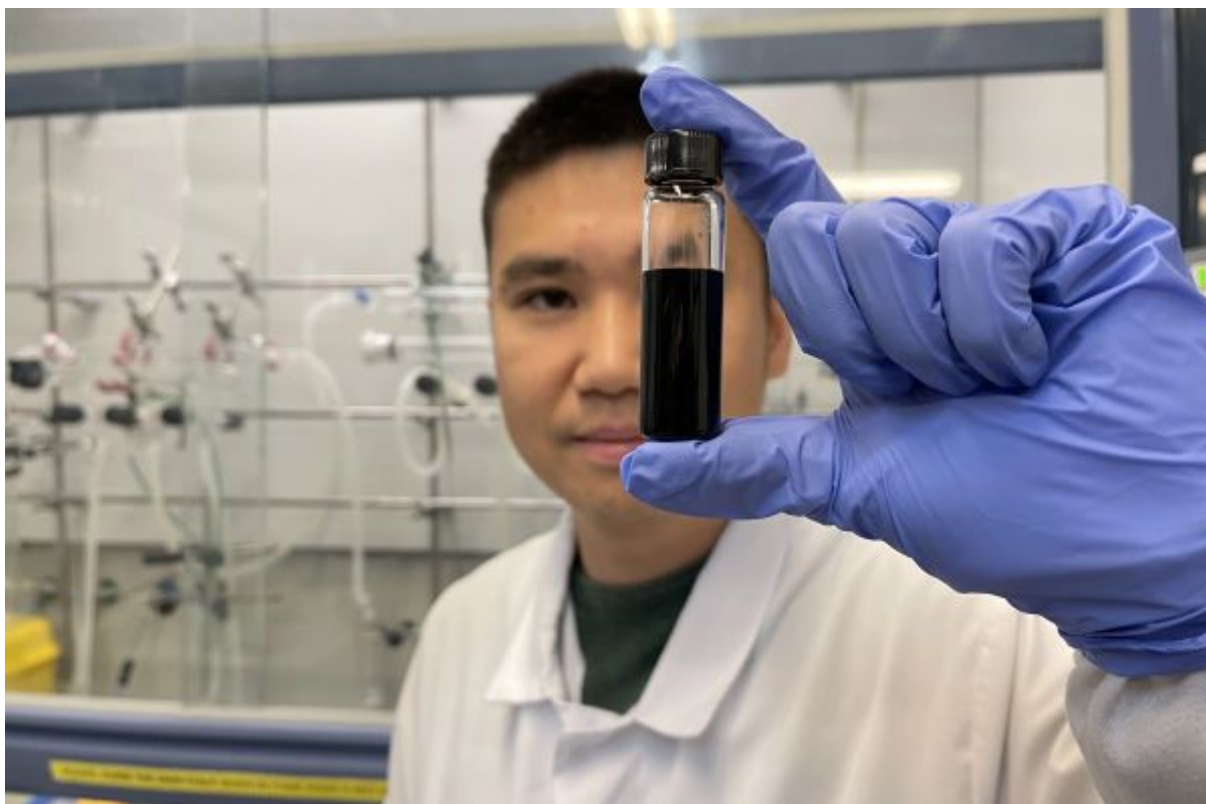




Puntos cuanticos de InSb/InP respetuosos con el medio ambiente para fotodetectores SWIR rapidos y sensibles

Investigadores del ICFO han desarrollado un nuevo metodo para sintetizar puntos cuanticos coloidales (CQDs) de InSb/InP estables en condiciones ambientales. Tal y como describen en un nuevo articulo publicado en la revista ACS Nano, los investigadores han empleado estos puntos cuanticos sin arsenico en la fabricacion de un sensor de luz infrarroja de onda corta (SWIR) de alta velocidad y muy sensible. Esta nueva estrategia amplia la posibilidad de fabricar dispositivos optoelectronicos basados en CQDs respetuosos con el medio ambiente que cumplan con las regulaciones actuales que limitan su uso en aplicaciones comerciales.

Aplicaciones como el LIDAR, las imágenes 3D para dispositivos móviles, coches autónomos, la realidad aumentada y virtual o la visión nocturna para labores de vigilancia, se basan en el desarrollo de fotodetectores de luz infrarroja de onda corta (SWIR). Estos dispositivos son capaces de ver en la región del espectro luminoso que es invisible al ojo humano, ya que operan en la ventana espectral de 1-2 μm

La industria de los sensores de luz SWIR ha estado dominada durante años por la tecnología epitaxial, basada principalmente en dispositivos fabricados con arseniuro de indio y galio (InGaAs). Sin embargo, varios factores, como los altos costes de producción, una fabricación difícil de producir a gran-escala y la incompatibilidad con la tecnología CMOS, han limitado la solución epitaxial a sectores de mercado muy específicos, como el militar

Por el contrario, el potencial de los fotodetectores SWIR fabricados a partir de puntos cuánticos coloidales (CQDs), materiales semiconductores nanométricos, ha despertado un gran interés en los últimos años debido a unas características que los hacen muy atractivos como el bajo coste de producción y la compatibilidad con la arquitectura CMOS, entre otras

Si bien estos CQDs están emergiendo como una tecnología capaz de competir con los dispositivos basados en InGaAs, es importante aclarar que los fotodetectores SWIR actuales basados en CQDs contienen componentes tales como calcogenuros de plomo (Pb) o mercurio (Hg). Ambos elementos están sujetos a la directiva europea de restricción de sustancias peligrosas (RoHS por sus siglas en inglés), que regula su uso en aplicaciones comerciales

Como consecuencia de este marco regulatorio, existe una necesidad urgente de desarrollar sensores de luz SWIR basados en CQDs libres de metales pesados y respetuosos con el medio ambiente

Los CQDs hechos con antimoniuro de indio (InSb) tienen un gran potencial para ser utilizados en el desarrollo de dispositivos de alto rendimiento y mucha estabilidad. Además, cumple con la directiva RoHS y permiten el acceso a toda la gama del SWIR gracias a la banda prohibida (bandgap) inherente del InSb. Sin embargo, su síntesis ha planteado hasta ahora numerosos problemas debido a la naturaleza fuertemente covalente del InSb y a la falta de precursores químicos altamente reactivos. Además, estudios previos han demostrado que los CQDs de InSb son inestables cuando se exponen al aire debido a la fuerte propensión de Sb a oxidarse

En un nuevo estudio publicado en la revista **ACS Nano**, los investigadores del **ICFO Lucheng Peng, Yongjie Wang, Yurong Ren, Zhuoran Wang**, dirigidos por el **profesor ICREA del ICFO, Gerasimos Konstantatos**, en colaboración con **Pengfei Cao, del Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons**, describen un nuevo método para sintetizar CQDs de InSb libres de arsénico, capaces de acceder al rango SWIR. El trabajo incluye el diseño de una estructura de cobertura de InSb/InP de los puntos cuánticos sintetizados y su utilización en la fabricación de un fotodetector SWIR de alta sensibilidad y respuesta rápida. En el nuevo estudio, los investigadores han desarrollado un nuevo proceso para sintetizar

puntos cuanticos de InSb de tamaño uniforme con un amplio espectro y alta calidad mediante el uso de precursores químicos comerciales, superando así algunos de los obstáculos encontrados en trabajos anteriores, como son un proceso de síntesis complejo y la dificultad de obtener una superficie libre de defectos.

Los autores del trabajo adoptaron el enfoque de *“fuente única”*, utilizando un proceso de inyección continua de precursores, en lugar de la opción de *“inyección en caliente”*.

Esta estrategia fue clave para obtener CQDs de InSb con una distribución de tamaño óptima y controlada y una absorción en un periodo muy amplio del espectro (900 nm a 1750 nm). Al mismo tiempo, y al utilizar un abanico de temperaturas de reacción que iba de los 22 °C a los 250 °C, pudieron controlar bien las posiciones de los puntos dentro de la fina película obtenida mediante la solución procesada.

La capacidad de poder sintonizar estos puntos desde el infrarrojo cercano al infrarrojo de onda corta, es decir, de los 900 nm a los 1750 nm, es la mayor obtenida hasta el momento para CQDs de InSb", escribieron los investigadores.

El equipo de científicos observó las muestras de CQDs procesadas con la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y confirmaron que los puntos obtenidos tenían un tamaño promedio de 2,4 nm, 3,0 nm, 3,5 nm, 5,8 nm y 7,0 nm, un hecho que permitía la absorción de diferentes longitudes de onda. Los investigadores también caracterizaron la superficie de los CQDs de InSb, ya que se sabe que es un elemento crucial que define las propiedades optoelectrónicas del material.

También utilizaron la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X para investigar los estados de oxidación del Sb asociados a los enlaces colgantes (*dangling bonds*) de Sb no pasivos de la superficie. Mediante este análisis confirmaron la formación de óxido de Sb sobre la superficie desprotegida.

Por esta razón, la siguiente fase de la investigación se centró en el desarrollo de una estrategia de pasivación para cubrir los CQDs de InSb obtenidos con una capa que evitara su oxidación. Se trató la superficie de CQDs con tricloruro de indio (InCl₃). Se protegieron los enlaces colgantes de la superficie de Sb reduciendo al mismo tiempo los defectos de la capa y mejorando la estabilidad coloidal de los CQDs para los siguientes pasos del proceso de purificación.

Los investigadores hicieron crecer a continuación unas finas capas protectoras de fosfuro de indio (InP) sobre los CQDs de InSb. Para generar estas capas de cobertura, utilizaron como precursores el oleato de indio y la fosfina de sililamida. Con ello, tal y como mostro el análisis del espectro de fotoluminiscencia, se obtuvo también un desplazamiento hacia el rojo del espectro de absorción de los CQDs sintetizados.

La estructura que hemos desarrollado de núcleo-capa de InSb/InP significa hacer crecer otro material (en este caso, InP) sobre la superficie del primer material (en este caso, InSb). En comparación con el InSb, el InP es un material con un *band-gap* más amplio que puede pasivar las trampas de la superficie del InSb que son perjudiciales para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. Además, el Sb es bastante sensible al oxígeno, por lo que

la estructura nucleo-capa desarrollada mejora la estabilidad del material bajo condiciones ambientales evitando su oxidación, explica **Lucheng Peng**, investigador del ICFO y primer autor del estudio.

Fabricación de fotodetectores más rápidos y sensibles

Una vez finalizada esta primera fase, los investigadores decidieron utilizar los CQDs de InSb/InP para fabricar un fotodetector SWIR de alta velocidad y baja temperatura.

El dispositivo fotodetector estaba formado por la superposición de varias capas, una encima de otra: una base de óxido de indio y estano (ITO), una capa para la transferencia de electrones (ETL) hecha de dióxido de titanio (TiO₂), la capa delgada que contiene los CQDs de InSb/InP y finalmente una capa superior de oro.

El objetivo de los autores del trabajo era obtener un fotodetector con una respuesta temporal rápida para utilizarlo en aplicaciones que vayan más allá de la velocidad de fotogramas de video, por lo que utilizaron el TiO₂ como ETL por su estabilidad fotoquímica.

A continuación, se procedió a medir la respuesta del sensor de luz fabricado. Tal y como explican los autores en el artículo, el fotodetector "**demuestra una características notables que incluyen un amplio rango dinámico lineal que supera los 128 dB, una eficiencia cuántica externa (EQE) máxima del 25% a 1240 nm (y del 12% a 1420 nm), un tiempo de fotorespuesta rápido de 70 ns , y una detectividad específica de hasta $4,4 \times 10^{11}$ Jones**

¿? Como se pudo comprobar, el dispositivo resultó ser altamente resistente a las condiciones atmosféricas sin utilizar ningún tipo de encapsulación. Después de dos meses de exposición ambiental, el fotodetector mantuvo sus propiedades. Después de 90 horas funcionando al aire libre, se verificó la estabilidad del dispositivo

. **Hasta ahora, este es el mejor fotodetector SWIR basado en CQDs procesados en solución hechos con InSb considerando tanto su rendimiento como su estabilidad, con unas cifras de mérito que pueden permitir el futuro desarrollo de sensores de luz de alta velocidad para aplicaciones de visión artificial, la tecnología de $i\frac{1}{2}$ gated imaging $i\frac{1}{2}$ y de detección 3D"**, explica **Gerasimos Konstantatos**, profesor ICREA del ICFO.

$i\frac{1}{2}$ Este trabajo no solo muestra el enorme potencial de los CQDs de InSb como material libre de metales pesados que puede ser utilizado en fotodetectores SWIR, sino que también abre la puerta a futuros desarrollos en InSb coloidal utilizando métodos químicos húmedos para la fabricación de dispositivos electrónicos u optoelectrónicos de alto rendimiento $i\frac{1}{2}$, concluye Konstantatos

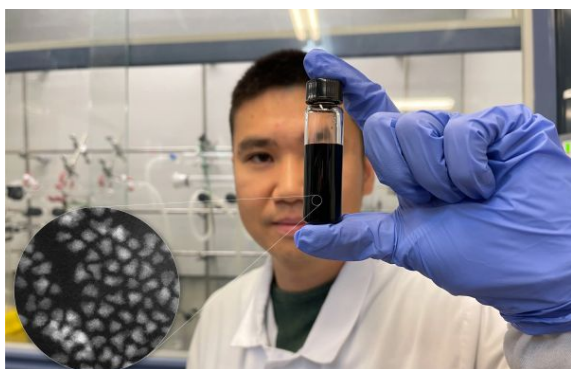
. El equipo ahora está trabajando en cómo reducir aún más la corriente oscura y aumentar la eficiencia cuántica de los fotosensores basados en CQDs. Para ello, se centra principalmente en mejorar la movilidad de los portadores de carga en las películas delgadas que contienen los CQDs. Lograr esto les permitirá aumentar la velocidad de respuesta del sensor de luz, con el objetivo de ir más allá de los 10 ns para que la tecnología pueda usarse en i-ToF (tiempo de vuelo indirecto), útil para las aplicaciones LIDAR y de imágenes 3D

Artículo original

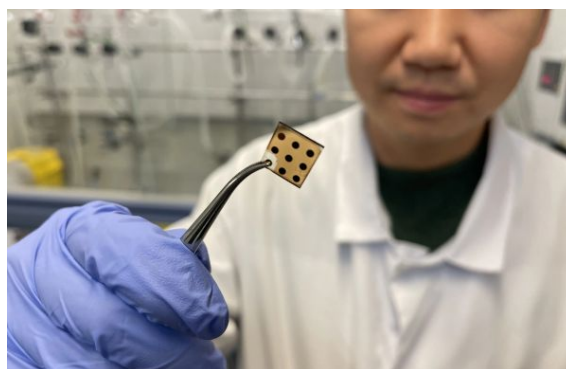
Peng, L., Wang, Y., Yurong, R., Wan, Z., Cao, P., Konstantatos, P. (2023) [InSb/InP core-shell colloidal quantum dots for sensitive and fast short wave infrared photodetectors](#). ACS Nano. Doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c12007>

Acknowledgements (ingles)

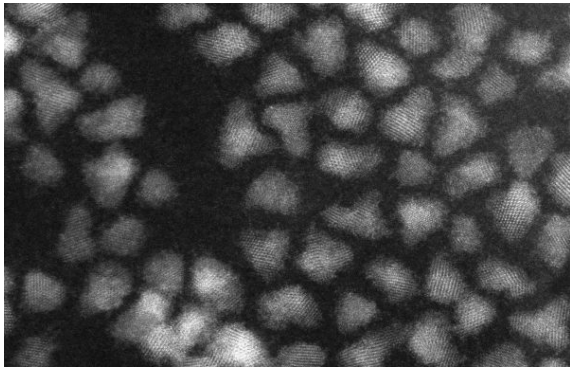
Results incorporated in this work have received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (grant agreement No. 101002306) and by the European Union (2DNeuralvision, 101119489). Views and opinions expressed are, however, 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 Ochoa Centre 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 schematic



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