

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 269**

51 Int. Cl.:

H01L 51/42 (2006.01)

H01L 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2010 PCT/US2010/050731**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2011 WO11041421**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2010 E 10761114 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2483925**

54 Título: **Fotodetectores basados en la unión quantum dot-fullerene**

30 Prioridad:

10.03.2010 US 312494 P
29.09.2009 US 246679 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.08.2018

73 Titular/es:

RESEARCH TRIANGLE INSTITUTE (100.0%)
3040 Cornwallis Road
Research Triangle Park, NC 27709 , US

72 Inventor/es:

KLEM, ETHAN y
LEWIS, JOHN

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 679 269 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fotodetectores basados en la unión quantum dot-fullerene

5 **CAMPO TÉCNICO**

[0001] La presente invención se refiere en general a fotodetectores. En particular, la invención se refiere a fotodetectores que incluyen heterouniones formadas por capas de punto cuántico y fullereno, y a métodos para fabricar tales heterouniones y fotodetectores.

10

ANTECEDENTES

[0002] Los dispositivos optoelectrónicos incluyen dispositivos fotovoltaicos (PV) (células solares), fotodetectores y dispositivos similares, así como dispositivos electroluminiscentes (EL) tales como diodos emisores de luz (LED) y diodos láser (LD). Un dispositivo fotovoltaico genera energía eléctrica cuando la radiación electromagnética incide sobre su capa activa. La potencia puede ser utilizada por una carga resistiva (por ejemplo, batería, dispositivo de consumo de energía eléctrica, etc.) conectada a través del dispositivo PV. Cuando se utiliza la luz del sol como fuente de radiación electromagnética incidente, el dispositivo PV puede denominarse célula solar. Un fotodetector funciona de forma similar a un dispositivo PV, pero está configurado para detectar la aparición de luz incidente y/o medir la intensidad, atenuación o transmisión de la luz incidente y, por lo tanto, puede utilizarse en diversas aplicaciones de detección óptica y formación de imágenes. El funcionamiento de un fotodetector normalmente implica la aplicación de un voltaje de polarización externo, mientras que el funcionamiento de un dispositivo de PV no lo hace. Además, un fotodetector a menudo detecta solo un rango estrecho de longitudes de onda (por ejemplo, un detector infrarrojo o un detector ultravioleta), mientras que un dispositivo PV típicamente desea responder al rango más amplio posible de longitudes de onda para la máxima generación de energía eléctrica. Sin embargo, sería deseable proporcionar un fotodetector que sea capaz de detectar una amplia gama de longitudes de onda, tales como visible a IR o UV a IR.

[0003] Un fotodetector, dispositivo PV o dispositivo optoelectrónico relacionado puede basarse en una unión formada por un par de dos tipos diferentes de semiconductores (por ejemplo, un tipo n y un material de tipo p, o un aceptor de electrones y un material de donador de electrones). Cuando la energía de un fotón es mayor que el valor de banda prohibida del semiconductor, el fotón puede ser absorbido en el semiconductor y la energía del fotón excita una carga negativa (electrón) y una carga positiva (orificio). Para que el par excitado de orificios de electrones se utilice con éxito en un circuito eléctrico externo, el electrón y el orificio deben separarse primero antes de ser recogidos y extraídos por los respectivos electrodos opuestos. Este proceso se llama separación de carga y se requiere para que ocurran efectos fotoconductores y fotovoltaicos. Si las cargas no se separan, pueden recombinarse y, por lo tanto, no contribuir a la respuesta eléctrica generada por el dispositivo.

[0004] En fotodetectores, dispositivos fotovoltaicos y dispositivos optoelectrónicos relacionados, figura clave de mérito es la eficiencia cuántica, que incluye tanto la eficiencia cuántica externa (ECE) como la eficiencia cuántica interna (ECI). ECE corresponde al porcentaje de fotones incidentes totales que se convierten en corriente eléctrica, y ECI corresponde al porcentaje de fotones absorbidos totales que se convierten en corriente eléctrica. Otro criterio relacionado con el rendimiento es la relación señal/ruido (S/R) del dispositivo, que generalmente se puede maximizar maximizando el ECE y minimizando la corriente oscura. Además, la movilidad del portador de carga dentro de las capas constituyentes es un material clave que afecta el rendimiento del dispositivo. La movilidad del portador de carga describe la velocidad de un portador de carga en presencia de un campo eléctrico. Un mayor valor de movilidad significa que los operadores de carga se mueven más libremente y pueden extraerse del dispositivo de manera más eficiente. Esto se traduce en un mayor rendimiento del dispositivo en comparación con los dispositivos con una menor movilidad del cargador de carga. Una propiedad relacionada es la longitud de difusión de excitón, que describe la distancia promedio por la que viajará un excitón (un par de electrones y orificios) antes de que los portadores de carga se recombinen. En un fotodetector o dispositivo relacionado donde los excitones desempeñan un papel significativo, un valor mayor significa que hay una mayor probabilidad de que los excitones fotogenerados alcancen una región de separación de carga antes de la recombinación, y también conducen a un mayor rendimiento del dispositivo en comparación con un dispositivo fotodetector con una menor longitud de difusión del excitón. Si bien la movilidad y la difusión del excitón son propiedades separadas, sus valores se ven afectados por atributos materiales similares. Por ejemplo, los defectos, los sitios de atrapamiento de carga y los límites de grano inhiben el transporte del portador y dan como resultado una menor movilidad así como una menor longitud de difusión del excitón. Si bien la movilidad mejorada se analiza a lo largo de este documento, se entiende que se obtienen resultados similares para mejorar la longitud de difusión del excitón.

[0005] Convencionalmente, los dispositivos fotodetectores y otros dispositivos optoelectrónicos han utilizado materiales semiconductores inorgánicos a granel y de película delgada para proporcionar uniones p-n para separar electrones y huecos en respuesta a la absorción de fotones. En particular, las uniones electrónicas están típicamente formadas por diversas combinaciones de silicio dopado intrínseco tipo p y dopado de tipo n. Las técnicas de fabricación para tales semiconductores inorgánicos son bien conocidas, ya que se derivan de muchos años de experiencia y experiencia en microelectrónica. Los detectores compuestos de uniones pn basadas en silicio

son relativamente económicos cuando los dispositivos son pequeños, pero los costos se escalan aproximadamente con el área del detector. Por otra parte, la banda prohibida Si limita el rango de sensibilidad IR a $\sim 1,1 \mu\text{m}$. Debido a que el silicio tiene una banda prohibida indirecta y es un absorbente de fotones relativamente ineficaz, existe una amplia distribución de longitudes de absorción en función de la longitud de onda, lo que dificulta la producción de detectores que sean simultáneamente eficientes en la radiación UV e IR. Materiales del grupo III-V tales como indio-galio-arseniuro [$\text{In}_x\text{Ga}_y\text{As}$ ($x + y = 1,0 \leq x \leq 1,0 \leq y \leq 1$)], germanio (Ge) y silicio-germanio (SiGe), se han utilizado para ampliar la detección en el IR pero sufren problemas de fabricación más costosos y complicados. Otros materiales inorgánicos como $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ ($x + y + z = 1,0 \leq x \leq 1,0 \leq y \leq 1,0 \leq z \leq 1$), SiC y TiO_2 se han utilizado para una detección UV más eficiente pero también sufren problemas de fabricación y costos complejos.

[0006] Más recientemente, los dispositivos optoelectrónicos formados a partir de materiales orgánicos (polímeros y pequeñas moléculas) están siendo investigados, pero han gozado de un éxito limitado como fotodetectores. La región activa en estos dispositivos se basa en una heterounión formada por una capa de donador de electrones orgánico y una capa de aceptor de electrones orgánico. Un fotón absorbido en la región activa excita un excitón, un par electrón-agujero en un estado ligado que puede ser transportado como una cuasi-partícula. El excitón fotogenerado se separa (disociado o "ionizado") cuando se difunde a la interfaz de heterounión. De forma similar al caso de los dispositivos fotodetectores y fotovoltaicos inorgánicos, es deseable separar tantos excitones fotogenerados como sea posible y recogerlos en los respectivos electrodos antes de que se recombinen. Por lo tanto, puede ser ventajoso incluir capas en la estructura del dispositivo que ayuden a confinar excitones para cargar regiones de separación. Estas capas también pueden servir para ayudar a transportar un tipo de portador de carga a un electrodo, mientras que bloquean otros portadores de carga, mejorando así la eficiencia de la extracción del portador de carga. Si bien muchos tipos de capas semiconductoras orgánicas se pueden fabricar a un costo relativamente bajo, la mayoría de las capas semiconductoras orgánicas no son suficientemente sensibles a los fotones IR, lo que es desventajoso en las aplicaciones de formación de imágenes IR. Además, los materiales orgánicos a menudo son propensos a la degradación por radiación UV o calor.

[0007] Aún más recientemente, los puntos cuánticos (QDs), o nanocristales, han sido investigados para su uso en dispositivos optoelectrónicos porque diversas especies exhiben sensibilidad IR y sus propiedades optoelectrónicas (por ejemplo, intervalos de banda) están sintonizables mediante el control de su tamaño. Hasta ahora, los QD se han empleado en prototipos de dispositivos optoelectrónicos principalmente como capas individuales para realizar una función específica, como la emisión visible o IR, la absorción IR o visible, o el desplazamiento al rojo. Además, los dispositivos optoelectrónicos que incorporan QD han exhibido típicamente una baja movilidad del portador y una corta longitud de difusión.

[0008] Un fotodetector puede formar la base de un dispositivo de imágenes tales como, por ejemplo, una cámara digital capaz de producir fotografías fijas y/o secuencias de vídeo de una escena observada. El dispositivo de imagen en tales aplicaciones generalmente incluye un conjunto de plano focal sensible a la luz (FPA) compuesto de muchos fotodetectores y acoplado a dispositivos electrónicos de imágenes (por ejemplo, chips de lectura). El fotodetector de una cámara digital típica se basa en la tecnología de silicio. Las cámaras digitales de silicio han ofrecido un rendimiento sobresaliente a bajo costo aprovechando la Ley de Moore de mejora de la tecnología de silicio. Sin embargo, el uso de silicio solo como el material que absorbe la luz en tales cámaras limita el funcionamiento eficiente de estas cámaras en el espectro infrarrojo. Por lo tanto, el silicio no es útil en la porción del espectro electromagnético conocido como infrarrojo de longitud de onda corta (SWIR), que abarca longitudes de onda de $\sim 1,5$ a $2,5 \mu\text{m}$. La banda SWIR es de interés para aplicaciones de visión nocturna donde las imágenes que usan luz nocturna y luz reflejada ofrecen ventajas sobre las longitudes de onda infrarrojas térmicas más largas. De manera similar, el típico dispositivo de imagen sensible a IR compuesto por, por ejemplo, InGaAs, InSb o HgCdTe, no es capaz de realizar tareas de imagen en los rangos visible y UV. Por lo tanto, el requisito en muchos sistemas de imágenes para imágenes tanto diurnas como nocturnas ha resultado en el uso de sistemas multicomponentes que contienen imágenes basadas en silicio y cámaras de imágenes IR especializadas y separadas. La necesidad de utilizar múltiples tecnologías aumenta los costos y la complejidad. Además, la formación de imágenes SWIR es útil, por ejemplo, en aplicaciones de vigilancia militar y vigilancia comercial de seguridad y se considera que tiene ventajas tecnológicas sobre las imágenes MWIR y LWIR, pero hasta ahora se ha limitado al uso en aplicaciones militares de alto rendimiento debido a los altos costos asociados con el diseño tradicional y los enfoques de fabricación. Además, mientras que los FPA que exhiben buena sensibilidad a la radiación IR incidente se han desarrollado en base a una variedad de semiconductores de cristalina, se ha requerido que dichos FPA se fabriquen por separado de los chips de lectura. Convencionalmente, después de fabricar por separado un FPA y un chip de lectura, estos dos componentes se unen posteriormente por medio de herramientas de alineación y protuberancias de soldadura de indio, u otras técnicas de flip-chip o de hibridación. Esto también aumenta la complejidad y el gasto de fabricación.

[0009] Existe una necesidad continua de dispositivos fotodetectores con mejores propiedades del material y los parámetros relacionados con rendimiento tales como separación de carga más eficiente, mayor movilidad de portadores de carga, longitudes de difusión más largas, eficiencias cuánticas más altas, y sensibilidad sintonizable a un rango deseado de espectros electromagnéticos. También se necesitan métodos más baratos, más fiables y más fáciles para fabricar tales dispositivos fotodetectores, así como una integración mejorada de los elementos sensores con los componentes electrónicos de procesamiento de señales, una escalabilidad mejorada para matrices de áreas

grandes y aplicabilidad a curvas, sustratos flexibles o plegables. También existe la necesidad de dispositivos fotodetectores que exhiban una sensibilidad que abarque un amplio rango espectral, como visible e IR o UV, visible e IR, para permitir la detección simultánea en estos intervalos por un único dispositivo fotodetector.

5 **[0010]** En el documento de Dissanayake et al., "The fabrication and analysis of a PbS nanocrystal:C60 bilayer hybrid photovoltaic system", Nanotechnology 20 (2009) 245202, se presenta una estructura de capa fotovoltaica. Sobre un vidrio recubierto con ITO, se deposita y temple una capa PEDOT:PSS. Encima de esta capa se coloca una película nanocristalina PbS. Luego se deposita una capa de C₆₀ usando deposición de vapor sobre la cual se deposita un electrodo superior de aluminio.

10 **[0011]** Los autores Dissanayake et al. describen en "Organic:PbS-nanocrystal:Fullerene Hybrid Photovoltaics", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1102 (2008), el mismo sistema de capas que en el artículo anterior.

RESUMEN

15 **[0012]** La invención se define en las reivindicaciones 1 y 9, respectivamente. Las realizaciones particulares se establecen en las reivindicaciones dependientes.

20 **[0013]** Para hacer frente a los problemas anteriores, en su totalidad o en parte, y/o otros problemas que pueden haber sido observados por los expertos en la técnica, la presente descripción proporciona métodos, procesos, sistemas, aparatos, instrumentos, y/o dispositivos, como se describe a modo de ejemplo en implementaciones expuestas a continuación.

25 **[0014]** De acuerdo con una implementación, un fotodetector incluye un fotodiodo y un circuito de procesamiento de señales. El fotodiodo incluye un primer electrodo transparente, un segundo electrodo y una heterounión interpuesta entre el primer electrodo y el segundo electrodo. La heterounión incluye una capa de puntos cuánticos y una capa de fullereno dispuesta directamente en la capa de puntos cuánticos. El circuito de procesamiento de señal está en comunicación de señal con el segundo electrodo.

30 **[0015]** De acuerdo con otra implementación, el fotodetector incluye una capa eléctricamente aislante interpuesta entre el segundo electrodo y el circuito de procesamiento de señales, y un interconector eléctricamente conductor dispuesto en una vía formada a través de la capa aislante, en donde la señal del circuito de procesamiento está en comunicación de señal con el segundo electrodo a través de la interconexión. El fotodetector puede incluir además una capa de encapsulación dispuesta en el primer electrodo.

35 **[0016]** Los puntos cuánticos pueden ser puntos visibles sensibles a la luz cuántica, puntos cuánticos sensibles a los infrarrojos, puntos cuánticos sensibles ultravioleta, o una combinación de dos o más de los anteriores.

40 **[0017]** De acuerdo con otra implementación, una capa de bloqueo de electrones está interpuesta entre el segundo electrodo y la capa de puntos cuánticos. En algunas implementaciones, la capa de bloqueo de electrones es una capa discontinua.

45 **[0018]** De acuerdo con otra implementación, un fotodiodo incluye una unión de punto-fullereno cuántico, en donde la capa de puntos cuánticos exhibe una movilidad de portadores de carga mayor que 1×10^{-4} V/cm²-seg.

[0019] De acuerdo con otra implementación, un fotodiodo incluye una unión de punto-fullereno cuántico, en donde la capa de puntos cuánticos exhibe una movilidad de portadores de carga mayor que 5×10^{-4} V/cm² seg.

50 **[0020]** De acuerdo con otra implementación, un fotodiodo incluye una unión de punto-fullereno cuántico, en donde la capa de puntos cuánticos exhibe una movilidad de portadores de carga que va desde más que 1×10^{-4} V/cm²-seg a 10 V/cm²-seg.

[0021] De acuerdo con otra implementación, un fotodiodo incluye una unión de punto-fullereno cuántico, en donde la capa de punto cuántico tiene un espaciado entre partículas de 2 nm o menos.

55 **[0022]** De acuerdo con otra implementación, una capa de bloqueo de huecos está interpuesta entre el primer electrodo y la capa de fullereno.

60 **[0023]** De acuerdo con otra implementación, un fotodetector incluye una pluralidad de fotodiodos y un circuito de procesamiento de señales. Cada fotodiodo incluye un primer electrodo transparente, un segundo electrodo y una heteroestructura interpuesta entre el primer electrodo y el segundo electrodo. Cada heteroestructura incluye una capa de puntos cuánticos y una capa de fullereno dispuesta directamente sobre la capa de puntos cuánticos. El circuito de procesamiento de señal está en comunicación de señal con cada segundo electrodo.

65 **[0024]** En una implementación, los fotodiodos se disponen en una matriz lineal. En otra implementación, los fotodiodos están dispuestos en una matriz bidimensional.

5 [0025] De acuerdo con otra implementación, la pluralidad de fotodiodos incluye un primer grupo de fotodiodos configurados para dar salida a señales respectivas sensibles a los fotones incidentes de longitudes de onda infrarrojas, un segundo grupo de fotodiodos configurado para dar salida a señales respectivas sensibles a los fotones incidentes de longitudes de onda visibles, y un tercer grupo de fotodiodos configurados para emitir señales respectivas sensibles a fotones incidentes de longitudes de onda ultravioleta.

10 [0026] De acuerdo con otra implementación, los primeros electrodos respectivos están estructurados colectivamente como un único plano de tierra en comunicación de señal con cada heteroestructura. Una capa encapsulante puede estar dispuesta en el plano de tierra.

15 [0027] De acuerdo con otra implementación, se proporciona un método para fabricar un fotodetector. Se forma una heteroestructura en un primer electrodo e incluye una capa de punto cuántico y una capa de fulereno en contacto entre sí. Se forma un segundo electrodo transparente en un lado de la heteroestructura opuesta al primer electrodo. El primer electrodo se coloca en comunicación de señal con un circuito de procesamiento de señal.

20 [0028] En una implementación, el primer electrodo está unido al circuito de procesamiento de señales. En otra implementación, el primer electrodo se deposita en el circuito de procesamiento de señal antes de formar la heteroestructura.

25 [0029] De acuerdo con otra implementación, una capa de bloqueo de electrones se forma sobre el primer electrodo, y la capa de puntos cuánticos está formada en la capa de bloqueo de electrones. En algunas implementaciones, la eficacia de la capa de bloqueo de electrones puede mejorarse sometiendo la capa de bloqueo de electrones a un tratamiento oxidante o reductor, tal como recociendo la capa de bloqueo de electrones en diversas atmósferas oxidantes o reductoras o exponiendo la capa de bloqueo de electrones a un plasma oxidante o reductor.

30 [0030] De acuerdo con otra implementación, una capa de bloqueo de huecos se forma en la capa de fulereno.

35 [0031] De acuerdo con otra implementación, después de depositar la capa de punto cuántico, la capa de puntos cuánticos se trata químicamente para aumentar la movilidad de portadores de carga de la capa de punto cuántico.

40 [0032] De acuerdo con otra implementación, la capa de puntos cuánticos se trata con una química que reduce un espaciado entre partículas entre los puntos cuánticos. En algunas implementaciones, el espaciado entre partículas resultante es de 2 nm o menos.

45 [0033] De acuerdo con otra implementación, la capa de puntos cuánticos se trata con una química que reduce el espesor depositado de la capa de punto cuántico. En algunas implementaciones, el grosor se reduce en un 20 a 80%.

50 [0034] De acuerdo con otra implementación, una capa eléctricamente aislante se deposita sobre el circuito de procesamiento de señales, una vía está formada a través de la capa aislante, la vía se llena con un material eléctricamente conductor para formar una interconexión, y el primer electrodo se deposita en la capa aislante y en contacto con el interconexión.

55 [0035] De acuerdo con otra implementación, una pluralidad de fotodiodos se fabrica mediante la formación de una pluralidad de heteroestructuras en una pluralidad de respectivos primeros electrodos, incluyendo cada heteroestructura una capa de puntos cuánticos respectiva y una capa de fulereno respectiva en contacto entre sí. El segundo electrodo transparente está formado en un lado de las heteroestructuras opuesto a los primeros electrodos. Cada primer electrodo se coloca en comunicación de señal con el circuito de procesamiento de señal. El segundo electrodo transparente puede formarse para estar en comunicación de señal con cada heteroestructura.

60 [0036] De acuerdo con otra implementación, una capa de bloqueo de huecos o una capa de bloqueo de excitones se deposita de manera que se interpone entre la capa de fulereno y el primer electrodo.

65 [0037] De acuerdo con otra implementación, una capa de bloqueo de electrones o una capa de bloqueo de excitones se deposita para interponerse entre la capa de puntos cuánticos y el segundo electrodo.

[0038] Otros dispositivos, aparatos, sistemas, métodos, características y ventajas de la invención serán o se harán evidentes para un experto en la técnica tras examen de las siguientes figuras y descripción detallada. Se pretende que todos estos sistemas, métodos, características y ventajas adicionales estén incluidos dentro de esta descripción, estén dentro del alcance de la invención y estén protegidos por las reivindicaciones adjuntas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0039] La invención se puede entender mejor al referirse a las siguientes figuras. Los componentes de las figuras no son necesariamente a escala, sino que se hace hincapié en ilustrar los principios de la invención. En las figuras, los números de referencia similares designan partes correspondientes a lo largo de las diferentes vistas.

La Figura 1 es una vista en sección transversal de un ejemplo de un fotodetector de acuerdo con ciertas implementaciones de la presente descripción.

La Figura 2 es un conjunto de mediciones de intensidad de absorción en función de la longitud de onda para un rango de tamaños de puntos cuánticos de sulfuro de plomo.

La Figura 3 es una vista en planta de un ejemplo de un fotodetector que incluye una serie de fotodiodos de acuerdo con ciertas implementaciones de la presente descripción.

La Figura 4 es una vista en sección transversal de un ejemplo de un dispositivo de fotodiodo de acuerdo con ciertas implementaciones de la presente descripción.

La Figura 5 es una vista en sección transversal de otro ejemplo de un dispositivo de fotodiodo de acuerdo con ciertas implementaciones de la presente descripción.

La Figura 6 es un conjunto de gráficos de densidad de corriente como una función de voltaje bajo condiciones oscuras e iluminadas de diferentes potencias para un ejemplo de un dispositivo de fotodiodo fabricado de acuerdo con una implementación de la presente descripción.

La Figura 7A es una imagen SEM de una estructura compuesta que incluye una heterounión de puntos cuánticos/fulereno fabricada de acuerdo con la presente descripción. La Figura 7B es una imagen SEM similar a la Figura 7A, pero en la que los puntos cuánticos se han tratado de acuerdo con una técnica descrita en este documento.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0040] Para los propósitos de la presente descripción, se entenderá que cuando una capa (o película, región, sustrato, componente, dispositivo, o similar) se denomina como "en" o "sobre" otra capa, esa capa puede estar directa o realmente encendida (o encima) de la otra capa o, alternativamente, capas intermedias (por ejemplo, capas de tampón, capas de transición, capas intermedias, capas de sacrificio, capas de ataque de grabado, máscaras, electrodos, interconexiones, contactos, o similares) también pueden estar presentes. Una capa que está "directamente en" otra capa significa que no está presente ninguna capa intermedia, a menos que se indique lo contrario. También se entenderá que cuando se hace referencia a una capa como "en" (o "sobre") otra capa, esa capa puede cubrir toda la superficie de la otra capa o solo una parte de la otra capa. Se entenderá además que los términos tales como "formado sobre" o "desechado" no tienen la intención de introducir ninguna limitación relacionada con métodos particulares de transporte de material, deposición, fabricación, tratamiento superficial o enlace o interacción física, química o iónica. El término "interpuesto" se interpreta de manera similar.

[0041] Tal como se utiliza aquí, el término "dispositivo optoelectrónico" se refiere en general a cualquier dispositivo que actúa como un transductor óptico a eléctrico o un transductor eléctrico a óptico. En consecuencia, el término "dispositivo optoelectrónico" puede referirse, por ejemplo, a un dispositivo fotovoltaico (PV) (por ejemplo, una célula solar), un fotodetector, una célula termovoltaje o dispositivos electroluminiscentes (EL) tales como diodos emisores de luz (LED) y diodos láser (LD). Los dispositivos PV y fotodetectores se describen brevemente más arriba y los ejemplos detallados de ciertos dispositivos fotodetectores se describen a continuación. En un sentido general, los dispositivos EL funcionan en el reverso de los dispositivos PV y fotodetectores. Los electrones y orificios se inyectan en la región del semiconductor desde los respectivos electrodos bajo la influencia de un voltaje de polarización aplicado. Una de las capas de semiconductor se selecciona por sus propiedades emisoras de luz en lugar de por sus propiedades de absorción de la luz. La recombinación radiativa de los electrodos inyectados y agujeros causa la emisión de luz en esta capa. Muchos de los mismos tipos de materiales empleados en dispositivos PV y fotodetectores también pueden emplearse en dispositivos EL, aunque los espesores de capa y otros parámetros deben adaptarse para lograr el objetivo diferente del dispositivo EL. Los dispositivos optoelectrónicos tales como los anteriores se describen adicionalmente en la aplicación provisional de EE.UU. N° 61/246.679, presentada el 29 de septiembre de 2009.

[0042] Tal como se utiliza aquí, el término "fulereno" se refiere a la buckminsterfullerene C_{60} , así como otras formas de carbono molecular, tales como C_{70} , C_{84} , y estructuras de carbono similares en forma de jaula, y más en general puede variar de 20 a varios cientos de átomos de carbono, es decir, C_n donde n es 20 o mayor. El fullereno se puede funcionalizar o modificar químicamente según se desee para un propósito específico tal como, por ejemplo, mejorar la solubilidad o la dispersabilidad o modificar las propiedades eléctricas del fullereno. El término "fulereno" también se puede referir a fulerenos endoférricos en los que un átomo no de carbono o un racimo atómico está encerrado en la jaula de carbono. El término "fulereno" también puede referirse a derivados de fullereno. Unos pocos ejemplos no limitantes de derivados de fullereno son éster metílico del ácido butírico de [6,6]-fenilo- C_{61} (PCBM) y éster de colesterol de ácido fenilo- C_{61} -butírico (PCBCR). El término "fulereno" también puede referirse a mezclas de las formas de fulerenos mencionadas anteriormente.

[0043] Tal como se utiliza aquí, el término "punto cuántico" o "QD" se refiere a un material de nanocrystal semiconductor en el que los excitones están confinados en las tres dimensiones espaciales, a diferencia de los alambres cuánticos (confinamiento cuántico en sólo dos dimensiones), pocillos cuánticos (consistencia cuántica en una sola dimensión) y semiconductores en masa (no confinados). Además, muchas propiedades ópticas, eléctricas y químicas del punto cuántico pueden ser fuertemente dependientes de su tamaño y, por lo tanto, tales propiedades pueden modificarse o ajustarse controlando su tamaño. Un punto cuántico generalmente se puede caracterizar

como una partícula, cuya forma puede ser esférica, elipsoidal u otra forma. El "tamaño" del punto cuántico puede referirse a una dimensión característica de su forma o una aproximación de su forma, y por lo tanto puede ser un diámetro, un eje principal, una longitud predominante, etc. El tamaño de un punto cuántico es del orden de los nanómetros, es decir, generalmente en el rango de 1-1000 nm, pero más típicamente en el rango de 1-100 nm, 1-20 nm o 1-10 nm. En una pluralidad o conjunto de puntos cuánticos, los puntos cuánticos se pueden caracterizar por tener un tamaño medio. La distribución de tamaños de una pluralidad de puntos cuánticos puede ser monodispersa o no. El punto cuántico puede tener una configuración núcleo-carcasa, en la que el núcleo y la carcasa circundante pueden tener composiciones diferentes. El punto cuántico también puede incluir ligandos unidos a su superficie externa, o puede funcionalizarse con otros restos químicos para un propósito específico.

[0044] Tal como se utiliza aquí, el término "heterounión electrónica" se refiere a dos capas de materiales diferentes yuxtapuestas y en contacto directo entre sí. Una capa sirve como un donador de electrones mientras que la otra capa sirve como un aceptor de electrones, tal como se puede utilizar para formar un fotodiodo. El término "heterounión electrónica" abarca el término "heterounión fotovoltaica", pero también se refiere a una heterounión que puede emplearse en un dispositivo EL, donde una capa sirve como capa de emisión de luz en respuesta a la desintegración del excitón, o regreso de un excitón a su estado no excitado.

[0045] Para los propósitos de la presente descripción, los rangos espectrales o bandas de radiación electromagnética se toman generalmente del siguiente modo, con el entendimiento de que las gamas o bandas espectrales adyacentes pueden ser consideradas para solaparse entre sí en algún grado: la radiación UV puede considerarse por caer dentro del rango de aproximadamente 10-400 nm, aunque en aplicaciones prácticas (por encima del vacío) el rango es de aproximadamente 200-400 nm. La radiación visible se puede considerar dentro del rango de aproximadamente 380-760 nm. Se puede considerar que la radiación IR cae dentro del rango de aproximadamente 750-100,000 nm. La radiación IR también se puede considerar en términos de subrangos, siendo ejemplos de los cuales los siguientes. Se puede considerar que la radiación SWIR cae dentro del rango de aproximadamente 1.000-3.000 nm. Se puede considerar que la radiación MWIR cae dentro del rango de aproximadamente 3.000-5.000 nm. Se puede considerar que la radiación LWIR cae dentro del rango de aproximadamente 8.000-12.000 nm.

[0046] Como se ha descrito a modo de ejemplos a continuación, la tecnología de fotodiodo de puntos cuánticos (QDP) se implementa para proporcionar fotodetectores habilitados por nanotecnología de bajo costo. En algunas implementaciones, los fotodetectores pueden estar configurados para detectar eficientemente la luz con sensibilidad que abarca una región espectral que varía de aproximadamente 250-2.400 nm. Por lo tanto, los fotodetectores pueden configurarse como un dispositivo multispectral capaz de producir imágenes de radiación ultravioleta incidente (UV), visible e/ó infrarroja (IR) electromagnética. En algunas implementaciones, el rango espectral de sensibilidad puede extenderse hasta energías de rayos X y/o hasta longitudes de onda IR mayores de 2400 nm. Los fotodetectores tal como se enseñan en este documento son rentables, escalables a matrices de área extensa y aplicables a sustratos flexibles.

[0047] La Figura 1 es una vista en sección transversal esquemática de un ejemplo de un fotodiodo 100 de acuerdo con ciertas implementaciones de la presente descripción. El fotodiodo 100 generalmente incluye un fotodiodo 104 en comunicación de señal con un circuito de procesamiento de señal (o electrónica) 108. El fotodiodo 104 incluye generalmente una capa de sensor 112 intercalada entre dos capas eléctricamente conductoras 116, 120 que sirven como electrodos para el fotodiodo. 104. La capa de sensor 112 se puede caracterizar como la región activa, o fotoconductor, del fotodiodo 104. Es decir, en la capa de sensor 112 se absorben fotones incidentes que conducen a la generación de excitones, los excitones se disocian conduciendo a la generación de electrones y orificios libres, y los electrones y orificios son transportados a las respectivas capas conductoras 120, 116. Para estos fines, la capa sensora 112 puede incluir una pluralidad de capas específicas de función, incluyendo una o más capas absorbentes de fotones y una o más heterouniones electrónicas adecuadas para separar excitones en portadores de carga individuales. En el ejemplo ilustrado, los orificios se recogen en la capa conductora inferior o electrodo 116, que en este caso funciona como un ánodo y está en comunicación de señal con el circuito de procesamiento de señal subyacente 108. Los electrones se recogen en la capa conductora superior o el electrodo 120, que en este caso funciona como un cátodo y, estando en el lado del fotodiodo 100 expuesto a la radiación electromagnética incidente a detectar, debe ser transparente. El otro electrodo 116 y el sustrato 124 también pueden ser transparentes. En el presente contexto, el término "transparente" significa que un material dado es capaz de pasar eficientemente al menos aquellos fotones que tienen longitudes de onda destinadas a ser detectadas por el fotodiodo 100. En implementaciones típicas, una fuente de voltaje (no se muestra específicamente) se coloca en comunicación de señal con la capa conductora superior 120 y la capa conductora inferior 116 para aplicar una polarización de voltaje (y por lo tanto un campo eléctrico externo) a través de las capas del fotodiodo 104 para promover la extracción de las cargas fotogeneradas del fotodiodo 104 y así facilitar la detección de los focos incidentes mediante la circuitería 108 de procesamiento de señal. La fuente de tensión puede estar integrada con el circuito 108 de procesamiento de señal.

[0048] En ciertos ejemplos descritos a continuación, el elemento primario de absorción de fotones del fotodiodo 104 es una o más capas de puntos cuánticos (QD). Los QD son ventajosos porque funcionan a temperaturas relativamente altas de manera que el fotodiodo 100 asociado no requiere medios de enfriamiento elaborados, y

generalmente muestra bajas corrientes oscuras y, en consecuencia, una buena relación señal/ruido. Además, los QD pueden producirse utilizando técnicas de procesamiento de costo relativamente bajo y fáciles de implementar, como en el ejemplo de los QD coloidales procesados en solución. Además, las propiedades eléctricas y ópticas de los QD se pueden ajustar, por ejemplo, controlando su tamaño y/o composición durante la síntesis. Como ejemplo, la Figura 2 (de Levina, L. y Sargent Edward, H., datos no publicados - PbS Nanocrystals of Varying Sizes, University of Toronto (2007)) es un conjunto de medidas de intensidad de absorción en función de longitud de onda para un rango de tamaños de puntos cuánticos de sulfuro de plomo (PbS). Como se muestra en la Figura 2, a medida que aumenta su tamaño, el PbS QD se vuelve sensible a las longitudes de onda más largas. Por lo tanto, el tamaño y/o la composición de los QD se pueden seleccionar de tal manera que una capa de QD dada absorba fotones hasta una longitud de onda máxima de interés. Además, dos o más capas QD que contienen el mismo tipo (tamaño, composición, etc.) de QD pueden proporcionarse en niveles verticales separados dentro de la capa sensora 112 del fotodiodo 104 para mejorar la respuesta fotoconductor a una longitud de onda de interés. Alternativamente, una capa de QD dada puede incluir una mezcla de diferentes QD (diferentes en cuanto a composición y/o tamaño) para hacer que esa capa de QD particular sea sensible a un intervalo de longitudes de onda. Por ejemplo, una sola capa de QD puede configurarse para detectar radiación UV, visible e IR. Adicional o alternativamente, el fotodiodo 104 puede incluir una capa QD sensible a un cierto rango de longitudes de onda y una o más capas QD adicionales sensibles a uno o más intervalos diferentes de longitudes de onda.

[0049] En ciertos ejemplos descritos a continuación, cada capa de QD se puede formar en contacto directo con una capa de fullerenos para formar una heterounión electrónica. La capa de fullereno también puede ser una capa que absorbe fotones. Por conveniencia en la presente descripción, la estructura de bicapa de QD-fullereno resultante se denomina heteroestructura. La capa de sensor 112 puede incluir una única heteroestructura de QD-fullereno o una serie de dos de las heteroestructuras de QD-fullereno más apiladas verticalmente. En el caso de más de una heteroestructura, las heteroestructuras pueden estar separadas entre sí por capas transportadoras de portadores de carga u otros tipos de capas intermedias, o pueden compartir una capa QD o capa de fullereno entre sí, es decir, pueden comprender una serie de capas QD y fullereno apiladas verticalmente.

[0050] El sistema de circuitos de procesamiento de señal 108 puede ser cualquier circuitería configurada para recibir (o leer) señales de la capa conductora inferior 116 y la medición de estas señales de manera que puedan ser correlacionadas con la intensidad de la radiación electromagnética incidente a los efectos de monitorear una escena, grabar imágenes de la escena, mostrar imágenes en tiempo real, etc. La circuitería de procesamiento de señal 108 puede incluir cualquier funcionalidad necesaria para realizar un producto de uso final que incorpore el fotodetector 100 (por ejemplo, cámara digital, etc.) como, por ejemplo, uno o más transistores, reguladores de voltaje, seguidores de fuente y similares, uno o más amplificadores, uno o más multiplexores y/o selectores de columna/fila, uno o más conversores analógico a digital, lógica de control y circuitería de temporización, circuitos de fusión de datos del sensor y otros tipos de circuitos de procesamiento de imágenes (por ejemplo, para construir una imagen electrónica que representa la escena detectada por el fotodetector), visualizar circuitos de interfaz y otros tipos de circuitos de procesamiento analógico y/o digital. El circuito de procesamiento de señal 108 puede, por ejemplo, incluir un circuito integrado de lectura (ROIC). La circuitería de procesamiento de señal 108 puede fabricarse en un sustrato adecuado 124 de acuerdo con cualquier tecnología conocida tal como tecnología de semiconductores en masa, ejemplos no limitativos de los cuales incluyen tecnología CMOS (semiconductor de óxido de metal complementario), CCD (dispositivo de carga acoplada), tecnología y tecnología TFT (transistor de efecto de campo delgado).

[0051] Ahora se describirá un ejemplo de fabricación del fotodetector 100. En este ejemplo, se proporciona un ROIC fabricando la circuitería de procesamiento de señal 108 en un sustrato adecuado 124 tal como silicio, utilizando cualquier técnica de fabricación adecuada. El fotodiodo 104 puede fabricarse por separado y luego unirse al ROIC por medio de golpes de soldadura (por ejemplo, tecnología flip-chip) u otra tecnología de hibridación. Más ventajosamente, el fotodiodo 104 está integrado directamente con el ROIC utilizando el ROIC como sustrato y creciendo o depositando la capa de electrodo inferior 116 y las capas posteriores del fotodiodo 104 sobre el mismo. En el presente ejemplo, una capa de planarización 128 se deposita primero en el ROIC para proporcionar una interfaz de suavizado y/o pasivado entre la circuitería de procesamiento de señal 108 y la capa de electrodo inferior 116. La capa de planarización 128 puede ser cualquier material eléctricamente aislante adecuado tal como diversos óxidos y nitruros. Como se usa en este documento, el término "aislante" abarca materiales convencionalmente caracterizados como "aislantes" o "dieléctricos". Una vía 132 está formada a través del espesor de la capa de planarización 128 para exponer un área de la circuitería de procesamiento de señal 108 con la que se requiere la comunicación de la señal desde la capa de electrodo inferior 116. La vía 132 puede estar formada por cualquier técnica adecuada (por ejemplo, enmascaramiento, grabado, litografía, etc.). Una interconexión 136 eléctricamente conductora, orientada verticalmente, se forma llenando la vía 132 con un metal o material similar a un metal de acuerdo con cualquier técnica adecuada. Luego se realiza una etapa de metalización para depositar la capa de electrodo inferior 116 sobre la capa de planarización 128 de manera que la capa de electrodo inferior 116 está en comunicación de señal con la interconexión 136 y consecuentemente con el circuito de procesamiento de señal 108. Una o más heteroestructuras activas y cualquier otra capa que comprenda la capa sensora 112 se deposita luego sobre la capa de electrodo inferior 116 por cualquier medio tal como las técnicas descritas a continuación. La capa de electrodo superior 120 se deposita luego sobre la capa de sensor 112. Opcionalmente, puede depositarse una capa de material de encapsulación 140 sobre el electrodo superior 120 para servir como una capa de protección para el fotodetector 100. La capa de encapsulación 140 puede estar compuesta de cualquier material aislante

adecuado y, en la disposición del presente ejemplo, debe ser transparente. Dependiendo de qué etapas de envasado final se realicen, la capa de encapsulación 140 puede ser una capa de conformación (no mostrada) que se extiende verticalmente hacia abajo a lo largo de los lados del fotodetector 100.

5 **[0052]** El fotodetector 100 ilustrado en la Figura 1 puede ser un fotodetector completo que incluye un único fotodiodo 104. Alternativamente, el fotodetector 100 puede incluir muchos fotodiodos 104, en cuyo caso el fotodiodo 104 ilustrado en la Figura 1 puede considerarse como representación de una célula o píxel que es parte de una matriz más grande de células o píxeles.

10 **[0053]** La Figura 3 es una vista en planta de un ejemplo de un fotodiodo 300 que incluye una matriz de fotodiodos 104 de acuerdo con ciertas implementaciones de la presente descripción. En la Figura 3, los fotodiodos 104 se representan esquemáticamente como dispuestos en un plano común 304. Los fotodiodos 104 se pueden disponer como una disposición lineal, es decir, solo a lo largo de una única fila o columna, o se pueden disponer como una matriz dos dimensional (comúnmente denominado matriz de plano focal o FPA) como en el ejemplo ilustrado. Se puede proporcionar cualquier cantidad de fotodiodos 104 en la matriz de acuerdo con la resolución deseada del fotodetector 300. No es necesario que el número de columnas coincida con el número de filas, es decir, el fotodiodo 300 puede incluir una matriz M x N de fotodiodos 104 donde M no es igual a N. Además, la matriz puede tener cualquier forma (por ejemplo, cuadrada, rectilínea, poligonal, circular, elíptica, etc.).

20 **[0054]** Cada fotodiodo 104 de la matriz ilustrada en la Figura 3 puede incluir su propio circuito de procesamiento de señal 108 o al menos esa parte del circuito de procesamiento de señal 108 que lee o mide la salida de señal de ese fotodiodo 104 particular. Las salidas de señal respectivas de los fotodiodos 104 en el conjunto pueden multiplexarse y procesarse adicionalmente por otra circuitería integrada con o en comunicación de señal con los respectivos circuitos de procesamiento de señal 108. Todos los circuitos de procesamiento de señal 108 pueden fabricarse simultáneamente en un sustrato común. Todos los fotodiodos 104 pueden fabricarse entonces simultáneamente sobre el mismo sustrato común. Cada fotodiodo 104 puede incluir su propio electrodo inferior 116, tal como depositando una única capa conductora (o capa de redistribución del electrodo) sobre el sustrato subyacente y modelando la capa conductora por cualquier medio conocido. En implementaciones en las que la capa sensora 112 debe ser la misma para todos los fotodiodos 104 de la matriz (o una parte de la matriz), una única capa de sensor 112 común a todas las fotodiodos 104 (o a un grupo de fotodiodos adyacentes 104) puede depositarse sobre una capa modelada de electrodos 116 inferiores. En este caso, cada electrodo 116 inferior puede definir el tamaño y la forma de su fotodiodo asociado 104. Tal configuración no afecta negativamente a la naturaleza individual, pixelada de los respectivos fotodiodos 104 y diafonía no son un problema, a la vista del espaciamiento lateral (por ejemplo, unas pocas o varias micras) entre los electrodos inferiores adyacentes 116 y el hecho de que la capa sensora 112 exhibe muy baja conductividad en la dirección lateral. Alternativamente, se pueden depositar diferentes tipos de capas sensoras 112 para diferentes fotodiodos 104 o grupos de fotodiodos 104 por cualquier medio ahora conocido o desarrollado posteriormente. Aunque pueden formarse electrodos superiores individuales 120 para cada fotodiodo 104, en otras implementaciones los electrodos superiores 120 se proporcionan colectivamente como un plano de tierra transparente común depositando una única capa conductora sobre todas las capas sensoras formadas 112. La deposición del plano de tierra común puede estar seguida por la deposición de una única capa de encapsulación 140.

45 **[0055]** En el caso del fotodetector de multi-fotodiodo 300 ilustrado en la Figura 3, los fotodiodos 104 pueden estar configurados para detectar cualquier intervalo deseado de longitudes de onda mediante la utilización de la tecnología QDP descrita en este documento. Cada fotodiodo 104 puede ser sensible a la misma longitud de onda o rango de longitud de onda que los otros fotodiodos 104. Como ejemplo, todos los fotodiodos 104 pueden ser sensibles al mismo rango amplio de longitudes de onda (por ejemplo, UV, visible e IR o UV a SWIR, etc.) Alternativamente, uno o más fotodiodos 104 pueden tener una sensibilidad que es diferente de la de los otros fotodiodos 104 mediante la selección apropiada de composiciones QD y etapas de fabricación de la(s) capa(s) sensora(s) 112, o mediante el uso de filtros ópticos apropiados. Como ejemplo, un fotodiodo 104 o un grupo de fotodiodos 104 puede ser sensible a la radiación IR mientras que los otros fotodiodos 104 son sensibles a la radiación visible y/o UV. Por lo tanto, es evidente que los fotodiodos 104 del fotodetector 300 pueden configurarse según cualquier combinación de sensibilidades espectrales como se desea para el uso final del fotodetector 300. En un ejemplo de una aplicación, el fotodetector multiespectral 300 puede utilizarse en una cámara digital u otro tipo de dispositivo de formación de imágenes en el que la misma cámara digital sea capaz de funcionar tanto de día como de noche imágenes e imágenes bajo diversas condiciones ambientales adversas.

60 **[0056]** La Figura 4 es una vista en sección transversal de un ejemplo de un fotodiodo 400 de acuerdo con ciertas implementaciones de la presente descripción. En algunas implementaciones, el fotodiodo 400 puede corresponder al fotodiodo 104 ilustrado en la Figura 1 o uno cualquiera o más de los fotodiodos 104 ilustrados en la Figura 3. Generalmente, el fotodiodo 400 incluye una heteroestructura 404 interpuesta entre una parte superior de electrodo 420 y un electrodo inferior 416. Se entenderá que los términos "superior" e "inferior" son arbitrarios porque no se impone ninguna limitación sobre la orientación del fotodiodo 400. La heteroestructura 404 incluye una capa de fullereno 452 directamente interconectada con una capa de puntos cuánticos (QD) 454 para formar una heterounión electrónica 456. En esta heteroestructura de QD-fullereno 404, la capa de QD 454 sirve como capa de donador de electrones (o transportador de orificios) y la capa de fullereno 452 sirve como una capa de aceptor de electrón (o

transporte de electrones). La capa de QD 454 y la capa de fullereno 452 son fotosensibles, formando excitones en respuesta a la absorción de la luz 460. En el presente ejemplo, la capa de QD 454 está dispuesta en el electrodo 416 (que sirve como un ánodo), la capa de fullereno 452 está dispuesta en la capa QD 454, y el electrodo 420 (que sirve como cátodo) está dispuesto en la capa de fullereno 452. En este ejemplo, el electrodo 420 está destinado a transmitir la luz incidente 460 y por lo tanto está compuesto de un material transparente. En este caso, el electrodo 420 puede corresponder al plano de tierra transparente descrito anteriormente junto con las Figuras 1 y 3. El otro electrodo 416 también puede ser transparente pero no se requiere que esté en la disposición ilustrada en este momento. El electrodo 416 puede formarse sobre cualquier sustrato adecuado 464, seguido de la deposición de las otras capas.

[0057] Como se apreciará por los expertos en la técnica, el fotodiodo 400 puede incluir capas adicionales (no mostradas en la Figura 4) que facilitan la propagación rápida de los huecos y electrones a sus respectivos electrodos 416 y 420 y/o reducir la probabilidad de recombinación de hueco de electrones. Además, el fotodiodo 400 o una matriz interconectada de muchos de tales fotodiodos 400 pueden empaquetarse o encapsularse (no mostrados) según sea necesario por cualquier medio adecuado conocido por los expertos en la materia, tal como en el ejemplo del conjunto ilustrado en la Figura 3.

[0058] En funcionamiento, la radiación electromagnética 460 que pasa a través del electrodo 420 es absorbida en la capa de QD 454 y la capa de fullereno 452, induciendo así la fotogeneración de excitones (pares electrón-hueco) en la capa de QD 454 y la capa de fullereno 452. Los excitones se separan en electrones y agujeros en o cerca de la unión entre la capa de QD 454 y la capa de fullereno 452 o mediante campos eléctricos presentes en las capas respectivas. Los electrones se transportan a través de la capa de fullereno 452 al electrodo 420 y se transportan los orificios a través de la capa QD 454 al electrodo 416. Como resultado, la corriente fluye desde el electrodo 416 a la circuitería de procesamiento de señal subyacente que puede estar provista con el sustrato 464. Para mejorar este proceso, el fotodiodo 400 puede colocarse en comunicación de señal con una fuente de voltaje 468 a través de líneas eléctricas (cables, etc.) conectadas respectivamente al electrodo 420 y al electrodo 416 mediante medios de fijación apropiados. Tal como aprecian las personas expertas en la técnica, la circuitería de procesamiento de señal puede configurarse para medir la señal de salida (o señal de imagen) tal como corriente o voltaje en el electrodo 416 y correlacionar el valor medido con el número de fotones incidentes en el fotodiodo 400.

[0059] El sustrato 464 puede tener generalmente cualquier composición adecuada para fabricar el electrodo 416, y puede depender de factores tales como el tipo de técnica de deposición utilizado, si el sustrato 464 tiene que ser transparente, si el sustrato 464 necesita ser retirado del electrodo 416 después de la fabricación, el uso final del fotodiodo 400, etc. Por lo tanto, la composición del sustrato 464 puede incluir generalmente varios vidrios (incluido el grado óptico), cerámica (por ejemplo, zafiro), metales, materiales dieléctricos, polímeros eléctricamente conductores o aislantes, semiconductores, materiales semi-aislantes, etc. En algunas implementaciones como se describió anteriormente en conjunción con las Figuras 1 y 3, el sustrato 464 puede corresponder a la circuitería de procesamiento de señales 108 fabricada en un sustrato adecuado 124 tal como puede ser típico de un ROIC o circuito equivalente utilizado en fotodetectores.

[0060] El electrodo 420 puede ser cualquier material que sea eléctricamente conductor y, cuando el electrodo 420 está destinado a recibir luz incidente 460, ópticamente transparente. En el presente contexto, un material eléctricamente conductor es generalmente uno que se consideraría aceptable para su uso como un electrodo o contacto para el paso de corriente en un circuito de grado comercial o industrial, es decir, con un nivel aceptable bajo de pérdida resistiva. Un material ópticamente transparente es generalmente uno que pasa una cantidad suficiente de luz incidente 460 a través de su espesor para irradiar los QD de la capa QD 454, es decir, sin una reflexión y absorción significativas de los fotones en la(s) longitud(es) de onda de interés. Como un ejemplo no limitativo, un material transparente puede ser uno que permita transmitir al menos el 50% de la radiación electromagnética incidente 460 (de una longitud de onda o intervalo de longitudes de onda deseadas) a través del espesor del material. El electrodo 420 también se puede seleccionar basándose en su función de trabajo. El electrodo 420 puede cubrir toda la superficie de la capa de fullereno subyacente 452 o una parte de esta superficie, según sea necesario para pasar eficazmente los fotones incidentes y recoger una cantidad suficiente de orificios fotogenerados. Además, se puede proporcionar más de un electrodo 420 físicamente distinto.

[0061] Los ejemplos del electrodo 420 incluyen, pero no se limitan a, óxidos conductores transparentes (TCO), metales transparentes y polímeros conductores transparentes. Las TCO pueden incluir, por ejemplo, óxido de estaño (TO), óxido de indio y estaño (ITO), óxido de zinc (ZnO), óxido de zinc y indio (ZIO), zinc, óxido de indio y estaño (ZITO), óxido de indio y galio (GIO) y otras aleaciones o derivados de los anteriores. El óxido de estaño también puede ser dopado con flúor (F). ZnO puede doparse con un elemento del Grupo III como galio (Ga) y/o aluminio (Al) y, por lo tanto, puede expresarse estequiométricamente de forma más general como $Zn_x Al_y Ga_z O$ donde $x + y + z = 1, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$. Los óxidos de otros metales pueden ser adecuados, así como los semiconductores de película delgada sin óxido. En el caso de los metales, varios metales (p. ej., plata, oro, platino, titanio, litio, aluminio, magnesio, cobre, níquel y otros), aleaciones exclusivas de metal (incluidas capas múltiples o dos o más metales diferentes) también, con o sin una capa promotora de la adhesión tal como tungsteno), o compuestos que incluyen metales, pueden emplearse como el electrodo 420, siempre que el electrodo 420 metálico sea lo suficientemente delgado para ser transparente, es decir, que tenga un "grosor transparente". Si se desea que el

5 fotodiodo 400 sea sensible en el intervalo IR, entonces el electrodo 420 debería ser suficientemente transparente a las longitudes de onda IR. El electrodo 420 se fabrica típicamente en la superficie subyacente mediante una técnica de deposición en vacío tal como, por ejemplo, deposición de vapor químico (CVD), CVD de metal y metal (MOCVD), radiofrecuencia (RF) o bombardeo de magnetrón, epitaxia de haz molecular (MBE), epitope de haz de iones, láser MBE, deposición de láser pulsado (PLD) o similar. Dependiendo de la composición, otras técnicas de deposición como la evaporación térmica o la sublimación pueden ser adecuadas. Un polímero conductor si es suficientemente transparente puede emplearse alternativamente como el electrodo 420, y puede depositarse mediante un proceso en solución, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, etc. Un ejemplo no limitante de un polímero conductor transparente es poli(3,4-etilendioxitiofeno): poliestrienesulfonato (PEDOT: PSS) y sus parientes y derivados químicos. Se puede emplear una capa de nanotubos de carbono conductores (CNT) o nano-láminas (por ejemplo, grafeno) como el electrodo 420, y puede o no incluir un material de matriz que rodee los CNT o nanoplacas. Los materiales de electrodo también se pueden combinar para formar un electrodo compuesto 120. Un ejemplo es el uso de un TCO, tal como ITO, combinado con un polímero conductor para mejorar la calidad de la interfaz, tal como PEDOT: PSS. En otra realización (por ejemplo, una disposición volteada o inversa), el electrodo 420 no necesita ser transparente y puede seleccionarse entre metales, aleaciones que incluyen metales o compuestos que incluyen metales. En algunas implementaciones, el electrodo 420 tiene una función de trabajo menor que 4,5 eV. Uno o ambos electrodos 420 o 416 deben ser transparentes.

20 **[0062]** El electrodo 416 también puede estar provisto según la descripción anterior en relación con el electrodo 420. En la disposición ilustrada del fotodiodo 400, el electrodo 416 no tiene que ser transparente y por lo tanto su composición se selecciona típicamente a partir de metales, aleaciones que incluyen metales, o compuestos que incluyen metales. El electrodo 416 puede seleccionarse basándose en su función de trabajo o su utilidad como contacto óhmico. El electrodo 416 puede cubrir toda la superficie de la capa QD suprayacente 454 y/o el sustrato subyacente 464 o una parte de la superficie suprayacente y/o subyacente, según sea necesario para recolectar electrones fotogenerados y proporcionar una salida medible precisa a cualquier circuito de procesamiento de señal que puede ser provisto. Además, se puede proporcionar más de un electrodo 416 físicamente distinto. En algunas implementaciones, el electrodo 416 tiene una función de trabajo mayor que 4,5 eV. En un ejemplo específico, el electrodo 416 está compuesto de aluminio.

30 **[0063]** La capa de fullereno 452 incluye una pluralidad de fullerenos. La capa de fullereno 452 puede tener un espesor que varía de 3 nm a 300 nm. En el presente contexto, el grosor se define en la dirección vertical desde la perspectiva de la Figura 1, con la comprensión de que no se impone ninguna limitación sobre la orientación particular del fotodiodo 400 con respecto a cualquier marco de referencia particular. Los fullerenos se pueden formar mediante diversas técnicas conocidas, como la descarga de arco entre electrodos de grafito. La capa de fullereno 35 452 puede incluir además una película polimérica u otro material de matriz adecuado en el que los fullerenos están dispersos. La capa de fullereno 452 puede formarse en la capa de QD 454 mediante, por ejemplo, evaporación térmica, revestimiento por centrifugación o cualquier otra técnica de deposición o formación de película adecuada para proporcionar una capa inclusiva de fullereno de un espesor deseado.

40 **[0064]** La capa de QD 454 incluye una pluralidad de puntos cuánticos (QD). La capa QD 454 puede tener un espesor que varía de 5 nm a 5 μ m. En implementaciones típicas de las presentes enseñanzas, los QD están compuestos de materiales semiconductores inorgánicos. En un ejemplo particularmente ventajoso pero no limitativo, los QD son cristales o partículas de sulfuro de plomo (PbS) o seleniuro de plomo (PbSe). De manera más general, los QD pueden seleccionarse de diversos grupos del Grupo II-VI, Grupo I-III-VI, Grupo III-V, Grupo IV, Grupo IV-VI y 45 Grupo V-VI. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, materiales del Grupo II-VI tales como ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, CdS, CdSe, CdTe, CdO, HgS, HgSe, HgTe, HgO, MgS, MgSe, MgTe, MgO, CaS, CaSe, CaTe, CaO, SrS, SrSe, SrTe, SrO, BaS, BaSe, BaTe y BaO; materiales del Grupo I-III-VI tales como CuInS₂, Cu(In,Ga)S₂, CuInSe₂, y Cu(In,Ga)Se₂; materiales del Grupo III-V tales como AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs e InSb; materiales del Grupo IV tales como Si, Ge y C; materiales del Grupo IV-VI tales como GeSe, PbS, PbSe, PbTe, PbO, SnSe, SnTe y SnS; y materiales del Grupo V-VI tales como Sb₂Te₃, Bi₂Te₃ y Bi₂Se₃. Los compuestos de metales de transición como los óxidos, sulfuros y fosfuros de Fe, Ni y Cu pueden ser aplicables. Los ejemplos de QD abarcan además aleaciones o compuestos binarios, ternarios, cuaternarios, etc. que incluyen las especies anteriores (por ejemplo, SiGe, InGaAs, InGaN, InGaAsP, AlInGaP, etc.). Otros QD pueden incluir otros tipos de materiales semiconductores (por ejemplo, ciertos materiales orgánicos y poliméricos). Para un QD que tiene una estructura núcleo-caparazón, el caparazón puede estar compuesto por una de las especies anteriores u otras especies, y las composiciones respectivas del núcleo y el caparazón pueden ser diferentes, por ejemplo, una composición núcleo-caparazón podría ser CdSe-ZnS.

60 **[0065]** Como se aprecia por los expertos en la técnica, la composición seleccionada para los puntos cuánticos puede estar basada en una propiedad deseada tal como energía de banda prohibida o la sensibilidad de longitud de onda. Como ejemplos, los QDs como PbS, PbSe, PbTe, HgTe, InAs, InP, InSb, InGaAsP, Si, Ge o SiGe pueden seleccionarse para la sensibilidad IR, mientras que QDs como CdS, CdSe o CdTe pueden seleccionarse para sensibilidad visible, y QDs como ZnS o ZnSe para sensibilidad UV. PbS y otros QD sensibles a IR son particularmente útiles en dispositivos de imagen IR. Los QD absorbentes de azul, UV y casi IR también pueden 65 seleccionarse. Además, el tamaño de los QD se puede seleccionar para absorber un rango deseado de radiaciones electromagnéticas. Generalmente para una especie dada de QD debajo de un tamaño crítico, un tamaño más

pequeño es más sensible a longitudes de onda más cortas (más azules) y un tamaño más grande es más sensible a longitudes de onda más largas (más rojas), como se demuestra en el ejemplo de la Figura 2, el comportamiento optoelectrónico de los QD puede personalizarse dependiendo de su forma o su distribución de tamaño en la capa QD 454. Además, la capa QD 454 puede incluir QD de dos o más especies diferentes (composiciones) y/o dos o más tamaños específicos diferentes. Esto es útil cuando se desea extender el rango de propiedades, el comportamiento o el rendimiento de la capa QD 454. Por ejemplo, se puede seleccionar una mezcla de QD en la capa QD 454 de modo que la capa QD 454 tenga una capacidad de respuesta mejorada para diferentes bandas de espectros electromagnéticos (p. ej., radiación visible e IR, radiación visible y UV, etc.). Alternativa o adicionalmente, se puede proporcionar más de una capa de QD 454 distinta, teniendo cada una una composición o tamaño de QD diferente. Dos o más capas QD 454 pueden formar una parte de un número correspondiente de uniones QD-fulereno separadas 456 dentro del fotodiodo 400.

[0066] Los puntos cuánticos pueden estar formados por diversas técnicas conocidas tales como, por ejemplo, la síntesis coloidal, síntesis de plasma, deposición de vapor, crecimiento epitaxial y nilitolitográfico. El tamaño, la distribución del tamaño, la forma, la química de la superficie u otros atributos de los QD se pueden diseñar o ajustar para tener las propiedades deseadas (por ejemplo, absorción y/o emisión de fotones) mediante cualquier técnica adecuada ahora conocida o desarrollada posteriormente. La capa QD 454 puede formarse sobre una capa subyacente (por ejemplo, el electrodo 416 o una capa intermedia) mediante cualquier método adecuado, en particular métodos basados en soluciones tales como diversos métodos conocidos de revestimiento e impresión, o la raqueta. En un ejemplo, los QD se proporcionan en una solución de un disolvente de vehículo orgánico tal como anisol, octano, hexano, tolueno, butilamina, agua, etc., con o sin matriz o material huésped, y se depositan en un espesor deseado mediante recubrimiento por centrifugación. El exceso de solvente puede luego eliminarse por evaporación, vacío o tratamiento térmico. Después de la formación, la capa de QD 454 puede incluir o no disolvente residual. La capa QD 454 depositada como se puede caracterizar incluye una pluralidad o conjunto de QD. Los QD pueden estar estrechamente empaquetados, pero más o menos autónomos, sin inclusión de un material de matriz. Sin un material de matriz, la capa QD 454 puede estabilizarse mediante las fuerzas de Londres o Van der Waals, o pueden estar unidas por especies moleculares que forman enlaces covalentes entre QD adyacentes. Alternativamente, los QD pueden dispersarse a una densidad o concentración deseada en un material de matriz, que puede estar compuesto de un polímero, gel sol u otro material que pueda formar fácilmente una película en la superficie subyacente deseada. En general, el material de matriz seleccionado se elige para mejorar la conversión óptica a eléctrica u otros parámetros de rendimiento de los QD y del fotodiodo 400 contemplado. Un ejemplo de dicho material de matriz es un polímero semiconductor tal como poli-3-hexiltiofeno. Alternativamente, los QD pueden estabilizarse tratándolos como se describe a continuación para hacer que la película sea menos soluble.

[0067] De acuerdo con un aspecto de la presente enseñanza, la capa de QD 454 se forma de una manera que da como resultado baja densidad de defectos, reduciendo de este modo poros locales y un cortocircuito en la capa de QD 454. Como un ejemplo, los puntos cuánticos se proporcionan en una solución que incluye al menos un componente de disolvente con volatilidad relativamente baja (tal como, por ejemplo, anisol) o humectación mejorada al sustrato subyacente (tal como, por ejemplo, octano u otros alcanos). En otro ejemplo, la solución que incluye QD se aplica como capas múltiples para aumentar el espesor de la película y/o reducir los poros. En otro ejemplo, una película QD se deposita como una primera capa y luego se somete a un tratamiento posterior a la deposición como se describe a continuación para hacer la película menos soluble. A continuación, una película QD adicional se deposita como una segunda capa sobre la primera capa tratada, lo que ayuda a pasivar cualquier defecto/poros en la capa QD 454. La iteración de depositar películas inclusivas de QD seguido de tratamiento posterior a la deposición de cada película puede repetirse varias veces según sea necesario para alcanzar un espesor de capa deseado o una reducción en la densidad del defecto.

[0068] De acuerdo con un aspecto de la presente enseñanza, la capa de QD formada 454 puede ser sometida a un proceso de deposición posterior o tratamiento que mejora las propiedades de transporte electrónico de los puntos cuánticos y por consiguiente mejora el rendimiento del fotodiodo 400. Esto se logra exponiendo los QD a una química seleccionada tal como sumergiendo la capa QD 454 (y la estructura subyacente) en la solución química. Alternativamente, la capa QD 454 tal como se forma puede someterse al tratamiento exponiéndola a una atmósfera en fase de vapor que incluye el producto químico o productos químicos seleccionados. El (los) producto(s) químico(s) utilizado(s) para tratar la capa QD 454 puede mejorar la movilidad del portador de carga y pasivar defectos o enlaces superficiales no anclados en la capa QD 454. Además de mejorar las propiedades electrónicas de los QD, el tratamiento químico puede dar como resultado una modificación sustancial de la morfología de la película. Después del tratamiento químico, la capa de QD 454 puede mostrar una densidad óptica incrementada, una fracción de empaquetamiento de puntos aumentada y/o una mayor robustez mecánica y química. Estos cambios en la morfología de la película QD contribuyen aún más al aumento significativo en la movilidad del portador de carga y a la mejora en el rendimiento del dispositivo. Los ejemplos de productos químicos que pueden utilizarse para el tratamiento posterior a la deposición incluyen uno o más de los siguientes: etanotiol, alquiltoles, alqueno-toles, alquino-toles, arilo-toles, etanoditol, benzenoditol, alquilpolitioles, alqueno-politioles, alquino-politioles, arilo-politioles, ácidos carboxílicos, ácido fórmico, metanol, tolueno, alcohol isopropílico, cloroformo, acetonitrilo, ácido acético, butilamina, 1,4-butilo-diamina, alquilaminas, alqueno-aminas, alquilaminas, arilo-aminas alquilo-poliaminas, alqueno-poliaminas, alquino-poliaminas y arilo-poliaminas. El tratamiento puede aplicarse como una solución líquida o un vapor.

[0069] Antes del proceso de post-deposición, la capa QD 454 puede, por ejemplo, tener una movilidad de portadores de carga en el intervalo de 10^{-6} - 10^{-4} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$. Como resultado del proceso de post-deposición, la capa QD 454 puede, por ejemplo, tener una movilidad del portador de carga en el rango de más de 1×10^{-4} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$, o en otro ejemplo en el rango de más de 1×10^{-4} a 10 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$. Se entiende aquí que las capas QD que se someten a un tratamiento químico posterior a la deposición para lograr una movilidad $>10^{-4}$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$ se consideran capas QD de alta movilidad. Una de las características de las capas QD de alta movilidad puede ser una distancia más corta entre las superficies de dos QD adyacentes. Esta distancia se denomina espaciado de interparos y puede ser de 3 nm o superior para las capas QD depositadas y de 2 nm o menos para las capas QD de alta movilidad. El espesor de la capa QD de alta movilidad puede reducirse en un 20% a un 80% en comparación con la capa QD depositada a causa de la reducción en el espaciado interparticular. En otro ejemplo, el grosor de la capa QD de alta movilidad puede reducirse en un 40% a un 70% en comparación con la capa QD depositada. Un ejemplo de una reducción en el grosor como resultado del tratamiento de la capa de QD se describe a continuación junto con las Figuras 7A y 7B.

[0070] La Figura 5 es una vista en sección transversal esquemática de otro ejemplo de un fotodiodo 500 de acuerdo con ciertas implementaciones de la presente descripción. En esta implementación, se proporcionan una o más capas adicionales de materiales para mejorar un atributo relacionado con el rendimiento, como la eficiencia cuántica. Por ejemplo, una capa de bloqueo de orificios 576 puede estar interpuesta entre la capa de fullereno 452 y el electrodo 420 para evitar que los agujeros se desplacen hacia el electrodo 420 y posiblemente se combinen con un electrón libre cerca de la superficie del electrodo. La capa de bloqueo de orificios 576 puede estar compuesta de cualquier material orgánico o inorgánico adecuado para proporcionar la función de bloqueo de orificios. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, compuestos inorgánicos, tales como TiO_2 o ZnO , compuestos orgánicos tales como 2,9-dimetilo-4,7-difenilo-1,10-fenantrolina (batocuproína o BCP), 4,7-difenilo-1,10-fenantrolina (bathofenantrolina o BPhen), 2,9-bis(naftaleno-2-ilo)-4,7-difenilo-1,10-fenantrolina (NBPhen), o un quelato de metal complejo tal como tris-8-hidroxi-quinolinato de aluminio (Alq_3), y parientes químicos y derivados de los anteriores. Varios compuestos orgánicos utilizados convencionalmente como transportadores de electrones o capas de bloqueo de orificios en dispositivos optoelectrónicos orgánicos pueden ser eficaces como la capa de bloqueo de orificios 576 en la presente implementación. La capa de bloqueo de agujeros 576 también puede incluir una capa dopada que proporciona una concentración mejorada de la portadora. Los dopantes pueden incluir moléculas orgánicas o metales alcalinos como litio o cesio. El grosor de la capa de bloqueo del orificio 576 generalmente dependerá de su composición. En algunos ejemplos, el grosor de la capa de bloqueo de orificios 576 varía de 1 nm a 100 nm.

[0071] En otras implementaciones, en adición o como alternativa a la capa de bloqueo de huecos 576, el fotodiodo 500 puede incluir una capa de bloqueo de electrones 572 interpuesta entre el electrodo 416 y la capa de QD 454 para evitar que los electrones viajen hacia el electrodo 416 y posiblemente se combinen con un agujero. La capa de bloqueo de electrones 572 puede estar compuesta de cualquier material orgánico o inorgánico adecuado para proporcionar la función de bloqueo de electrones. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, trióxido de molibdeno (MoO_3), trióxido de tungsteno (WO_3), óxido de cobre (CuO_x), óxido de níquel (NiO_x), una ftalocianina como ftalocianina de cobre (CuPc) o ftalocianina de estaño (SnPc) (pero no limitada a compuestos de metal-PC), 4,4', 4"-tris (3-metilfenilfenilamino)-trifenilamina (m-MTDATA), N,N'-bis(1-naftilo)-N,N'-difenilo-(1,1'-bifenilo)-4,4'-diamina (α -NPD), y parientes químicos y derivados de lo anterior. Además, QD que tienen energías potenciales que son diferentes de los QDs en la capa 108 pueden emplearse como la capa de bloqueo de electrones 244. Los materiales con alta conductividad generalmente no son adecuados ya que la recombinación de carga puede ocurrir dentro o adyacente a estas capas. Puede ser deseable modificar las propiedades del electrón bloqueando la capa 244 después de que se deposita para mejorar su efectividad. Estos tratamientos pueden incluir el recocido en diversas atmósferas oxidantes o reductoras o la exposición a un plasma oxidante o reductor. Las especies oxidantes o reductoras apropiadas y las cámaras de reacción son conocidas por los expertos en la técnica y, por lo tanto, no necesitan describirse en detalle en este documento. Varios compuestos orgánicos utilizados convencionalmente como capas de transporte de orificios o de bloqueo de electrones en dispositivos optoelectrónicos orgánicos pueden ser eficaces como la capa de bloqueo de electrones 572 en la presente implementación. El espesor de la capa de bloqueo de electrones 572 generalmente dependerá de su composición. En algunos ejemplos, el grosor de la capa de bloqueo de electrones 572 varía de 1 nm a 100 nm.

[0072] En algunas implementaciones, puede ser ventajoso para la capa de bloqueo de electrones 572 fabricarse de manera que cubre sólo parcialmente el electrodo 416. Una capa de bloqueo de electrones 572 que proporciona cobertura parcial, puede denominarse una capa o película discontinua. Una capa 572 de bloqueo de electrones discontinua puede proporcionar la mejor combinación de capacidad de bloqueo de excitones y/o electrones mientras que permite el transporte eficiente de orificios al electrodo 416. Esta cobertura parcial puede formarse mediante técnicas de patrón conocidas, o depositarse la película en condiciones apropiadas de manera que solo se obtenga una cobertura parcial. Los ejemplos de técnicas de patrones incluyen, pero no se limitan al uso de máscaras, la deposición mediante impresión por chorro de tinta, etc. En algunas implementaciones, la capa de bloqueo de electrones discontinua 572 tiene una configuración en la que las islas o regiones del material de bloqueo de electrones están separadas o rodeadas por áreas que no contienen el material de bloqueo de electrones (es decir, la ausencia de material de bloqueo de electrones en el nivel plano de la capa de bloqueo de electrón 572). En otras implementaciones, la capa de bloqueo de electrones discontinua 572 tiene una configuración en la que las áreas que no contienen el material de bloqueo de electrones están rodeadas por el material de bloqueo de electrones. Por lo tanto, en una capa discontinua de bloqueo de electrones 572, la mayor parte del área plana de la capa de bloqueo

de electrones 572 puede o no estar ocupada por el material de bloqueo de electrones. Cuando se proporciona una capa discontinua de bloqueo de electrones 572 como patrón, el patrón puede ser regular o irregular. Los ejemplos de patrones incluyen, pero no se limitan a, una serie de rayas, una matriz de polígonos, una matriz de círculos o puntos, etc.

5
 [0073] Dependiendo de su composición y las propiedades de la capa de semiconductor con la que está interconectada, una capa de bloqueo de huecos 576 y/o una capa de bloqueo de electrones 572 tales como los indicados anteriormente puede servir también como una capa de bloqueo de excitones para confinar generadores fotogenerados a la región de la heterounión donde necesitan ser disociados y mantenerlos alejados de las interfaces electrodo/semiconductor. Las capas de bloqueo del excitón del lado del ánodo y/o del lado del cátodo también se pueden proporcionar además de la capa de bloqueo de orificios 576 y/o la capa de bloqueo de electrones 572. Como apreciarán los expertos en la técnica, la composición de la capa de bloqueo del excitón puede estar dictada por si está colocada adyacente a un ánodo (por ejemplo, el electrodo 416) o un cátodo (por ejemplo, el electrodo 420), de modo que la capa de bloqueo del excitón no perjudique el transporte del agujero o el transporte de electrones en la dirección relevante. También se aprecia que las capas de bloqueo de agujeros, las capas de bloqueo de electrones y las capas de bloqueo de excitones pueden doparse con otros compuestos según sea necesario para una variedad de propósitos tales como mejorar la movilidad o estabilizar sus estructuras. Además, estos tipos de capas también pueden ser deseables como capas protectoras para proteger las capas subyacentes depositadas durante el proceso de fabricación. Los expertos en la técnica apreciarán la aplicabilidad de derivados químicos o parientes de los ejemplos anteriores de materiales, así como alternativas de comportamiento similar de tales materiales, que pueden utilizarse como capa de bloqueo de agujeros, una capa de bloqueo de electrones, y una capa de bloqueo de excitones.

25
 [0074] Si se seleccionan composiciones orgánicas para la capa de bloqueo de huecos 576, la capa de bloqueo de electrones 572, y/o cualquier capa(s) de bloqueo de excitones adicionales, tales capas orgánicas se pueden depositar en la misma cámara de deposición utilizada para el cultivo o depositar el electrodo 420 y/o 416. En este caso, las capas orgánicas pueden depositarse mediante deposición orgánica en fase de vapor (OPVD), deposición de haz molecular orgánico, o cualquier otra técnica de deposición adecuada. Alternativamente, las capas orgánicas se pueden depositar mediante revestimiento por rotación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, impresión por chorro de tinta, impresión por huecograbado, impresión por pantalla, impresión por contacto, evaporación, sublimación o similares.

35
 [0075] En otra implementación, el dispositivo de fotodiodo 400 o 500 se pueden fabricar mediante la inversión del orden de las capas descritas en este documento, de manera que la capa de QD 454 se deposita sobre la capa de fullereno 452. Se entiende que las propiedades de la heterounión 456 y la función de las capas constituyentes siguen siendo las mismas.

40
 [0076] La única heterounión de QD-fullereno 456 constituye una mejora sustancial sobre heterouniones previamente conocidas. En particular, la heterounión de QD-fullereno 456 exhibe una absorción de luz y una absorción de luz incrementadas a longitudes de onda no típicamente accesibles por otras heterouniones. Una consecuencia de la absorción de luz mejorada es una mayor densidad de fotocorriente. La heterounión 456 presenta una separación de carga más eficiente de excitones fotogenerados y una recogida de portadores de carga más eficaz en comparación con dispositivos basados en otros tipos de heterouniones. En un ejemplo, la mejora incluye el tratamiento posterior a la deposición de la capa QD 454 para mejorar las propiedades de transporte de carga de esta capa 454. Esta técnica aumenta la eficiencia de separación de carga, aumenta la eficiencia de extracción de carga, disminuye la resistencia en serie y permite el uso de una capa QD 454 más gruesa sin reducir la eficiencia. Otra mejora es el uso de una capa de bloqueo de electrones 572 como se describió anteriormente, que aumenta la eficiencia de separación de carga reduciendo la recombinación de excitones en la interfaz de capa electrodo-QD, y ayuda a limitar los efectos nocivos de defectos en la capa de QD 454. El bloqueo de electrones La capa 572 funciona como una unión de túnel o una unión óhmica en la extracción de orificios fotogénicos y permite una fotodetección de alta eficiencia mientras que se mantienen corrientes oscuras muy bajas y, por lo tanto, una relación señal-ruido muy alta.

55
 [0077] Los fotodetectores basados en fotodiodos tales como los descritos en la presente memoria pueden configurarse para responder a cualquier combinación de IR, rangos visibles y UV como se desee para una aplicación particular. La capacidad de respuesta espectral depende de los QD utilizados en términos de tamaño, composición, dopaje u otra modificación química o de superficie (si corresponde) y otras propiedades o características. Como se señaló anteriormente, el tipo de QD utilizados en una capa determinada puede ser uniforme o puede ser un conjunto de diferentes tipos de QD según sea necesario para lograr un rendimiento deseado. En algunos ejemplos, un fotodiodo como se proporciona de acuerdo con la presente descripción responde a fotones incidentes a longitudes de onda que varían de 250-1400 nm o 250-1500 nm. El uso de PbS de tamaño apropiado o QD similares es un ejemplo específico de lo anterior. En otros ejemplos, el fotodiodo puede responder al rango de 250-1700 nm. En otros ejemplos, el fotodiodo puede responder al rango de 250-2400 nm. Además, un fotodetector dado puede exhibir un rango de eficiencias cuánticas que dependen de la longitud de onda incidente. Por ejemplo, el fotodetector puede exhibir una eficiencia cuántica externa del 15% o superior, mientras que en otros ejemplos puede exhibir una eficacia cuántica externa del 25%-95%. Los dispositivos optoelectrónicos que implementan una heterounión de QD-fullereno 456 como se describe en este documento tienen características de rendimiento exhibidas que demuestran

algunas de las ventajas de esta heterounión. En un ejemplo, se fabricó un dispositivo de fotodiodo para fines de prueba basándose en la estructura ilustrada en la Figura 4 (sin circuito de procesamiento de señal subyacente) e incluyó la capa de bloqueo de electrones 572 ilustrada en la Figura 5. En el dispositivo de prueba, el sustrato 464 era transparente.

Una capa de bloqueo de electrones 572 de MoO₂ de un espesor de 2 nm se depositó en un sustrato de vidrio 464 recubierto con un electrodo de ITO 416. La capa de QD 454 fue formada sobre la capa de bloqueo de electrones 572 por recubrimiento de giro de una solución de PbS QDs capsulado con butilamina en octano con una concentración de 50 mg/ml. Después de permitir que se evapore el exceso de disolvente, la capa de QD 454 resultante tenía un espesor de aproximadamente 80 nm. La capa de QD 454 se trató luego mediante inmersión en ácido fórmico al 5% en acetonitrilo durante 5 minutos. A continuación, se formó la capa de fullereno 452 sobre la capa de QD 454 por evaporación térmica de una capa de 50 nm de fullerenos C₆₀. Entonces se formó una capa de 13 nm de BCP en la capa de fullereno 452 por evaporación térmica para servir como una capa de bloqueo de orificios 576. Luego se depositó un electrodo 420 en el BCP que consistía en una capa de Al de 50 nm de espesor seguida de una capa gruesa de 50 nm de Ag. Una fuente de láser se configuró para producir irradiación a varios niveles de potencia (mW). Utilizando esta fuente de láser, el lado de vidrio del dispositivo de fotodiodo se irradió con iluminación monocromática de 980 nm, con la muestra a temperatura ambiente y sin protección del oxígeno ambiente y la humedad. El área del electrodo 420 se midió usando un microscopio calibrado para ser ~0,8 mm². La Figura 6 es un conjunto de gráficos de densidad de corriente en función del voltaje en condiciones oscuras e iluminadas de diferentes potencias ópticas. Se tomaron curvas I-V específicas en condiciones de iluminación de la siguiente manera: 601 (oscuro); 602 (30 μW/cm²); 603 (400 μW/cm²); y 604 (1700 μW/cm²). La corriente se midió como una función del voltaje aplicado usando una fuente de alimentación/medidor Keithley 2400 SourceMeter para producir los datos I-V en la Figura 6.

[0079] Este dispositivo de fotodiodos de muestra exhibió eficiencias cuánticas (relación de electrones medidos a fotones incidentes) de aproximadamente 21% a 980 nm.

[0080] La movilidad de portadores de carga de las capas de QD se midió utilizando la técnica de movilidad de efecto sobre el terreno. Las películas QD se fabricaron en sustratos separados, pero empleando pasos de proceso idénticos para la capa QD como los de los dispositivos de fotodiodo. En este método, se fabrica un transistor de efecto de campo de película fina (FET) utilizando QD y la movilidad de FET se extrae de la medición de la tensión de puerta frente a la curva de transferencia de corriente de drenaje del dispositivo. Si la movilidad del portador de carga se mide mediante otras técnicas, o usando una implementación física diferente de la capa QD, o bajo diferentes condiciones, como a una temperatura diferente, se puede obtener un valor medido diferente. Por lo tanto, el término movilidad en este contexto se refiere a los valores medidos usando la técnica de efecto de campo y la estructura del dispositivo descrita aquí, con mediciones hechas a temperatura ambiente, y usando una capa QD en el dispositivo FET que se procesa de una manera idéntica a la capa QD utilizada en el dispositivo PV. Es más, la movilidad en ciertos sistemas materiales es conocida por tener una dependencia en el voltaje aplicado. Todos los valores de movilidad descritos aquí son para el dispositivo con voltajes de compuertas de fuente y drenaje de fuente que abarcan el rango de -20V a +20V.

[0081] El dispositivo FET se fabrica del siguiente modo. En primer lugar, una capa SiO₂ de un espesor de 50 nm se cultiva por oxidación térmica de un sustrato de silicio cristalino conductor. El sustrato sirve como electrodo de compuerta y el SiO₂ sirve como compuerta dieléctrica. Los electrodos de fuente y drenaje de oro (Au) están modelados y depositados en el SiO₂. Los electrodos de fuente y drenaje están separados por una brecha de 5 μm de anchura que es la longitud del canal FET, y son de 2,5 mm de ancho, que es el ancho del canal FET. La capa QD se deposita revistiendo una solución de QD sobre el sustrato FET, formando una película de material que se encuentra en la parte superior del dieléctrico de la compuerta y conecta los electrodos de fuente y de drenaje. La combinación del electrodo de puerta, la compuerta dieléctrica, los electrodos de origen y drenaje y la película QD forman el dispositivo FET.

[0082] Para medir la movilidad de la película QD se aplica una tensión fija entre los electrodos de fuente y de drenaje y se mide la corriente entre ellos. El voltaje fijo se elige en la parte de la respuesta FET donde la corriente de fuente de drenaje varía linealmente con el voltaje de drenaje, comúnmente conocido como el régimen lineal. Luego se varía el voltaje de la compuerta y se mide la corriente de drenaje de la fuente para cada valor de voltaje de compuerta. La trama de voltaje de compuerta frente a corriente de drenaje de fuente es la curva de transferencia del dispositivo FET. La movilidad QD se extrae utilizando la pendiente de la curva de transferencia, el valor del voltaje aplicado entre los electrodos de fuente y de drenaje, y la geometría de la estructura del dispositivo de acuerdo con la

ecuación
$$g_m = \frac{WC_i V_{ds}}{L} \mu$$
 donde g_m (la transconductancia) es la pendiente de la curva de transferencia, W es el ancho del transistor, C_i es la capacidad de óxido de la puerta, L es la longitud del transistor, V_{ds} es el voltaje de fuente de drenado aplicado y μ es la movilidad FET.

[0083] Los dispositivos fabricados con alta movilidad QD tenían una movilidad FET medida de 4,5 x 10⁻³ cm²/V-s. El tratamiento con ácido fórmico empleado en la fabricación de las películas QD en este ejemplo es un método para

obtener películas QD con movilidades mayores que $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, sin embargo, también son posibles otros métodos y variaciones como se indicó anteriormente.

5 **[0084]** La Figura 7A es una imagen SEM (microscopía electrónica de barrido) de una estructura compuesta 700 que incluye una heterounión cuántica punto/fulereno fabricada de acuerdo con la presente descripción para fines de prueba. La Figura 7B es una imagen SEM de una estructura compuesta 705 similar a la Figura 7B, pero en la que los puntos cuánticos se han tratado de acuerdo con una técnica descrita en este documento. En cada caso, el sistema del material es el siguiente: sustrato de silicio 728/sulfuro de plomo (PbS) capa QD 708/C₆₀ y la capa de bloqueo de orificios 712/contacto metálico 724. Las dos estructuras compuestas 700 y 705 se fabricaron de manera
10 idéntica, con la excepción de la capa QD 708. En la estructura compuesta 700 de la Figura 7A, los QD PbS no se trataron y la capa QD 708 tenía un grosor de 92 nm. En comparación, en la estructura compuesta 705 de la Figura 7B, los QD de PbS después de la deposición se modificaron mediante un tratamiento de ácido fórmico. Este tratamiento causó una reducción en el espaciado entre partículas en la capa QD 708 de la estructura compuesta 705, dando como resultado una reducción en el espesor de la película. Se midió que el espesor de la capa QD 708
15 tratada con ácido fórmico resultante en la estructura compuesta 705 era de 52 nm.

[0085] En otras implementaciones, un dispositivo de fotodiodo 400 o 500 como se describe aquí puede incluir uniones o subcélulas activas electrónicas múltiples, que pueden mejorar la eficiencia. Por ejemplo, el dispositivo de fotodiodo puede tener una configuración apilada que incluye capas de fullereno 452 y QD alternantes o periódicas
20 454. Opcionalmente, pueden interponerse capas conductoras (de transporte de carga) entre cada heteroestructura de bicapa QD-fulereno 404. Como otra alternativa, el dispositivo de fotodiodo puede tener una configuración apilada que incluye al menos una heteroestructura de bicapa QD-fulereno 404 y una o más heterouniones adicionales formadas por otros tipos de materiales donantes de electrones y aceptores de electrones (por ejemplo, heterouniones orgánicas, heterouniones inorgánicas). En este último caso, la heteroestructura de bicapa QD-
25 fullereno 404 puede proporcionarse para un propósito específico (por ejemplo, sensibilidad IR) mientras que el otro tipo de heteroestructura se proporciona para un propósito diferente (por ejemplo, sensibilidad a la luz visible).

[0086] Las diversas capas de materiales se representan esquemáticamente en las Figuras 4 y 5 como planares. Sin embargo, se entenderá que los fotodiodos y fotodetectores asociados descritos en este documento no están
30 limitados a ninguna geometría particular. Los fotodiodos y fotodetectores asociados pueden tener un perfil curvo o alguna otra forma. Además, dependiendo de los materiales utilizados, los fotodiodos y los fotodetectores asociados pueden ser flexibles.

[0087] La interfaz entre la capa de fullereno 452 y la capa de QD 454 se representa esquemáticamente en las figuras 4 y 5 como ser planar. Se entenderá, sin embargo, que la unión puede no ser suave o abrupta. Es posible que la unión incluya una región mixta que contenga tanto puntos cuánticos como fullerenos. También es posible que las capas estén formadas de tal manera que las regiones de puntos cuánticos y fullerenos formen una red de regiones interpenetrantes que sean predominantemente puntos cuánticos y predominantemente fullerenos, respectivamente.
35 Además, las estructuras verticales tales como pilares, poros, mesas u otras estructuras a microescala o nanoescala que proporcionan un área de heterounión aumentada por área de sustrato unitario se pueden usar para mejorar o manipular la absorción de la luz. Tales estructuras pueden emplear la misma heterounión que la estructura plana, pero en estos otros ejemplos la unión puede extenderse en tres dimensiones.

[0088] En otras implementaciones, el sistema de capas ilustrado en las Figuras 4 y 5 puede ser utilizado, o modificado y se pueden omitir o agregar ciertas capas según sea necesario, para producir un dispositivo PV, o un diodo emisor de luz (LED) u otro tipo de dispositivo electroluminiscente o fotoluminiscente útil como luz fuente o para la transmisión de información, como se describe en la Aplicación Provisional de EE.UU. N° 61/246.679 mencionada
45 anteriormente.

[0089] Aunque los ejemplos de dispositivos basados en la unión de QD-fulereno se han descrito en este documento principalmente en el contexto de la optoelectrónica, los expertos en la técnica apreciarán que la heteroestructura QD-fulereno 404 enseñado en el presente documento se puede aplicar a dispositivos microelectrónicos en general. Es decir, el uso de la heteroestructura de QD-fulereno 404 como unión electrónica no se limita a aplicaciones fotoespecíficas. Como ejemplos no limitativos, la estructura 404 de QD-fulereno puede utilizarse en un dispositivo de
50 visualización (por ejemplo, pantalla plana), un transistor, un dispositivo MEMS óptico, un dispositivo microfluidico, un lab-on-a-chip, un dispositivo implantable quirúrgicamente, etc.

[0090] En general, los términos tales como "comunicar" y "en... comunicación con" (por ejemplo, un primer componente "se comunica con" o "está en comunicación con" un segundo componente) se usa aquí para indicar una relación estructural, funcional, mecánica, eléctrica, de señal, óptica, magnética, electromagnética, iónica o fluidica entre dos o más componentes o elementos. Como tal, el hecho de que un componente se comunique con un segundo componente no pretende excluir la posibilidad de que puedan estar presentes componentes adicionales entre, y/o asociados operativamente o relacionados con los componentes primero y segundo.
60

65

REIVINDICACIONES

1. Un fotodetector (100, 300, 400, 500), que comprende:

5 un fotodiodo (104) que comprende un primer electrodo (416), un segundo electrodo transparente (420) y una heterounión (456) interpuesta entre el primer electrodo (416) y el segundo electrodo (420), la heterounión que comprende una capa de puntos cuánticos (454), una capa de fullereno (452) dispuesta directamente sobre la capa de puntos cuánticos (454), y una capa de bloqueo de electrones (572) interpuesta entre el primer electrodo (416) y la capa de puntos cuánticos (454); y
10 un circuito de procesamiento de señal (108) en comunicación de señal con el primer electrodo (416).

2. El fotodetector de la reivindicación 1, en el que el fotodiodo está configurado para emitir una señal al circuito de procesamiento de señal que responde a fotones incidentes en longitudes de onda en un rango infrarrojo, un rango visible, un rango ultravioleta, un rango de aproximadamente 250 nm a aproximadamente 2400 nm, o una combinación de dos o más de los anteriores.

3. El fotodetector de la reivindicación 1 o 2, en el que los puntos cuánticos comprenden los Grupos II-VI, Grupos I-III-VI, Grupos III-V, Grupo IV, Grupos IV-VI o Grupos V-VI, o comprenden sulfuro de plomo, seleniuro de plomo, telururo de plomo, telurio de mercurio o aleaciones de los mismos.

4. El fotodetector de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que los puntos cuánticos comprenden una pluralidad de primeros puntos cuánticos y una pluralidad de segundos puntos cuánticos, y los primeros puntos cuánticos tienen un primer tamaño promedio y los segundos puntos cuánticos tienen un segundo tamaño promedio diferente del primer tamaño promedio, o
25 los primeros puntos cuánticos tienen una primera composición y los segundos puntos cuánticos tienen una segunda composición diferente de la primera composición.

5. El fotodetector de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la capa de bloqueo de electrones (572) comprende una capa discontinua, o un patrón de material de bloqueo de electrones.

6. El fotodetector de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la capa de puntos cuánticos muestra una movilidad del soporte de carga mayor que $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$, o muestra un espaciamiento entre partículas de 2 nm o menos.

7. El fotodetector de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:
una pluralidad de fotodiodos, comprendiendo cada fotodiodo un segundo electrodo transparente, un primer electrodo y una heteroestructura interpuesta entre el primer electrodo y el segundo electrodo, comprendiendo cada heteroestructura una capa de puntos y una capa de fullereno dispuestas directamente en la capa de puntos cuánticos; y
40 en el que el circuito de procesamiento de señal está en comunicación de señal con cada primer electrodo.

8. El fotodetector de la reivindicación 7, en el que la pluralidad de fotodiodos comprende un primer grupo de fotodiodos configurados para emitir señales respectivas que responden a fotones incidentes de un primer rango de longitud de onda, y un segundo grupo de fotodiodos configurados para emitir señales respectivas sensibles a fotones incidentes de un segundo rango de longitud de onda diferente del primer rango de longitud de onda, y donde el primer rango de longitud de onda y el segundo rango de longitud de onda se seleccionan del grupo que consiste en infrarrojo, visible, ultravioleta y una combinación de dos o más de los anteriores.

9. Un método para fabricar un fotodetector (100, 300, 400, 500), comprendiendo el método:
la formación de una heteroestructura (404) en un primer electrodo (416), comprendiendo la heteroestructura una capa de punto cuántico (454) y una capa de fullereno (452) en contacto entre sí;
depositar una capa de bloqueo de electrones (572) en
55 el primer electrodo (416), en el que la capa de punto cuántico se deposita en la capa de bloqueo de electrones; formar un segundo electrodo (420) en un lado de la heteroestructura opuesta al primer electrodo (416) en el que uno o ambos electrodos primero o segundo son transparentes; y colocar el primer electrodo (416) en comunicación de señal con un circuito de procesamiento de señal (108).

10. El método de la reivindicación 9, que comprende fabricar una pluralidad de fotodiodos formando una pluralidad de heteroformas en una pluralidad de primeros electrodos respectivos, comprendiendo cada heteroestructura una capa de puntos cuánticos respectiva y una capa de fullereno respectiva en contacto entre sí, en donde el segundo electrodo transparente se forma en un lado de las heteroformas opuestas a los primeros electrodos, y en donde cada primer electrodo se coloca en comunicación de señal con el circuito de procesamiento de señal.

11. El método de la reivindicación 9, que comprende fabricar una pluralidad de fotodiodos formando una

heteroestructura en una pluralidad de primeros electrodos respectivos, en donde cada primer electrodo se coloca en comunicación de señal con el circuito de procesamiento de señal y define un fotodiodo respectivo.

5 **12.** El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en el que la formación de la heteroestructura comprende depositar la capa de puntos cuánticos depositando una solución que comprende los puntos cuánticos y un disolvente.

10 **13.** El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en el que la formación de la heteroestructura comprende depositar una única capa de puntos cuánticos o más de una capa de puntos cuánticos, y que comprende además tratar la capa o capas de puntos cuánticos con una química que aumenta la movilidad del soporte de carga de la capa de puntos cuánticos, o una química que reduce el espaciado de interpartícula entre puntos cuánticos, o una química que reduce el espesor depositado de la capa de puntos cuánticos, o una química que reduce el espaciado entre partículas a 2 nm o menos, o una química que reduce el espesor depositado en un 20 a 80%, o una química que realiza dos o más de los tratamientos anteriores.

15 **14.** El método de la reivindicación 13, en el que la capa de puntos cuánticos se trata con una solución o vapor que tiene una composición seleccionada del grupo que consiste en etanotiol, alquiltioles, alqueno-tioles, alquino-tioles, arilo-tioles, etanoditiol, bencenodiol, alquilpolitioles, alqueno-politioles, alquino-politioles, arilo-politioles, ácidos carboxílicos, ácido fórmico, metanol, tolueno, alcohol isopropílico, cloroformo, acetonitrilo, ácido acético, amina de butilo, 1,4 diamina de butilo, alquilaminas, alquenilaminas, alquilaminas, arilo-aminas alquilo-poliaminas, alqueno-poliaminas, alquino-poliaminas y arilo-poliaminas.

20 **15.** El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-14, que comprende depositar la capa de bloqueo de electrones (572) como una capa discontinua, o como un patrón de material de bloqueo de electrones.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

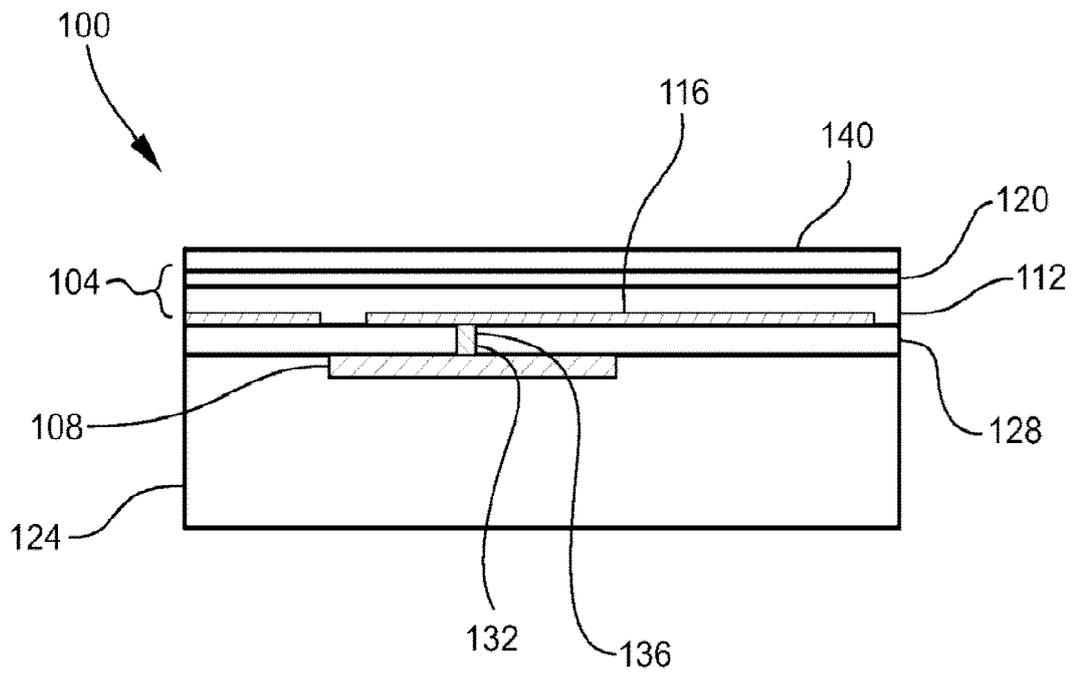


Fig. 1

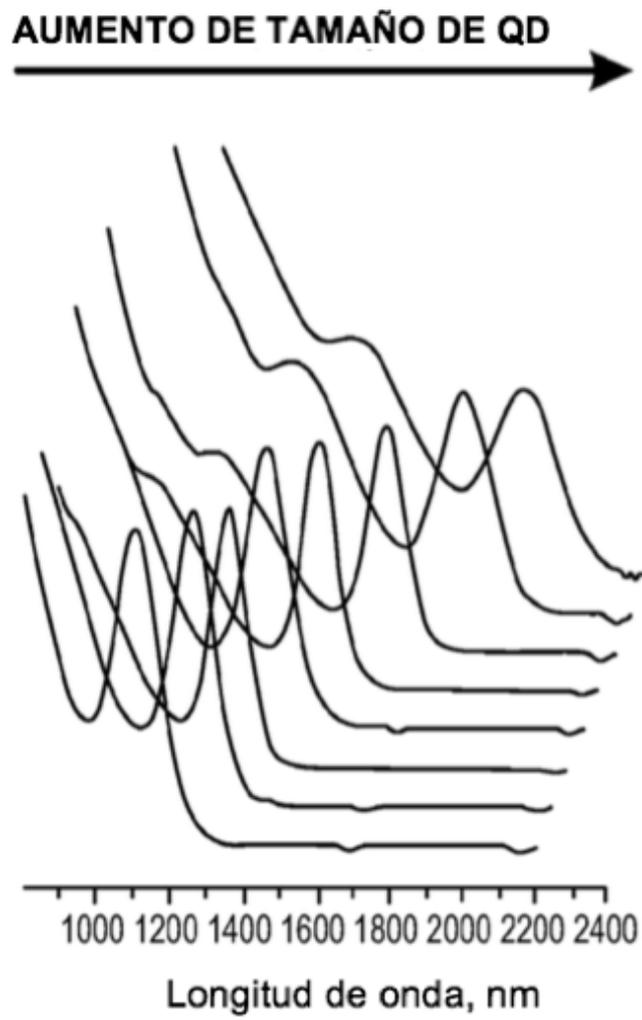


Fig. 2

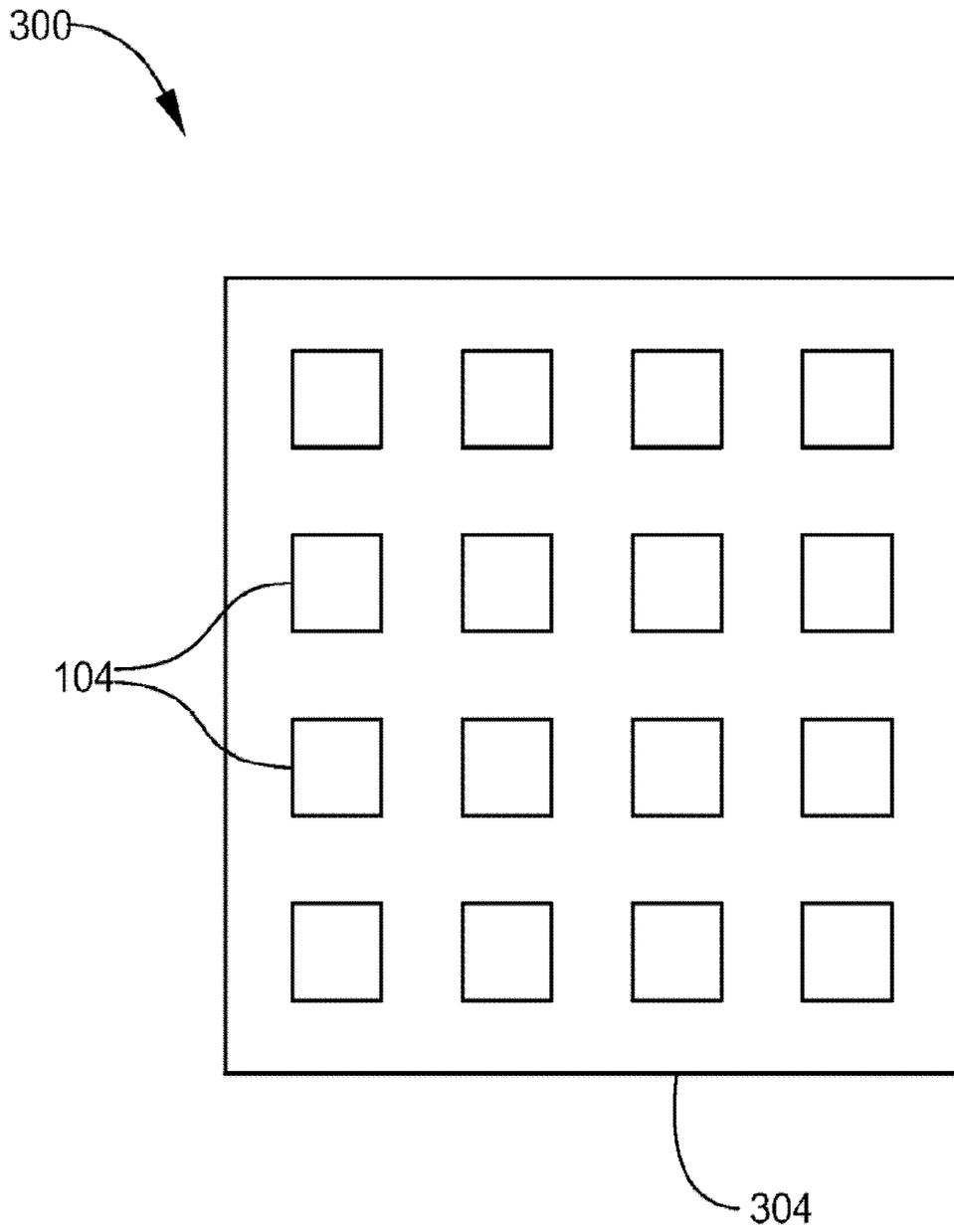


Fig. 3

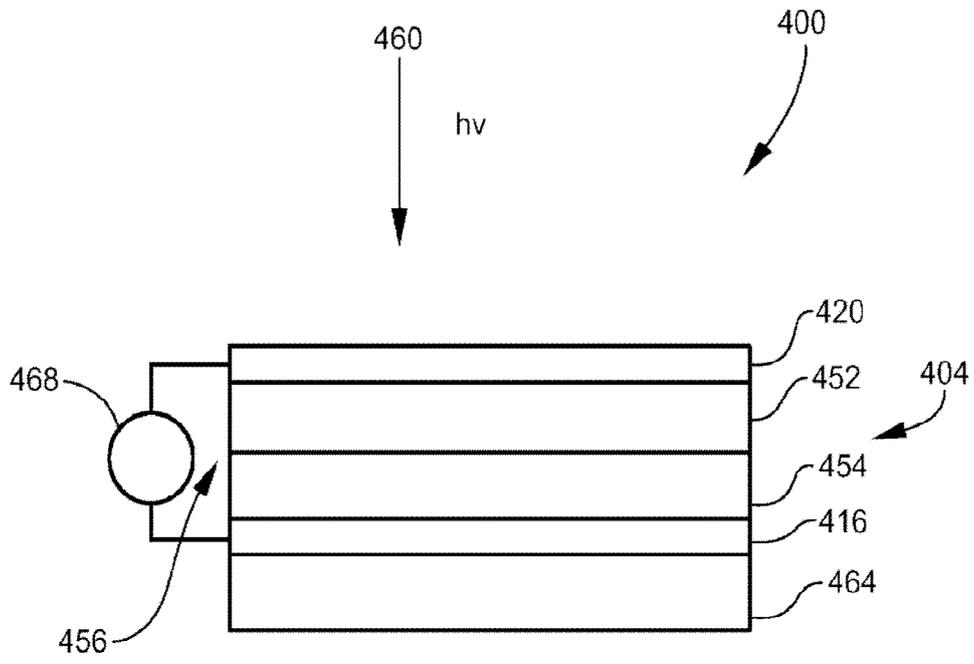


Fig. 4

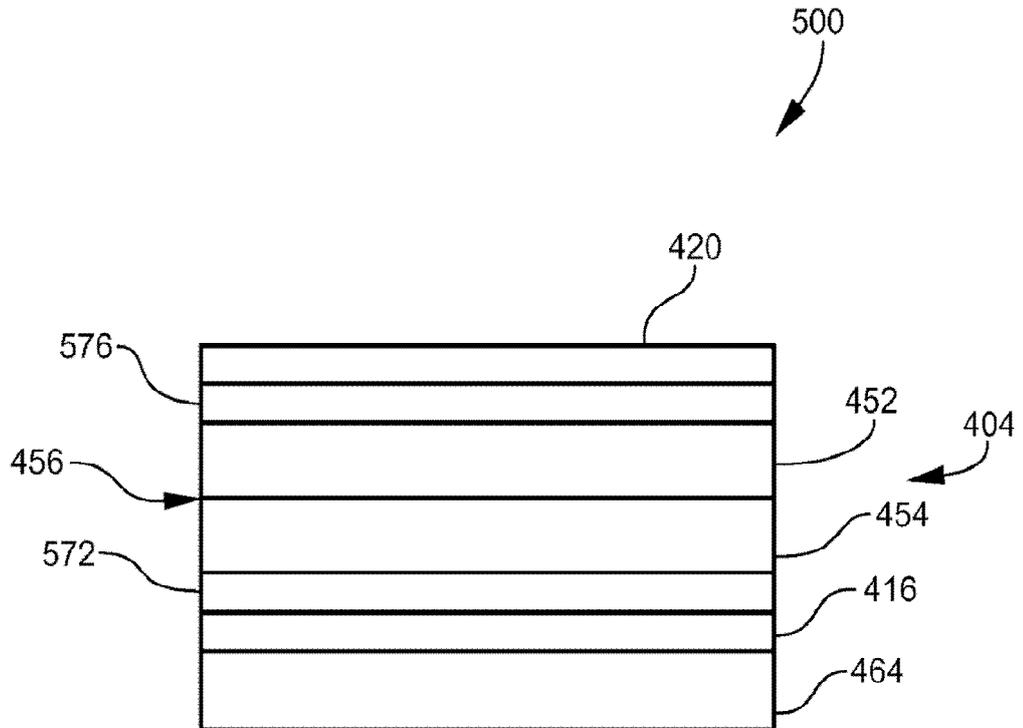


Fig. 5

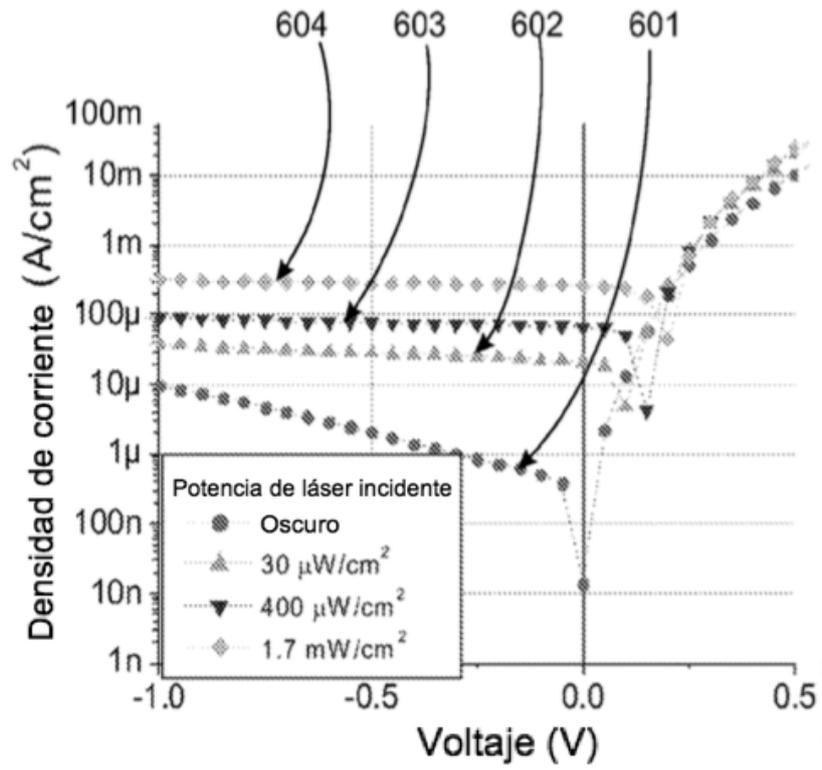


Fig. 6

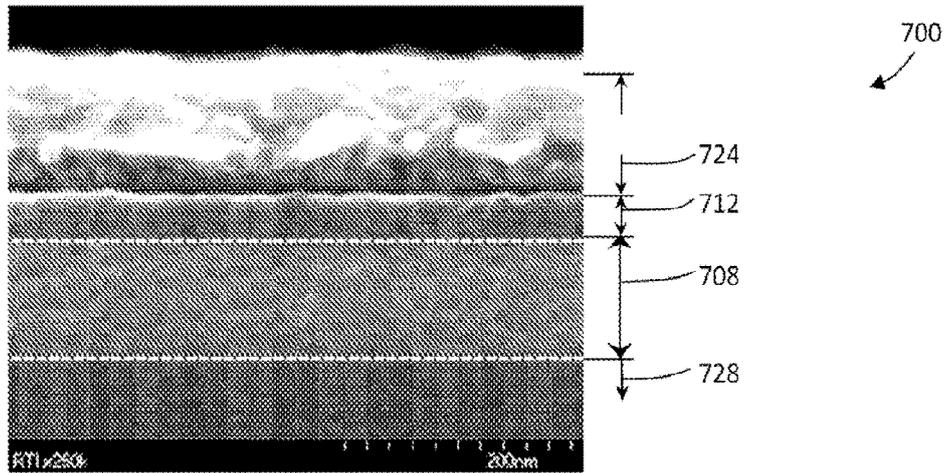


Fig. 7A

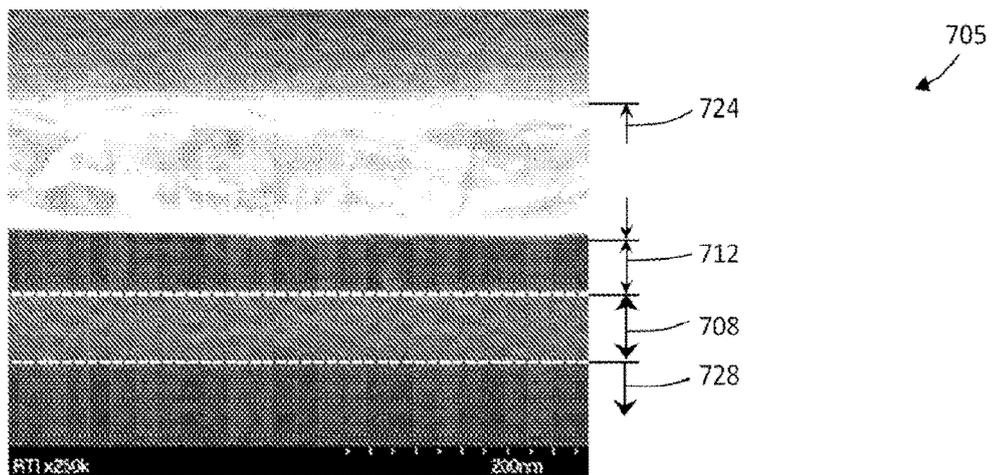


Fig. 7B