se incluye también una sección sobre medidas de correlación temporal en la emisión de luz mediante el experimento Hanbury Brown-Twiss. Por último, la última sección de este capítulo está dedicada a la fotónica en materiales bidimensionales: su luminiscencia y las técnicas de fabricación de emisores cuánticos en este tipo de materiales.

En el capítulo 3 se explican de forma pormenorizada las técnicas experimentales mediante las cuales se ha realizado este trabajo de TFG. En primer lugar, la exfoliación mecánica, mediante la cual se han obtenido los materiales bidimensionales usados en este trabajo. El sistema de micro-fotoluminiscencia se explica con especial énfasis, ya que se trata del sistema del que se han extraído la gran mayoría de medidas relevantes de este trabajo. En este sistema la muestra irradiada es expuesta a un láser y mediante un espectrómetro se mide y caracteriza la fotoluminiscencia del material. Por último, dedicamos una sección al proceso de irradiación de las muestras con iones pesados. Este proceso fue realizado por el doctor José Olivares en una colaboración con el

Instituto de Óptica del CSIC.

En el capítulo 4, se recopilan los resultados experimentales obtenidos y se procede a un análisis de los mismos. Primero, se analizan las condiciones de irradiación de las muestras de h-BN (iones con los que se realizó, potencia, fluencia y energía). En la siguiente sección se muestran las medidas de micro-fotoluminiscencia obtenidas para los cristales irradiados, que serán analizados en la última sección de este capítulo. Se concluye este capítulo con una interpretación de los datos a partir del análisis de los mismos.

Por último, el capítulo 5 resume los resultados principales de este trabajo de manera somera y apunta a futuras líneas de investigación que pudieran derivarse de este.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

En este capítulo se detallará la base teórica necesaria para el desarrollo y entendimiento de este trabajo, así como una descripción extensiva de las propiedades ópticas de los materiales bidimensionales. Las secciones 2.1, 2.2 y 2.3 versan sobre propiedades ópticas de materiales sólidos, donde los excitones (pseudopartículas) son analizados como responsables de la emisión óptica en materiales. La sección 2.4 trata sobre la naturaleza cuántica de la luz y fuentes de fotones individuales. Por último, en la sección 2.5 se introducen los materiales bidimensionales y se particularizan los conceptos de secciones anteriores al caso 2D.

2.1. Absorción y emisión óptica de sólidos

El proceso mediante el cual se excitan electrones entre las bandas de energía de un sólido mediante la incidencia de un fotón se llama absorción. El proceso opuesto, en el que los electrones decaen a niveles más bajos de energía mediante la emisión de un fotón se llama luminiscencia.

2.1.1. Absorción entre bandas de energía

Consideramos un modelo muy simplificado de un sólido con dos bandas de energía, con valores E_i y E_f respectivamente como se indica en la figura 2.1. Mediante la absorción de un fotón, un electrón puede saltar de la banda inferior a la superior siempre que la energía de dicho fotón sea igual o superior a la diferencia de energía entre bandas, que llamaremos *bandgap* (E_g). Dicho de otra forma, para que la transición sea posible se tiene que cumplir:

$$\hbar\omega \geq E_f - E_i = E_g \quad (2.1)$$

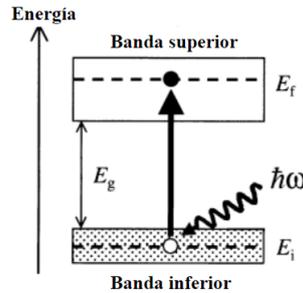


Figura 2.1: Transición óptica de un electrón a una banda de energía superior mediante la absorción de un fotón. Figura extraída y modificada de la referencia [3].

Dado que hay un continuo en los valores de energía accesibles dentro de una banda, las transiciones podrán ocurrir también en un rango continuo de frecuencias delimitadas por el ancho de las bandas. Para que la transición tenga lugar también es necesario que el estado del electrón excitado estuviera previamente vacío en la banda superior, para no incumplir el principio de exclusión de Pauli. La excitación del electrón a la banda superior es equivalente a la creación de un hueco en la banda inferior en el estado inicial del electrón. El electrón y el hueco generado pueden quedar ligados mediante fuerzas de Coulomb, como veremos en la sección 2.2.

Tipos de bandgap

El bandgap de un material puede ser directo o indirecto. En un material de bandgap directo tanto el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren en el centro de la zona de Brillouin, generalmente para $k=0$. En un material de bandgap indirecto el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no tienen el mismo valor de k ($k=0$ en este caso), si no para otro valor de k , típicamente en la frontera de la zona de Brillouin o sus proximidades.

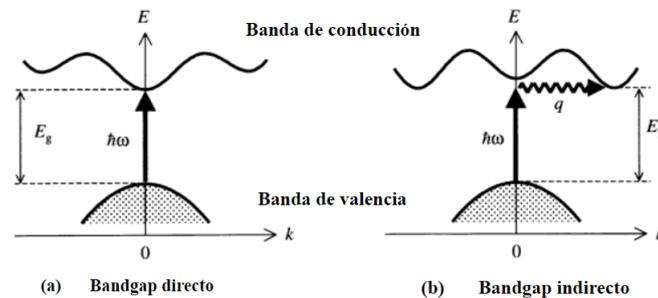


Figura 2.2: Representación esquemática de la diferencia entre transiciones en bandgaps directos (a) y bandgaps indirectos (b). Figura extraída y modificada de la referencia [3].

La conservación del momento implica que el vector de onda del electrón no cambia significativamente durante el proceso de absorción de un fotón. Sin embargo, para un bandgap indirecto el vector de onda del electrón debe cambiar de forma notable para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Este cambio es demasiado grande para que se produzca como consecuencia de la interacción con un fotón: la transición debe involucrar a un fonón para que se conserve el momento. En cambio, en un bandgap directo no es necesaria la presencia de fonones para que ocurran transiciones entre bandas.

2.1.2. Luminiscencia en sólidos

El proceso por el cual se emite luz en un sólido como consecuencia de una transición radiativa se llama luminiscencia. Existen dos tipos principales de luminiscencia:

- *Fotoluminiscencia*: se produce una re-emisión de luz tras la absorción de un fotón. Como se comentó anteriormente, la absorción de un fotón generará un par electrón-hueco que posteriormente se recombinarán radiativamente.
- *Electroluminiscencia*: la emisión de luz es causada por la recombinación radiativa de electrones y huecos inyectados eléctricamente.

Ya que en este trabajo utilizaremos bombeo óptico mediante el uso de un láser, nos centraremos en el proceso de fotoluminiscencia. En este caso la luminiscencia se produce cuando un electrón excitado a la banda de conducción cae de nuevo a la banda de valencia. Esto equivale a la aniquilación del par electrón-hueco.

La probabilidad de emisión espontánea entre dos niveles de energía está determinado por el coeficiente de Einstein A . Supongamos que el nivel superior tiene una población de N electrones en el instante t . La tasa de emisión radiativa está dada entonces por:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{Radiativa}} = -AN \quad (2.2)$$

cuya solución es:

$$N(t) = N(0)e^{-At} = N(0)e^{-t/\tau_R} \quad (2.3)$$

donde $\tau_R = A^{-1}$ es la vida media radiativa de la transición. Los electrones en estados excitados pueden decaer también mediante procesos no radiativos. Por ejemplo, un electrón podría perder energía en forma de fonones o transferir su energía a defectos del cristal. Si estos procesos no radiativos ocurren de manera más rápida que los procesos radiativos, no se emitirá apenas luz, por lo que será importante, en principio, partir de una muy buena calidad cristalina de los cristales 2D bajo estudio. Considerando también procesos no radiativos, la ecuación 2.3 se transforma en:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{Total} = -N \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad (2.4)$$

donde τ_{NR} es la vida media de los procesos no radiativos. Podemos definir ahora la eficiencia lumínica como el ratio entre las tasas de procesos radiativos y no radiativos:

$$\eta_R = \frac{1}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}}} \quad (2.5)$$

Si $\tau_R \ll \tau_{NR}$, se tiene que $\eta_R \simeq 1$ y nos acercamos a la mayor cantidad de luz emitida posible. Por el contrario, si $\tau_R \gg \tau_{NR}$, se tiene que $\eta_R \simeq 0$ y la emisión de luz se vuelve un proceso muy ineficiente.

La luminiscencia de un material depende enormemente del tipo de bandgap que posea dicho material. Distinguimos de nuevo los casos de bandgap directo e indirecto mostrados en la figura 2.2.

Materiales de bandgap directo

En un material de bandgap directo, la emisión de fotones se produce cuando un electrón en el mínimo de la banda de conducción se recombina con un hueco en el máximo de la banda de valencia, cuando este máximo y mínimo coinciden en el espacio de k . En este caso las transiciones ópticas tienen vidas medias cortas, en el rango de $10^{-8} - 10^{-9}$ s y se espera una alta eficiencia lumínica.

Los electrones excitados y los huecos decaen rápidamente a los niveles más bajos de energía en sus respectivas bandas mediante la emisión de fonones, acumulándose en dichos niveles antes de recombinarse.

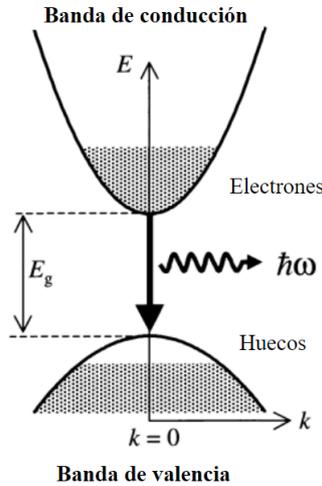


Figura 2.3: Diagrama del proceso de luminiscencia en un material de bandgap directo. Figura extraída y modificada de la referencia [3].

Dado que el momento del fotón es despreciable frente al momento del electrón, el electrón y el hueco que se recombinan deben tener el mismo vector \vec{k} . En un material de bandgap directo, la emisión tiene lugar en las cercanías de $k=0$ en el espacio de momentos y produce un fotón con energía E_g . El fotón emitido siempre tiene una energía similar a la energía del bandgap, independientemente del proceso de excitación previo. El espectro de luminiscencia consiste pues en un pico de emisión cercano a la energía de bandgap. Sin embargo, en el espectro de absorción, en el que se observa un espectro continuo a partir de la energía umbral de E_g .

Materiales de bandgap indirecto

En un material de bandgap indirecto, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia corresponden a valores de k distintos en la zona de Brillouin. Dado que el momento se debe conservar, este proceso requiere la emisión o absorción de un fonón. Esto convierte la emisión óptica en un proceso de segundo orden con una probabilidad de transición relativamente baja. La eficiencia lumínica será en consecuencia baja. En general, los materiales de bandgap indirecto son emisores de luz de baja calidad.

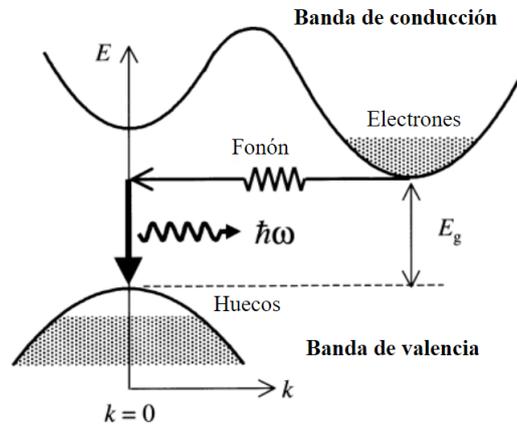


Figura 2.4: Diagrama del proceso de luminiscencia en un material de bandgap indirecto. Figura extraída y modificada de la referencia [3].

2.1.3. Proceso de excitación y relajación

Consideramos ahora la fotoluminiscencia de un semiconductor de bandgap directo que ha sido excitado mediante un fotón con energía superior al bandgap E_g . Esto supone que el electrón que ha saltado a la banda de conducción no tiene por qué estar inicialmente en el estado de menor energía dentro de la banda. De hecho si la energía del fotón es estrictamente superior al bandgap este no será el caso. No obstante, los electrones no permanecen mucho tiempo en esos estados superiores, ya que rápidamente pierden energía emitiendo fonones. La interacción electrón-fonón es muy fuerte en la mayoría de sólidos y estos procesos de dispersión ocurren en escalas temporales del orden de los 100 fs (10^{-13} s). Esto es un proceso mucho más rápido que las transiciones radiativas. Por tanto, una vez electrón y hueco se recombinan ambos tienen la menor energía posible en sus bandas. Esto explica que siempre se obtenga una energía en la emisión óptica en torno a la energía del bandgap.

Una vez electrón y hueco están en el fondo de las bandas, el tiempo transcurrido entre la interacción con fonones y la recombinación radiativa permite la formación de distribuciones térmicas. La distribución de los electrones excitados ópticamente y los huecos se puede describir por medio de la estadística de Fermi-Dirac. De esta forma, la densidad total de electrones y huecos en sus respectivas bandas está dado por:

$$N_e = \int_{E_g}^{\infty} g_C(E) f_C(E) dE \quad (2.6)$$

donde $g_C(E)$ es la densidad de estados en la banda de conducción y $f_C(E)$ es la distribución de Fermi-Dirac para electrones libres.

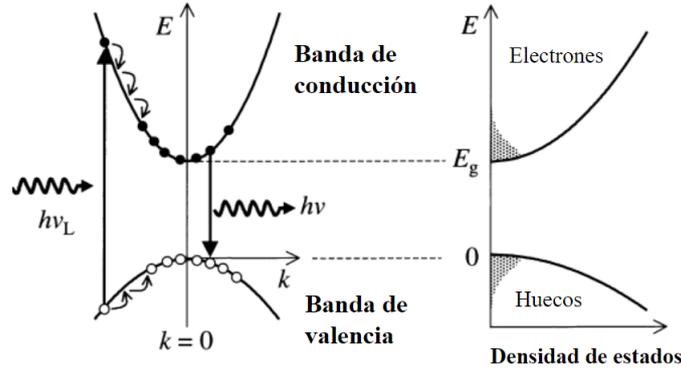


Figura 2.5: Diagrama del proceso de relajación térmica de electrones y huecos previo a la emisión térmica. Figura extraída y modificada de la referencia [3].

2.2. Excitones

La absorción de un fotón durante una transición energética entre bandas de un semiconductor genera un electrón adicional en la banda de conducción y la aparición del hueco que deja el electrón en la banda de valencia. Estas partículas de carga opuesta se crean de forma simultánea en el mismo punto del espacio e interactúan entre sí mediante fuerzas de Coulomb. Si las circunstancias son propicias para ello (caso en el que las funciones de onda asociadas a los electrones y huecos solapan debido al confinamiento de estos en dimensiones del espacio comparables a unas cuantas celdas unidad), el par electrón-hueco puede permanecer ligado durante un tiempo. Esta cuasipartícula neutra se llama excitón, y se denota por X_O .

También puede darse la situación de que se creen sistemas más complejos. En caso de que haya un electrón y dos huecos o viceversa, se habla de

excitones cargados o triones (X^+ o X^-). Un sistema de dos excitones neutros ligados entre sí se denomina biexcitón (XX).

Los excitones solo podrán ser estables si el potencial atractivo al que están sometidos es suficientemente grande como para protegerlos de las colisiones con fonones. La energía máxima de los fonones de origen térmico se puede aproximar por $K_B T$, lo cual a temperatura ambiente se traduce en una energía en torno a los 0.025 eV. Debe tenerse en cuenta que los excitones son por definición sistemas inestables destinados a recombinarse mediante un proceso de aniquilación entre electrón y hueco. Durante este proceso se emitirá un fotón cuya energía será igual a la energía de enlace del excitón de origen (algo inferior a la energía del bandgap del material, ya que la energía del excitón vendrá dada por la diferencia del bandgap del material y la energía debida a la interacción de Coulomb en el par electrón-hueco).

Esta emisión óptica es el principal punto de interés de nuestro estudio sobre excitones en materiales bidimensionales. Es más, debido a la baja dimensionalidad en la dirección fuera del plano de los materiales 2D, la formación de excitones se favorece, siendo la principal contribución a la luminiscencia en estos materiales (frente a la luminiscencia debido a la recombinación de electrones y huecos libres, que es minoritaria). Cuando se habla entonces de excitones estables, se entiende que nos referimos a una estabilidad relativa a la interacción con fonones.

Existen dos tipos principales de excitones, representados en la figura 2.6: excitones de Wannier-Mott y excitones de Frenkel. Analizaremos sus características en las dos próximas secciones.

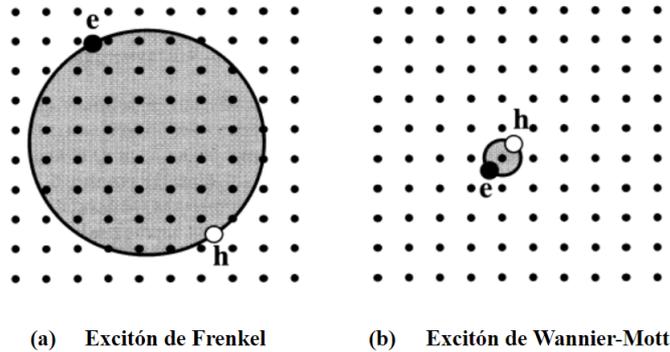


Figura 2.6: Diagrama esquemático de un excitón de Frenkel (a) y un excitón de Wannier-Mott. Figura extraída y modificada de la referencia [3].

2.2.1. Excitones de Wannier-Mott

Los excitones de Wannier-Mott, también llamados excitones libres, tienen un radio grande que engloba muchos átomos del cristal en el que se alojan. Se trata por tanto de excitones deslocalizados que se pueden mover libremente por el cristal. Este tipo de excitones suelen encontrarse en materiales con una constante dieléctrica elevada, como es el caso de los semiconductores. Como puede verse en la expresión 2.7 y 2.8, la energía de enlace del excitón disminuye al aumentar la constante dieléctrica del material y el radio de Bohr del excitón aumenta. Dado que la distancia entre electrón y hueco es mucho mayor que el espaciado atómico, se puede considerar que tanto electrón como hueco se mueven por un medio dieléctrico uniforme. Este sistema es por tanto parecido a un positronio (sistema metaestable formado por un electrón y un positrón), y se puede analizar mediante el modelo atómico de Bohr. Sus niveles de energía vendrán dados por:

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0 \epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_X}{n^2} \quad (2.7)$$

siendo R_H la constante de Rydberg para el hidrógeno. Se define $R_X = \mu/m_0 \epsilon_r^2$ como la constante de Rydberg para el excitón. El radio del par electrón-hueco es:

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \varepsilon_r a_H n^2 = a_X n^2 \quad (2.8)$$

siendo a_H el radio de Bohr, y definimos $a_X = m_0 \varepsilon_r a_H / \mu$ como el radio de Bohr del excitón. Se observa que la mayor energía de enlace y el menor radio se obtienen para $n=1$. Nótese que si r_n se vuelve comparable con el tamaño de la celda unidad del cristal, la aproximación deja de ser válida.

Nos centramos ahora en el proceso de formación de un excitón libre. Este proceso genera un par electrón-hueco con el mismo vector de onda \vec{k} . Los excitones solo pueden formarse si las velocidades de grupo de electrón y hueco son iguales, de forma que ambos puedan viajar de forma conjunta por el cristal. La velocidad de grupo de un electrón en una banda de energía es:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \quad (2.9)$$

Esto implica que la condición anterior solo se satisface si el gradiente de la banda de conducción y de la banda de valencia son iguales en el punto de la zona de Brillouin en la que ocurre la transición. Dado que todas las bandas poseen gradiente nulo en el centro de la zona de Brillouin, se espera que se puedan formar excitones para $\vec{k}=0$. La energía del excitón creado en tales circunstancias será la energía del bandgap menos la energía de enlace debida a la interacción coulombiana:

$$E_n = E_g - \frac{R_X}{n^2} \quad (2.10)$$

Luego la formación de excitones requiere que la energía del fotón incidente sea igual o mayor a E_n . La probabilidad de creación de un excitón es elevada, dado que es energéticamente favorable frente a la opción de tener un electrón y hueco libres. Las energías de ligadura típicas de los excitones libres en materiales masivos como el GaAs están en torno a los 0.01 eV, por lo que no son estables frente a procesos de dispersión con fonones a temperatura

ambiente. A menos que se aumente su energía de ligadura de alguna manera (caso de los materiales 2D como se verá más adelante), los excitones libres solo se pueden observar a temperaturas criogénicas.

Hasta ahora hemos trabajado con excitones de manera individual, pero en un experimento real en el que excitamos una muestra con un láser se generará una gran cantidad de excitones en el cristal. La densidad de excitones será proporcional a la potencia de láser con la que estemos incidiendo. Es natural investigar entonces los efectos que tiene sobre el experimento la densidad excitónica en la muestra. Para bajas potencias del láser, la densidad excitónica será en concordancia baja y el efecto predominante serán las interacciones excitón-fonón. Si aumentamos la potencia del láser, llegará un momento en el que la densidad excitónica será tan alta que no será posible ignorar las interacciones entre excitones. Esta densidad crítica se llama densidad de Mott, y es aproximadamente igual al inverso del volumen del excitón:

$$N_{Mott} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_n^3} \quad (2.11)$$

Cuando la densidad excitónica se aproxima al valor N_{Mott} , empiezan a aparecer una serie de procesos que incluyen la formación de biexcitones y la condensación de Bose-Einstein, haciendo que la formación de excitones no sea estable (para estos valores de densidad excitónica, las funciones de onda de los excitones comienzan a solaparse).

2.2.2. Excitones de Frenkel

Los excitones de Frenkel, a diferencia de los excitones libres, tienen radios mucho menores, comparables al tamaño de la celda unidad del cristal. Se trata por tanto de excitones fuertemente ligados a átomos concretos y tienen una movilidad mucho más reducida que los excitones libres. Este tipo de excitones tiene lugar en materiales con una constante dieléctrica relativamente baja, obteniéndose por tanto una energía de ligadura mayor que para el caso de los excitones de Wannier y un radio mucho menor. No hay un mo-

delo teórico sencillo análogo al usado para los excitones libres que modelice los excitones de Frenkel: para su tratamiento riguroso son necesarias técnicas propias de la física atómica y molecular.

Las energías de ligadura típicas para excitones de Frenkel están en el rango de 0.1 – 1 eV, por lo que en principio este tipo de excitones serían observables a temperatura ambiente (energías típicas de 25 meV).

2.3. Confinamiento cuántico

Si consideramos un cristal con unas dimensiones lo suficientemente pequeñas, tenemos que tener en cuenta efectos de confinamiento cuántico. Como consecuencia del principio de indeterminación de Heisenberg, si confinamos una partícula de masa m a una región del eje x de longitud Δx , estaremos introduciendo una incertidumbre en su momento dada por:

$$\Delta p_x \approx \frac{\hbar}{\Delta x} \quad (2.12)$$

Si la partícula es por lo demás libre, el confinamiento en la dirección x proporcionará a la partícula una energía cinética adicional dada por:

$$E_{confinamiento} = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} \quad (2.13)$$

Esta energía de confinamiento será relevante si es comparable o incluso mayor a la energía de la partícula debida a sus vibraciones térmicas en la dirección x . Esta condición se puede expresar como:

$$E_{confinamiento} \approx \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} > \frac{1}{2}K_B T \quad (2.14)$$

de donde se deduce que los efectos cuánticos adquieren importancia si:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar^2}{mK_B T}} \quad (2.15)$$

Las estructuras cuánticas se pueden clasificar según los electrones estén confinados en una, dos o tres dimensiones

- *Pozos cuánticos*: confinamiento en una dimensión, dos grados de libertad.
- *Hilos cuánticos*: confinamiento en dos dimensiones, un grado de libertad.
- *Puntos cuánticos*: confinamiento en tres dimensiones, cero grados de libertad.

2.3.1. Excitones en pozos cuánticos

La energía de ligadura de los excitones es significativamente mayor en un pozo cuántico que en un material tridimensional. Esto se debe al confinamiento cuántico de electrones y huecos, que fuerza a dicha pareja a permanecer más juntos de lo que estarían si el sistema tuviera más grados de libertad. Una de las consecuencias más útiles de esta mejora es el hecho de que los excitones pueden permanecer estables en pozos cuánticos incluso a temperatura ambiente.

2.3.2. Puntos cuánticos

Un punto cuántico puede considerarse como un pozo cuántico tridimensional, sin ningún grado de libertad. Para un punto cuántico de dimensiones (d_x, d_y, d_z) , sus niveles de energía vendrán dados por:

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{d_x^2} + \frac{n_y^2}{d_y^2} + \frac{n_z^2}{d_z^2} \right) \quad (2.16)$$

donde los números cuánticos n_x , n_y y n_z especifican los niveles cuantizados en cada dirección. El espectro de energía de esta estructura es completamente discreto, y por tanto análogo al espectro de energía de un átomo. La diferencia es que en este caso podemos alterar la posición de los niveles de energía modificando el tamaño del punto cuántico.

Confinando los portadores en las tres dimensiones, se incrementa el solapamiento entre las funciones de onda de electrón y hueco y con ello se aumenta la eficiencia de emisión óptica por recombinación de estos. Para conseguir emisión cuántica (emisión de fotones de uno en uno), en última instancia, es necesario conseguir un sistema de dos niveles de energía en el que mediante la desexcitación de un nivel a otro se emita un único fotón. Esto se puede obtener fabricando las mencionadas estructuras de punto cuántico mediante confinamiento cuántico en las tres direcciones del espacio en estructuras de unos pocos nanómetros o, alternativamente, generando niveles de energía discretos asociados a defectos en el cristal entre los que puedan darse transiciones preferentes entre dos de estos niveles de energía.

Cabe destacar que dichos emisores cuánticos representan uno de los elementos básicos para aplicaciones en fotónica cuántica, por lo que es de alto interés, tanto para estudios fundamentales como para aplicaciones prácticas, conseguir fabricar este tipo de emisores en materiales de interés tecnológico. En este trabajo se propone fabricar y caracterizar emisores cuánticos en materiales 2D mediante irradiación con iones pesados, como se comentará más adelante.

2.4. Medidas de correlación temporal

En esta sección, se van a introducir los principios básicos sobre la estadística en la emisión de fotones individuales, así como la metodología ampliamente utilizada para llevar a cabo el conteo de dicha emisión cuántica mediante medidas de correlación temporal en la emisión de fotones.

2.4.1. Estadística fotónica

En la física clásica, se considera que la luz es una onda electromagnética. El tipo de luz más estable es un haz de luz perfectamente coherente, con frecuencia angular ω , fase ϕ y amplitud ε_0 , descrito por:

$$\varepsilon(x, t) = \varepsilon_0 \sin(kx - \omega t + \phi) \quad (2.17)$$

siendo $\varepsilon(x, t)$ el campo eléctrico asociado a la onda y k el número de onda. Si suponemos que el haz tiene una potencia constante P , el número promedio de fotones en un segmento del haz de longitud L viene dado por:

$$\bar{n} = \Phi L/c \quad (2.18)$$

donde Φ es el flujo de fotones. Tomamos L suficientemente grande como para que \bar{n} sea un número entero bien definido. Dividimos el segmento en N subsegmentos de longitud L/N de tal forma que la probabilidad de encontrar un fotón en cualquier subsegmento es pequeña y la probabilidad de encontrar dos o más fotones es despreciable. Nos preguntamos ahora cual es la probabilidad $\mathcal{P}(n)$ de encontrar n fotones en un haz de longitud L dividido en N subsegmentos. Esto es equivalente a hallar la probabilidad de encontrar n subsegmentos que contienen un fotón y $N - n$ subsegmentos que no contienen fotones. Esto se puede modelar mediante la *distribución binomial*:

$$\mathcal{P}(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (2.19)$$

En el límite cuando $N \rightarrow \infty$ la distribución binomial se transforma en la conocida como *distribución de Poisson*. Teniendo en cuenta que $p = \bar{n}/N$, la probabilidad que buscamos viene dada por:

$$\mathcal{P}(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} \exp -\bar{n}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.20)$$

Una distribución de Poisson es generalmente usada para modelar procesos aleatorios con una baja probabilidad de ocurrir y cuyo resultado es un valor entero, y está unívocamente caracterizada por su valor medio \bar{n} . La *varianza* es una medida de como la distribución fluctúa alrededor de su valor medio, y se calcula como el cuadrado de la *desviación estándar*:

$$\text{Var}(n) = (\Delta n)^2 = \sum_{n=0}^{\infty} (n - \bar{n})^2 \mathcal{P}(n) \quad (2.21)$$

En una distribución de Poisson la varianza es igual a su valor medio: $\bar{n} = (\Delta n)^2$, luego la desviación estándar toma el valor:

$$\Delta n = \sqrt{\bar{n}} \quad (2.22)$$

Dada esta descripción de la luz, es posible hacer una clasificación cualitativa de la luz en tres grandes grupos:

- **Estadística subpoissoniana:** $\Delta n < \sqrt{\bar{n}}$
- **Estadística de Poisson:** $\Delta n = \sqrt{\bar{n}}$
- **Estadística superpoissoniana:** $\Delta n > \sqrt{\bar{n}}$

Los casos de estadística poissoniana y superpoissoniana se pueden explicar con un tratamiento clásico de la luz. El caso poissoniano se ha derivado para el caso más favorable posible (luz perfectamente coherente), así que es de esperar que en general la distribución de fotones tenga más fluctuaciones en un caso práctico. La estadística subpoissoniana sin embargo es aún más estable que la luz más estable que proporciona la física clásica, por lo que para explicar este fenómeno será necesario recurrir a la naturaleza fotónica de la luz.

2.4.2. Experimento clásico de Hanbury Brown-Twiss

En la sección anterior se clasificó la luz desde un punto de vista estadístico y se llegó a la conclusión de que la luz subpoissoniana era una prueba de la naturaleza fotónica de la luz. En esta sección tendremos un enfoque distinto, basado en los experimentos realizados por R. Hanbury Brown y R.Q. Twiss a mediados del siglo pasado. Estos experimentos (de ahora en adelante, *HBT*) conducen de forma natural a estudiar el comportamiento de la llamada *función de correlación de segundo orden* $g^{(2)}(\tau)$. Será de interés estudiar que valores toma dicha función para distintos tipos de luz dentro del marco de la física clásica. Posteriormente se verá que la teoría cuántica de la luz predice valores de $g^{(2)}(\tau)$ incompatibles con una descripción clásica. Esto nos permitirá introducir el concepto de *luz desagrupada* y su aplicación práctica inmediata: la detección de *fuentes de fotones individuales*.

Hanbury Brown y Twiss eran astrónomos interesados en medir el diámetro de estrellas. El método tradicional para hacer esto era el interferómetro de Michelson, que se detalla en la figura 2.7 (izquierda). La luz de la estrella se recoge mediante dos espejos separados por una distancia d entre sí, y se dirige a través de dos ranuras hacia el telescopio. La idea detrás de este montaje experimental es, conociendo la distancia a la Tierra de la estrella en cuestión, hallar su diámetro a partir de la observación de los patrones de interferencia producidos en el sistema por la luz proveniente de la estrella.

La precisión del interferómetro de Michelson estaba limitada en la práctica por la separación entre espejos d y la dificultad de enfocar la luz a mayores

valores de d . Para superar esta limitación, Hanbury Brown y Twiss propusieron en 1955 el montaje que se ve en la figura 2.7 (derecha).

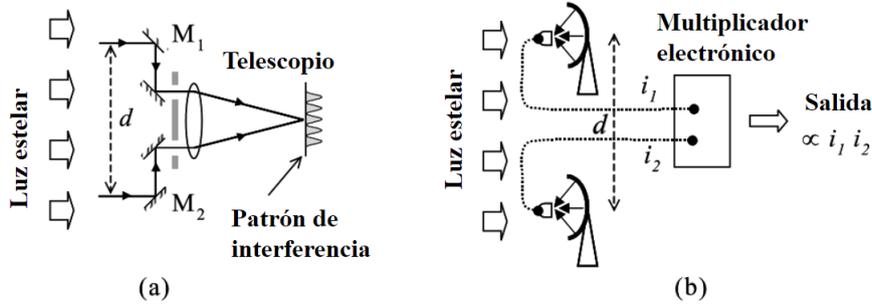


Figura 2.7: (a) Interferómetro estelar de Michelson. Si un haz de luz coherente incide en los espejos M_1 y M_2 se produce un patrón de interferencia en el plano focal del telescopio. (b) Interferómetro estelar HBT. La luz captada en dos detectores separados genera dos corrientes i_1 e i_2 que se correlacionan entre sí. Figura extraída y modificada de la referencia [4].

A grandes rasgos el funcionamiento del interferómetro de intensidad se puede describir de la siguiente forma: se mide la correlación entre dos fotocorrientes i_1 e i_2 generadas por la luz estelar al incidir sobre dos fotomultiplicadores respectivamente. Un circuito multiplicador electrónico asegura que el resultado del experimento sea proporcional al promedio temporal de $i_1 i_2$. Esto a su vez es proporcional a $I_1 I_2$, siendo I_1 e I_2 a su vez las intensidades de luz incidentes en ambos detectores. Si la distancia d es pequeña, los dos detectores recogerán luz de la misma área de la fuente y en consecuencia $I_1(t)$ e $I_2(t)$ serán iguales. Si se aumenta d los detectores serán capaces de distinguir luz proveniente de distintos ángulos, por lo que $I_1(t) \neq I_2(t)$ y el promedio temporal de $I_1(t)I_2(t)$ variará en consonancia.

Este experimento planteó dificultades conceptuales en su momento. Ya era conocida por entonces la naturaleza cuántica de la luz, y por tanto se asumía que cada evento individual de fotodetección que tenía lugar en los detectores era producto de un proceso estadístico con origen en la mecánica cuántica. Surgió entonces la pregunta de cómo era posible que procesos estadísticos separados pudieran estar correlacionados.

Función de correlación de segundo orden

Para solventar las dificultades conceptuales de su anterior experimento, Hanbury Brown y Twiss diseñaron en 1956 un dispositivo experimental que pasaría a conocerse como *experimento HBT*, y que se detalla en la figura 2.8.

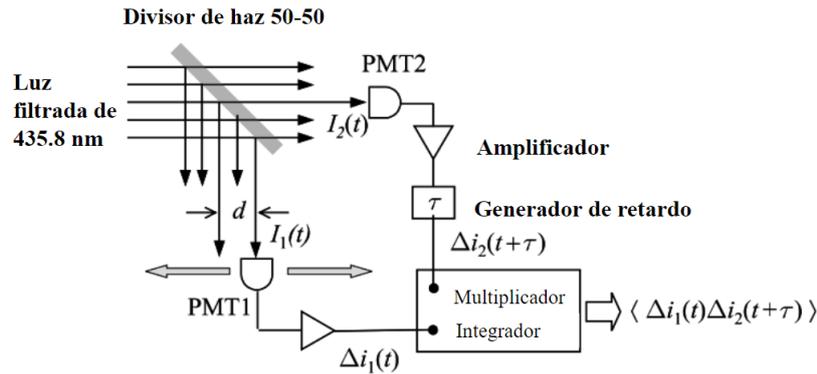


Figura 2.8: Esquema del experimento HBT de correlación de intensidades. La luz proveniente de una lámpara de mercurio se filtra de forma que solo incida la línea de emisión de 435.8 nm sobre los fotomultiplicadores PMT1 y PMT2. Las intensidades son amplificadas y sobre una de ellas se aplica un retardo τ . PMT1 se encuentra sobre un raíl que permite detectar luz de fuentes separadas por una distancia d . Figura extraída y modificada de la referencia [4].

En este experimento, un haz de luz de longitud de onda $\lambda = 435.8$ nm proveniente de una lámpara de mercurio se divide en dos mediante un espejo semi-plateado que actúa como un divisor de haz, de forma que cada uno de los dos haces resultantes es detectado por dos fotomultiplicadores independientes PMT1 y PMT2. Estos fotomultiplicadores generan unas fotocorrientes i_1 e i_2 respectivamente que alimentan sendos amplificadores, de donde emergen unas señales proporcionales a las fluctuaciones de las corrientes (Δi_1 y Δi_2). Una de estas corrientes se dirige después a un generador de retardo electrónico ajustado a un valor τ . Finalmente ambas corrientes llegan a un integrador que multiplica ambas corrientes y las promedia durante un largo tiempo. La señal obtenida finalmente es proporcional a $\langle \Delta i_1(t) \Delta i_2(t + \tau) \rangle$, donde $\langle \dots \rangle$ representa el promedio temporal. Dado que las fotocorrientes eran proporcionales a la intensidad incidente, se deduce que la salida es también proporcional a $\langle \Delta I_1(t) \Delta I_2(t + \tau) \rangle$, siendo I_1 e I_2 las intensidades de luz incidentes en los detectores y Δi_1 y Δi_2 sus respectivas fluctuaciones.

La luz emitida por la lámpara de mercurio proviene de muchos átomos diferentes. Esto implica que la luz que observamos es resultado de la suma de millones de emisiones de luz con una fase aleatoria. La consecuencia de esto son fluctuaciones de la intensidad de la luz en escalas de tiempo comparables al tiempo de coherencia τ_c . Una fuente de luz de estas características se denomina caótica, para resaltar la aleatoriedad inherente al proceso de emisión a nivel microscópico.

El experimento HBT se basa en la idea de que las fluctuaciones de intensidad de un haz de luz están relacionadas con su coherencia. Si la luz incidente en los detectores es coherente, las fluctuaciones de intensidades estarán correlacionadas entre sí. Ajustando la distancia d a cero, desde una perspectiva clásica, se puede expresar la variación temporal de la intensidad en el detector como:

$$I_1(t) = I_2(t) = I(t) = \langle I \rangle + \Delta I(t) \quad (2.23)$$

La intensidad incidente en el divisor de haz es entonces $2I(t)$ y $\Delta I(t)$ representa la desviación de la intensidad media $\langle I \rangle$. Para intensidades idénticas en ambos detectores, la señal de salida es proporcional a $\langle \Delta I(t)\Delta I(t + \tau) \rangle$. Si fijamos el retardo τ a cero:

$$\langle \Delta I(t)\Delta I(t + \tau) \rangle_{\tau=0} = \langle \Delta I(t)^2 \rangle \quad (2.24)$$

El promedio de las fluctuaciones $\langle \Delta I(t) \rangle$ es por definición nula, pero $\langle \Delta I(t)^2 \rangle$ será distinta de cero debido a la naturaleza caótica de la luz de la lámpara de mercurio. Luego para $\tau=0$ existe una señal no nula. Por otra parte, para tiempos $\tau \gg \tau_c$ no existirá correlación alguna entre las fluctuaciones de intensidad de ambas intensidades y el promedio se anulará:

$$\langle \Delta I(t)\Delta I(t + \tau) \rangle_{\tau \gg \tau_c} = 0 \quad (2.25)$$

Luego la señal se desvanece para valores $\tau \gg \tau_c$. Esto significa que es posible determinar τ_c midiendo la señal de salida como función de τ . En sus experimentos originales, Hanbury Brown y Twiss fijaron τ a cero y variaron d . Según aumentaba d , la coherencia espacial de la luz incidente en ambos detectores disminuía hasta que la correlación entre ΔI_1 y ΔI_2 desaparecía y la señal de salida caía a cero. Para analizar cuantitativamente los resultados del experimento HBT es útil definir la llamada *función de correlación de segundo orden*:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \mathcal{E}^*(t)\mathcal{E}^*(t+\tau)\mathcal{E}(t)\mathcal{E}(t+\tau) \rangle}{\langle \mathcal{E}^*(t)\mathcal{E}(t) \rangle \langle \mathcal{E}^*(t+\tau)\mathcal{E}(t+\tau) \rangle} = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} \quad (2.26)$$

donde $\mathcal{E}(t)$ e $I(t)$ son el campo eléctrico e intensidad del haz en el instante t respectivamente.

Consideramos ahora una fuente de luz con una intensidad promedio constante tal que $\langle I(t) \rangle = \langle I(t+\tau) \rangle$. Asumiremos también que trabajamos con luz espacialmente coherente que proviene de un área pequeña de la fuente. De esta forma, la función de correlación de segundo orden nos permite estudiar la coherencia temporal de la fuente. La escala temporal de las fluctuaciones de intensidad viene determinada por el tiempo de coherencia de la fuente τ_c . Si $\tau \gg \tau_c$, las fluctuaciones de intensidad en los instantes t y $t+\tau$ no tendrán ninguna correlación. Teniendo en cuenta que

$$I(t) = \langle I \rangle + \Delta I(t) \quad \langle \Delta I(t) \rangle = 0 \quad (2.27)$$

se deduce lo siguiente:

$$\begin{aligned}
\langle I(t)I(t+\tau) \rangle_{\tau \gg \tau_c} &= \langle (\langle I \rangle + \Delta I(t))(\langle I \rangle + \Delta I(t+\tau)) \rangle \\
&= \langle I \rangle^2 + \langle I \rangle \langle \Delta I(t) \rangle + \langle I \rangle \langle \Delta I(t+\tau) \rangle \\
&\quad + \langle \Delta I(t) \Delta I(t+\tau) \rangle \\
&= \langle I \rangle^2
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Luego para la función de correlación:

$$g^{(2)}(\tau \gg \tau_c) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{\langle I(t) \rangle^2}{\langle I(t) \rangle^2} = 1 \tag{2.29}$$

En el caso opuesto, para $\tau \ll \tau_c$, existirá cierta correlación entre las intensidades. En particular para $\tau=0$:

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle I(t)^2 \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \tag{2.30}$$

Para cualquier dependencia temporal de la intensidad $I(t)$ se cumple lo siguiente:

$$g^{(2)}(0) \geq 1 \qquad g^{(2)}(0) \geq g^{(2)}(\tau) \tag{2.31}$$

Estos resultados entran dentro de lo que intuitivamente cabría esperar. Para $\tau=0$, es evidente que $\langle I(t)^2 \rangle \geq \langle I(t) \rangle^2$ y a medida que aumenta τ y supera el tiempo de coherencia de la fuente τ_c se espera que el valor de la función de correlación tienda a 1. A continuación se recogen en una tabla los valores de la función de correlación para distintos tipos y perfiles de luz:

Hasta ahora hemos optado por un tratamiento semi-clásico en el que hemos tratado la luz como una onda electromagnética clásica y la teoría cuántica solo se introduce en el proceso de fotodetección. Bajo estas hipótesis hemos

Fuente de luz	Propiedades	Comentario
Toda luz clásica	$g^{(2)}(0) \geq 1$	$g^{(2)}(0) = 1$ si $I(t) = \text{cte.}$
Luz perfectamente coherente	$g^{(2)}(0) \geq g^{(2)}(\tau)$ $g^{(2)}(\tau) = 1$	Aplica a todo τ
Luz caótica gaussiana	$g^{(2)}(\tau) = 1 + \exp[-\pi(\tau/\tau_c)^2]$	$\tau_c =$ tiempo de coherencia
Luz caótica lorentziana	$g^{(2)}(\tau) = 1 + \exp(-2\ \tau\ /\tau_0)$	$\tau_0 =$ tiempo de vida medio

Tabla 2.1: Propiedades de la función de correlación de segundo orden $g^{(2)}(\tau)$ para distintos casos de luz clásica.

inferido una serie de propiedades para $g^{(2)}(\tau)$. En la siguiente sección reconsideraremos el experimento HBT con un punto de vista cuántico: trataremos a la luz como fotones incidentes en el divisor de haz. Veremos que este cambio de paradigma permite obtener resultados diferentes a los hallados hasta el momento. En particular, veremos que es posible tener luz con $g^{(2)} < 1$, en contraposición a los resultados clásicos.

2.4.3. Experimento de Hanbury Brown-Twiss para fotones

Consideramos ahora un experimento HBT ligeramente modificado para tener en cuenta la naturaleza fotónica de la luz. La figura 2.9 representa un esquema del dispositivo experimental. Un haz de fotones incide en un divisor de haz 50 : 50. Los haces resultantes llegan a los detectores D1 y D2, cuyas salidas alimentan un contador electrónico, que mide simultáneamente el tiempo transcurrido entre las señales provenientes de D1 y D2 y el número de pulsos de cada detector.

Dado que el número de cuentas registradas en el fotodetector es proporcional a la intensidad, se plantea una nueva versión de la función de correlación de segundo orden clásica:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle n_1(t)n_2(t+\tau) \rangle}{\langle n_1(t) \rangle \langle n_2(t+\tau) \rangle} \quad (2.32)$$

siendo $n_i(t)$ el número de cuentas registradas en el detector i en el ins-

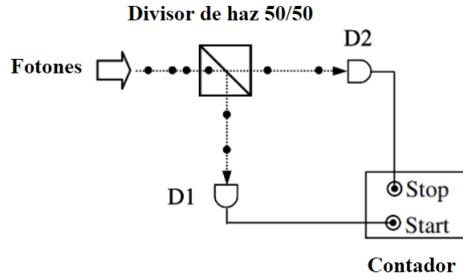


Figura 2.9: Experimento HBT para un flujo de fotones incidente en el divisor de haz. Los pulsos de los detectores D1 y D2 inician y paran respectivamente un contador electrónico. D1 y D2 cuentan el número de detecciones y el tiempo transcurrido entre detecciones. Figura extraída y modificada de la referencia [4].

tante t . Se observa que la función de correlación así definida depende de la probabilidad de detectar un fotón en D1 en el instante t y otro fotón en D2 en el instante $t + \tau$, o equivalentemente la probabilidad condicionada de detectar un fotón en D2 en un momento $t = \tau$ habiendo detectado previamente un fotón en D1 en $t = 0$.

En este nuevo enfoque permite resultados que previamente habíamos considerado imposibles dentro del marco de la física clásica. Supongamos que la luz incidente consiste en un flujo de fotones tal que entre el paso de fotones sucesivos existe un amplio intervalo temporal. Cuando uno de esos fotones incide sobre el divisor de haz existe una probabilidad del 50 % de que se dirija al detector D1 y una probabilidad del 50 % de que se dirija al detector D2. Supongamos que se dirige a D1 y en consecuencia activa el contador electrónico. Dado que el fotón ha ido en dirección D1, es evidente que no ha ido en dirección D2 y por tanto no ha parado el contador. Luego el contador no registrará ningún evento para $\tau = 0$. Fijémonos ahora en el fotón inmediatamente posterior. De nuevo existe una probabilidad del 50 % de que tome cualquiera de las dos direcciones. Si vuelve a ir hacia D1, no sucederá nada y pasaremos a considerar el siguiente fotón. En algún momento, un fotón llegará a D2, parará el contador para un instante $\tau > 0$. Tenemos entonces una situación en la que no se esperan eventos para $\tau = 0$ pero sí se esperan para valores mayores de τ . Este resultado no es posible explicarlo con una teoría clásica de la luz.

La hipótesis de que la luz consiste en un flujo de fotones no impide re-

cuperar los resultados clásicos para la función de correlación. Supongamos ahora que el haz de luz consiste en grupos de fotones que llegan con muy poco tiempo de separación al divisor de haces. Estadísticamente, la mitad del grupo de fotones llegará al detector D1 y la otra mitad llegará al detector D2. En estas condiciones, existe una probabilidad alta de que ambos detectores registren eventos simultáneamente. En consecuencia, se espera una gran cantidad de eventos para tiempos $\tau \simeq 0$. Por otra parte, la probabilidad de que haya un intervalo temporal grande entre detecciones en D1 y D2 es baja y el número de eventos esperados decrece según aumenta τ . Esta situación en la que el número de eventos es alta para $\tau = 0$ y posteriormente decrece es perfectamente compatible con la descripción de onda electromagnética clásica que se discutió anteriormente.

2.4.4. Fotones agrupados y desagrupados

En la sección anterior se clasificó la luz en función de su comportamiento estadístico. Las dos posibilidades analizadas motivan una nueva clasificación de la luz, esta vez en función de como se distribuyan los fotones en el haz de luz incidente:

- Luz agrupada: $g^{(2)}(0) > 1$
- Luz coherente: $g^{(2)}(0) = 1$
- Luz desagrupada: $g^{(2)}(0) < 1$

Como se vio anteriormente, la luz perfectamente coherente tiene un valor para la función de correlación de $g^{(2)} = 1$. Para este tipo de luz, los intervalos de tiempo entre fotones son aleatorios y están modelizados por una distribución poissoniana. Como consecuencia de esto, se deduce que la probabilidad de parar el contador es la misma para cualquier instante τ y por tanto $g^{(2)}$ se vuelve una función constante e igual a 1.

La luz agrupada, como su nombre sugiere, consiste en un flujo de fotones que viajan juntos en racimos de forma sucesiva. Por lo tanto si se detecta

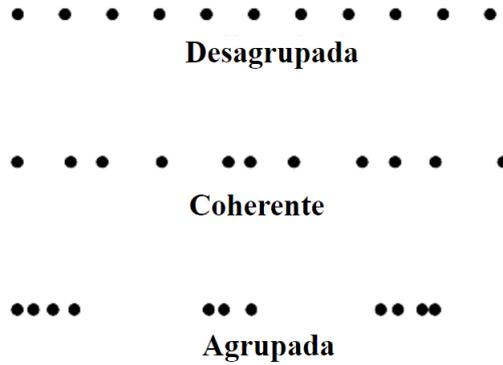


Figura 2.10: Comparativa entre flujos de fotones agrupados, luz coherente y fotones desagrupados. Para la luz coherente, el espaciado aleatorio obedece una distribución de Poisson. Figura extraída y modificada de la referencia [4].

un fotón para $t = 0$ la probabilidad de detectar un segundo fotón es alta inmediatamente después de la primera detección y decrece con el tiempo. En términos de la función de correlación, se espera que $g^{(2)}(0) > g^{(2)}(\infty)$. Para una interpretación clásica de la luz se vio que deben satisfacerse las condiciones 2.31, por lo que la luz agrupada es consistente con el enfoque clásico. También se deduce de 2.1 que la luz caótica (ambos perfiles gaussiano y lorentziano) satisface las mismas condiciones y se puede encajar dentro de la descripción de luz agrupada.

En el caso de luz desagrupada los fotones son emitidos con un espaciado temporal regular, en contraposición a la distribución aleatoria de los casos anteriores. Como consecuencia de este espaciado regular, existirán largos intervalos entre eventos de detección. Esto se traduce en una probabilidad baja de detectar un fotón en D2 tras detectar uno en D1 para valores bajos de τ , y esta probabilidad crecerá para valores de τ mayores. Para la función de correlación en este caso:

$$g^{(2)}(0) < g^{(2)}(\tau) \qquad g^{(2)}(0) < 1 \qquad (2.33)$$

Esto contradice claramente las condiciones derivadas para la luz clásica en 2.31, por lo que la observación de luz desagrupada es un efecto cuántico

sin contraparte clásica.

En la sección anterior, se propuso una clasificación de la luz en función de su comportamiento estadístico y se concluyó que el caso de la estadística sub-poissoniana se correspondía con la naturaleza cuántica de la luz. Es pertinente ahora preguntarse si la estadística sub-poissoniana y la desagrupación de los fotones son simplemente dos formas diferentes de describir el mismo fenómeno cuántico. La respuesta es que no se trata de fenómenos idénticos (ref. [5]), pero la situación habitual es que la mayoría de luz no clásica muestre tanto desagrupación de fotones como estadística sub-poissoniana a la vez.

2.4.5. Fuentes de fotones individuales

Una aplicación directa de la luz desagrupada es el desarrollo de fuentes de fotones individuales. La idea detrás de este mecanismo es construir una fuente que emita un único fotón en respuesta a una señal óptica e eléctrica. Un esquema de cómo podría ser un sistema de estas características se muestra en la figura 2.11. La fuente consiste de una única especie emisora (por ejemplo, un único átomo), que es excitado a un estado superior de energía mediante una señal. Al cabo de un tiempo el átomo vuelve a su estado fundamental, emitiendo en el proceso una serie de fotones. Cada uno de estos fotones tendrá una longitud de onda diferente, y dado que para cada transición solo se generará un fotón en cada proceso de excitación y decaimiento, será posible seleccionar uno de esos fotones (correspondiente a cierta transición) filtrando la luz emitida.

Consideramos ahora el espaciado temporal de los fotones en este sistema. Una vez la señal excite el átomo, este emitirá exactamente un fotón en un tiempo aproximadamente igual a la vida media radiativa τ_R . Hasta que no llega la siguiente señal no se emite ningún fotón más, momento en el cual el proceso se vuelve a repetir. Si la separación temporal entre señales es significativamente mayor que τ_R , la señal será capaz de controlar la separación temporal de los fotones producidos.

En la práctica, la forma de determinar si una fuente emite fotones de manera individual será estudiar la función de correlación de segundo orden asociada a un experimento HBT. Como se discutió anteriormente, bajo una descripción cuántica de la luz no se espera registrar ninguna detección para $\tau=0$: un mismo fotón no puede ser detectado por D1 y D2, y cualquier otro fotón posterior sería detectado para $\tau > 0$. Luego para un emisor de fotones individuales cabría esperar que $g^{(2)}(\tau=0) = 0$. Experimentalmente existen una serie de limitaciones que hacen que incluso para emisores individuales de fotones $g^{(2)}(0)$ no sea exactamente 0 (fundamentalmente debido a fotones provenientes de los alrededores del experimento que introducen falsas correlaciones), pero el método de trabajo se mantiene: se buscan valores cercanos a 0 para $g^{(2)}(0)$ para comprobar si el dispositivo experimental constituye realmente una fuente de fotones individuales. Generalmente para un valor $g^{(2)}(0) \leq 0.5$ se suele admitir que la fuente emite fotones individuales.

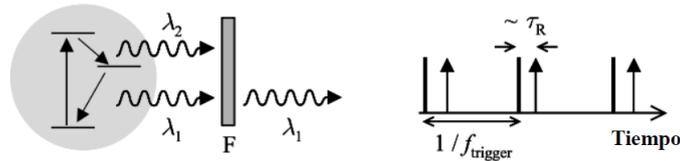


Figura 2.11: Ciclo de excitación y emisión de un átomo aislado en respuesta a una señal. La emisión consiste en una cascada de fotones de los cuales se selecciona uno filtrando por longitud de onda. En la derecha, las líneas gruesas representan la señal que excita el átomo y las flechas representan los eventos de emisión. Figura extraída y modificada de la referencia [4].

2.5. Óptica y fotónica en materiales bidimensionales

Descubrimiento y recorrido histórico

Para hablar de materiales bidimensionales (también conocidos como materiales de van der Waals o materiales 2D dada su elevada relación de dimensiones laterales/espesor) uno debe remontarse al año 2004, cuando Novoselov y Geim consiguieron por primera vez mediante un proceso de exfoliación mecánica aislar una capa monocristalina de un grosor comparable al tamaño

atómico partiendo de un cristal masivo de grafito a temperatura ambiente. La exfoliación mecánica de materiales de van der Waals consiste en separar cristales de gran espesor en otros de menor espesor. Los átomos que forman las monocapas (mínimo espesor indivisible que puede obtenerse) están unidos por enlaces covalentes, mientras que las monocapas que forman el cristal masivo están unidas por fuerzas de van der Waals (de aquí el nombre de materiales de van der Waals). Por ello, estos materiales pueden exfoliarse fácilmente pudiendo conseguir espesores desde la monocapa (típicamente de 1 nm o menos) hasta valores muy elevados del orden de micras.

Previo al primer aislamiento (exfoliado) del grafeno, no se creía posible su existencia ya que serían térmicamente inestables y las fluctuaciones térmicas romperían el orden del cristal. A dicha fina capa de grafito se le conocería más tarde como grafeno, y su descubrimiento abrió las puertas a una revolución en la física de materiales. Surgió un gran interés en investigar si estas monocapas podrían ser replicadas en otros materiales de van der Waals (semiconductores, aislantes, etc.) y en averiguar qué propiedades físicas podrían tener estas nuevas estructuras. Uno de los materiales más interesantes son los semiconductores, dada su utilidad en aplicaciones tecnológicas. A continuación se muestra un cronograma de los eventos más relevantes en el desarrollo de esta investigación desde el aislamiento de una monocapa de un material 2D semiconductor hasta el año 2017. A continuación, se presentan los grandes hitos para aplicaciones en el campo de la fotónica.

En el año 2005 se reportó por primera vez la obtención de un cristal muy fino del material 2D semiconductor MoS_2 (extensible a toda la familia de los dicalcogenuros de metales de transición, TMDs). Sorprendentemente, se observó que sus propiedades no se deterioraban en aire con el paso del tiempo (ref. [7]). En el año 2010, se caracterizó mediante fotoluminiscencia una monocapa de MoS_2 con alta emisión óptica respecto a cristales de mayor espesor. Cálculos teóricos demostraron que esto era debido a que la banda de energías prohibidas en el límite de la monocapa se tornaba en directo, mientras que se mantiene indirecto para espesores mayores.

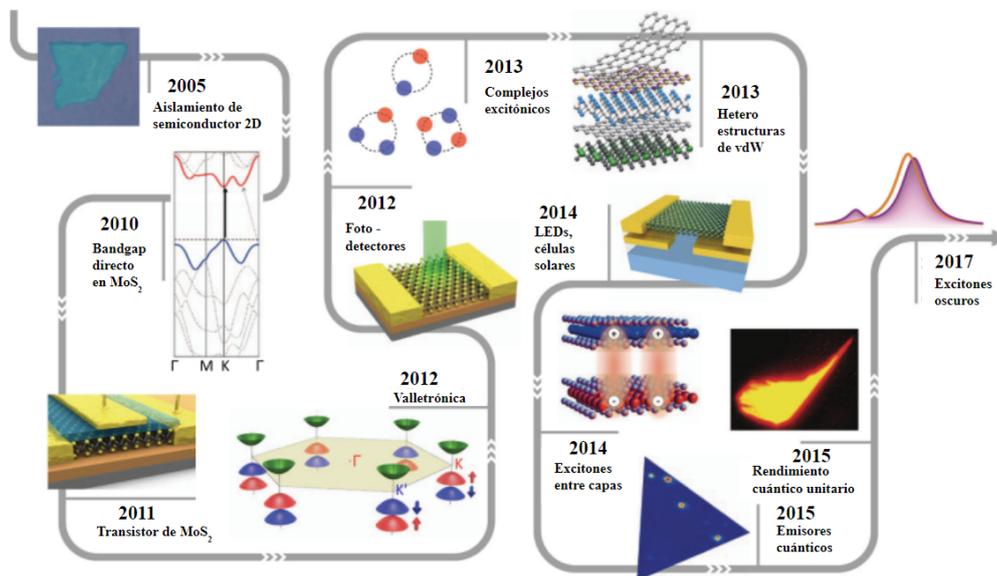


Figura 2.12: Recorrido histórico de la óptica excitónica y sus avances más significativos. Figura extraída y modificada de la referencia [6].

En el año 2011 se desarrolló el primer transistor utilizando monocapas de MoS₂ con movilidades discretas. En el año 2012 se descubrió que las monocapas de MoS₂, debido a la ruptura en la inversión de simetría, presentaban una población selectiva de los valles de la zona de Brillouin dependiendo de la polarización de la luz incidente de excitación (valletrónica). Ese mismo año se desarrollaron por primera vez fotodetectores utilizando monocapas mediante un diseño ultra-compacto. En el año 2013 se empezaron a estudiar las diferentes especies excitónicas presentes en las monocapas, las cuales suponen una plataforma ideal para realizar estudios fundamentales en las dinámicas de los mismos. Durante ese año también se demostró que es posible combinar materiales 2D con diferentes funcionalidades en heteroestructuras complejas multi-funcionales. Esto supuso una revolución en el diseño de heteroestructuras imposibles mediante técnicas de crecimiento epitaxial. Esto es debido a que se pueden apilar materiales 2D con parámetros de red que difieren hasta en un 50%. En el 2014 se desarrollaron estructuras tipo LED y células solares utilizando monocapas y se inició el estudio de excitones inter-capa en estructuras bicapa donde los electrones y huecos se encuentran confinados en dos monocapas diferentes.

En el 2015 se reportó por primera vez emisores cuánticos en monocapas

de TMDs, abriendo el campo de la fotónica cuántica basada en materiales 2D, y se demostró una eficiencia cuántica en dichas monocapas cercana a 1. Finalmente, en el año 2017 se consiguió observar excitones oscuros aplicando diferentes perturbaciones a las monocapas.

2.5.1. Propiedades ópticas de los materiales bidimensionales

Dentro de los nuevos materiales investigados, una familia importante de ellos son los llamados dicalcogenuros de metales de transición (o por sus siglas en inglés, TMDs). Estos materiales tienen una composición química de la forma MX_2 , donde M es un metal de transición y X es un átomo calcógeno, como por ejemplo MoS_2 o WSe_2 . El interés en este tipo de materiales radica en dos factores. El primero es que este tipo de materiales son semiconductores con emisión óptica en el rango del visible y el infrarrojo cercano, y el segundo tiene que ver con su estructura cristalina. Estos materiales son de tipo van der Waals. Esto quiere decir, como se explicó anteriormente, que los átomos dentro del plano están fuertemente ligados mediante un enlace covalente y los átomos de distintas capas solo están ligados por fuerzas de van der Waals, mucho más débiles que el enlace covalente. Esto significa que es posible romper selectivamente solo los enlaces interplanares mediante diversas técnicas para conseguir capas de tan solo unos cuantos átomos de grosor, o incluso capas de un único átomo de grosor (monocapas).

Una de las características más destacadas de los materiales bidimensionales es que sus propiedades físicas difieren enormemente de las que tiene el material en forma tridimensional. Por ejemplo, algunos semiconductores pasan de tener un bandgap indirecto en forma tridimensional a un bandgap directo al trabajar con monocapas, como se probó por primera vez con el MoS_2 (ver 2.12). El débil apantallamiento dieléctrico y el confinamiento geométrico en los materiales bidimensionales da lugar a unas fuertes interacciones de Coulomb. Estas interacciones pueden dar lugar a cuasipartículas conocidas como excitones, cuya aniquilación puede producir una emisión óptica.

Las características propias de los materiales bidimensionales contribuyen a aumentar la energía de ligadura de estos excitones y en consecuencia a hacerlos estables, ya sea a temperatura ambiente o a temperaturas criogénicas. Estudios tanto teóricos como experimentales demuestran que las propiedades excitónicas de un semiconductor masivo difieren enormemente de las de su contraparte bidimensional.

En una monocapa, el electrón y hueco que forman un excitón están fuertemente confinados al plano de la monocapa. Esto tiene como resultado una interacción de Coulomb entre electrón y hueco de mayor intensidad, y esto a su vez provoca que la energía de enlace del excitón aumente, multiplicándose por un factor 4 respecto al caso tridimensional. Además de esto, en una monocapa el apantallamiento dieléctrico es menor, ya que las líneas de campo eléctrico que unen electrón y hueco se extienden fuera del material y en el vacío. Este efecto denominado apantallamiento dieléctrico, cuando disminuye, aumenta incluso más la energía de enlace del excitón ([8]).

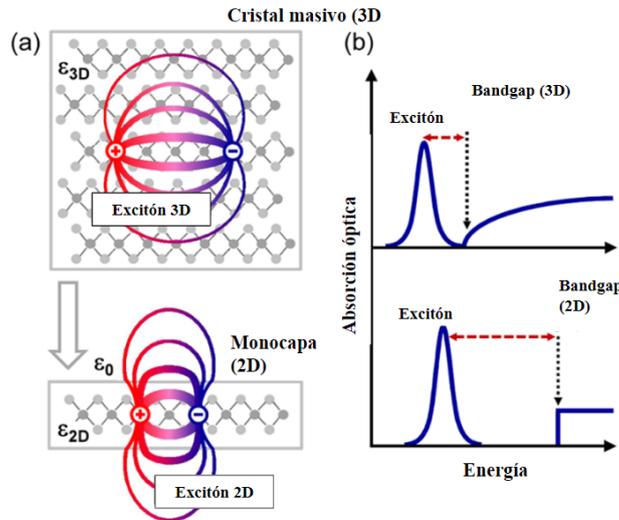


Figura 2.13: (a) Representación en el espacio de las líneas de campo que surgen del electrón y hueco de un excitón en los casos 2D y 3D. (b) Efecto del cambio de dimensionalidad sobre las propiedades excitónicas del material. Figuras extraídas y modificadas de la referencia [8].

La luminiscencia de los materiales bidimensionales puede ser alterada mediante diversas técnicas para alterar sus propiedades, como su longitud de onda y su intensidad e incluso, como se comentó anteriormente, es posible conseguir emisión cuántica en dichos materiales. Trabajar con cristales de

gran espesor o masivos presenta el inconveniente de que los fotones pueden generarse en capas profundas del material, de forma que el fotón sufre numerosas reflexiones internas antes de salir del mismo. Los materiales bidimensionales, y más en concreto las monocapas, no sufren esta limitación debido a su reducido espesor (las reflexiones internas se reducen enormemente). Por ello, presentan una intensidad de emisión muy mejorada respecto a los cristales masivos.

En el año 2010 se descubrió una propiedad esencial de los materiales 2D semiconductores (dicalcogenuros de metales de transición) para aplicaciones en fotónica: la banda de energías prohibidas se vuelve de tipo directo al ser adelgazados los cristales al límite de la monocapa (0.7 nm) (ref. [9]). Además, la emisión óptica en los materiales 2D semiconductores es debida principalmente a la recombinación radiativa de excitones, lo que les hace muy brillantes. Otro material 2D de especial relevancia que presenta una transición de gap directo a indirecto es el h-BN cuando el espesor de éste se adelgaza al límite de la monocapa.

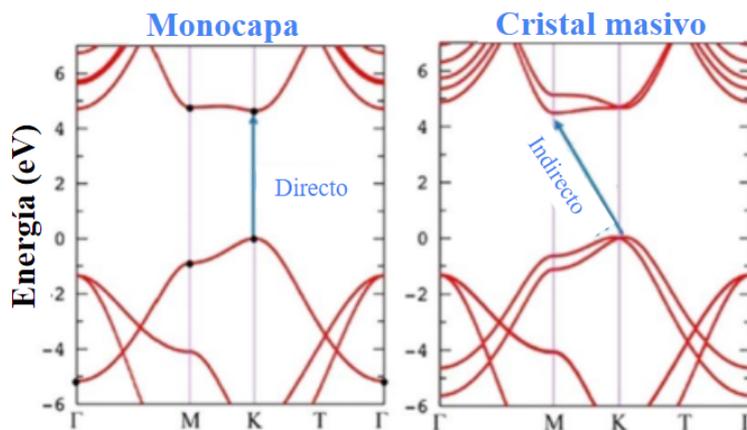


Figura 2.14: El $h - BN$ es otro material bidimensional que experimenta una transición de bandgap indirecto a bandgap directo al trabajar con monocapas. Figura extraída y modificada de la referencia [10]

2.5.2. Excitones en materiales bidimensionales

Los procesos excitónicos dominan la respuesta óptica de los materiales bidimensionales incluso a temperatura ambiente (ref. [6]), por lo que es de

interés estudiar el comportamiento de dichas pseudopartículas cuando estas están confinadas en un plano de grosor atómico.

Excitones oscuros

Las principales fases del proceso de emisión óptica a través de excitones son: excitación óptica, formación de excitones, termalización de excitones y recombinación de excitones. La emisión de fotones ocurre en la última fase, pero es posible que la recombinación ocurra mediante un proceso no radiativo, en el que no se emita luz. A este tipo de excitones se les conoce como excitones oscuros (o excitones prohibidos). La fotoluminiscencia de un material depende enormemente de la presencia o ausencia de excitones oscuros en los niveles más bajos de energía.

Los excitones oscuros son estados ópticamente inaccesibles. Si estos excitones tienen una energía menor que los excitones convencionales, puede ocurrir que los excitones se conviertan en excitones oscuros mediante procesos dispersivos. Esto reduciría enormemente la fotoluminiscencia. Distinguimos dos tipos principales de excitones prohibidos:

- *Excitones de momento prohibido*: electrón y hueco se encuentran en mínimos distintos del espacio de momentos. Estos estados requieren una transferencia de momento.
- *Excitones de spin prohibido*: electrón y hueco tienen spin opuesto.

Excitones localizados

Generalmente, los excitones formados en los TMDs son del tipo Wannier-Mott: no están localizados y tienden a dispersarse por el cristal (ref. [10]). Sin embargo, debido a la presencia de defectos y/o dobleces en muestras reales de materiales bidimensionales, las parejas electrón-hueco pueden quedar atrapadas en un pozo de potencial local. En ese caso se dice que los excitones se

encuentran localizados. Este tipo de excitones desaparecen para temperaturas altas, cuando la energía térmica es suficiente para escapar del potencial atractor.

Localizar los excitones libres que surgen en materiales bidimensionales es una técnica que puede ser empleada para mejorar la emisión de una fuente individual de fotones, ya que este proceso aumenta su estabilidad frente a interacciones fonónicas. En la figura 2.15 se muestran los diferentes tipos de excitones explicados en esta sección.

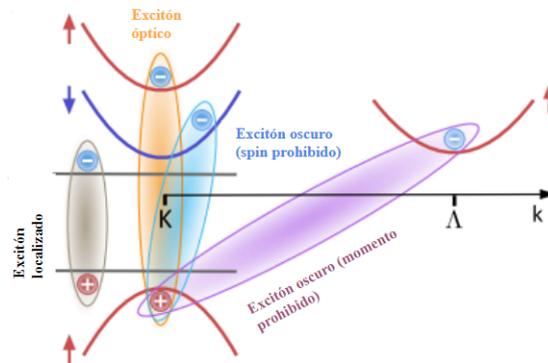


Figura 2.15: Diagrama de los diferentes tipos de excitones, incluyendo los ópticamente activos y los excitones oscuros. Figura extraída y modificada de la referencia [6].

Excitones entre capas

Es posible apilar monocapas de materiales bidimensionales para formar estructuras de van der Waals heterogéneas. En este tipo de excitones, los electrones y huecos involucrados pertenecen a diferentes capas de la muestra (puede que incluso a materiales distintos). Tras la excitación óptica, un electrón o hueco puede pasar de una capa a otra para formar excitones entre capas. Estos excitones muestran energías de ligadura en el rango de los 100 eV, lo que los hace estables a temperatura ambiente. Además, presentan tiempos de vida mucho más elevados lo que puede ser especialmente relevantes para determinadas aplicaciones en fotónica y células fotovoltaicas.

2.5.3. Fabricación determinista de emisores cuánticos en materiales bidimensionales

Como se comentó anteriormente, una fuente emisora de fotones individuales puede conseguirse mediante confinamiento cuántico de los excitones. Esto puede conseguirse mediante ingeniería de bandas, donde la estructura de punto cuántico de dimensiones de unos pocos nanómetros está rodeada por un medio con un bandgap mayor. Dada la alta flexibilidad de los materiales 2D, es posible generar tales estructuras mediante la deformación controlada en regiones muy pequeñas de los cristales 2D al ser estos transferidos sobre nanopilares o sustratos con una determinada textura en general. No obstante, cabe destacar que existe controversia sobre el origen físico de estos emisores, atribuyéndose indistintamente a efectos de confinamiento o presencia de defectos (los cuales generan niveles discretos dentro del bandgap del material).

En cualquier caso, dado el reducido bandgap que presentan los TMDs (no mayor a los 1.7 eV) los emisores cuánticos reportados en dichos materiales han sido observados únicamente a temperaturas de unos 10 K, ya que las barreras de confinamiento de los excitones son de unos pocos meV.

Es posible crear puntos cuánticos en este tipo de materiales mediante el uso de nanopilares fabricados sobre un sustrato de silicio. Estos nanopilares provocan dobleces y una tensión mecánica en el material. Esto tiene como consecuencia una disminución a nivel local del bandgap del material. Se producirá entonces una tendencia a la formación de excitones localizados en la zona donde el bandgap sea menor, o equivalentemente, un confinamiento local de los excitones. Si el potencial de confinamiento es suficientemente pequeño (en torno a unos pocos nanómetros) es posible entonces obtener una fuente de fotones individuales excitando ópticamente las regiones con dobleces.

Otro método, que es el que se abordará en este trabajo, consiste en generar niveles discretos de energía mediante irradiación con iones en cristales 2D de elevado bandgap. Cuando esto se realiza en materiales 2D con un bandgap grande, es posible generar defectos cuyos niveles electrónicos se encuentren localizados energéticamente dentro del bandgap del material, con unas barreras de potencial suficientemente elevadas como para hacerlos estables a

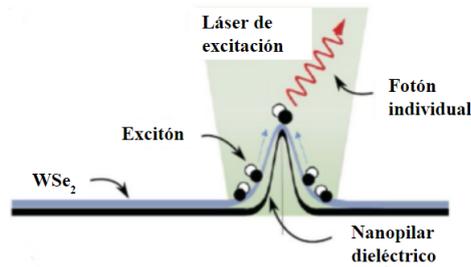


Figura 2.16: Dobleza inducida en una monocapa de WSe_2 por medio de nanopilares dieléctricos para canalizar la formación de excitones de manera local. Figura extraída y modificada de la referencia [10].

temperatura ambiente (un hito para aplicaciones prácticas) (ref. [2]).

Irradiación de un haz de electrones

Probablemente una de las técnicas más utilizadas para la fabricación determinista de emisores cuánticos consiste en la generación de defectos mediante irradiación con haz de electrones. Esta técnica consiste en irradiar la muestra con un haz de electrones con la intención de inducir defectos en la misma. El objetivo es que los defectos inducidos proporcionen niveles de energía discretos contenidos dentro de la banda prohibida del material. De esta forma, usando una energía de excitación mayor a la del defecto es posible conseguir una fuente de fotones individuales mediante el decaimiento radiativo entre dos niveles de energías discretos o entre dichos niveles discretos y las bandas de valencia o conducción. Lo importante en este caso es que la energía de confinamiento del nivel de energía discreto sea elevado (mayor que la energía de excitación térmica a temperatura ambiente).

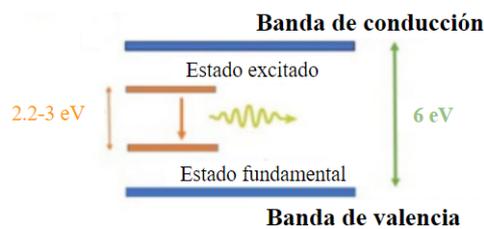


Figura 2.17: Diagrama de bandas de energía del h-BN (bandgap de 6 eV) con un defecto puntual ópticamente activo (bandgap en el rango de 2.2 – 3 eV). Figura extraída y modificada de la referencia [10].

En la figura 2.17 se ilustra el proceso que se acaba de comentar de manera gráfica para el caso de un cristal 2D de h-BN (material que se utilizará en este trabajo como se comentó anteriormente).

Emisores cuánticos en WSe₂

Diversos autores señalan la posibilidad de obtener emisores cuánticos basados en capas de grosores de 0.7 nm a unos 4 nm en cristales 2D de WSe₂ (ref. [11], ver figura 2.18). Dichas capas se obtienen mediante exfoliación mecánica y se pueden depositar sobre diferentes tipos de sustratos. Para llevar a cabo la caracterización óptica, se utiliza un sistema de micro-fotoluminiscencia, donde la muestra se excita típicamente mediante un láser de 532 nm con una densidad de potencia de excitación entre 250 y 1500 W/cm². La fotoluminiscencia se detecta mediante una cámara CCD acoplada a un espectrómetro. En la sección 3.2 se mostrará en detalle el sistema de micro-fotoluminiscencia utilizado en este trabajo, el cual no difiere mucho de los utilizados en la literatura. Mediante un montaje HBT se mide un valor de $g^{(2)}(0)$ claramente inferior a 0.5, por lo que se admite como emisor cuántico. El experimento se realizó a temperaturas criogénicas de 10 K y se observó que los emisores cuánticos aparecían mayormente en los bordes de la muestra, probablemente como consecuencia de defectos estructurales o un campo de tensiones inhomogéneo.

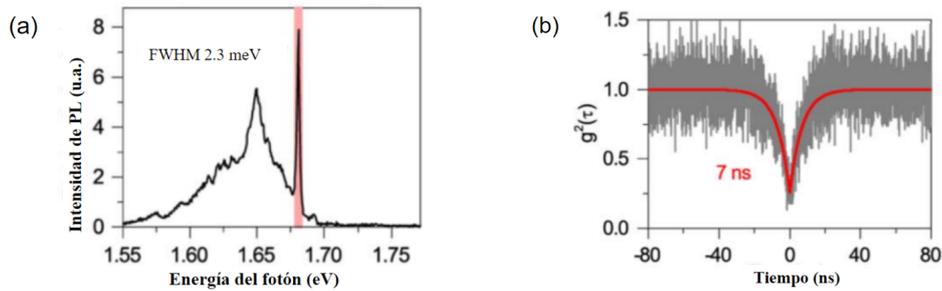


Figura 2.18: (a) Espectro de fotoluminiscencia y (b) función de correlación de segundo orden de un emisor cuántico en una monocapa de WSe₂. Las monocapas fueron obtenidas mediante exfoliación mecánica y depositadas sobre un cristal de h-BN, a su vez depositado sobre un sustrato de SiO₂/Si. Figuras extraídas y modificadas de la referencia [11].

Emisores cuánticos en $h - BN$

El h-BN es un material con la misma estructura que el grafeno, motivo por el cual también es conocido como grafeno blanco debido a su aspecto transparente. El h-BN es el primer material de van der Waals natural conocido y es el material elegido para las medidas experimentales de fotoluminiscencia de este trabajo, como se verá en el capítulo 4.

El nitruro de boro hexagonal tiene un bandgap amplio de 6 eV en monocapa. Se espera por tanto que sea capaz de alojar defectos ópticamente activos cuya energía del estado fundamental y de estados excitados estén contenidas dentro de su bandgap. Para excitar estos defectos, se propone utilizar un láser de 532 nm (ref. [2]). El procedimiento es análogo al del caso anterior. En la figura 2.19 se muestra el espectro de fotoluminiscencia de un emisor cuántico en h-BN, así como la función de correlación $g^{(2)}(\tau)$. La medida $g^{(2)}(0)$ toma un valor por debajo del umbral de 0.5, como es de esperar para emisores cuánticos. A través de cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT) se demuestra que el origen más probable de las fuentes de fotones individuales sean del tipo $C_B V_N$, defecto en el cual un átomo de carbono sustituye un átomo de boro y falta el átomo de nitrógeno opuesto, que es eliminado de la red cristalina (ref. [12]).

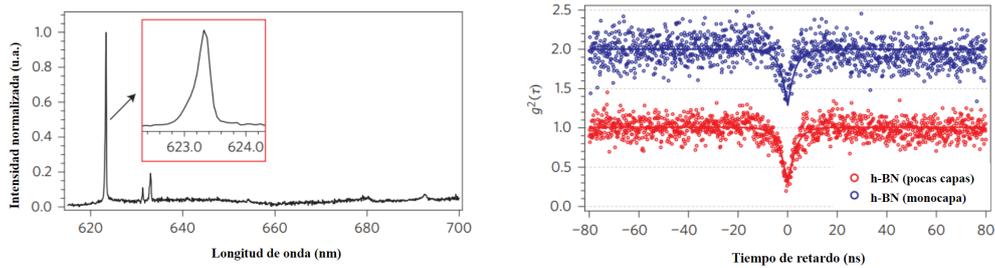


Figura 2.19: Espectro de fotoluminiscencia a $T = 77$ K de una multicapa de h-BN con un defecto puntual (izquierda) y su correspondiente función de correlación de segundo orden, comparando los casos de monocapa y multicapa (derecha). El caso de monocapa tiene un offset vertical por claridad. Figura extraídas y modificadas de la referencia [2].

Cabe destacar que mientras que este tipo de defectos se presentan de manera nativa en los cristales de hBN investigados, el propósito de este trabajo es investigar la posibilidad de generar defectos en cristales de hBN con control en su energía de emisión.

Capítulo 3

Técnicas experimentales

En esta sección se detallarán las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo para la fabricación de los materiales bidimensionales y posteriormente la comprobación de sus potenciales propiedades como emisores cuánticos de luz.

3.1. Exfoliación mecánica

Este método tiene como objetivo la obtención de capas de un material de Van der Waals con control en su espesor desde la monocapa hasta decenas de nanómetros de forma simple y poco costosa. El proceso consiste en colocar un cristal masivo sobre una tira adhesiva y, mediante sucesivas dobleces de la cinta conseguir capas cada vez más delgadas del material. Estas finas capas del material a estudiar se depositan después sobre un sustrato. En este trabajo, se colocarán capas de nitruro de boro hexagonal (h-BN) sobre un sustrato de óxido de silicio. A continuación se detalla el procedimiento de exfoliación mecánica.

En primer lugar, se prepara una tira alargada de cinta adhesiva comúnmente conocida como *blue tape* y se dobla sobre sí misma en sus extremos, de forma que sea posible coger el *blue tape* sin resistencia por los lados. Sobre este tape se deposita cuidadosamente con pinzas un cristal masivo del material a exfoliar (en este caso h-BN) y retira, dejando depositado en el tape una muestra del material. A continuación, se dobla, pega sobre sí misma la parte adhesiva del *blue tape* donde se ha depositado el material y se despega. Con cada pliegue sucesivo se irá adelgazando (o exfoliando) el material. No es recomendable realizar demasiados pliegues, ya que la probabilidad de romper los cristales aumenta con cada pliegue.

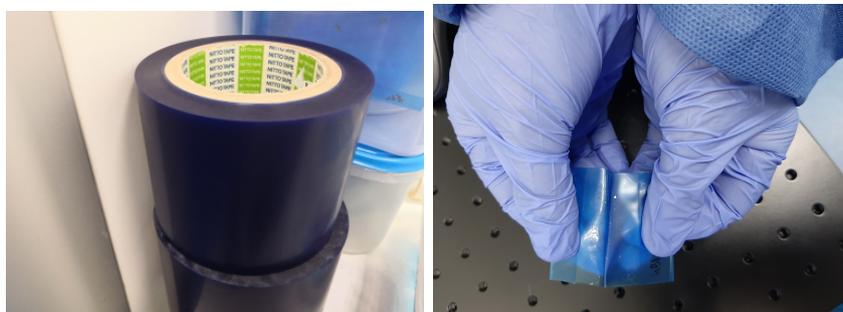


Figura 3.1: A la izquierda, fotografía del rollo de *blue tape* empleado. A la derecha, el *blue tape* se pliega sobre sí mismo y se despega varias veces para adelgazar los cristales de h-BN.

Posteriormente, se procederá a identificar los cristales de h-BN obtenidos mediante el microscopio óptico. Para ello, se transfieren los cristales a una lámina de PDMS (polidimetilsiloxano). El PDMS es un polímero flexible y ópticamente transparente. Un trozo de aproximadamente 9×7 mm de PDMS se coloca sobre un portaobjetos (que previamente habrá sido limpiado de materia orgánica con acetona e isopropanol). El PDMS se fija mediante cinta de doble cara al portaobjetos y se retira la película protectora del PDMS con unas pinzas. El *blue tape* con cristales de h-BN se deposita suavemente sobre la superficie del PDMS y se retira. Se espera que parte de los cristales de h-BN presentes en el *blue tape* hayan quedado fijados en el PDMS.

Una vez la muestra de h-BN ha sido debidamente preparada, se utiliza un microscopio óptico para analizar los cristales de h-BN en el PDMS. El microscopio posee diferentes aumentos (x5, x10, x20, x50 y x100). La muestra se podrá observar en dos modos distintos: transmisión (la muestra es iluminada

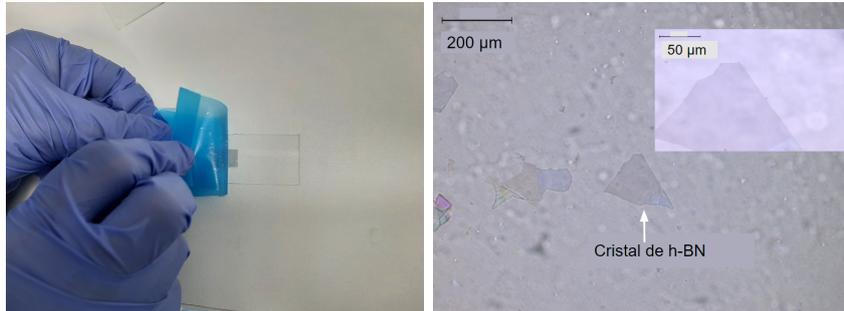


Figura 3.2: A la izquierda, fotografía del proceso de exfoliación mecánica en la que se deposita el *blue tape* sobre el PDMS. Parte de los cristales de h-BN pasan al PDMS. A la derecha, imagen con el microscopio óptico de un cristal de h-BN obtenido por este método (con objetivos de x10 y x50).

desde abajo) y reflexión (un haz de luz proveniente de una lámpara situada sobre el sistema de lentes entra en el objetivo focalizando la muestra e iluminando la muestra). Dado que el PDMS es transparente, es usual observar la muestra en transmisión.



Figura 3.3: Fotografía del microscopio óptico usado en esta tesis. Se observa las diferentes opciones de aumentos de las que dispone el aparato.

Una vez localizado un cristal de interés, se procederá a transferir dicho cristal a un sustrato de SiO_2 (de unas dimensiones de aproximadamente 3x2 cm), mediante un proceso denominado transferencia en seco. El sustrato sobre el que se depositarán los cristales se mantiene fijo en una plataforma mediante un agujero en su base conectado a una bomba de vacío. El portaobjetos

con el PDMS se sitúa en otra plataforma que se puede rotar mediante un goniómetro, de forma que el PDMS sobresalga y al rotar su soporte quede inmediatamente encima del sustrato. Mediante unos tornillos micrométricos se puede elevar lentamente la plataforma del sustrato y hacer que entren en contacto PDMS y sustrato. Finalmente se separan con cuidado el PDMS y el sustrato, quedando transferidos los cristales de hBN sobre el sustrato.



Figura 3.4: Fotografía del sistema de transferencia en seco usado en esta tesis con un PDMS sobre un sustrato de SiO_2 .

3.2. Sistema de micro-fotoluminiscencia

A continuación se explica en detalle el sistema experimental utilizado para la excitación de las muestras y posterior medida de la fotoluminiscencia obtenida. La figura 3.5 muestra un esquema de dicho sistema. Todo el sistema está montado sobre una mesa óptica de patas hidráulicas para conferir estabilidad mecánica al sistema.

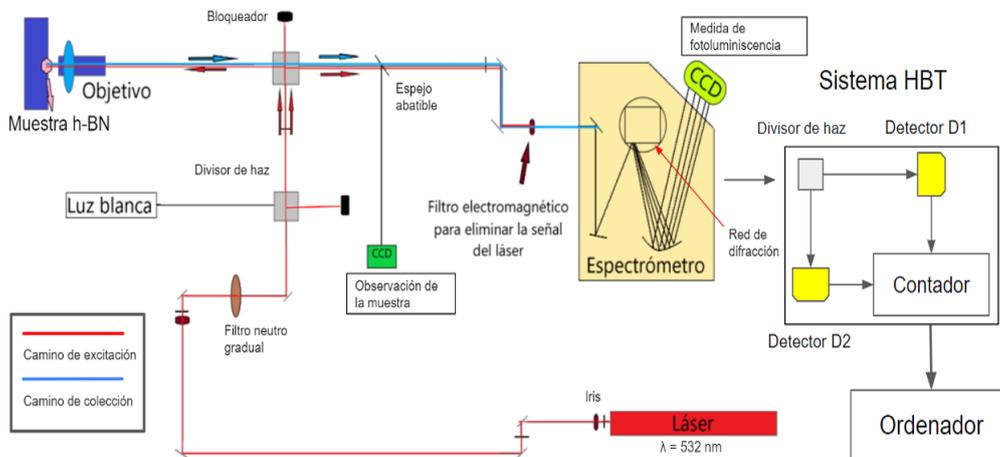


Figura 3.5: Esquema del sistema de micro fotoluminiscencia usado en el experimento. El camino óptico de excitación del láser se indica mediante la línea roja, mientras que el camino óptico de colección de la fotoluminiscencia se indica con la línea azul. Figura extraída y modificada de la referencia [13].

Primero se describe el camino óptico de excitación: desde la salida del láser hasta la muestra a estudiar. A la salida del láser se colocan un iris (para establecer una referencia que permita alinear toda la óptica) y un filtro electromagnético. Si bien un láser ideal emite luz a una longitud de onda dada, en la práctica el espectro del láser puede presentar líneas de emisión espúreas a otras longitudes de onda. El filtro electromagnético ayuda a eliminar en gran medida esas contribuciones.

El haz del láser es dirigido a través de una serie de espejos hacia diversos filtros neutros (incluido un filtro graduable), con el objetivo de reducir la potencia de incidencia del láser sobre la muestra y garantizar que las condiciones del experimento sean controlables. El láser llega entonces a un primer divisor de haz (en este caso 50/50, esto es refleja un 50 % de la luz incidente y transmite el 50 % restante). Hay que destacar que sobre el propio divisor de haz vienen indicadas las direcciones en las que se transmite y refleja el haz incidente, de modo que dicho divisor de haz pueda orientarse convenientemente. El propósito de este divisor de haz se explicará más adelante. El camino óptico llega a un segundo divisor de haz (30/70 en este caso, refleja el 30 % y transmite el 70 % del haz incidente). La luz transmitida no es de interés y se coloca un bloqueador para evitar reflejos indeseados. El camino óptico de excitación termina con la luz reflejada del divisor de haz llegando

al objetivo e inmediatamente después a la muestra. La muestra está colocada sobre un criostato, que se puede mover mediante unos motores micrométricos que permiten movimientos con precisión de $1 \mu\text{m}$. Evidentemente, la muestra no absorbe el 100 % de la luz que le llega y una parte muy reducida de ella es reflejada y es reflejada en sentido inverso.

Por lo tanto, tendremos una contribución del láser reflejado y la emisión óptica en nuestra muestra que viajará en sentido inverso hasta el detector (camino de colección). Este haz de retorno se transmite a través del divisor de haz (en un 70 %) y es guiado mediante una serie de espejos hasta el espectrómetro. Justo antes de la entrada en el espectrómetro se coloca un filtro pasa-alta que filtra la señal proveniente del láser, dejando pasar nada más que la señal de luminiscencia de nuestra muestra.

Por otra parte, antes de medir nada debemos asegurarnos de que estamos excitando con el láser el cristal 2D concreto que queremos medir. Para ello necesitaremos una imagen óptica de la muestra, y por tanto una fuente de luz blanca. La fuente blanca gruesa en la figura 3.6 muestra la emisión de un haz de luz blanca por una lámpara. Esta luz es desviada en la dirección del láser de excitación haciendo uso de un divisor de haz tal y como se muestra en la figura, donde la trayectoria del haz de luz blanca se muestra con una línea blanca. La luz reflejada por la muestra atraviesa parcialmente el segundo divisor de haz. Con el espejo abatible levantado que se muestra en la figura 3.5, dirigimos el haz hasta una cámara CCD (*Charged Couple Device*), desde la cual se podrá obtener una imagen óptica de la muestra. Mediante los motores micrométricos acoplados al criostato, se puede situar el láser sobre el cristal que se quiera medir y proceder con la medida. Para ello, se apagará la lámpara de luz blanca y se abatirá el espejo para dejar pasar la señal hasta el espectrómetro (haces azul y rojo).

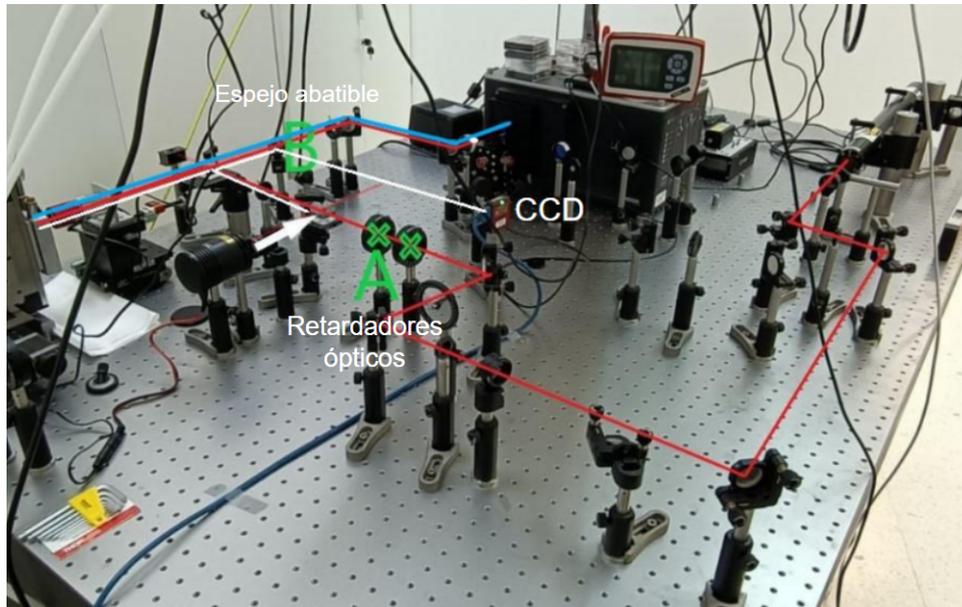


Figura 3.6: Fotografía del sistema experimental empleado montado sobre la mesa óptica. Se indica en rojo el camino de excitación, en azul el de colección y en blanco la luz blanca.

A continuación se describirá brevemente el principio de funcionamiento de un espectrómetro. La luz entra al espectrómetro a través de unas ranuras mecánicas cuya apertura se puede ajustar. A mayor apertura de estas ranuras más luz colecta el sistema pero también más señal espúrea se cuela en las medidas, por lo que se busca un equilibrio entre ambos factores. Además, esto también condicionará la resolución espectral de las medidas de fotoluminiscencia. El haz se guía mediante dos espejos planos a la red de difracción elegida. El sistema tiene 4 redes de difracción con distinto espaciado (150, 300, 600 y 1200 líneas/mm) para obtener diferentes resoluciones. La red de difracción separa angularmente la luz incidente según su longitud de onda, formando un abanico de haces que inciden sobre un espejo parabólico. Este espejo parabólico enfocará cada longitud de onda sobre un píxel diferente en la CCD (resolución de 2048 píxeles).

La CCD es, a grandes rasgos, un circuito integrado con condensadores acoplados en forma de matriz por celdas con chips de silicio sobre los que inciden los fotones, generando un voltaje. Recogiendo la información del voltaje en las celdas por columnas es posible reconstruir el espectro en longitud de onda que entró en el espectrómetro para el posterior análisis de la fotoluminiscencia de la muestra.

3.3. Irradiación de muestras con iones pesados

El proceso de irradiación fue llevado a cabo por el doctor José Olivares en colaboración con el Instituto de Óptica del CSIC. Los iones incidentes que se irradiaron a lo largo de la superficie de la muestra varían en energías desde el rango del daño electrónico hasta el rango del daño nuclear, siendo el rango de daño nuclear el que nos interesa. Este método además de permitir una toma de datos eficiente en cuanto a energías, ofrece la posibilidad de elegir la atmósfera (argón, etc) en la que se realiza la irradiación.

Una serie de muestras de h-BN fueron irradiadas con iones de *C*, *Si*, *I* y *Cl*. Algunas de las irradiaciones se hicieron en presencia de una atmósfera de argón inerte. Los parámetros que se investigaron sistemáticamente fueron los siguientes: tipo de ión (cada uno con diferente masa), fluencia y energía cinética de los iones. La energía nominal varía de 20 a 50 MeV y la fluencia varía a su vez de 1×10^{13} a 3×10^{14} át/cm².

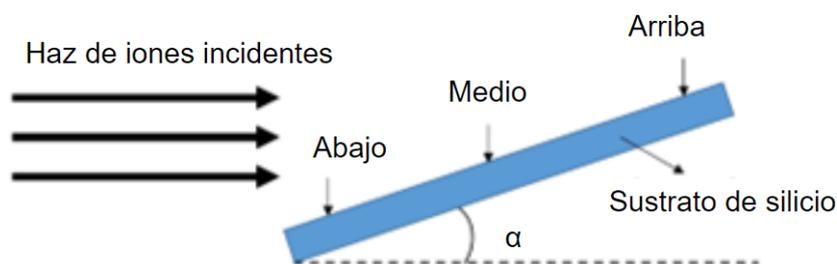


Figura 3.7: Esquema del proceso de irradiación llevado a cabo sobre los cristales de h-BN, los cuales están transferidos sobre un sustrato que se muestra en azul. El ángulo de inclinación α es fijo para todas las medidas.

Los cristales exfoliados de h-BN y posteriormente depositados sobre un sustrato de SiO₂ se colocaron con un cierto ángulo de inclinación α respecto al haz de iones incidente. De esta forma, por el efecto de frenado de la atmósfera en el haz de iones, se espera una disminución gradual de la energía de los iones desde la parte inferior del sustrato hasta la parte superior del mismo. De esta forma, se distinguirán los cristales irradiados en tres posiciones distintas del sustrato (abajo, medio y arriba) a la hora de analizar los resultados.

Capítulo 4

Resultados experimentales

Como se ha expuesto en capítulos anteriores, nuestro objetivo es estudiar la fotoluminiscencia de un material bidimensional (concretamente, h-BN) e identificar posibles emisores cuánticos. A tal efecto, dichos materiales 2D han sido irradiados con iones pesados para provocar defectos en su estructura cristalina que induzcan niveles discretos de energía dentro del bandgap del material. El primer paso en nuestro estudio será por tanto localizar la zona irradiada en nuestras muestras. Hay que tener en cuenta que la irradiación introduce también defectos en el sustrato y, concretamente, en la capa de SiO₂, los cuáles son ópticamente activos introduciendo una banda de luminiscencia en torno a 800 nm. Por lo tanto, para identificar la zona irradiada, se realizará un mapa general de baja resolución de fotoluminiscencia de la muestra, y observaremos si la fotoluminiscencia de la muestra tiene alguna dependencia espacial que pueda servirnos de guía para delimitar la zona irradiada de la zona no irradiada.

Para realizar un mapa de fotoluminiscencia, el foco del láser de excitación en la muestra (que coincide con el punto sobre el que se colectará la fotoluminiscencia) se escanea sobre una área de dimensiones determinadas. En cada una de las posiciones recorridas por el láser se adquirirá el espectro de fotoluminiscencia, asociando cada espectro con unas coordenadas espaciales (x,y). Para ello, se ha utilizado un programa desarrollado en *Python* para la sincronización del movimiento de los posicionadores y la adquisición de los

espectros de fotoluminiscencia. Dependiendo de la calidad del mapeado que se requiera, se pueden registrar espectros con un mayor tiempo de integración o reducir el tamaño del paso en el barrido. Si el número de pasos del mapeado (y en consecuencia el número de espectros medidos) es demasiado grande o el tiempo de integración es excesivo puede darse el caso de que hacer el mapeado lleve muchas horas. En consecuencia, en estos casos será necesario encontrar un compromiso entre la calidad del mapeado y el tiempo invertido en él. A continuación se muestra un ejemplo ilustrativo de un mapeado de una muestra completa en el que se observa con claridad la zona irradiada. Para obtener este mapa de micro-fotoluminiscencia, se ha procedido a integrar la intensidad de fotoluminiscencia en cada punto espacial en el rango de longitudes de onda de 750 a 850 nm, que es donde se encuentra la banda de emisión de los defectos inducidos en el sustrato (relativamente débil). Este proceso se debe llevar a cabo de forma individual para cada muestra antes de comenzar las medidas. Cabe mencionar que la intensidad de esta banda de fotoluminiscencia es bastante baja en comparación con la intensidad típica esperada en los emisores cuánticos.

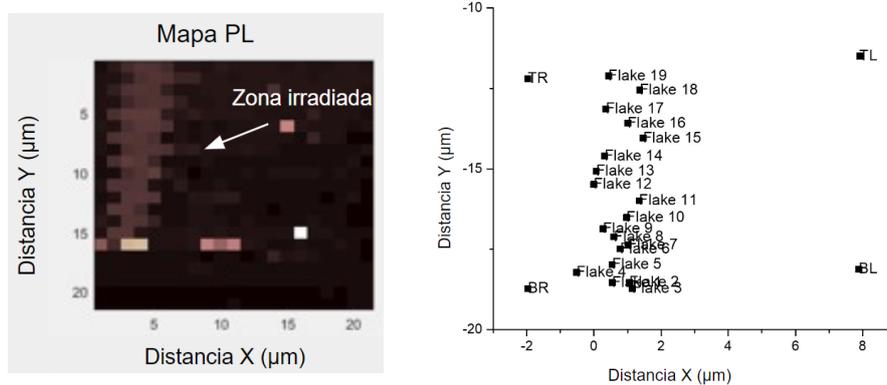


Figura 4.1: A la izquierda, ejemplo de un mapa de micro-fotoluminiscencia de una muestra para localizar la zona irradiada. En la figura se observa claramente una línea ancha vertical en la parte izquierda donde se detecta la fotoluminiscencia del sustrato producida por la irradiación. A la derecha, se muestra la posición de los cristales medidos para dicha muestra, contenidos en la zona irradiada.

A fin de que los resultados obtenidos sean comparables, todas las medidas se han realizado de forma sistemática en las mismas condiciones. A continuación se detallan dichas condiciones:

- Láser de excitación con longitud de onda de 532 nm a una potencia de 10 μ W. Esta potencia se mide justo antes del objetivo.
- En el espectrómetro: red de difracción de 150 líneas/mm, 100 μ m de apertura en las ranuras mecánicas y 5 s de tiempo de integración. Estas condiciones permiten obtener espectros sobre un amplio rango de longitudes de onda. Aunque la resolución que nos permite esta configuración es relativamente baja, es suficiente para el ancho de los picos de emisión óptica que se pretenden medir.
- Objetivo Mitutoyo 50X, optimizado para el visible e infrarrojo cercano, longitud de trabajo de 1 cm y corregido al infinito.

4.1. Muestras sin irradiar

El primer paso en el estudio de la fotoluminiscencia del h-BN será estudiar los resultados obtenidos en muestras sin irradiar. Esto nos servirá de base más adelante para comparar la fotoluminiscencia obtenida en muestras irradiadas por distintos tipos de iones. De esta forma, es posible deducir si la fotoluminiscencia obtenida es consecuencia de defectos inducidos por la irradiación o si detectamos espectros que cabría esperar del h-BN sin irradiar. En esta discusión debemos tener en cuenta otro factor: incluso en los cristales de h-BN más puros disponibles es posible encontrar defectos en la red cristalina. Este tipo de defectos se denominan defectos nativos, y en el caso del h-BN los más comunes son el defecto $N_B V_N$ y el defecto Si-2, que se representan en la figura 4.2.

A continuación examinamos un cristal de h-BN que no ha sido irradiado y estudiamos su fotoluminiscencia propia. En la figura 4.3 se muestra una imagen óptica del cristal y un mapa de micro-fotoluminiscencia realizado sobre el mismo.

En el mapa se puede observar una emisión óptica a 569 nm (ver figura 4.4), la cual no se produce de forma homogénea sobre todo el cristal, si no que es más intensa en los bordes y en las dobleces del cristal. Esto puede deberse,

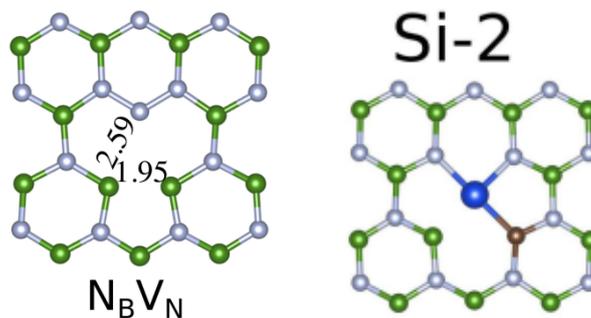


Figura 4.2: A la izquierda, representación del defecto $N_B V_N$, donde un átomo de nitrógeno (esferas blancas) sustituye a un átomo de boro (esferas verdes) y existe una vacante del átomo de nitrógeno opuesto. Se incluyen las distancias (en ángstrom) entre átomos relevantes en el defecto. A la derecha, representación del defecto Si-2, basado en el silicio. Figuras extraídas y modificadas de la referencia [12].

como se discutió en el capítulo 2.5, a una disminución local del bandgap que favorezca la creación de excitones localizados en dichas dobleces. En las siguientes figuras comparamos la emisión en una zona plana del cristal con la emisión en una doblez. Cabe destacar que la excitación es de 532 nm (2.33 eV), muy por debajo de los aproximadamente 6 eV de bandgap que tiene el h-BN. Esto quiere decir, que se está bombeando por debajo del bandgap, de manera más resonante con los niveles electrónicos discretos debidos a los defectos presentes en el cristal de h-BN nativo.

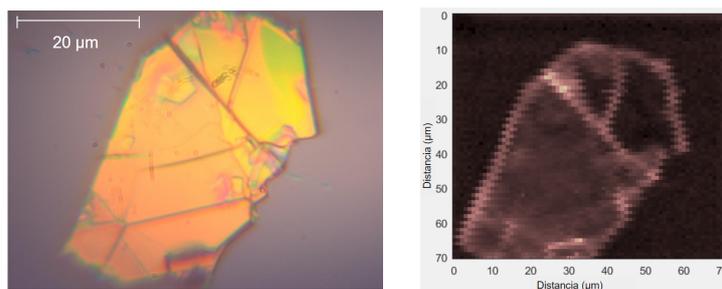


Figura 4.3: A la izquierda, una imagen óptica del cristal realizada con un objetivo de 50 aumentos. A la derecha, un mapa de micro-fotoluminiscencia realizado sobre dicho cristal centrado en una longitud de onda de 569 nm. Se observa que el mapa reproduce fielmente la forma del cristal al centrarnos en esta longitud de onda.

Realizando cálculos *ab initio* (ref. [12]), se obtiene que las energías aproximadas para las transiciones de *zero phonon line* (transiciones sin contribución

fonónica, de ahora en adelante ZPL) asociadas a los defectos $N_B V_N$ y Si-2 son de 584.83 nm y 610.76 nm respectivamente. Podemos conjeturar entonces que el defecto nativo más probable en las muestras de h-BN sin irradiar es el defecto $N_B V_N$. Dado que estamos irradiando con una fluencia muy elevada, tampoco se puede descartar la aparición de defectos más complejos (multivacantes). En este aspecto, el defecto $C_B N_B V_N$ tiene una energía de ZPL de 574 nm (ref. [12]), que se ajusta mejor al pico que se observa. Serán necesarios cálculos teóricos rigurosos para determinar con precisión que tipo de defecto se está observando.

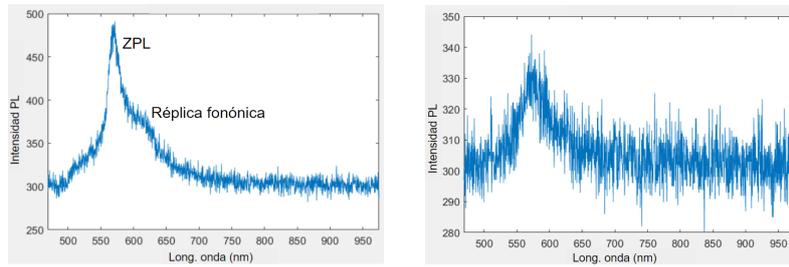


Figura 4.4: A la izquierda, espectro correspondiente a una doblez del cristal. Se observa un pico centrado en torno a los 569 nm. El pico es asimétrico y se distingue un segundo pico convolucionado que se puede atribuir a la *phonon sideband* (o réplica fonónica). A la derecha, espectro correspondiente a una parte plana del cristal. Se observa el mismo pico, pero mucho menos definido y con menos intensidad.

4.2. Muestras irradiadas por iones de carbono

Las muestras h-BN1, h-BN2 y h-BN3 han sido irradiadas por iones C^{4+} con una energía cinética de 20 meV. La diferencia entre las condiciones de irradiación radica en la fluencia empleada, que se detalla para cada muestra a continuación:

- Para h-BN1, $\Phi = 1 \times 10^{13}$ át/cm²
- Para h-BN2, $\Phi = 3 \times 10^{14}$ át/cm²
- Para h-BN3, $\Phi = 1 \times 10^{13}$ át/cm², en un medio de argón

Como se puede observar, las muestras h-BN1 y h-BN3 han sido irradiadas con la misma fluencia. Sin embargo, en la muestra h-BN3 se ha optado por realizar el proceso de irradiación en un medio con argón. Esta atmósfera inerte debería reducir ligeramente la energía de los iones incidentes y tiene como objetivo principal descartar cualquier efecto que el oxígeno presente en el aire en el resto de irradiaciones pueda tener sobre los flakes. Las siguientes figuras muestran una colección de espectros representativos de cada muestra.

En las tres zonas estudiadas de la muestra h-BN1 se observa un pico en torno a los 570 nm. Este pico se puede asociar a un defecto nativo del h-BN, ya que aparece a la misma longitud de onda que en las muestras sin irradiar. La asimetría a la derecha del pico se puede relacionar con la réplica fonónica procedente del pico nativo. No obstante, en los cristales 13 y 7 se ve un pico resuelto para longitudes de onda mayores. Este pico difícilmente se puede atribuir a una réplica fonónica, ya que su intensidad sería comparable o incluso mayor a la ZPL de la que provendrían. Este pico debe ser entonces producto de un defecto inducido por la irradiación.

Cuando aumenta la fluencia para la muestra h-BN2, se produce un ensanchamiento generalizado de los picos. Esto puede deberse a que se están generando numerosos defectos en la muestra con energías ligeramente distintas entre sí. En consecuencia, se causaría un continuo de energías dentro del bandgap, en contraposición con los niveles discretos que se pretender crear. Este hecho puede ser indicativo de que la fluencia de irradiación ha sido excesiva, a tener en cuenta en futuros experimentos de irradiación donde se disminuirá dicha fluencia de manera considerable. Para los cristales 15 y 9 se observa picos a longitudes de onda mayores que no son atribuibles a réplicas fonónicas de defectos nativos (ya que en el espectro no aparece ninguna ZPL de la que generarse).

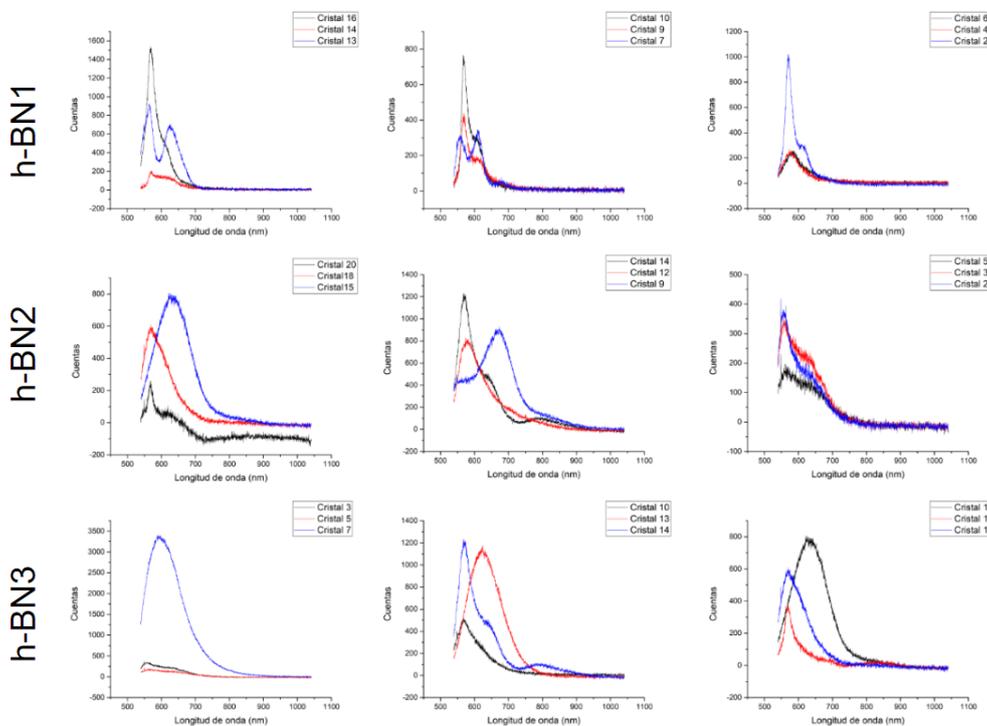


Figura 4.5: Espectros representativos obtenidos a partir de las muestras irradiadas por iones de carbono. Cada fila corresponde a una muestra, en orden de arriba a abajo: h-BN1, h-BN2 y h-BN3. Dentro de cada fila, cada columna contiene espectros de zonas distintas de la misma muestra, esto es, situados a lo largo de la longitud de la muestra y, por tanto, con una energía cinética diferente debido al frenado de los iones en la atmósfera como se mencionaba en la sección dedicada a las técnicas experimentales.

La irradiación en un medio de argón parece producir espectros con picos más anchos que la irradiación en aire para la misma fluencia. Por último, no se aprecia ninguna tendencia ni diferencia significativa entre cristales de distintos puntos del gradiente de energía. Puede deberse a que la fluencia es demasiado alta como para que una ligera disminución de la energía cinética de los iones incidentes cambie el perfil de los espectros.

4.3. Muestras irradiadas con iones de silicio

Las muestras h-BN4, h-BN5 y h-BN6 han sido irradiadas por iones Si^{7+} con una energía cinética de 40 meV. La diferencia entre las condiciones de

irradiación radica en la fluencia empleada, que se detalla para cada muestra a continuación:

- Para h-BN4, $\Phi = 1 \times 10^{13}$ át/cm²
- Para h-BN5, $\Phi = 3 \times 10^{13}$ át/cm²
- Para h-BN6, $\Phi = 3 \times 10^{13}$ át/cm²

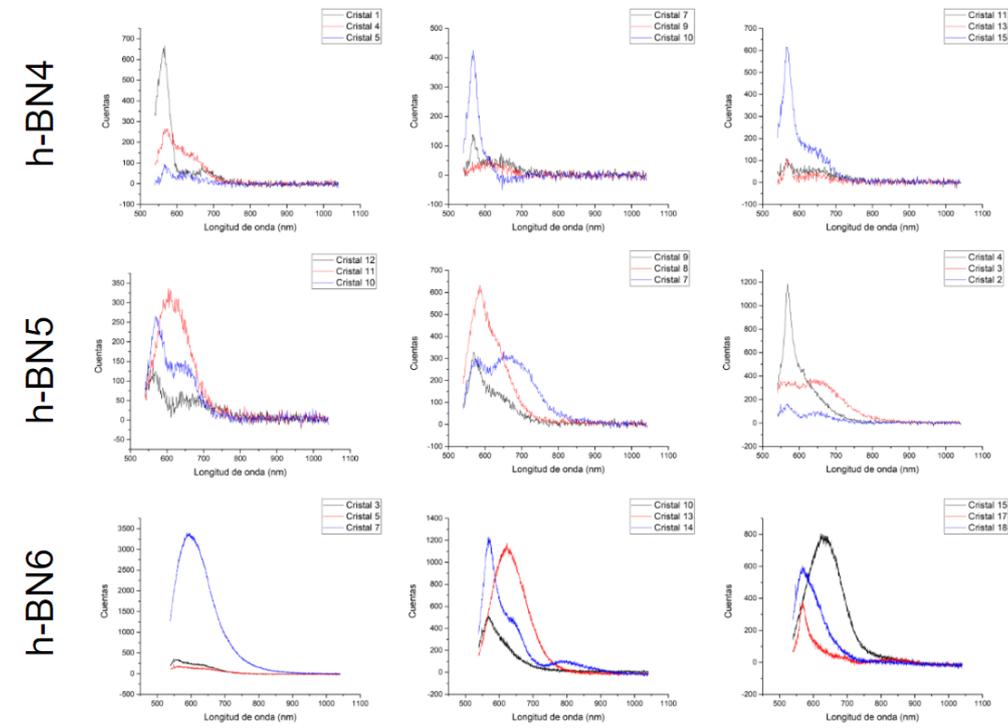


Figura 4.6: Espectros representativos obtenidos a partir de las muestras irradiadas por iones de silicio. Cada fila corresponde a una muestra, en orden de arriba a abajo: h-BN4, h-BN5 y h-BN6. Dentro de cada fila, cada columna contiene espectros de zonas distintas de la misma muestra.

La muestras h-BN5 y h-BN6 se han irradiado en las mismas condiciones, pero siguiendo el gradiente de energía que se expuso en la sección 3.3, de forma que la energía cinética de los iones debería ser menor para la muestra h-BN6. Las siguientes figuras muestran una colección de espectros representativos de cada muestra.

En estas muestras irradiadas con iones de silicio (ión más pesado que el carbono) se observa que al aumentar la fluencia de irradiación, aumenta también la aparición de picos resultantes de defectos no nativos. En la muestra h-BN4 este tipo de defectos inducidos no son prevalentes, pero en las muestras h-BN5 y h-BN6 los defectos producto de la irradiación aparecen en una gran parte de los espectros analizados. Incluso en algunos casos, la intensidad de su emisión supera a la de los defectos nativos. Es de esperar que al irradiar con una mayor fluencia y con iones más masivos el número de defectos provocados sea mayor. Sin embargo, los defectos nativos que se observaban en las muestras sin irradiar siguen apareciendo tras la irradiación. Se hace notar que pudiera ser que la irradiación pudiera provocar igualmente el mismo tipo de defecto que está presente en la muestra nativa, además de otros tipos.

4.4. Muestras irradiadas con iones de cloro

Las muestras h-BN7, h-BN8 y h-BN9 han sido irradiadas por iones Cl^{8+} con una energía cinética de 45 meV. La diferencia entre las condiciones de irradiación radica en la fluencia empleada, que se detalla para cada muestra a continuación (nótese que sobre la muestra h-BN9 se han realizado dos irradiaciones a diferentes fluencias):

- Para h-BN7, $\Phi = 4 \times 10^{14} \text{ át/cm}^2$
- Para h-BN8, $\Phi = 4 \times 10^{14} \text{ át/cm}^2$
- Para h-BN9a, $\Phi = 1 \times 10^{13} \text{ át/cm}^2$
- Para h-BN9b, $\Phi = 3 \times 10^{13} \text{ át/cm}^2$

Las muestras h-BN7 y h-BN8 se han irradiado en las mismas condiciones, pero siguiendo el gradiente de energía que se expuso en la sección 3.3. Debido a un error en la identificación de las zonas irradiadas, no ha sido posible identificar el sentido del gradiente de energía. No obstante, se pueden extraer algunas conclusiones interesantes. Una de las dos muestras ha recibido irradiación con una mayor energía cinética que la otra. Las siguientes

figuras muestran una colección de espectros representativos de cada muestra.

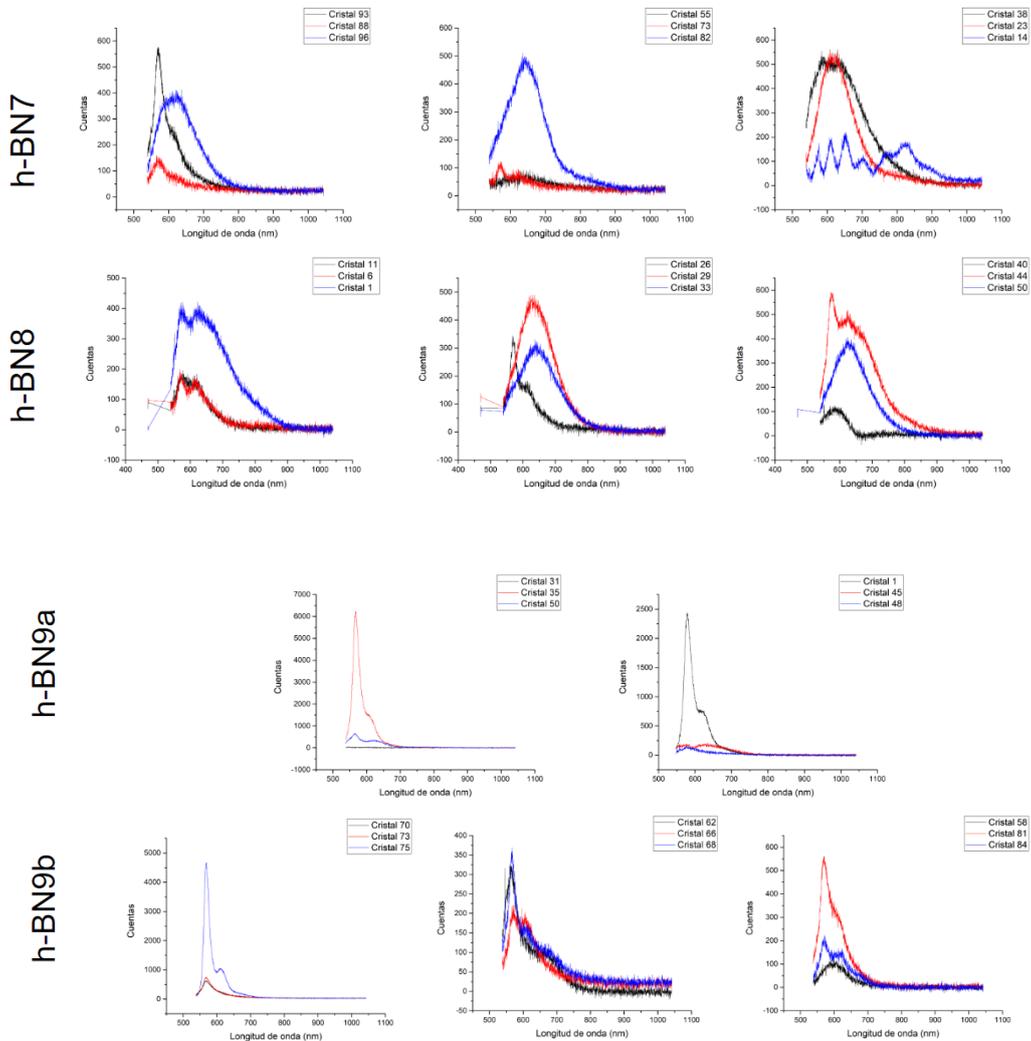


Figura 4.7: Espectros representativos obtenidos a partir de las muestras irradiadas por iones de cloro. Cada fila corresponde a una muestra, en orden de arriba a abajo: h-BN7, h-BN8, h-BN9a y h-BN9b. Dentro de cada fila, cada columna contiene espectros de zonas distintas de la misma muestra, esto es, situados a lo largo de la longitud de la muestra y, por tanto, con una energía cinética diferente debido al frenado de los iones en la atmósfera como se mencionaba en la sección dedicada a las técnicas experimentales.

Este último conjunto de muestras han sido irradiadas con iones de cloro, ión más pesado que tanto el carbono como el silicio. El comportamiento observado para las muestras anteriores se mantiene en este caso también. Para las muestras h-BN7 y h-BN8, irradiadas con una fluencia muy elevada,

es frecuente ver picos resultantes de la irradiación. Cuando baja la fluencia, como en las muestras h-BN9a y h-BN9b, los defectos no nativos desaparecen y recuperamos espectros dominados por la emisión de defectos nativos. Se propone pues que la condición más relevante en este tipo de experimentos de irradiación es la fluencia del haz de iones.

A continuación se analiza si la masa de los iones incidentes tiene algún efecto en la aparición de distintos tipos de defectos en el h-BN. Hay que tener en cuenta que se ha realizado un estudio sistemático basado en la medida y análisis de más de 300 cristales 2D irradiados. De entre todos ellos, se han tomado los espectros más representativos para cada ión utilizado y una fluencia de irradiación de 10^{14} . En este análisis se han descartado aquellos espectros que muestran picos de emisión parecidos a aquellos presentes en los cristales h-BN sin irradiar.

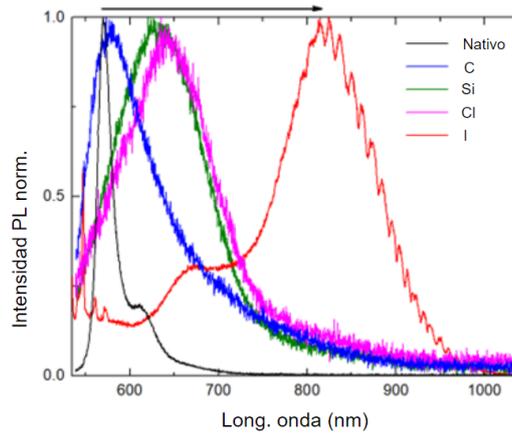


Figura 4.8: Espectros obtenidos a partir de cristales irradiados (con una fluencia de 10^{14} $\text{át}/\text{cm}^2$) con iones de diferentes masas, en orden ascendente de masas: carbono, silicio, cloro y yodo. Se incluye el perfil de emisión del defecto nativo $N_B V_N$ del h-BN para facilitar la comparación.

Resulta interesante comprobar que hay una relación directa entre la masa de los iones y la emisión óptica obtenida. Para el ión más ligero (carbono, masa atómica de 12.01 u), se observan pocas diferencias con respecto al defecto nativo. A medida que aumenta la masa del ión (silicio y cloro, masas atómicas de 28.08 u y 35.45 u respectivamente), el pico se desplaza a longitudes de onda mayores. El cambio es más evidente para el caso del ión más pesado (yodo, masa atómica de 126.90 u), donde el desplazamiento con respecto a la emisión del defecto nativo es tan grande que no se puede atribuir a

otra cosa más que la creación de otro tipo de defecto no presente en el cristal antes de la irradiación. Se propone entonces que la probabilidad de generar defectos no nativos en cristales de h-BN es mayor si se usan iones más pesados. En la actualidad se están realizando más experimentos de irradiación utilizando varios iones y fluencias menores para poder obtener conclusiones más consistentes y, sobre todo, la posibilidad de obtener una menor densidad de defectos en los cristales de h-BN.

4.5. Medidas de correlación temporal

Como punto de partida, en esta sección se analizarán los resultados de un experimento HBT realizado sobre una muestra de h-BN sin irradiar. Esto es, se comprobará si los defectos nativos del h-BN tales como $N_B V_N$ o Si-2 pueden constituir una fuente de fotones individuales, tal y como se reporta en la literatura (ref. [2]). Hay que destacar que la intensidad de emisión es relativamente baja. Por ello, se procedió a modificar el sistema HBT para medir la correlación temporal en la emisión de los fotones. Para ello, en lugar de seleccionar una longitud de onda determinada mediante el espectrómetro, se decidió enviar al sistema HBT la emisión correspondiente a la banda mostrada en rojo en la figura 4.8a, correspondiente en mayor medida a emisión óptica excitónica (sin incluir la emisión proveniente de la banda debida a la réplica fonónica).

En la gráfica correspondiente a la función de correlación se observa un ligero '*antibunching*' para un tiempo de retardo $\tau = 0$, como es de esperar en una fuente cuántica de luz. Sin embargo, este valor no es inferior al 50% sobre el total observado para otros tiempos $\tau(t)$. La interpretación de este resultado es obvia, a sabiendas de que este tipo de emisión ha sido bien reportada como emisión cuántica: contribución de varios emisores cuánticos emitiendo a diferentes longitudes de onda (hay que tener en cuenta que se decidió integrar para un rango amplio de longitudes de onda debido a la relativa baja intensidad del emisor) y contribución de luz de fondo debido a los tiempos elevados de integración necesarios (en torno a 2-3 horas). No obstante, no se puede descartar la posibilidad de obtener un emisor cuántico mejorando las condiciones del experimento. Para un tiempo de retardo $\tau = 0$ se puede ver cierto decrecimiento en la función de correlación, lo que puede

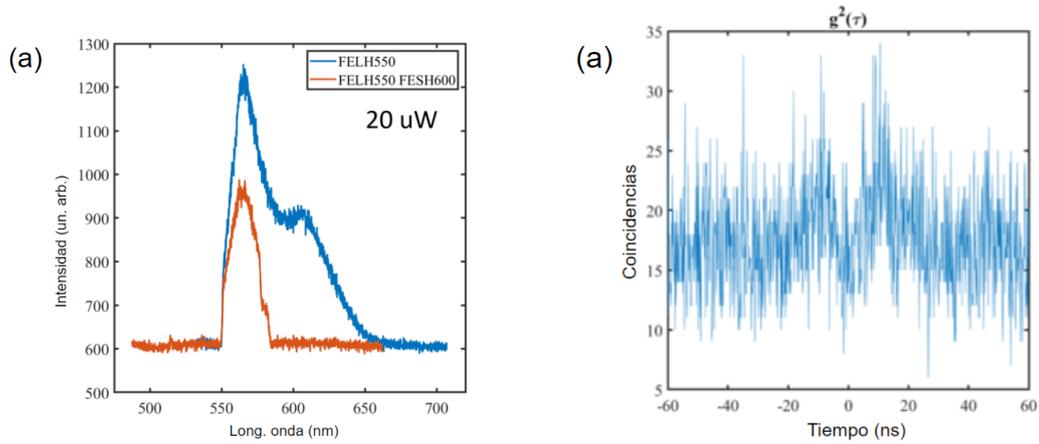


Figura 4.9: (a) Espectro de fotoluminiscencia del defecto nativo que se quiere analizar como emisor cuántico. El espectro azul representa la emisión óptica del defecto presente en el cristal de h-BN después de ser filtrada con un filtro pasa-alta a 550 nm. El espectro en rojo se obtiene cortando la contribución de la réplica fonónica a mayores longitudes de onda colocando un filtro pasa-baja a 600 nm ligeramente rotado. (b) Medidas de correlación temporal para la señal correspondiente al pico de fotoluminiscencia mostrado con una línea roja en (a).

ser indicativo del potencial como emisor cuántico del defecto nativo.

Una explicación plausible para el número de cuentas detectadas para $\tau = 0$ es que haya un número elevado de defectos nativos, cada uno de ellos actuando de forma independiente como emisor cuántico a la misma longitud de onda. El efecto conjunto de todos estos defectos podría provocar detecciones de eventos simultáneos en el HBT, ocultando así las propiedades de emisión cuánticas de cada defecto por separado. Esto podría remediarse usando como muestra un h-BN de mayor calidad, con una menor densidad de defectos. Han de tenerse en cuenta además los errores introducidos por el propio dispositivo experimental: posibles reflejos del láser que alteren las cuentas en el HBT, diferencias en los caminos ópticos de las dos ramas del HBT, etc.

En conclusión, no ha sido posible caracterizar la emisión del defecto nativo del h-BN como una fuente de fotones individuales, ya que la función de correlación no decae lo suficiente para un tiempo de retardo nulo. Sin embargo, se ven indicios que podrían indicar que mejorando las condiciones del experimento se podrían conseguir emisores cuánticos a partir de este defecto. Se han observado resultados similares para las muestras irradiadas, probablemente debido a la elevada densidad de defectos inducidos en los cristales 2D irradiados. No obstante, estos resultados pueden ser interesantes para el desarrollo de fuentes de luz emitiendo a diferentes longitudes de onda en el rango del visible en materiales 2D.

Capítulo 5

Conclusiones

Como parte final de este trabajo, se enumerarán las principales conclusiones extraídas a lo largo de la realización del mismo.

- Se ha estudiado la viabilidad de una técnica de fabricación de emisores cuánticos de luz en materiales 2D mediante la inducción de defectos utilizando la técnica de irradiación con iones pesados.
- El proceso de emisión de un fotón en materiales 2D está gobernado por la creación y posterior aniquilación de pseudopartículas neutras conocidas como excitones.
- Es posible determinar si una fuente de luz emite fotones de forma individual mediante un experimento de Hanbury-Brown-Twiss y la función de correlación de segundo orden.
- Los materiales bidimensionales poseen una serie de características que los hacen interesantes en el campo de la fotónica: paso de bandgap indirecto a directo con respecto al cristal masivo, confinamiento cuántico de los excitones y potencial para albergar fuentes de fotones individuales. Algunos ejemplos notables de estos materiales son el WSe₂ y el h-BN.
- El sistema de micro-fotoluminiscencia permite el bombeo láser de la muestra y la colección de la emisión óptica para su posterior análisis en el espectrómetro.

- Para crear niveles discretos dentro del bandgap, se irradian las muestras con iones pesados generando defectos en la red cristalina del material. También es posible encontrar defectos nativos en la muestra, presentes antes de la irradiación.
- Un estudio de muestras de h-BN sin irradiar muestra emisión en torno a los 570 nm procedente de un defecto nativo. Esta emisión se hace particularmente intensa en las zonas del cristal que presentan dobleces, probablemente debido a procesos de difusión preferente de excitones hacia estas zonas.
- El análisis de la emisión de los defectos nativos del h-BN mediante un equipo HBT no evidencia el carácter cuántico de estos emisores investigados. No obstante, hay que considerar que al medirse emisión en un rango relativamente amplio de longitudes de onda, pueden haberse obtenido correlaciones falsas debido a la emisión simultánea de fotones provenientes de emisores cuánticos diferentes emitiendo a diferentes longitudes de onda.
- La irradiación de muestras de h-BN con iones pesados genera picos en los espectros atribuibles únicamente a nuevos tipos de defectos que no estaban presentes en las muestras sin irradiar.
- Los factores que se han observado como más determinantes a la hora de inducir estos defectos son la fluencia a la que se realiza la irradiación y la masa de los iones incidentes. Los datos preliminares, a la espera de nuevos experimentos que está actualmente en curso, indican que el tipo de defecto generado (i.e. longitud de onda de emisión) depende de la masa de los iones utilizados en el proceso de irradiación.
- No se ha evidenciado una relación directa entre la energía cinética de los iones incidentes y la generación de diferentes tipos de defectos, probablemente debido a las elevadas fluencias utilizadas en los experimentos.

Para finalizar, se mencionan algunas líneas futuras de investigación que emergen de este trabajo. El estudio exhaustivo del tipo de defectos presentes en las muestras de h-BN, tanto nativos como inducidos por la irradiación, mediante un cálculo teórico permitirá optimizar el proceso de generación de defectos mediante irradiación. En la actualidad, partiendo de los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo de TFG, se están realizando irradiaciones con iones de diferentes masas y utilizando fluencias del orden de 10^9 a 10^{10} át/cm².

Bibliografía

- [1] Y.M He, G. Clark, J.R. Schaibley, M.C. Chen, Y.J. Wei, X. Ding, W. Yao, X. Xu, C.Y. Lu, and J.W. Pan. Single quantum emitters in monolayer semiconductors. *Nature Nanotechnology volume 10, pages 497–502 (2015)*, 2015.
- [2] T.T. Tran, K. Bray, M.J. Ford, M. Toth, and I. Aharonovich. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature Nanotechnology, Letters, 26 October 2015*, 2015.
- [3] M.A. Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001.
- [4] M.A. Fox. *Quantum Optics: An Introduction*. Oxford University Press, 2006.
- [5] X.Y. Zou, L.J. Wang, and L. Mandel. Induced coherence and indistinguishability in optical interference. *Phys.Rev A 41, 475 (1990)*, 1991.
- [6] T. Mueller and E. Malic. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *Nature npj 2D Materials and Applications*, 2018.
- [7] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, and A.K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *PNAS, 7 of June, 2005*, 2005.
- [8] A. Chernikov, T.C. Berkelbach, H.M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O.B. Aslan, D.R. Reichman, M.S. Hybertsen, and T.F. Heinz. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer ws_2 . *Physical Review Letters, 15 August 2014*, 2014.
- [9] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T.F. Heinz. Atomically thin mos_2 : A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett. 105, 136805 – Published 24 September 2010*, 2010.

- [10] A.B.D Shaik and P. Palla. Optical quantum technologies with hexagonal boron nitride single photon sources. *Nature Scientific Reports*, 2021.
- [11] P. Tonndorf, R. Schmidt, R. Schneider, J. Kern, M. Buscema, G.A. Steele, A. Castellanos-Gomez, H.S.J. van der Zant, Michaelis de Vasconcellos, and R. S., Bratschitsch. Single-photon emission from localized excitons in an atomically thin semiconductor. *Optica, Vol. 2, No. 4, April 2015*, 2015.
- [12] S.A. Tawfik, S. Ali, M. Fronzi, M. Kianinia, T.T. Tran, C. Stampfl, I. Aharonovich, M. Toth, and M.J. Ford. First principle investigation of quantum emission from hbn defects. *Nanoscale Accepted Manuscript*, 2017.
- [13] M.C. Alonso, J. Martín, and P. Alonso. Propiedades de emisión óptica en materiales 2d semiconductores. *TFM, Universidad de Oviedo*, 2021.
- [14] S. Ren, Q. Tan, and J. Zhang. Review on the quantum emitters in two-dimensional materials. *Journal of Semiconductors (2019) 40, 071903*, 2019.
- [15] T.T. Tran, C. Elbadawi, D. Totonjian, C.J. Lobo, G. Grosso, H. Moon, D.R. Englund, M.J. Ford, I. Aharonovich, and M. Toth. Robust multicolor single photon emission from defects in hexagonal boron nitride. *ACS Nano 2016, 10, 7331-7338*, 2016.
- [16] A. Chaves, W. Ji, J. Maassen, T. Dumitrica, and T. Low. Theoretical overview of black phosphorus. *Cambridge University Press, 22 June 2017*, 2017.
- [17] G. Grosso, H. Moon, C.J. Ciccarino, J. Flick, N. Mendelson, M. Toth, I. Aharonovich, P. Narang, and D.R. Englund. Low-temperature electron-phonon interaction of quantum emitters in hexagonal boron nitride. *ACS, 10.1021/ACSPHOTONICS.9B01789*, 2020.
- [18] M. Krecmarová, R. Canet-Albiach, H. Pashaei-Adl, S. Gorji, G. Muñoz-Matutano, M. Nesládek, J.P. Martínez-Pastor, and J.F. Sánchez-Royo. Extrinsic effects on the optical properties of surface color defects generated in hexagonal boron nitride nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 46105-46116*, 2021.
- [19] D. Wigger, R. Schmidt, O. del Pozo-Zamudio, J.A. Preuss, P. Tonndorf, R. Schneider, P. Steeger, J. Kern, Y. Khodaei, J. Sperling, S. Michaelis de Vasconcellos, R. Bratschitsch, and T. Kuhn. Phonon-assisted

emission and absorption of individual color centers in hexagonal boron nitride. *IOP Science*, 9 April 2019, 2019.

- [20] A. Jain, P. Bharadwaj, S. Heeg, M. Parzefall, T. Taniguchi, K. Watanabe, and L. Novotny. Minimizing residues and strain in 2d materials transferred from pdms. *IOP Nanotechnology* 29 (2018) 265203 (9pp), 2018.