# Un nuevo horizonte tecnológico para los dispositivos en el infrarrojo: integración de antimoniuros, silicio y grafeno



M.C. Nayeli Colin Becerril

Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingenfería y Tecnologías Avanzadas, Instituto Politécnico Nacional

Dr. Manolo Ramírez López

Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas, Instituto Politécnico Nacional

Dr. Gerardo Villa Martínez

Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Ticomán, Instituto Politécnico Nacional

Dra. Patricia Rodríguez Fragoso

Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional

Dr. José Luis Herrera Pérez

Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas, Instituto Politécnico Nacional

Dr. Julio Mendoza Alvarez

Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional

Dra. Yenny Lucero Casallas Moreno

Conahcyt-Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas, Instituto Polite en Co Nacional

### Resumen

Los antimoniuros, el silicio y el grafeno están en camino de revolucionar el mundo de los dispositivos en el infrarrojo. La magia ocurre cuando estos materiales se combinan en una estructura única, potenciando sus propiedades excepcionales y dando lugar a lo que podría llamarse una "superestructura" con una eficiencia sin precedentes. Este avance abre la posibilidad a una nueva generación de dispositivos flexibles, económicos y de bajo consumo de energía. Estos dispositivos en el infrarrojo desempeñan un papel crucial en áreas estratégicas de nuestra sociedad, como las comunicaciones, la energía, el medio ambiente y la salud. Así que exploremos las ventajas de la integración de estos materiales y de cómo nos sorprenderán en el futuro.

*Palabras clave:* antimoniuro de galio, silicio, grafeno, dispositivos en el infrarrojo.

### Abstract

Antimonides, silicon and graphene are poised to revolutionize the world of infrared devices. The magic unfolds when these materials are combined into a unique structure, enhancing their exceptional properties, and giving rise to what could be called a "superstructure" with unprecedented efficiency. This advance opens the possibility of a new generation of flexible, cost-effective, and energy-efficient devices. These infrared devices play a crucial role in strategic areas of our society, such as communications, energy, environment, and health. Let's explore the advantages of integrating these materials and how they will surprise us in the future.

**Keywords:** gallium antimonide, silicon, graphene, infrared devices.

## Introducción

Los semiconductores son materiales fundamentales en la fabricación de los dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, fotovoltaicos y fotónicos, entre otros. Dispositivos que desempeñan roles cruciales en áreas como la comunicación, la industria, la energía, el medio ambiente y la salud. A pesar de su importancia, desde comienzos del año 2020, el mundo ha experimentado una crisis de semiconductores de gran envergadura, enmarcada por las dificultades de producción del reducido grupo de países asiáticos que son responsables de la fabricación de entre el 65-70% de los semiconductores a nivel mundial, siendo Taiwán el más relevante (Chi-Tai Wang, 2014). Este contexto ha resaltado la necesidad de desarrollar una nueva generación de dispositivos que sean flexibles, económicos, de bajo consumo de energía y que no contaminen.

Durante décadas, el silicio (Si) ha dominado la industria tecnológica de los semiconductores gracias a sus excelentes propiedades eléctricas. También, gracias a que es uno de los elementos más abundantes en la Tierra, por lo que constituye una de las materias primas más accesibles y económicas. Sin embargo, la tecnología de fabricación de dispositivos nanométricos basados en silicio está llegando al límite de los 3 nm, y superarlo representa un desafío tecnológico sin precedentes. Por ejemplo, la empresa neerlandesa ASML, especializada en la fabricación de máquinas para la producción de circuitos integrados, ha logrado desarrollar un sistema conocido como "Extreme Ultraviolet Lithography (UEV)" (Zeng, 2023). Este sistema utiliza una longitud de onda ultracorta proporcionada por un láser de plasma, así como sistemas de enfoque y proyección de alta precisión que han permitido alcanzar la resolución para superar el límite nanométrico. No obstante, su complejidad y elevado costo han impedido que sea asequible para el sector tecnológico en general.

Estos hechos han fortalecido la concepción tecnológica "More than Moore" que sostiene que el proceso de miniaturización está alcanzando límites físicos y que la investigación en dispositivos debe migrar a mejorar la funcionalidad, el rendimiento y la eficiencia energética de los dispositivos, más allá de reducir su tamaño (Xiaovue Wang, 2023). Para lograrlo, es crucial la integración de nuevos materiales, tales como los semiconductores III-V y los materiales bidimensionales (2D). Estos materiales están a la vanguardia gracias a sus propiedades únicas y se perfilan como fuertes candidatos para integrarse a la tecnología del silicio. Su integración en la estrategia "More than Moore" amplía significativamente las posibilidades de diseño y fabricación de dispositivos con propiedades avanzadas y con mejores rendimientos, superando a los fabricados únicamente con silicio.

Los semiconductores III-V han facilitado el desarrollo de dispositivos de alta frecuencia, de alta velocidad y de gran resistencia a las temperaturas de operación. Aprovechando estas características se han fabricado transistores, celdas solares, fotodetectores, diodos emisores de luz (LEDs), entre otros. Este grupo de semiconductores y específicamente la familia de antimoniuros, destaca por su capacidad para manipular el ancho de banda prohibida (Eg) en el proceso conocido como ingeniería de banda prohibida. Por su parte, los materiales 2D han ganado un interés creciente tanto en la comunidad científica como en

la industria debido a sus propiedades versátiles. Y es que, a diferencia de los semiconductores tradicionales, los materiales 2D son extremadamente delgados, con tan solo un átomo de espesor. En consecuencia, materiales como el grafeno (G) prometen una revolución sin precedentes en el campo de la nanotecnológica.

A pesar de las notables propiedades y ventajas del silicio, de los antimoniuros y del grafeno, cada uno presenta desafíos muy difíciles de superar. Por ello, la integración de estos materiales en una estructura, combinando sus mejores propiedades, puede dar lugar a una nueva generación tecnológica en el infrarrojo. De hecho, durante más de 30 años, la integración de los semiconductores III-V y el silicio ha sido un tema de gran interés científico. Sin embargo, esta combinación ha enfrentado grandes dificultades debido a las diferentes propiedades de los materiales, como las constantes de red y los coeficientes de expansión térmica. Así que, la incorporación de la capa de grafeno entre familia de antimoniuros (en general los semiconductores III-V) y el silicio, permite la liberación de las tensiones entre los materiales para lograr una alta calidad cristalina. Estas novedosas estructuras son de gran relevancia desde el punto de vista de la nanociencia y de la nanotecnología.

# Semiconductores III-V: familia de antimoniuros

Los semiconductores del grupo III-V incluyen familias como los antimoniuros, los nitruros, los fosfuros y los arseniuros. Estos materiales están constituidos por elementos del grupo IIIA y VA de la tabla periódica. Particularmente, los antimoniuros se forman mediante la combinación de elementos como el galio (Ga) y el indio (In) jun-

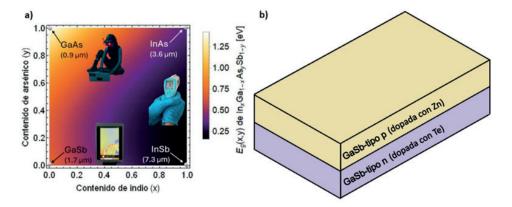


Figura 1. a) Energía de la banda prohibida  $E_g(x,y)$  de la aleación cuaternaria  $In_xGa_{1\cdot x}As_ySb_{1\cdot y}$  en función de los contenidos de arsénico (x) y de indio (y), a temperatura ambiente. b) Estructura formada por una capa de GaSb tipo p (dopada con Zn), y una capa de GaSb tipo n (dopada con Te).

to con elementos como el antimonio (Sb) y el arsénico (As). En esta familia el elemento base es el Sb. De esta manera, los antimoniuros están formados por compuestos binarios como el antimoniuro de galio (GaSb), el antimoniuro de indio (InSb), aleaciones ternarias como el InxGa1-xSb y cuaternarias como el In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>Sb<sub>1-y</sub> (González-Morales, 2023). Dichas aleaciones presentan propiedades muy interesantes, tal como su energía de banda prohibida E<sub>g</sub>(x,y), que es la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde su estado ligado a un estado libre que le permita participar en la conducción. Además, E<sub>g</sub>(x,y) determina la radiación electromagnética; caracterizada por una longitud de onda y una frecuencia, en la que puede emitir o absorber la aleación. Lo antimoniuros presentan una energía de banda prohibida directa que abarca desde el infrarrojo cercano (1.7 µm con el GaSb) hasta el infrarrojo medio (3.6 µm con el InAs), a temperatura ambiente (Casallas-Moreno, 2019). Por ejemplo, la Figura 1 (a) muestra con los diferentes colores la energía de la banda prohibida  $E_g(x,y)$  a temperatura ambiente de la aleación cuaternaria  $In_xGa_{1-x}As_vSb_{1-v}$  para todas las

combinaciones de contenidos de indio (x) y de arsénico (y).

El amplio rango de energía de banda prohibida en la que los antimoniuros pueden absorber o emitir radiación electromagnética facilita el desarrollo de la ingeniería de banda en el infrarrojo. Esta ingeniería consiste en la manipulación y control de la banda prohibida para una aplicación determinada. Una manera de modificar la energía de la banda prohibida es mediante la incorporación de átomos dopantes en la estructura del compuesto o de la aleación deseada, lo cual es crucial para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en uniones p-n. Un material dopado tipo n o tipo p, es un material que presenta un exceso de electrones o un exceso de huecos (ausencia de electrones), respectivamente. Por ejemplo, los antimoniuros se pueden dopar con elementos como el zinc (Zn) para producir un compuesto o aleación tipo p y con el telurio (Te) para generar un compuesto o aleación tipo n. En la Figura 1 (b), se muestra una estructura tipo diodo p-n, en la que sobre un sustrato de GaSb-n se deposita el GaSb-p.

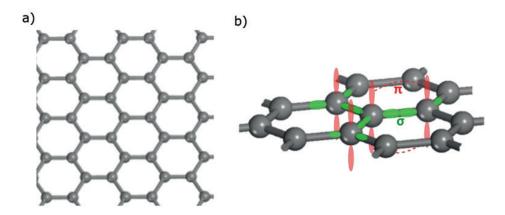


Figura 2. a) Estructura del grafeno tipo panal y b) modelo orbital molecular del grafeno.

La manipulación en la región infrarroja ha permitido el desarrollo de una amplia gama de equipos, desde gafas y cámaras de visión nocturna, termómetros infrarrojos, sensores de movimiento y hasta novedosos equipos médicos como la termografía infrarroja. Estos sistemas en el infrarrojo se pueden emplear en la industria alimentaria y agrícola, para evaluar las etapas de maduración de frutos y la salud de los cultivos. También se pueden utilizar en la medición de gases contaminantes como el monóxido de carbono (CO) y en la generación de electricidad por medio de celdas termofotovoltaicas.

# Material bidimensional: grafeno

El grafeno (G) es un material bidimensional constituido exclusivamente por una única capa (monocapa) de átomos de carbono (C) dispuestos en una estructura cristalina hexagonal, con una apariencia similar a la de un panal de abejas (Figura 2 (a)). La configuración hexagonal de los átomos surge de la interacción entre los electrones en la red cristalina. Cada átomo de C tiene 6 electrones, 4 de los cuales ocupan la capa externa, conocida como capa de valencia. Durante el proceso de formación del grafeno, estos

electrones de valencia experimentan una redistribución. Como resultado, cada átomo comparte 3 de sus 4 electrones de valencia a través de lo que se conoce como enlaces simples de tipo covalente. Estos enlaces reciben el nombre de enlaces sigma (σ), los cuales se sitúan en un plano formando ángulos de 120° entre sí, como se muestra en el modelo molecular de la Figura 2 (b). Los enlaces  $\sigma$  son responsables de la estructura hexagonal del grafeno y de su excepcional resistencia, aproximadamente 200 veces mayor que la del acero estructural de igual espesor. Además, contribuyen con las propiedades ópticas, dado que el grafeno al estar compuesto por una capa de átomos presenta una alta transmitancia. Solo absorbe el 2,3% de la radiación electromagnética en un amplio rango de longitudes de onda, lo que significa que su transmitancia alcanza el 97,7%.

El electrón de valencia de cada átomo que no participa en la formación de enlaces  $\sigma$ , se sitúa de manera perpendicular a estos enlaces. Esto da lugar a un solapamiento lateral, generando enlaces pi  $(\pi)$  que se extienden por toda la capa del grafeno, como se observa en la Figura 2 (b). Estos

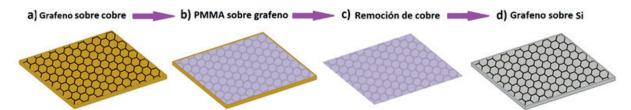


Figura 3. Esquema de la transferencia del grafeno sobre la superficie de silicio.

enlaces  $\pi$  son débiles, por lo que son los responsables de la alta conductividad eléctrica y térmica que exhibe este material. De hecho, la conductividad eléctrica del grafeno supera a la del cobre. Además, las interacciones entre las capas de grafeno, o entre una capa de grafeno y otros materiales, son débiles y se conocen como interacciones de Van der Waals (vdW). Todas estas propiedades han incentivado un gran interés en la aplicación de este material en diversas áreas.

# Proceso de integración: antimoniuros, grafeno y silicio

Uno de los métodos para la integración de la familia de antimoniuros, específicamente el GaSb, con el silicio y el grafeno consiste en la formación de una estructura del tipo GaSb/G/Si, donde el Si actúa como la base, ya que es el sustrato o soporte para toda la estructura. La metodología para realizar esta estructura puede ser dividida en las siguientes dos etapas: la transferencia de G sobre la superficie de Si y el depósito de GaSb sobre G/Si. Estas dos etapas se explican a continuación.

# Etapa 1: Transferencia de G sobre la superficie de Si

La Figura 3 representa esquemáticamente los pasos seguidos en la transferencia del G sobre Si. La etapa inicia con el depósito de G sobre cobre (Cu) por medio de la técnica de deposición química de vapor (CVD). Es importante señalar que la técnica de CVD ha mostrado los resultados más prometedores para la producción de G en grandes áreas. Además, CVD es una técnica relativamente económica que produce G de alta calidad cristalina. Una vez que el G está sobre el Cu (Figura 3 (a)), se cubre la superficie del G con polimetilmetacrilato (PMMA) (Figura 3 (b)). El PMMA es un polímero transparente que actúa como soporte para el G, evitando que se pliegue o fragmente durante el proceso de transferencia. Posteriormente, se remueve la lámina de Cu y se enjuaga el PMMA/G, dejándolo flotar en agua desionizada (Figura 3 (c)). Luego, se coloca el PMMA/G sobre la superficie del sustrato de Si, enseguida se seca el sistema con una pistola de nitrógeno. Finalmente, se elimina el PMMA de la superficie del G con acetona (Figura 3 (d)).

# Etapa 2: Depósito de GaSb sobre G/Si

El depósito de la familia de antimoniuros tal como GaSb sobre G/Si se presenta en la Figura 4. El depósito de la estructura se puede llevar a cabo por medio de diferentes técnicas como epitaxia por haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés), deposito químico en fase vapor con compuestos metalorgánicos (MOCVD, por sus siglas en inglés) (Manzo, 2022). Recientemente, nuestro grupo logró este crecimiento mediante la técnica de transporte de vapor en espacio cerrado (CSVT, por sus siglas en inglés).

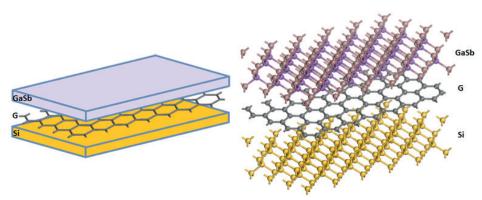


Figura 4. Representación esquemática de la estructura GaSb sobre G/Si.

El proceso de depósito de GaSb sobre G/Si para formar la estructura (GaSb/G/Si) se caracteriza por la interacción entre materiales distintos: el GaSb tridimensional o bulto (3D) y el grafeno bidimensional (2D). Esta interacción 3D(GaSb)/2D(G), mediada por las propiedades únicas de cada material, representa un nuevo método para la obtención de semiconductores III-V, específicamente el GaSb. Por su parte, el grafeno promueve enlaces tipo vdW, lo que facilita su unión con el GaSb a través de interacciones débiles vdW. Estos enlaces son aproximadamente dos órdenes de magnitud más débiles en comparación con los enlaces covalentes presentes en las interfaces 3D/3D, como por ejemplo en el caso de GaSb/Si. Como resultado, los enlaces vdW entre GaSb/G tienen la capacidad de liberar fácilmente las tensiones causadas por las diferentes constantes de red v coeficientes de dilatación térmica de GaSb y Si en la estructura GaSb/G/Si. En consecuencia, la calidad cristalina del GaSb y en general de los semiconductores III-V es alta, usando este enfoque innovador.

# Aplicaciones de la integración

La integración de los materiales III-V y los materiales 2D en la tecnología del silicio está abriendo nuevas oportunidades para el desarrollo de dispositivos con funcionalidades avanzadas que no eran posibles con el silicio (An, 2022). Una de estas ventajas es el aumento de la movilidad electrónica, lo que permite que los dispositivos sean mucho más rápidos y, por lo tanto, que se puedan implementar en sistemas que demandan respuestas rápidas, como las tarjetas gráficas, las pantallas y dispositivos de comunicación óptica.

Los materiales 2D han encontrado aplicaciones en una variedad de dispositivos, desde LEDs, moduladores ópticos, fotodetectores y hasta celdas solares (An, 2022). Además, la electrónica basada en estos materiales está en pleno desarrollo gracias a la alta movilidad que ofrecen. Particularmente, el grafeno, ofrece propiedades versátiles que pueden ser aprovechadas de diversas maneras según su integración y función en conjunción con otros materiales. Por ejemplo, la Figura 5 (a) presenta la estructura de una celda solar basada en GaSb, donde la unión p-n facilita la separación de los pares electrón-hueco generados por la absorción de la luz. Sin embargo, el emisor de GaSb tipo p suele presentar una resistencia superficial o mejor conocida como resistencia de hoja, la cual es elevada y su valor limita la eficiencia de la celda solar pues cuantifica la facilidad con la que los portadores pueden desplazarse sobre la

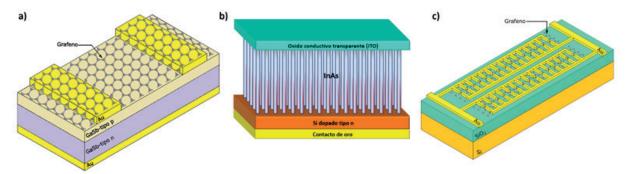


Figura 5. (a) Diodo emisor de luz GaSb y grafeno, (b) fotodetector de columnas de InAs sobre Si, y (c) fotodetector de SiO<sub>2</sub>/Si y grafeno.

superficie hasta alcanzar el contacto eléctrico. Esta limitación se ha superado mediante el recubrimiento de la estructura con una capa de grafeno, ya que reduce la resistencia eléctrica superficial, y gracias a su alta transparencia, no afecta la absorción de luz en la unión (Conlon, 2017).

Otro dispositivo cuyo funcionamiento resulta muy interesante es el fotodetector de luz, cuya función está enfocada en la detección de la intensidad luminosa para una longitud de onda especifica. Los fotodetectores tienen aplicaciones en las cámaras de nuestros teléfonos, en la fabricación de detectores de gases e incluso en sistema de termografía para aplicaciones médicas. Recientemente se ha logrado la integración de InAs, que es un semiconductor III-V, con la tecnología del silicio para la optimización de fotodetectores. La figura 5 (b) presenta la integración de estas dos tecnologías, en donde se han incorporado un arreglo de nanocolumnas de InAs, sobre un sustrato de silicio tipo n y se ha cubierto la estructura con un oxido conductivo transparente, que funciona como electrodo. La luz por detectar puede atravesar este electrodo y es completamente absorbida por el arreglo de nanocolumnas de InAs debido a sus excelentes propiedades antirreflejantes. La integración de las propiedades físicas de estos semiconductores con la tecnología del silicio permitirá alcanzar novedosas aplicaciones en muchas áreas del conocimiento.

Un tercer dispositivo que es ampliamente utilizado en sensores y equipos de medición son los fotodetectores que absorben radiación electromagnética y la convierten en una señal eléctrica relacionada con el parámetro físico a medir. Estos dispositivos se emplean en el desarrollo de sensores de movimiento, sensores de visión infrarroja y fotodetectores con aplicaciones biomédicas. Para este propósito, se necesitan materiales que presenten una buena absorción óptica en la región de la longitud de onda deseada, así como la capacidad de proporcionar variaciones eléctricas altamente sensibles a la luz. La Figura 5 (c) ilustra un fotodetector en el que se ha incorporado una monocapa de grafeno entre la capa dieléctrica de SiO<sub>2</sub> y los contactos eléctricos para mejorar la sensibilidad de detección. Esta inclusión ha permitido desarrollar fotodetectores con una respuesta ultra rápida, superando significativamente a los dispositivos comerciales basados en silicio o germanio.

# Referencias

An, J. Z. Perspectives of 2D materials for optoelectronic integration. Advanced

Functional Materials, 32[14], pp. 2110119, 2022. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.202110119

Casallas-Moreno, Y. L.-M.-L.-F.-H.-G.-Á. Growth mechanism and physical properties of the type-I Ino. 145Ga0. 855AsySb1-y/GaSb alloys with low As content for near infrared applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 808, pp.151690, 2019. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838819329238

Chi-Tai Wang, C.-S. C. Competitive strategies for Taiwan's semiconductor industry in a new world economy. *Technology in Society*, *36*, pp.60-73, 2014. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160791X13000870

Conlon, B. P. Performance of GaSb Photovoltaics with Graphene Coating. 2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), pp.219-221, 2017. https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=8366632

González-Morales, M. A.-M.-B.-L.-R.-F.-P. Determination of lateral strain in InGaAsSb alloys and its effect on structural and optical properties. *Journal of Materials Science*, 58[41], pp.16172-16183, 2023. https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-023-08991-6

Manzo, S. S. Pinhole-seeded lateral epitaxy and exfoliation of GaSb films on graphene-terminated surfaces. *Nature communications*, *13*[1], pp.4014, 2022. https://www. nature.com/articles/s41467-022-31610-y

Xiaoyue Wang, C. L. Three-dimensional transistors and integration based on low-dimensional materials for the post-Moore's law era. *Materialstoday*, 63, pp.170-187, 2023. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702122003236

Zeng, A. The Development of Photolithographic Technology and Machines. SHS Web of Conferences, 163, pp.03021, 2023. https://www.shs-conferences.org/articles/shsconf/pdf/2023/12/shsconf\_ics-sed2023\_03021.pdf