

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 694**

51 Int. Cl.:

H01L 31/10 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 31/0352 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2014 E 14177172 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 2975652**

54 Título: **Aparato optoelectrónico y método de fabricación del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2020

73 Titular/es:

**FUNDACIÓ INSTITUT DE CIÈNCIES FOTÒNIQUES
(100.0%)
Parque Mediterráneo de la Tecnología, Av. Carl
Friedrich Gauss 3
08860 Castelldefels (Barcelona), ES**

72 Inventor/es:

**KONSTANATOS, GERASIMOS;
KOPPENS, FRANK;
KUFER, DOMINIK y
NIKITSKIY, IVAN**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 749 694 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

Aparato optoelectrónico y método de fabricación del mismo

Sector de la técnica

5 La presente invención tiene su aplicación dentro del sector de la optoelectrónica y, especialmente, en el área industrial dedicada a proporcionar plataformas optoelectrónicas con ganancia fotoconductiva mejorada.

Antecedentes de la invención - técnica relacionada

10 Muchas aplicaciones optoelectrónicas, tales como fotodetectores y células fotovoltaicas, se basan en la generación de una corriente eléctrica al incidir luz entrante sobre el dispositivo. La absorción de luz en una capa activa desencadena la separación de pares electrón-hueco, con electrones libres que circulan a través de una capa de transporte impulsados por un campo eléctrico aplicado mediante electrodos. Se han propuesto muchas plataformas optoelectrónicas a lo largo de los años para proporcionar una conversión eficiente bajo condiciones diversas y regímenes diversos de longitudes de onda.

15 Por ejemplo, el documento WO 2013017605 A1 describe una plataforma optoelectrónica en que la capa de transporte consiste en un conductor semimetálico basado en carbono, como grafeno. También se incluye una capa de sensibilización de puntos cuánticos para inducir un cambio en la conductividad de la capa de transporte. En vista de la alta movilidad del grafeno y la larga vida útil de los portadores en los puntos cuánticos, se logró una alta ganancia fotoconductiva. Sin embargo, este aparato requiere un alto nivel de corriente oscura para poder para lograr la responsividad deseada. Este requisito de nivel de corriente oscura afecta además a la sensibilidad y el límite de ruido de disparo del aparato. Los documentos Applied Physics Letters, vol. 94, página 43307 (2009), de T. Osedach et al, US2013032782 y US2013105824 se refieren a dispositivos optoelectrónicos.

20 Por otro lado, los semiconductores bidimensionales también se han utilizado para implementar capas de transporte en dispositivos optoelectrónicos con fotorrespuesta. Por ejemplo, el documento WO 2013063399 A1 presenta una plataforma optoelectrónica que incorpora capas de MoS₂. Sin embargo, esta tecnología presenta una cobertura espectral limitada, determinada por la banda prohibida del MoS₂.

Por lo tanto, todavía existe la necesidad en el estado del arte de una plataforma optoelectrónica, capaz de proporcionar una alta responsividad para niveles bajos de corriente oscura para un amplio rango espectral de luz entrante.

25 Exposición de la invención

La presente invención resuelve los problemas antes mencionados al divulgar un aparato optoelectrónico, y un método para su fabricación, que proporciona una responsividad mejorada a bajos niveles de corriente oscura y una cobertura espectral extendida, debido a la combinación de una capa de transporte semiconductor bidimensional y una capa de fotosensibilización que comprende puntos cuánticos coloidales.

30 En un primer aspecto de la invención, se divulga un aparato optoelectrónico con responsividad y cobertura espectral mejoradas. El aparato optoelectrónico es como se define en la reivindicación 1. Se define una reivindicación de método correspondiente en la reivindicación 11 y ejemplos de realización adicionales ventajosos son como se definen en las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de los dibujos

35 Con el fin de ayudar a la comprensión de las características de la invención, de acuerdo con una realización práctica preferida de la misma y para complementar esta descripción, se adjuntan las siguientes figuras como parte integral del mismo, que tenga un carácter ilustrativo y no limitativo:

La Figura 1 muestra una vista en sección transversal de una realización preferida de la invención.

La Figura 2 es un esquema que ejemplifica el funcionamiento de dicha realización preferida como fotodetector.

La Figura 3 presenta otra realización de la invención, que comprende una barrera intercapas entre la capa de transporte y la capa de puntos cuánticos.

5 La Figura 4 compara la responsividad de una realización de la invención basada en MoS₂ y un fotodetector de grafeno/puntos cuánticos conocido en el estado de la técnica.

La Figura 5 compara la responsividad de un fotodetector MoS₂ con y sin capa de puntos cuánticos, según una realización preferida de la invención.

Descripción detallada de la invención

10 Las materias definidas en esta descripción detallada se proporcionan para ayudar en una comprensión integral de la invención. En consecuencia, aquellos con habilidad ordinaria en la técnica reconocerán que variaciones, cambios y modificaciones de las realizaciones descritas aquí se pueden hacer sin apartarse del alcance y el espíritu de la invención. En particular, las realizaciones preferidas de la invención se describen para un aparato optoelectrónico basado en una capa de transporte MoS₂ sensibilizada con puntos cuánticos PbS. Sin embargo, la descripción de las estructuras fotónicas y de su mecanismo
15 subyacente puede aplicarse generalmente a otros materiales.

Nótese que en este texto, el término "comprende" y sus derivaciones (como "comprendiendo", etc.) no deben entenderse en un sentido excluyente, es decir, estos términos no deben interpretarse como excluyente de la posibilidad de que lo que se describe y define puede incluir más elementos, pasos, etc.

20 La Figura 1 muestra una vista en sección transversal de una realización preferida del aparato optoelectrónico de la invención, fabricado de acuerdo con una realización preferida del método de la invención. El aparato comprende un sustrato 1 fabricado de un semiconductor fuertemente dopado como el silicio, sobre el cual se encuentra depositada una capa dieléctrica 2 de óxido de silicio. La capa de transporte del aparato está implementada por dos capas 3 semiconductoras bidimensionales (2DS).

25 Cada capa 2DS 3 es una monocapa de MoS₂ definida por tres capas atómicas (S-Mo-S), en oposición al grafeno de capa atómica única. Además, el MoS₂ posee una banda prohibida y, por lo tanto, permite el funcionamiento del dispositivo en el estado apagado de la capa de transporte, determinado por la aplicación de un voltaje de puerta trasera. Este régimen de operación no es posible con grafeno, debido a la falta de banda prohibida.

30 Las capas 2DS 3 se sensibilizan mediante una capa 5 de sensibilización de puntos cuánticos (QD, del inglés "Quantum Dots") PbS. Por lo tanto, la absorción óptica del aparato y, por lo tanto, su sensibilidad espectral está determinada por la de los puntos cuánticos. Por lo tanto, el aparato puede detectar fotones que tienen una energía menor que la banda prohibida de la capa de transporte, extendiendo el rango espectral para la fotodetección.

Una capa conductora 4 cubre parcialmente la capa 2DS superior 3, proporcionando puntos de contacto para los electrodos. La capa conductora 4 se puede implementar, por ejemplo, con Ti, Au o cualquier otro conductor con funcionalidades similares. La capa conductora 4 puede fabricarse, por ejemplo, por deposición selectiva o por una deposición completa seguida por un grabado selectivo.

35 Los puntos cuánticos se depositan en un proceso de dos pasos que implica el tratamiento con 1,2-etanoditiol (EDT) seguido de deposición de puntos cuánticos PbS. Inicialmente, la capa MoS₂ se vuelve más dopada de tipo n debido al dopaje de superficie desde el EDT. La posterior deposición de puntos cuánticos PbS tipo p convierte la película de MoS₂ de nuevo en menos dopada de tipo n debido a la formación de la heterounión entre la capa de transporte de MoS₂ de tipo n y la capa de

ES 2 749 694 T3

sensibilización 5 de puntos cuánticos PbS de tipo p. La capa de MoS₂ en su configuración final todavía está más dopada de tipo n que la escama independiente inicial, un efecto que reduce la relación de encendido/apagado en el rango experimental de V_G .

Los grosores de las capas del aparato se seleccionan preferiblemente de los siguientes intervalos:

- 5 - Capa de sustrato 1: 0,1 nm – 10 nm
- Capa dieléctrica 2: 5 nm – 400 nm
- Capa de transporte: entre 1 y 100 monocapas de MoS₂
- Capa de puntos cuánticos 5: 2 nm - 2.000 nm
- Capa conductora 4: 0,1 nm - 100.000 nm

- 10 Se pueden incluir capas de sustrato adicionales 1 para proporcionar soporte a todo el aparato, tales como sustratos de silicio, sustratos de vidrio o sustratos de plástico flexibles como el tereftalato de polietileno (PET, del inglés "Polyethylene terephthalate").

La figura 2 presenta un aparato optoelectrónico con la estructura y los materiales antes mencionados que funciona como un transistor. Un primer electrodo 6 (electrodo de drenaje) y un segundo electrodo 7 (electrodo fuente) están conectados a la capa 2DS superior 3 a través de la capa conductora 4. Un tercer electrodo 8 (electrodo de puerta trasera) está conectado a la capa de sustrato 1. La luz Incidente 9 es absorbida por la capa de punto cuánticos 5, lo que resulta en la separación de los pares foto-excitados de electrón 11 - hueco 10 en la interfaz p-n entre MoS₂ y PbS. Mientras los huecos 10 permanecen dentro de la capa de puntos cuánticos 5, los electrones 11 circulan a través del canal MoS₂ impulsados por un campo eléctrico V_{DS} aplicado entre el electrodo de drenaje 6 y el electrodo de drenaje 7. El flujo de corriente puede controlarse eléctricamente aplicando un voltaje de puerta trasera apropiado (V_G) en el electrodo de puerta trasera 8. A valores muy negativos de V_G , la aplicación de voltaje de puerta agota la lámina de MoS₂ de tipo n, aumentando la resistencia del dispositivo (operación en modo APAGADO). Al aumentar V_G , el canal de MoS₂ cae en la región de acumulación y el transistor está en el estado ENCENDIDO.

La Figura 3 muestra una variación del aparato optoelectrónico y método en el que se deposita una barrera delgada intercapas 12 entre la capa 2DS superior 3 y la capa de puntos cuánticos 5. La barrera intercapas comprende ZnO, TiO₂, Alúmina, Hafnia, nitruro de boro o una monocapa auto-ensamblada de moléculas orgánicas que incluyen moléculas de etanoditiol, propanoditiol, butanoditiol, octanoditiol o dodecanoditiol. El grosor de la barrera intercapas puede variar desde 0.1 nm hasta 10 nm. El efecto de la barrera intercapas es adaptar la interfaz electrónica entre la capa de puntos cuánticos y la capa 2DS para mejorar el rendimiento del dispositivo para lograr una transferencia de carga más eficiente, adaptar la respuesta temporal y mejorar la estabilidad del dispositivo.

En todos los aparatos optoelectrónicos, los materiales de la capa de puntos cuánticos 5 y la capa de transporte se seleccionan para garantizar una alta movilidad de portadores en la capa de transporte y, por lo tanto, un tiempo de tránsito del portador ($t_{transit}$) que es de órdenes de magnitud más corto que el tiempo de vida útil de atrapamiento ($t_{lifetime}$) en los puntos cuánticos. Dado que la ganancia del dispositivo viene dada por la relación $t_{lifetime}/t_{transit}$, esta selección de materiales proporciona un dispositivo con una respuesta alta. La respuesta temporal del fotodetector híbrido está determinada por $t_{lifetime}$, mostrando una constante de tiempo de ~0,3 s para el caso particular de un dispositivo MoS₂/PbS.

La existencia de una banda prohibida en el canal del transistor, que permite el fácil ajuste de la conductividad oscura, es una herramienta poderosa para aumentar la sensibilidad de un detector implementado en la plataforma optoelectrónica propuesta,

ya que la corriente de ruido en el límite de ruido de disparo aumenta según $i_n = (2qI_d B)^{1/2}$, donde q es la carga de electrones, I_d la corriente oscura que fluye en el dispositivo y B es el ancho de banda eléctrico. La sensibilidad resultante del detector en el límite de ruido de disparo se expresa entonces mediante la detectividad normalizada como $D^* = R(AB)^{1/2}/i_n$ en donde R es la responsividad, A el área del dispositivo y B es el ancho de banda eléctrico. Con una alta polarización negativo de la puerta trasera, el canal se agota de portadores libres en el estado oscuro y, por lo tanto, el detector exhibe una alta sensibilidad con D^* alcanzando hasta 7×10^{14} Jones a V_G de -100 V en el límite de ruido de disparo. Fotodetectores de MoS₂/PbS muestran un rendimiento significativo incluso con un campo eléctrico aplicado muy bajo de 3,3 mV/μm con una responsividad correspondiente de 10³ A/W. La presencia de la banda prohibida en el canal MoS₂ y, por lo tanto, la oportunidad ofrecida para ajustar la corriente oscura a través de la puerta trasera permite el logro de valores de responsividad similares a los logrados con estructuras reportadas previamente basadas en grafeno, aunque con valores más bajos de corriente oscura. Esta reducción en la corriente oscura es evidente en la figura 4, que presenta resultados experimentales de la responsividad frente a la corriente oscura para un fotodetector de MoS₂/PbS 13 y un fotodetector de grafeno/QD 14. El fotodetector de MoS₂/PbS 13 puede lograr la misma responsividad con una reducción de más de un orden de magnitud en la corriente oscura.

La Figura 5 muestra las características de transistor de efecto de campo (FET) de un transistor 15 de MoS₂ bicapa y su dispositivo híbrido MoS₂/PbS fabricado en un sustrato Si/SiO₂. Todas las mediciones se realizaron en configuración de dos sondas y se llevaron a cabo en condiciones ambientales. La característica de modulación de la corriente de fuente-drenador (I_{DS}) en función de V_G y bajo voltaje de polarización $V_{DS} = 50$ mV se presenta en escala lineal. El transistor MoS₂ bicapa 15 muestra una movilidad de efecto de campo de 10-20 cm²V⁻¹s⁻¹ en el régimen lineal y relaciones de encendido/apagado en el rango de 10⁵-10⁶. Se observa un aumento significativo en la corriente de drenaje de los transistores MoS₂/PbS para el dispositivo híbrido MoS₂/PbS, tanto para los estados de luz 16 como de oscuridad 17.

La Figura 6 muestra la responsividad espectral de un fototransistor de solo MoS₂ 19 que exhibe una responsividad de hasta 5 A/W, siendo su sensibilidad espectral determinada por la banda prohibida de una escama de 2 capas de alrededor de 1,8 eV. El detector híbrido equivalente MoS₂-Pbs 18 muestra una responsividad drásticamente mayor en el orden de 10⁵-10⁶ A/W y su sensibilidad espectral ahora se extiende al infrarrojo cercano, según lo dictado por la banda prohibida de los puntos cuánticos PbS. Mientras que el dispositivo MoS₂ absorbe solo hasta una longitud de onda de ~700 nm, el híbrido sigue claramente la absorción esperada del PbS con un pico de excitón a 980 nm, que puede ajustarse controlando las especies y el tamaño de los puntos cuánticos. Esto permite el desarrollo de detectores que tienen sensibilidad adicional en el infrarrojo de onda corta utilizando puntos cuánticos PbS más grandes y/o especies alternativas de puntos cuánticos.

Los resultados experimentales demuestran, por tanto, una responsividad incrementada bajo corrientes oscuras similares con respecto a los fotodetectores basados en grafeno, así como un rango espectral más extendido que los dispositivos MoS₂ tradicionales.

REIVINDICACIONES

1. Aparato optoelectrónico con ganancia fotoconduktiva que comprende un sustrato (1), una capa dieléctrica (2), una capa de transporte, y una capa de fotosensibilización (5), en donde la capa de transporte comprende al menos una capa semiconductoras bidimensional (3) y la capa de fotosensibilización (5) comprende puntos cuánticos coloidales, **caracterizado** porque se forma una heterounión de tipo II entre la capa de fotosensibilización y la capa de transporte, y la capa semiconductoras bidimensional (3), que es al menos una, comprende al menos uno de los siguientes: MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂ and SnS₂, y en el que los puntos cuánticos coloidales comprenden al menos uno de los siguientes: PbS, CIS, Ge, Si, HgTe, CIGS, CZTS, AgBiS₂, SnO₂, ITO y ZnO.
2. Aparato optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un primer electrodo (6) y un segundo electrodo (7) conectados a la capa de transporte, estando adaptada la capa de transporte para generar una corriente eléctrica entre el primer electrodo (6) y el segundo electrodo (7) al incidir luz entrante en la capa de fotosensibilización (5).
3. Aparato optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende además un tercer electrodo (8) conectado al sustrato, siendo una conductividad de la capa de transporte ajustada por una polarización del tercer electrodo (8).
4. Aparato optoelectrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de sustrato (1) comprende un semiconductor dopado seleccionado entre Si, ITO, AZO y grafeno.
5. Aparato optoelectrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa dieléctrica (2) comprende al menos uno de los siguientes: SiO₂, HfO₂, Al₂O₃, parileno y nitruro de boro.
6. Aparato optoelectrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de transporte comprende entre dos y cien capas semiconductoras bidimensionales (3).
7. Aparato optoelectrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una barrera intercapas (12) entre la capa de transporte y la capa de fotosensibilización (5).
8. Aparato optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la barrera intercapas (12) comprende al menos uno de los siguientes: ZnO, TiO₂, aluminio, hafnio y nitruro de boro.
9. Aparato optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la barrera intercapas (12) comprende una monocapa auto-ensamblada de moléculas orgánicas que incluye al menos uno de los siguientes: etanoditiol, propanoditiol, butanoditiol, octanoditiol y dodecanoditiol.
10. Aparato optoelectrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la barrera intercapas (12) tiene un grosor comprendido entre 0,1 y 10 nm.
11. Método de fabricación de un aparato optoelectrónico según la reivindicación 1, que comprende depositar una capa dieléctrica (2), una capa de transporte y una capa de fotosensibilización (5) sobre un sustrato (1), en el que la capa de transporte comprende al menos un capa semiconductoras bidimensional (3) y la capa de fotosensibilización (5) comprenden puntos cuánticos coloidales, **caracterizado porque** se forma una heterounión de tipo II entre la capa de fotosensibilización y la capa de transporte.
12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la capa semiconductoras bidimensional (3), que es al menos una, se obtiene por crecimiento mediante deposición química de vapor, o se exfolia a partir de un cristal en bulto.

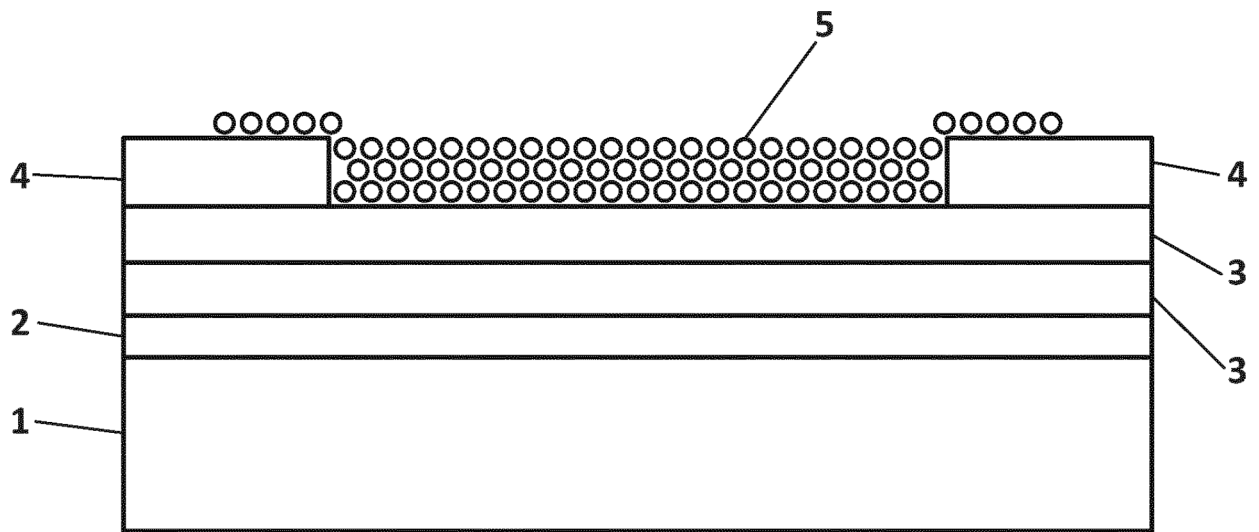


FIG. 1

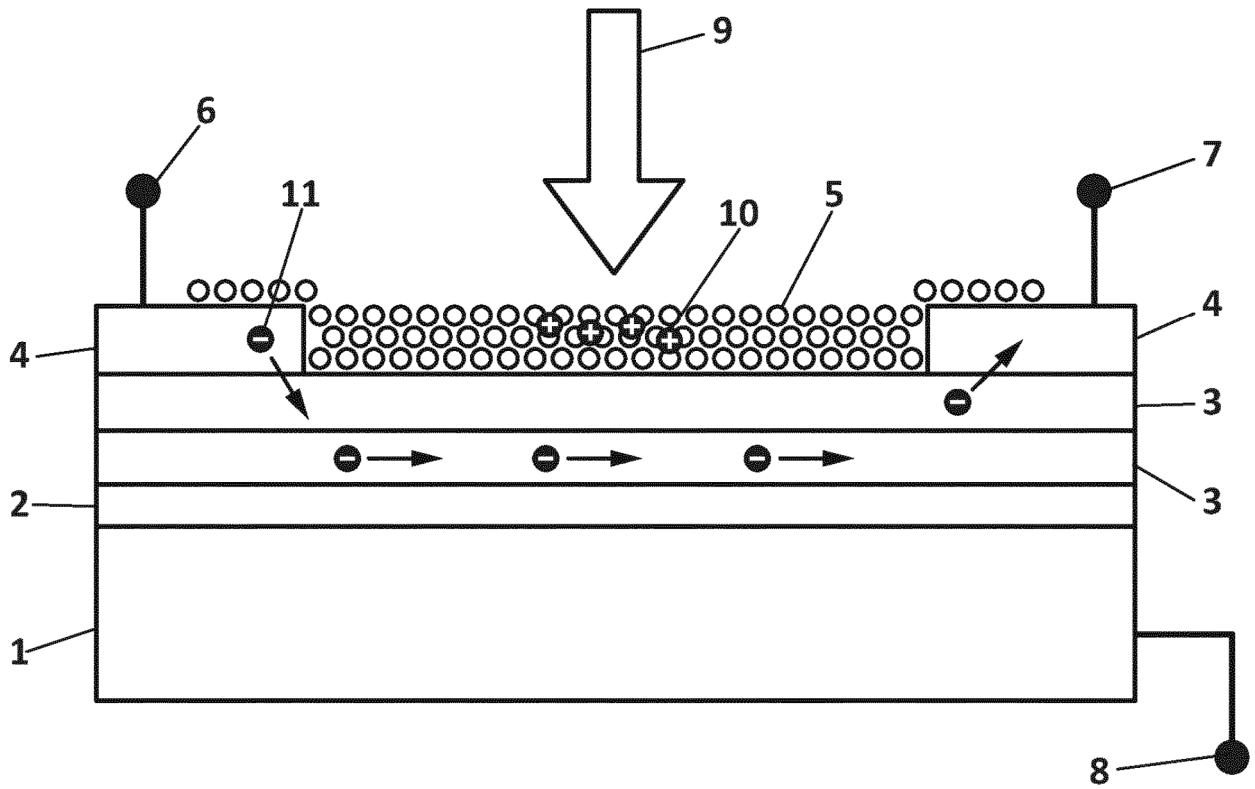


FIG. 2

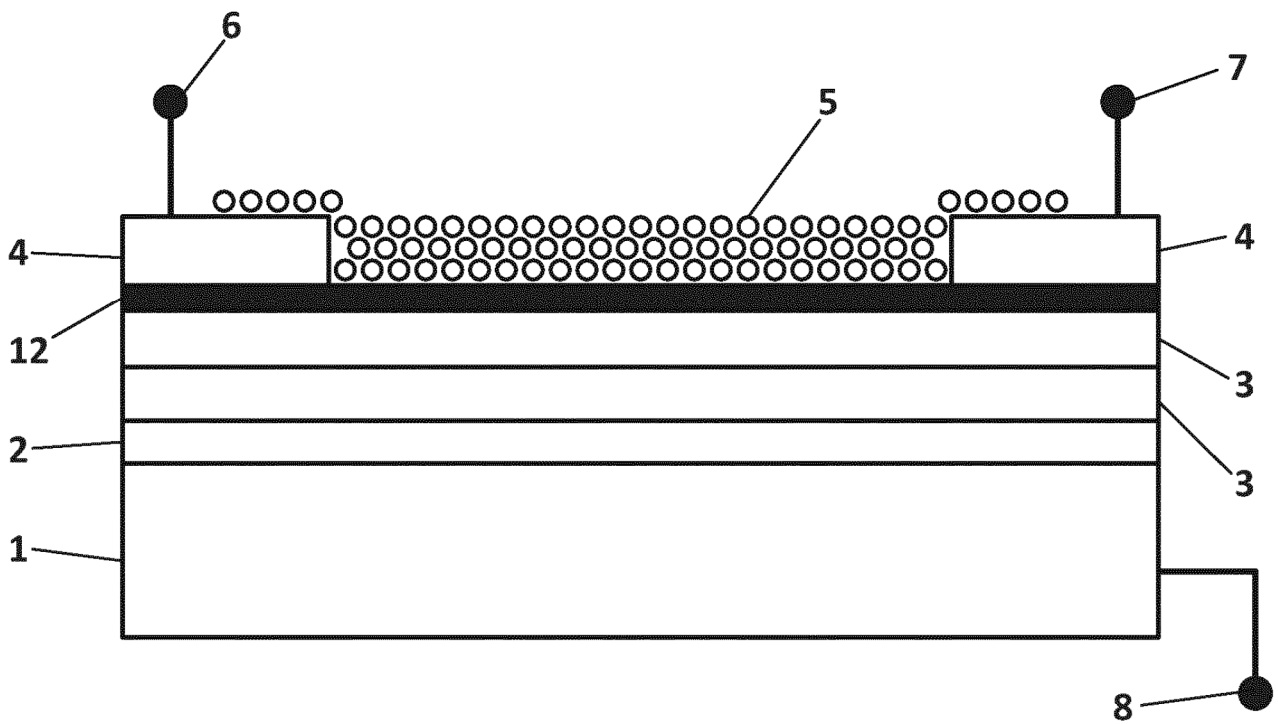


FIG. 3

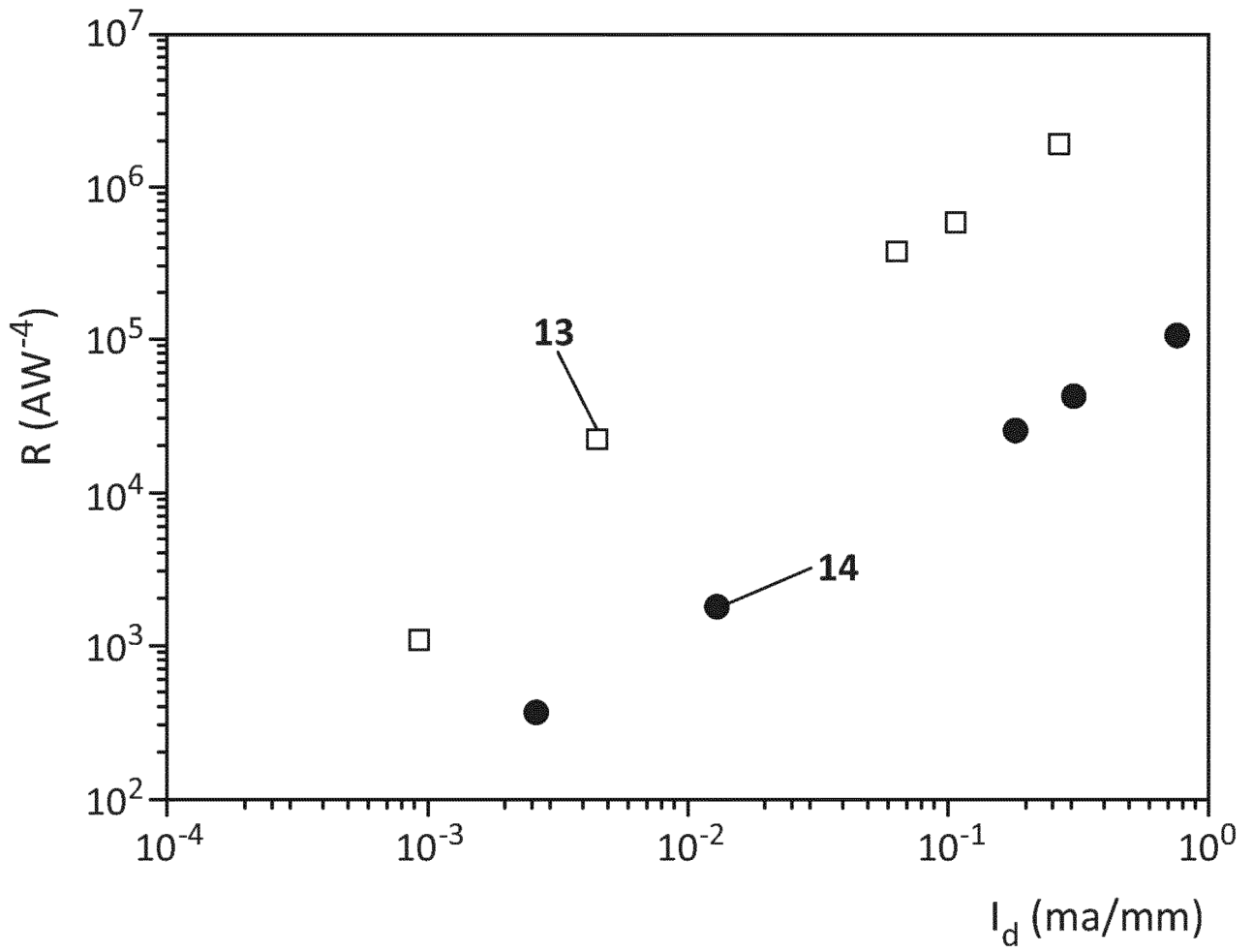
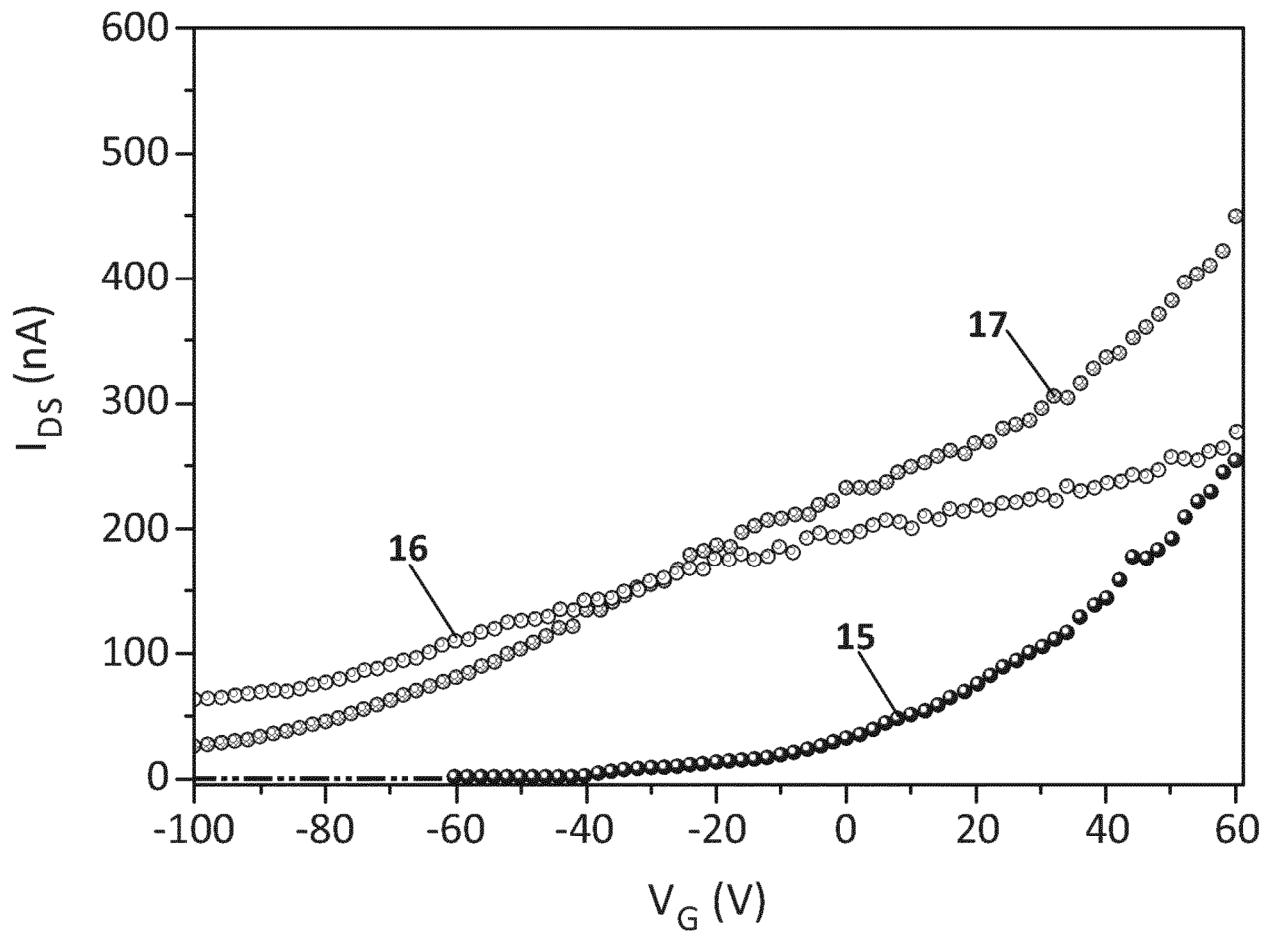


FIG. 4

**FIG. 5**

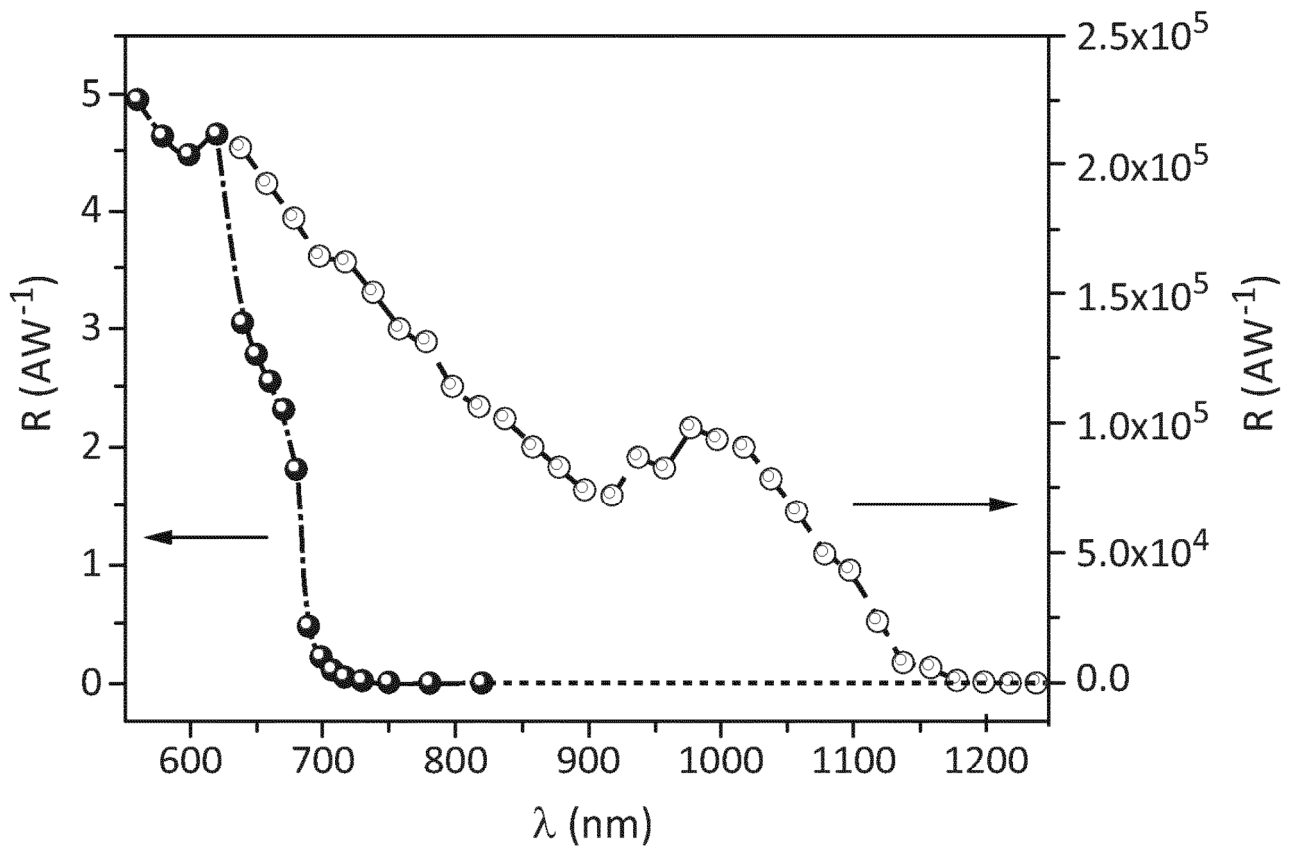


FIG. 6