

Punts quantics col·loïdals de InSb/InP respectuosos amb el medi ambient per a fotodetectors SWIR ràpids i altament sensibles

Investigadors de l'ICFO han desenvolupat un nou mètode per sintetitzar punts quantics col·loïdals InSb/InP estables e condicions ambientals. En un nou article publicat a la revista d'ACS Nano, han utilitzat aquests punts quantics per fabricar un sensor de llum d'infraroig d'ona curta lliure d'arsenic ràpid altament sensible (SWIR). La nova estratègia amplia la possibilitat de fabricació de dispositius optoelectronics basats en CQD respectuosos amb el medi ambient, complint amb la normativa vigent que limita el seu ús en aplicacions de consum comercial.

February 05, 2024

Aplicacions com el LIDAR, les imatges 3D per a dispositius mòbils, cotxes autònoms, la realitat augmentada i virtual o la visió nocturna per a labors de vigilància, es basen en el

desenvolupament de fotodetectors d'infrarojos d'ona curta (SWIR). Aquests dispositius són capaços de veure en la regió de l'espectre lumínic invisible per a nosaltres, ja que operen en la finestra espectral de 1-2 μm

La indústria dels sensors de llum SWIR ha estat dominada durant anys per la tecnologia epitaxial, basada principalment en dispositius fabricats amb arsenur d'indi i gal·li (InGaAs). No obstant això, diversos factors, com els alts costos de producció, una fabricació difícil d'escalar i la incompatibilitat amb la tecnologia CMOS, han limitat la solució epitaxial a sectors de mercat molt específics, com el militari.

Per contra, el potencial dels fotodetectors SWIR fabricats a partir de punts quàntics col·loïdals (CQDs), materials semiconductors nanomètrics, ha despertat un gran interès en els últims anys a causa d'una característica que els fan molt atractius, com el baix cost de producció i la compatibilitat amb l'arquitectura CMOS, entre d'altres.

Tot i que aquests CQDs estan apareixent com una tecnologia capaç de competir amb els dispositius basats en InGaAs, és important aclarir que els fotodetectors SWIR actuals basats en CQDs contenen components com ara calcogenurs de plom (Pb) i mercuri (Hg). Els dos elements estan subjectes a la directiva europea de restricció de substàncies perilloses (RoHS per les seves sigles en anglès), que regula el seu ús en aplicacions comercials.

A conseqüència d'aquest marc regulador, existeix una necessitat urgent de desenvolupar sensors de llum SWIR basats en CQDs lliures de metalls pesants i que siguin respectuosos amb el medi ambient.

Els CQDs fets amb antimoniur d'indi (InSb) tenen un gran potencial per a ser utilitzats en el desenvolupament de dispositius d'alt rendiment i amb molta estabilitat. A més, compleixen amb la directiva RoHS i permeten l'accés a l'espectre SWIR gràcies a la banda prohibida (bandgap) inherent del InSb. No obstant això, la seva síntesi ha plantejat fins ara nombrosos problemes a causa de la naturalesa fortament covalent del InSb i a la falta de precursors químics altament reactius. A més, estudis previs han demostrat que els CQDs de InSb són inestables quan s'exposen a l'atmosfera degut a la forta propensió del Sb a oxidar-se. En un nou estudi publicat en la revista **ACS Nano**, els investigadors de l'ICFO **Lucheng Peng, Yongjie Wang, Yurong Ren, Zhuoran Wang**, dirigits pel professor ICREA de l'ICFO, **Gerasimos Konstantatos**, en col·laboració amb **Pengfei Cao**, de l'**Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons** descriuen un nou mètode per a sintetitzar CQDs de InSb lliures d'arsenic capaços d'accedir al rang SWIR. El treball inclou el disseny d'una estructura de cobertura de InSb/InP dels punts quàntics sintetitzats i la seva utilització en la fabricació d'un fotodetector SWIR d'alta sensibilitat i resposta ràpida.

En el nou estudi, els investigadors han desenvolupat un nou procés per a sintetitzar punts quàntics de InSb de mida uniforme amb un ampli espectre i alta qualitat mitjançant l'ús de precursors químics comercials, superant així alguns dels obstacles trobats en treball anterior, com són un procés de síntesi complex i la dificultat d'obtenir una superfície lliure de defectes.

Els autors del treball van adoptar l'enfocament de "font única", utilitzant un procés d'injecció continua de precursors, en lloc de l'opció de "injecció en calent". Aquesta estratègia va ser clau per a obtenir CQDs de InSb amb una distribució de mida homogènia i controlada i una absorció en un període molt ampli de l'espectre (900 nm a 1700 nm). Al mateix temps, i en utilitzar un ventall de temperatures de reacció que anava dels 220° C als 250° C, van poder controlar bé les posicions dels punts dins de la fina pel·lícula obtinguda mitjançant la solució procedent de la síntesi. **La capacitat de sintonització des de l'infraroig proper a l'infraroig d'ona curta, es a dir, dels 900 nm a los 1750 nm, es la major obtinguda fins al moment per a CQDs de InSb** ", van escriure els investigadors.

L'equip de científics va observar les mostres de CQDs processades amb la tècnica de microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i van confirmar que els punts obtinguts tenien una grandària mitjana de 2,4 nm, 3,0 nm, 3,5 nm, 5,8 nm i 7,0 nm, un fet que permetia l'absorció de diferents longituds d'ona. Els investigadors també van caracteritzar la superfície dels CQDs de InSb, ja que se sap que és un element crucial que defineix les propietats optoelectròniques del material.

També van utilitzar la espectroscòpia de fotoelectrons de raigs X per a investigar els estats d'oxidació del Sb associats als enllacs penjants (dangling bonds) de Sb sense passivar de la superfície. Mitjançant aquest anàlisi van confirmar la formació d'òxid de Sb sobre la superfície desprotegida.

Per aquesta raó, la següent fase de la recerca va centrar-se en el desenvolupament d'una estratègia de passivació per tal de cobrir els CQDs de InSb obtinguts amb una capa que eviti la seva oxidació. Va tractar-se de la superfície de CQDs amb triclorur d'indi (InCl₃). Van protegir-se els enllacs penjants de la superfície de Sb reduint al mateix temps els defectes de la capa i millorant l'estabilitat col·loidal dels CQDs per als següents passos del procés de purificació.

Els investigadors van fer créixer a continuació unes fines capes protectores de fosfur d'indi (InP) sobre els CQDs de InSb. Per a generar aquestes capes de cobertura, van utilitzar com a precursors el l'oleat d'indi i la fosfina de sililamida. Amb això, tal com va mostrar l'anàlisi de l'espectre de fotoluminiscència, van obtenir-se també un desplaçament cap al vermell de l'espectre d'absorció dels CQDs sintetitzats.

L'estructura que hem desenvolupat de nucli-capa de InSb/InP significa fer créixer un altre material (en aquest cas, InP) en la superfície del primer material (en aquest cas, InSb). En comparació amb el InSb, l'InP és un material amb un bandgap més ampli que pot passivar les trampes de la superfície de l'InSb que són perjudicials per al desenvolupament de dispositius optoelectrònics. A més, el Sb és bastant sensible a l'oxigen, per tant l'estructura nucli-capa desenvolupada millora l'estabilitat del material en condicions ambientals evitant la seva oxidació.

Com explica Lucheng Peng, investigador de l'ICFO i primer autor de l'estudi

Fabricació de fotodetectors més ràpids i sensibles

Una vegada finalitzada aquesta primera fase, els investigadors van decidir utilitzar els CQDs de InSb/InP per a fabricar un fotodetector SWIR d'alta velocitat i baixa temperatura.

El dispositiu fotodetector estava format per l'apilament de diverses capes: una base d'oxid d'indi i estany (ITO), una capa per a la transferència d'electrons (ETL) feta de diòxid de titani (TiO₂), la capa prima amb els CQDs de InSb/InP i finalment una capa superior d'or.

L'objectiu dels autors del treball era obtenir un fotodetector amb una resposta temporal ràpida per a utilitzar-lo en aplicacions que vagin més enllà de la velocitat de fotogrames de vídeo, per la qual cosa van utilitzar el TiO₂ com ETL per la seva estabilitat fotoquímica.

A continuació va mesurar-se la resposta del sensor de llum fabricat. Tal i com expliquen els autors en l'article, el fotodetector "**demostra una característiques notables que inclouen un ampli rang dinàmic lineal que supera els 128 dB, una eficiència quàntica externa (EQE) màxima del 25% a 1240 nm (i del 12% a 1420 nm), un temps de fotoresposta ràpid de 70 ns , i una capacitat de detecció específica de fins a $4,4 \times 10^{11}$ Jones**

. Com va poder comprovar-se, el dispositiu va resultar ser altament resistent a les condicions ambientals sense utilitzar cap mena d'encapsulació. Després de dos mesos d'exposició, el fotodetector va mantenir les seves propietats. A més, després de 90 hores funcionant a l'aire lliure, es va verificar l'estabilitat del dispositiu

. **Fins ara, aquest és el millor fotodetector SWIR basat en CQDs processats per solució fets amb InSb considerant tant el seu rendiment com la seva estabilitat, amb unes xifres de mèrit que poden permetre el futur desenvolupament de sensors de llum d'alta velocitat per a aplicacions de visió artificial, la tecnologia de $i\frac{1}{2}$ gated imaging i de detecció 3D**", explica Gerasimos Konstantatos, professor ICREA de l'ICFO.

$i\frac{1}{2}$ Aquest treball no només mostra l'enorme potencial dels CQDs de InSb com a material lliure de metalls pesants que pot ser utilitzat en fotodetectores SWIR, sinó que també obre la porta a futurs desenvolupaments de InSb col·loidal utilitzant mètodes químics humits per a la fabricació de dispositius electrònics o optoelectrònics d'alt rendiment $i\frac{1}{2}$, conclou Konstantatos

. L'equip ara està treballant en com reduir encara més el corrent fosc i augmentar l'eficiència quàntica dels fotosensors basats en CQDs. Per a això, ara se centren principalment a millorar la mobilitat dels portadors de càrrega en les pel·lícules primes que contenen els CQDs. Aconseguir això els permetrà augmentar la velocitat de resposta del sensor de llum, amb l'objectiu d'anar més enllà dels 10 ns perquè la tecnologia pugui usar-se en i-ToF (temps de vol indirecte), útil per a les aplicacions LIDAR i d'imatges

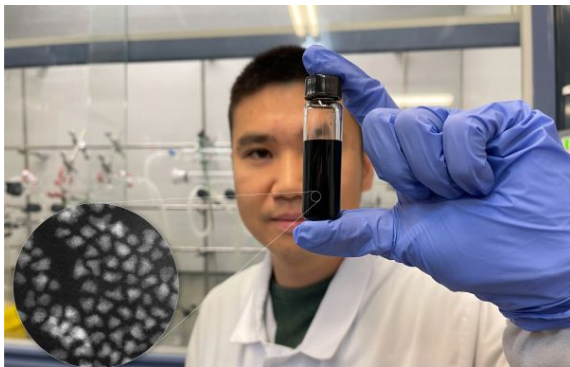
Article original

Peng, L., Wang, Y., Yurong, R., Wan, Z., Cao, P., Konstantatos, P. (2023) [InSb/InP core-shell colloidal quantum dots for sensitive and fast short wave infrared photodetectors](#). ACS Nano.

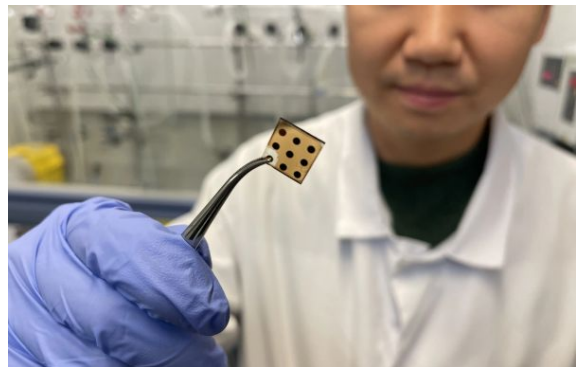
Doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c12007>

Acknowledgements (angles)

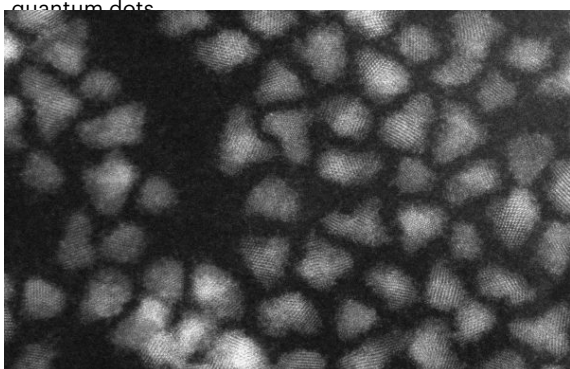
Results incorporated in this work have received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (grant agreement No. 101002306) and by the European Union (2DNeuralvision, 101119489). Views and opinions expressed are, however, those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or the European Commission. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them. We also acknowledge financial support from the Fundacio Joan Ribas Araquistain (FJRA), the Fundacio Privada Cellex, the program CERCA, and iSevero OchoaiCentre of Excellence CEX2019-000910-S funded by the Spanish State Research Agency. L.P. acknowledges support from the Horizon Europe Framework Programme, the Marie Skłodowska-Curie Action-MSCA-Postdoctoral Fellowships 2021 grant agreement no.101052595. L.P. thanks Dr. Katerina Nikolaidou for help with PLQY calculation and Zhuoyu Li for technical support in drawing the schemat



Lucheng Peng in the lab holding a solution of quantum dots



Lucheng Peng in the lab holding a photodetector



TEM image of the InSb/InP core-shell quantum dots showing narrow size distribution