HAL
open science

# Osez l'optoélectronique (infrarouge) colloïdale !

Emmanuel Lhuillier, Sean Keuleyan, Philippe Guyot Sionnest, Julien Jaeck

## To cite this version:

Emmanuel Lhuillier, Sean Keuleyan, Philippe Guyot Sionnest, Julien Jaeck. Osez l'optoélectronique (infrarouge) colloïdale !. Photoniques, 2012, 59, pp.54-57. hal-01438629

**HAL Id: hal-01438629**

**https://hal.science/hal-01438629v1**

Submitted on 27 Jan 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Osez l'optoélectronique (infrarouge) colloïdale !**

Emmanuel Lhuillier, Sean Keuleyan et Philippe Guyot Sionnest
*James Franck institute, University of Chicago, 929 E 57th street, Chicago, IL 60637 USA*
Julien Jaeck
*ONERA, DOTA/CIO, Chemin de la hunière 91761 Palaiseau France*

**ABSTRACT**

Les dispositifs optoélectroniques basés sur les semi-conducteurs III-V et II-VI sont actuellement réalisés selon une approche top-down. En dépit de leur performances, certaines de ces structures sont proches de leur limite quantique ce qui rend l'optimisation de la couche active difficile.

Une alternative intéressante à ces matériaux vient de l'approche colloïdale qui permet à la fois une réduction drastique des coûts tout en conservant un niveau de performance raisonnable. Ces matériaux sont actuellement utilisés du proche ultraviolet jusqu'au proche infrarouge en tant que marqueurs biologiques, diodesélectroluminescentes ou pour le photovoltaïque. L'utilisation de matériaux semi-métalliques tels que HgTe avec des longueurs d'onde de coupure dans la gamme 3-5µm ouvre la voie à de nouvelles applications pour ces nanoparticules en particulier en imagerie infrarouge. Dans cet article nous nous attachons à montrer que les principales objections à l'encontre des matériaux colloïdaux peuvent être réfutées grâce un contrôle précis de la chimie de surface.

- **Allier performance et faible coût**

Les composants optoélectroniques se trouvent face à des challenges très variés. Dans les marchés les plus compétitifs comme le solaire photovoltaïque, le coût est le paramètre déterminant. Le silicium peut ainsi malgré son gap indirect et sa faible absorption largement dominer la concurrence. A l'opposé le coût d'un détecteur infrarouge embarqué dans un satellite a peu d'importance à condition que ce dernier réponde à des contraintes opérationnelles telles que la température de fonctionnement…Répondre à de pareils défis nécessite de sortir des approches classiques et l'utilisation de nouveaux matériaux nano-structurés offre une alternative intéressante.

Pour reprendre l'exemple de la détection infrarouge, les technologies actuelles les plus performantes dans le moyen infrarouge (InSb, HgCdTe) offrent des rendements proches de 100%, mais le coût d'une caméra est prohibitif pour leur utilisation grand public (assistance à la conduite de nuit par exemple). Il existe également des caméras à faible coût non refroidies majoritairement basées sur la technologie des bolomètres, mais leurs performances sont limitées. Ici nous montrons que l'utilisation de nanoparticules semi-conductrices offre une nouvelle classe de matériaux qui allie à la fois performance et faible coût.

- **SUCCES DES MATERIAUX COLLOIDAUX…**

L'intérêt pour les nanoparticules de semi-conducteur (ou quantum-dot) a connu une explosion au début des années 90 quand de nouvelles voies de synthèse chimiques, basses températures et robustes ont été mises au point. Initialement ces particules sont constituées de matériaux II-VI à base de cadmium (CdSe, CdS et CdTe). L'énergie de leur bande interdite typiquement autour de 2eV, fait qu'il est possible d'ajuster leur couleur dans le visible en changeant la taille (confinement quantique).

La synthèse des particules se fait en solution et à basse température (T<300°C). La passivation de la surface des particules est assurée par des molécules organiques qui contribuent également à la stabilité colloïdale de la solution. Ces ligands sont typiquement

des chaines carbonées avec une fonction à l'extrémité qui se fixe à la nanoparticule. Ces ligands assurent la répulsion stérique entre nanoparticules et préviennent leur agrégation

En plus de leur propriété d'absorption, ces nanoparticules sont photoluminescentes et peuvent donc être utilisées comme source de lumière. Rapidement il a donc été envisagé de les utiliser comme des marqueurs lumineux pour des applications biologiques. Toutefois le milieu cellulaire est absorbant dans le visible. Il est donc apparu un intérêt pour des nanoparticules ayant des propriétés optiques dans le proche infrarouge.
Pour atteindre les longueurs d'onde infrarouge l'approche la plus courante est d'utiliser des nanoparticules à base de plomb (PbS et PbSe). Ces matériaux ont été particulièrement étudiés d'un point de vue du transport électronique (transistor à effet de champ) ou en vue de réaliser des cellules solaires. Il n'en reste pas moins que l'énergie de bande interdite du matériau massif limite la longueur d'onde accessible par ces matériaux à 4µm, ce qui reste insuffisant pour de l'imagerie infrarouge sur la plage atmosphérique 3-5µm. Il est alors pertinent d'utiliser des semi-métaux tel que ceux à base de mercure (HgTe and HgSe), qui en l'absence de bande interdite, sont les meilleurs candidats pour les grandes longueurs d'onde.
Le côté prometteur des matériaux colloïdaux vient du fait qu'ils permettent de relâcher de nombreuses contraintes tant pour la croissance que pour la réalisation de dispositifs. En particulier le matériau peut être déposé (par tournette ou impression) sur un substrat de verre ou de silicium dont le coût n'est pas commensurable avec celui d'un substrat de CdZnTe (utilisé pour les détecteur MCT). Il en va de même pour la synthèse du matériau, qui se fait à moindre frais en solution. L'utilisation de ces matériaux est déjà une réalité. Aux Etats-Unis, QD vision commercialise des LED à base de ces nanoparticules. En France plusieurs jeunes entreprises utilisent également ces matériaux : NikkoIA pour la détection proche infrarouge ou encore Genewave pour des applications biologiques.

- **…MAIS UN VRAI CHALLENGE DANS L'INFRAROUGE**

En dépit de ces succès, la réalisation de dispositifs opto-électroniques basée sur l'utilisation de matériaux colloïdaux n'en reste pas moins complexe. Cette approche va en effet à l'encontre de l'approche classique qui réclame des matériaux toujours plus purs (Si monocristallin en photovoltaique) et avec le moins de contraintes possible. Cet article est également l'occasion de tordre le cou à un certain nombre de préjugés au sujet des matériaux colloïdaux.
Les nanoparticules se composent d'un cœur cristallin de semiconducteur et d'une couronne de ligands organiques, voir la Figure 1 et la Figure 3. Or la présence de matériau organique est souvent vue comme un obstacle à l'obtention de matériaux de qualité. Initialement les ligands se composent de longues chaines carbonées contenant dix à vingt carbones. Lors de la réalisation de film de nanoparticules, ces molécules organiques sont néfastes au transport de charge comme à l'absorption.
D'une part les chaines carbonés se comportent comme des barrières tunnels épaisses de plusieurs nanomètres, voir l'insert de la Figure 5. D'autre part la liaison C-H présente une résonance autour de 3000cm$^{-1}$ ($\lambda \approx 3.3$µm). L'énergie de l'exciton photo-généré peut être transférée vers les ligands ce qui réduit son temps de vie et donc son rendement quantique, voir la Figure 4.
La présence de ligand organique est donc un réel problème pour les applications dans la gamme 3-5µm. Toutefois un processus aussi simple que l'immersion du film dans une solution alcoolique d'ammoniaque (par dissolution des ligands en excés) ou dans une

solution de ligand plus court (par échange de ligands) suffit à réduire l'absorption liée à la liaison C-H ( voir la Figure 4) et à drastiquement améliorer sa conductivité, voirFigure 5. De cette façon la mobilité inter-particules est augmentée de typiquement trois décades et le temps de diffusion inter-particules est alors sub nanosecondes.Pour conclure un contrôle de la chimie de surface des nanoparticules est nécessaire mais il permet de s'affranchir d'un grand nombre de difficultés.

- **PHOTOCONDUCTION DANS LE MOYEN INFRAROUGE**

Pour la première fois la photoconductivité de film de nano-particules colloidales vient d'être démontrée dans la gamme 3-5µm et même jusqu'à 7 µm en refroidissant le composant, voir la Figure 2. Le fait de pouvoir ajuster la longueur d'onde de coupure à travers la fenêtre de transparence atmosphérique (bande II) offre de nouvelles perspectives en vue de réaliser des caméras infrarouges bas coûts.
A l'heure actuelle les dispositifs réalisés sont des films dont l'épaisseur est de 30nm à 1µm et fonctionnant en mode photoconductif. Ces films sont obtenus par drop-casting ou spin-coating de la solution de nanoparticules sur des électrodes. Le niveau de réponse obtenu, à température ambiante, est de l'ordre de quelques centaines de $mA.W^{-1}$ (rendement quantique proche de 10%). Ces valeurs sont typiquement un ordre de grandeur plus faible que les meilleurs dispositifs à ces longueurs d'onde (MCT ou InSb), voir Figure 6. Les longueurs d'absorption sont de 1 à 2 µm, ce qui est tout à fait similaire aux valeurs mesurées pour l'alliage HgCdTe et surtout bien meilleur que ceque l'on mesure avec les dispositifs à base de boites quantiques obtenus par méthode Stranski-Krastanov pour lesquels la densité de boites limite l'absorption.
Les temps de réponse peuvent être aussi courts que la centaine de nanosecondes, voir la Figure 7. A l'heure actuelle la limitation majeure vient du bruit qui se présente sous la forme d'un bruit en 1/f typique des matériaux granulaires, voir la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (c). Les détectivités mesurées sont donc de $10^7$ à $10^8$ jones à température ambiante et montent jusqu'à quelques $10^9$ jones à froid (130K)

- **Vers de nouveaux dispositifs d'imagerie**

Nous avons pour la première fois mis en évidence des propriétés de photoconduction de semi-conducteurs colloïdaux dans la gamme 4-7µm. Ce matériau présente une forte absorption, des temps de réponse courts ainsi que des rendements satisfaisant. Cela ouvre la voie à la réalisation d'une nouvelle classe de dispositifs d'imagerie pour le moyen infrarouge intermédiaire entre les dispositifs thermiques et les dispositifs quantiques refroidis. Les prochaines étapes vont donc consister à réaliser des dispositifs fonctionnant en mode photovoltaique puis à en faire des pixels.

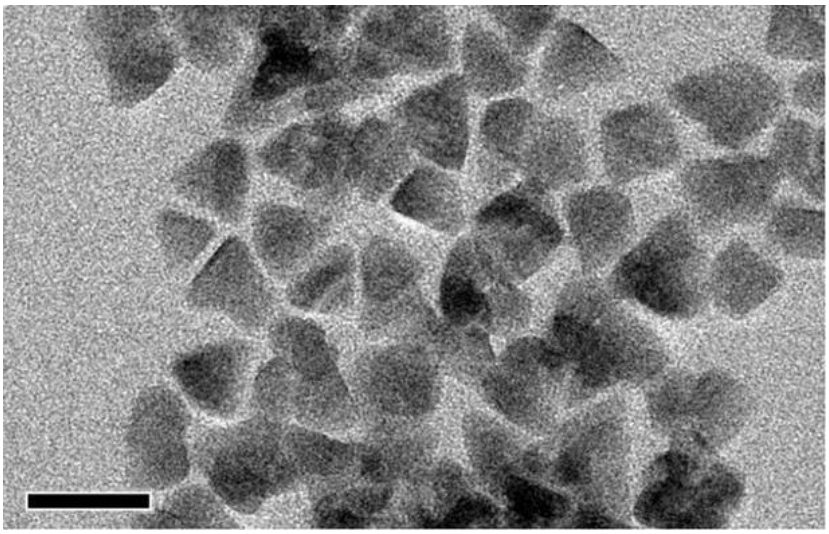

Figure 1 : Image de microscopie électronique en transmission de nanoparticules de HgTe

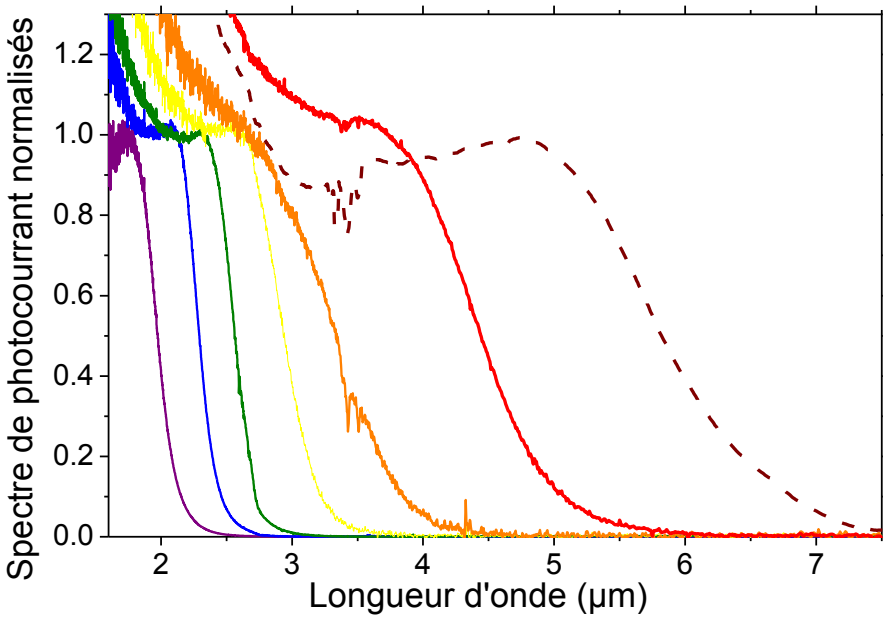


Figure 2 : Spectre de photocourrant de particules de différentes tailles faite à température ambiante (sauf le spectre en pointillé qui a été fait à 80K)

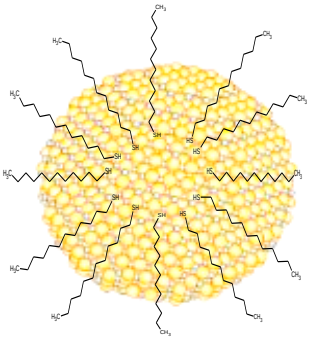

Figure 3 : Schéma d'une nano-particules et de sa couronne de ligands

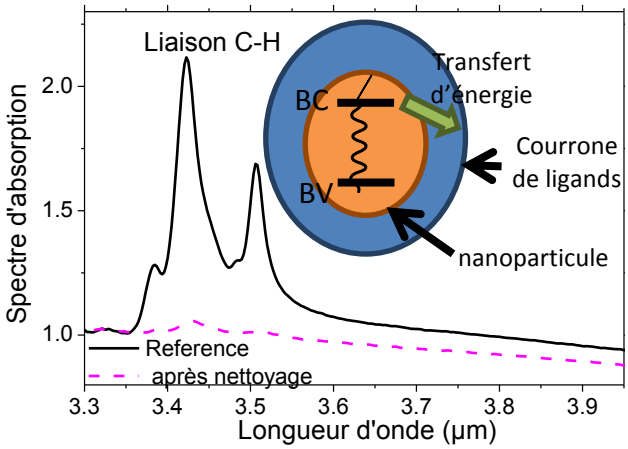


Figure 4 : spectre d'absorption de nanoparticule centré autour de l'absorption de la liaison C-H, pour un film juste après déposition et le même film après avoir été dans une solution ammoniacale. L'insert est un schéma d'une nano-particules avec sa couronne de ligands et met en évidence la possibilité d'un transfert d'énergie de la nanoparticule vers les ligands.

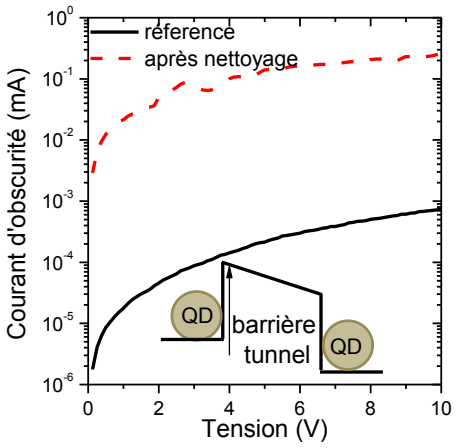


Figure 5 : Courbes I-V d'un film de nanoparticules après déposition et après son immersion dans une solution ammoniacale. Le schéma décrit une barrière tunnel entre deux boites quantiques.

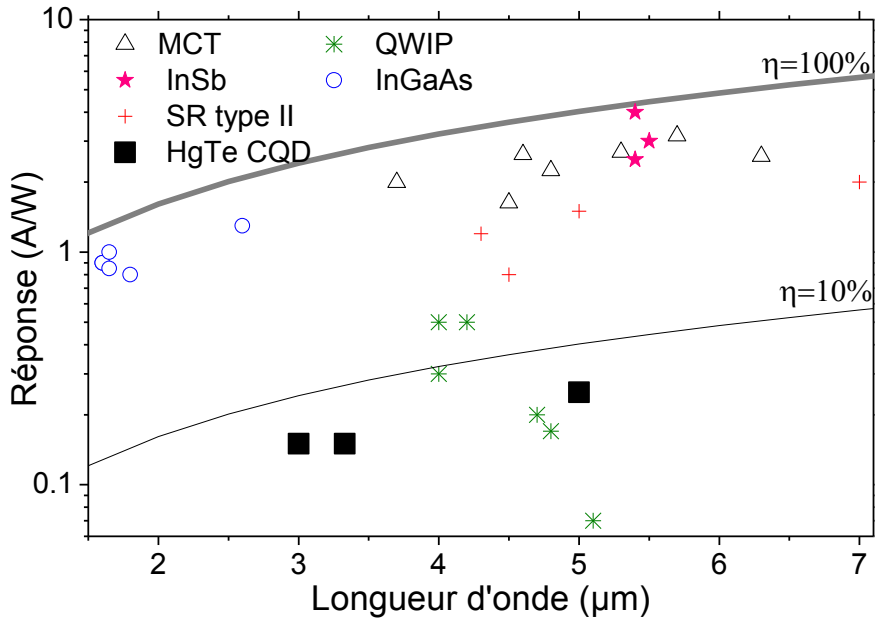


Figure 6 : Réponse de détecteur issu de différentes technologies en fonction de leur longueur d'onde de détection

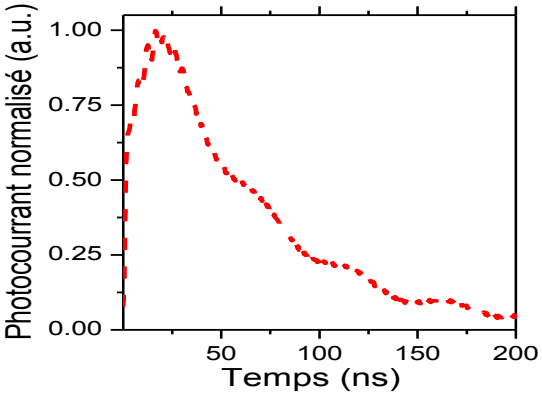


Figure 7 : photo-courant dans un film de nanoparticules de HgTe suite à son illumination par un pulse de 10ps à 1.06µm

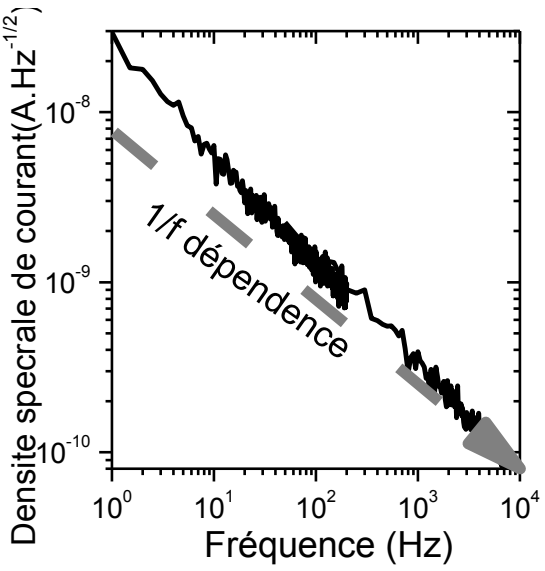

Figure 8 : Densité spectrale de courant (bruit) en fonction de la fréquence du signal.

- **REFERENCES**

Pour plus de détails


- *Mid-infrared HgTe colloidal quantum dot photodetectors,* S. Keuleyan, E. Lhuillier, V. Brajuskovic and P. Guyot-Sionnest, Nat Photon 5, 489. (2011).
- Brevet US.” *Mid-IR devices based on colloidal quantum dot*”. S. Keuleyan, E. Lhuillier, P. Guyot-Sionnest 2011.