COUPLAGE LUMIERE-MATIERE AU SEIN DE DETECTEURS INFRAROUGES A BASE DE NANOCRISTAUX COLLOIDAUX

Audrey Chu

▶ **To cite this version:**

Audrey Chu. COUPLAGE LUMIERE-MATIERE AU SEIN DE DETECTEURS INFRAROUGES A BASE DE NANOCRISTAUX COLLOIDAUX. Matériaux. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : . tel-03471036v1

HAL Id: tel-03471036

https://hal.science/tel-03471036v1

Submitted on 12 Jul 2021 (v1), last revised 8 Dec 2021 (v2)

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.

THESE DE DOCTORAT DE SORBONNE UNIVERSITE

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

École doctorale 397

réalisée

à l'Institut des NanoSciences de Paris (Sorbonne Université) et au Département d'Optique et Techniques Associées (ONERA)

présentée par **Audrey CHU**

pour obtenir le grade de Docteur de Sorbonne Université

Sujet de la thèse :

COUPLAGE LUMIERE-MATIERE AU SEIN DE DETECTEURS INFRAROUGES A BASE DE NANOCRISTAUX COLLOIDAUX

Devant le jury composé de

Isabelle Sagnes, Directrice de Recherche, C2N	Rapportrice
Stéphane Collin, Directeur de Recherche, C2N	Rapporteur
Yanko Todorov, Chargé de Recherche, LPENS	Examinateur
Rose-Marie Sauvage, Responsable Innovation, AID	Examinatrice
Agnès Maître, Professeur des universités, Sorbonne Université	Examinatrice
Grégory Vincent, Ingénieur de recherche, ONERA	Co-encadrant de thèse
Emmanuel Lhuillier, Chargé de Recherche, INSP	Directeur de thèse

Remerciements

Mon travail de thèse se termine (déjà ou enfin ?) et bien que je sois la diplômée c'est bien un travail d'équipe qui s'achève et des remercîments s'imposent.

Je commencerais par remercier les membres du jury. Merci à mes deux rapporteurs, Isabelle Sagnes et Stéphane Collin pour la lecture de mon manuscrit et leurs remarques constructives. Merci également à Yanko Todorov, Rose-Marie Sauvage et Agnès Maître d'avoir accepté d'évaluer mon travail. J'ai pu apprécier les discussions partagées avec chacun d'entre vous après la soutenance.

Je souhaite ensuite remercier particulièrement mes deux encadrants de thèse.
Emmanuel, cela fait déjà presque 5 ans que l'on se connait. Je n'étais alors qu'une PCéenne de 3ème année qui cherchait désespérément un stage matériaux sans matière molle. J'ai pu découvrir le monde des nanocristaux colloïdaux et sa richesse et la pluridisciplinarité de ce domaine. Deux stages et une thèse plus tard, j'ai pu toucher à un grand nombre de techniques expérimentales (et passer de nombreuses heures en salle blanche) et m'approprier ce sujet. En plus du « côté travail », j'ai eu la chance de travailler dans un groupe soudé avec une bonne ambiance (notamment le vendredi soir). A tes côtés, je pense avoir beaucoup appris et j'ai gagné en maturité. Merci de m'avoir fait confiance pour cette thèse.
Grégory, même si l'on s'est vu moins souvent, j'ai pu beaucoup apprendre sur l'optique et le couplage lumière-matière (et la culture des tomates et piments) grâce à toi. Tu es toujours calme, à l'écoute et nos discutions font toujours avancer nos projets ! Merci de m'avoir accueilli à l'ONERA même si je n'avais pas de carte d'identité la première fois.

Merci à tous les membres (anciens ou présents) d'OCN. Merci en particulier à Charlie. Ces trois années ont clairement été plus simples avec un binôme mécano/plombier qui s'y connait en nanocristaux et avec lequel j'ai pu discuter lorsque j'étais dans l'impasse. Merci ensuite à Clément, Junling et Bertille les trois anciens doctorants. J'ai beaucoup appris avec vous. Merci aux anciens post-docs, Julien et Prachi, j'ai beaucoup apprécié travailler avec vous. Merci ensuite à Nicolas et Yoann pour les centaines de synthèses de nanocristaux ! Enfin, Tung, Coco et Adrien vous allez faire tourner la machine. Bonne chance (même si vous n'en avez pas besoin) et ne cassez pas le MEB ou le cryo. Eva, aussi vite arrivée que repartie vers de nouvelles aventures sur le plateau ! Merci d'avoir apporté de la bonne humeur et une petite tonne de photodiode. Erwan, j'espère que tu n'es pas traumatisé par la recherche, et que tu reviendras dans le groupe, pour faire de la lumière. *Mariarosa, I enjoyed working (chatting ;)) with you. Hope you still enjoy the group next year!* Claire et Stefano, Bienvenu dans le groupe !
Merci aussi à toute l'équipe du DOTA. Merci Clément (Maës) de m'avoir aidé, au début lorsque je n'y connaissais rien à Reticolo. Merci à Baptiste pour ton aide sur Hyperion et sur les nFPC. Merci à Eslam, Mike, Lena, Alice, Clément (V.), Maxence, Denis, Cyprien, Clément (Raoul), Hasna, Arthur, Patrick et Julien (et tous les stagiaires) pour les fous-rires et les jeux de société le midi.

J'aimerais maintenant remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler ou interagir.
Je remercie tous les membres de l'INSP qui ont pu faciliter la vie au laboratoire. Merci à l'équipe Physuf et en particulier à Hervé et Sébastien pour les discussions du matin et leur aide.
J'ai passé « quelques » moment dans les salles blanches de l'INSP et de Paris 7. Merci à Erwan et Loïc pour votre aide, vos conseils, la fabrication des masques, l'entretien des machines… Merci à Stephan pour la formation sur le MEB et la litho électronique. Encore désolé de t'avoir appelé un million de fois pour mes galères.
Enfin au cours de mes stages et de ma thèse j'ai pu passer du temps avec d'autres laboratoires.
Même si certaines personnes en doute, j'ai pu passer quelques journées/nuits au synchrotron SOLEIL sur la ligne Tempo. Merci Mathieu de nous (et nos dizaines d'échantillons par run) avoir accueilli avec bonne humeur, même le Week-end.
Lors de mes stages j'ai pu passer beaucoup de temps avec l'équipe QDs du LPEM. C'était le moment où l'on faisait les synthèses à l'ESPCI et on traversait le 5ème avec nos pots de nanocristaux. Merci à tous les membres de l'équipe avec qui j'ai passé de très bons moments.
J'aimerais aussi remercier nos collaborateurs de l'Institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS), de l'Institut supérieur de l'électronique et du numérique (ISEN) Lille, de New Imaging Technologies (NIT) et du laboratoire de matériaux et phénomènes quantiques (MPQ).

Lors de ma thèse, j'ai aussi pu effectuer une mission d'enseignement en licence de Chimie. Cette expérience a clairement été positive et à conforter mon choix d'aller vers de l'enseignement. Alors, oui je vais probablement enseigner la loi d'Ohm à des secondes, mais j'espère pouvoir orienter des élèves vers des domaines qui leur plaisent et les inspirer comme ça était mon cas au début de mes études. J'aimerais donc remercier toutes les personnes ayant travaillé avec moi lors de ces expériences au 1C002 et 3C0012.

Enfin une thèse ce n'est pas seulement le travail. C'est aussi une aventure humaine ou l'on rencontre un tas de gens brillants et où l'on se fait de nouveaux amis. Merci à tous les « jeunes et moins jeunes » de l'INSP : Lounès, Alberto, Danilo, Léo, William, Camille, Sunniva, Violette, Ronan, Samuel, Pedro, Thomas, Dylan, Marine, Mathis, Thibault, Angeline, Guillaume, Angus, Joanna, Helen, Amine, Sara, Kai, Sophie et tous ceux que j'oublie.
J'aimerais aussi remercier tous mes amis pré thèses. Merci à toutes les personnes de l'ESPCI que j'ai pu plus ou moins voir et en particulier Alice, Sylvain, Thomas, Cécile, Redda, Flora-Maud et Bibi. Un merci infini à Victor (#le seul mec qui a lu ma thèse en dehors du jury) pour la correction des fautes d'orthographe. A mon parrain, soit pas deg que ta fillote ai soutenue avant toi ;).
Merci ensuite à Coline et Cécile. Même si on ne se voit pas souvent, vous êtes toujours dans mes pensées et là dès que j'en ai besoin. Et les photos de bébés tortues en Nouvelle-Calédonie alors qu'on est confiné ça remonte le moral !

Enfin je souhaite en particulier remercier ma famille. Papa, Maman, si vous pensez que la génétique n'a rien avoir dans mon parcours, une chose est sûre, je n'aurais jamais pu faire cette thèse sans l'éducation que vous m'avez donnée. Vous nous (Sélé et moi) avez toujours poussé à croire en nous et à travailler dur pour ce que nous voulions. Promis l'année prochaine sera la dernière en étude ! Séléna, je suis si fière d'être ta sœur. Sache que je crois autant en toi ce que toi tu crois en moi. Tu es la meilleure n'en doute jamais. J'ai aussi une pensée pour tous mes oncles et tantes, cousins/cousines et grands-parents.
Maxence, cela fait plus de cinq ans que tu supportes mes sauts d'humeur tous les jours. Merci d'être là, de me calmer quand je suis énervée et de m'épauler chaque jour. Je serais aussi perdue sans toi (et Emmy). C'est maintenant à ton tour de passer par cet exercice de soutenance, et d'aller vers de nouvelles aventures au pays des élans.

Pour finir j'aimerais apporter une mention spéciale et faire des remerciements quelques peu incongrus. J'aimerais remercier Windows 10 et ses mises à jour pendant que des codes tournent. C'est tellement plus fun de faire tourner un calcul qui dure 10 heures deux fois.
J'aimerais aussi remercier le MEB. J'ai probablement passé des centaines d'heures devant et j'ai développé un certain syndrome de Stockholm.
Merci à la RATP/SNCF, et ces fameuses grèves de trois jours sur cinq. C'est tellement plus drôle de prendre deux fois plus de temps pour rentrer du travail ou de faire une escale par Paris le jour de Noël car ton TGV est annulé à la dernière minute.
Je remercie ma jambe, enfin mon péroné gauche pour sa solidité. Mention spéciale au Plomb qu'il contenait.
Enfin merci le/la Covid-19, je ne pense pas avoir besoin d'en dire plus.

Table des matières

Remerciements 5
Liste des publications 13
Notation et abréviations 17
Introduction générale 21
Chapitre 1 : Nanocristaux colloïdaux, contexte et état de l'art 23
I. Nanocristaux colloïdaux 24
a. Confinement quantique 24
b. Synthèse par voie colloïdale 27
c. Contrôle des fonctions d'onde et hétérostructure 31
d. Applications 32
II. Transport au sein d'un film de nanocristaux 33
a. Echange de ligands et contrôle de la barrière tunnel 33
b. Transport par saut 34
c. Transistor à effet de champ 36
III. Spectre électronique des nanocristaux 39
a. Propriétés optiques des nanocristaux 39
b. Mesure de photoémission 40
c. Reconstruction du diagramme d'énergie et densité de porteurs 42
IV. Objet d'étude du doctorat 45
Chapitre 2 : Application des nanocristaux colloïdaux à la détection infrarouge 47
I. Détection infrarouge 48
a. L'infrarouge : intérêts et applications 48
b. Figures de mérite 50
c. Technologies actuelles 54
II. Les différents types de détecteur 57
a. Photoconducteurs 57
b. Phototransistors 59
c. Photodiodes 60

d. Dispositifs d'imagerie 61
III. Etude des nanocristaux SWIR 62
a. Matériaux 63
b. Propriétés de photoconduction 67
c. Effets d'un recuit sur un film de nanocristaux 68
d. Vers une caméra IR 70
IV. Conclusion 73
Chapitre 3 : Couplage lumière-matière au sein d'un film de nanocristaux 75
I. Position du problème et état de l'art 77
a. Longueur de diffusion des porteurs de charge 77
b. Coefficient d'absorption des films de nanocristaux 77
c. Augmentation de l'absorption en utilisant un couplage lumière-matière 78
d. Les résonateurs dans les films de nanocristaux : état de l'art 80
II. Les résonateurs 82
a. Principe et différents types de résonance 82
b. Résonateurs de mode guidé (GMR) 84
c. Données nécessaires pour les simulations et le design 86
d. Effets des différents paramètres 89
III. Application à la détection infrarouge 92
a. Fabrication 92
b. Caractérisation optoélectronique d'un échantillon GMR à base de PbS 94
c. Gain photoconducteur 97
d. Application des GMR à 2.5 µm 98
IV. Conclusion 102
Chapitre 4 : Application à des systèmes complexes 103
I. Application des GMR à un matériau plus complexe : FAPI/PbS 105
a. Le matériau FAPI/PbS 105
b. Design de la structure résonante 107
c. Performances associées à ce détecteur 110
II. Photodiodes et résonateurs 113

a. Géométrie verticale et intérêt 113
b. Indice de réfraction et ellipsométrie 115
c. Photodiode nanostructurée à 1.55 µm : design et fabrication 118
d. Photodiode nanostructurée, performances 122
III. Conclusion 125
Chapitre 5 : Dissociation de charges dans un film de nanocristaux 127
I. Les nanotranchées 130
a. Intérêt 130
b. Fabrication 131
c. Propriétés optoélectroniques de ces nanotranchées 132
II. Compréhension physique de cette réponse 137
a. Champ électrique, dissociation de charges à l'échelle de la particule unique ? 137
b. Effet optique 140
III. Conclusion et perspectives 144
Conclusion Générale 145
Annexes 149
I. Synthèses 149
a. Précurseurs 149
b. Synthèse des nanocristaux 150
II. Fabrication des électrodes 151
a. Lithographie optique 151
b. Lithographie électronique 152
c. Préparation de films de nanocristaux 153
III. Caractérisation 155
a. Caractérisation des nanocristaux colloïdaux 155
b. Caractérisation des films de nanocristaux 155
IV. Description des différents détecteurs présentés 157
a. Détecteurs présentés 157
b. Mesures associées à chaque détecteur 161
Références 163

Liste des publications

2018

1. **Chu, A.**; Livache, C.; Ithurria, S.; Lhuillier, E. Electronic Structure Robustness and Design Rules for 2D Colloidal Heterostructures. *J. Appl. Phys.* **2018**, *123*, 035701.
2. Mir, W. J.; Livache, C.; Goubet, N.; Martinez, B.; Jagtap, A.; **Chu, A.**; Coutard, N.; Cruguel, H.; Barisien, T.; Ithurria, S.; et al. Strategy to Overcome Recombination Limited Photocurrent Generation in CsPbX3 Nanocrystal Arrays. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 113503.
3. Jagtap, A.; Livache, C.; Martinez, B.; Qu, J.; **Chu, A.**; Gréboval, C.; Goubet, N.; Lhuillier, E. Emergence of Intraband Transitions in Colloidal Nanocrystals [Invited]. *Opt. Mater. Express* **2018**, *8*, 1174–1183.
4. Izquierdo, E.; Dufour, M.; **Chu, A.**; Livache, C.; Martinez, B.; Amelot, D.; Patriarche, G.; Lequeux, N.; Lhuillier, E.; Ithurria, S. Coupled HgSe Colloidal Quantum Wells through a Tunable Barrier: A Strategy To Uncouple Optical and Transport Band Gap. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4065–4072.
5. Jagtap, A.; Goubet, N.; Livache, C.; **Chu, A.**; Martinez, B.; Gréboval, C.; Qu, J.; Dandeu, E.; Becerra, L.; Witkowski, N.; et al. Short Wave Infrared Devices Based on HgTe Nanocrystals with Air Stable Performances. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 14979–14985.
6. Qu, J.; Goubet, N.; Livache, C.; Martinez, B.; Amelot, D.; Gréboval, C.; **Chu, A.**; Ramade, J.; Cruguel, H.; Ithurria, S.; et al. Intraband Mid-Infrared Transitions in Ag_2Se Nanocrystals: Potential and Limitations for Hg-Free Low-Cost Photodetection. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 18161–18167.
7. Jagtap, A.; Martinez, B.; Goubet, N.; **Chu, A.**; Livache, C.; Gréboval, C.; Ramade, J.; Amelot, D.; Trousset, P.; Triboulin, A.; et al. Design of a Unipolar Barrier for a Nanocrystal-Based Short-Wave Infrared Photodiode. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 4569–4576.

2019

8. Gréboval, C.; Izquierdo, E.; Livache, C.; Martinez, B.; Dufour, M.; Goubet, N.; Moghaddam, N.; Qu, J.; **Chu, A.**; Ramade, J.; et al. Impact of Dimensionality and Confinement on the Electronic Properties of Mercury Chalcogenide Nanocrystals. *Nanoscale* **2019**, *11*, 3905–3915.
9. Qu, J.; Livache, C.; Martinez, B.; Gréboval, C.; **Chu, A.**; Meriggio, E.; Ramade, J.; Cruguel, H.; Xu, X. Z.; Proust, A.; et al. Transport in ITO Nanocrystals with Short- to Long-Wave Infrared Absorption for Heavy-Metal-Free Infrared Photodetection. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 1621–1630.
10. Gréboval, C.; Noumbe, U.; Goubet, N.; Livache, C.; Ramade, J.; Qu, J.; **Chu, A.**; Martinez, B.; Prado, Y.; Ithurria, S.; et al. Field-Effect Transistor and Photo-Transistor of Narrow-Band-Gap Nanocrystal Arrays Using Ionic Glasses. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 3981–3986.

11. Livache, C.; Martinez, B.; Goubet, N.; Gréboval, C.; Qu, J.; **Chu, A.**; Royer, S.; Ithurria, S.; Silly, M. G.; Dubertret, B.; et al. A Colloidal Quantum Dot Infrared Photodetector and Its Use for Intraband Detection. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2125.
12. Livache, C.; Ryan, B. J.; Ramesh, U.; Steinmetz, V.; Gréboval, C.; **Chu, A.**; Brule, T.; Ithurria, S.; Prévot, G.; Barisien, T.; et al. Optoelectronic Properties of Methyl-Terminated Germanane. *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *115*, 052106.
13. Martinez, B.; Ramade, J.; Livache, C.; Goubet, N.; **Chu, A.**; Gréboval, C.; Qu, J.; Watkins, W. L.; Becerra, L.; Dandeu, E.; et al. HgTe Nanocrystal Inks for Extended Short-Wave Infrared Detection. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900348.
14. **Chu, A.**; Martinez, B.; Ferré, S.; Noguier, V.; Gréboval, C.; Livache, C.; Qu, J.; Prado, Y.; Casaretto, N.; Goubet, N.; et al. HgTe Nanocrystals for SWIR Detection and Their Integration up to the Focal Plane Array. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 33116–33123.
15. **Chu, A.**; Gréboval, C.; Goubet, N.; Martinez, B.; Livache, C.; Qu, J.; Rastogi, P.; Bresciani, F. A.; Prado, Y.; Suffit, S.; et al. Near Unity Absorption in Nanocrystal Based Short Wave Infrared Photodetectors Using Guided Mode Resonators. *ACS Photonics* **2019**, *6*, 2553–2561.
16. Martinez, B.; Plamont, R.; Gréboval, C.; Rastogi, P.; Prado, Y.; Qu, J.; **Chu, A.**; Livache, C.; Xu, X. Z.; Cruguel, H.; et al. Azobenzenes as Light-Activable Carrier Density Switches in Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 27257–27263.

2020

17. Ramade, J.; Qu, J.; **Chu, A.**; Gréboval, C.; Livache, C.; Goubet, N.; Martinez, B.; Vincent, G.; Lhuillier, E. Potential of Colloidal Quantum Dot Based Solar Cells for Near-Infrared Active Detection. *ACS Photonics* **2020**, *7*, 272–278.
18. Amelot, D.; Rastogi, P.; Martinez, B.; Gréboval, C.; Livache, C.; Bresciani, F. A.; Qu, J.; **Chu, A.**; Goyal, M.; Chee, S.-S.; et al. Revealing the Band Structure of FAPI Quantum Dot Film and Its Interfaces with Electron and Hole Transport Layer Using Time Resolved Photoemission. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 3873–3880.
19. Gréboval, C.; Ferre, S.; Noguier, V.; **Chu, A.**; Qu, J.; Chee, S.-S.; Vincent, G.; Lhuillier, E. Infrared Narrow Band Gap Nanocrystals: Recent Progresses Relative to Imaging and Active Detection. *ArXiv200111554 Cond-Mat Physicsphysics* **2020**.
20. Goubet, N.; Thomas, M.; Gréboval, C.; **Chu, A.**; Qu, J.; Rastogi, P.; Chee, S.-S.; Goyal, M.; Zhang, Y.; Xu, X. Z.; et al. Near- to Long-Wave-Infrared Mercury Chalcogenide Nanocrystals from Liquid Mercury. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 8423–8430.
21. Martinez, B.; Livache, C.; **Chu, A.**; Gréboval, C.; Cruguel, H.; Goubet, N.; Lhuillier, E. Designing Photovoltaic Devices Using HgTe Nanocrystals for Short and Mid-Wave Infrared Detection. *Phys. Status Solidi A* **2020**, *217*, 1900449.

22. Noumbé, U. N.; Gréboval, C.; Livache, C.; **Chu, A.**; Majjad, H.; Parra López, L. E.; Mouafo, L. D. N.; Doudin, B.; Berciaud, S.; Chaste, J.; et al. Reconfigurable 2D/0D p–n Graphene/HgTe Nanocrystal Heterostructure for Infrared Detection. *ACS Nano* **2020**, *14*, 4567–4576.
23. Rastogi, P.; **Chu, A.**; Gréboval, C.; Qu, J.; Noumbé, U. N.; Chee, S.-S.; Goyal, M.; Khalili, A.; Xu, X. Z.; Cruguel, H.; et al. Pushing Absorption of Perovskite Nanocrystals into the Infrared. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 3999–4006.
24. Qu, J.; Rastogi, P.; Gréboval, C.; Livache, C.; Dufour, M.; **Chu, A.**; Chee, S.-S.; Ramade, J.; Xu, X. Z.; Ithurria, S.; et al. Nanoplatelet-Based Light-Emitting Diode and Its Use in All-Nanocrystal LiFi-like Communication. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 22058–22065.
25. Qu, J.; Rastogi, P.; Gréboval, C.; Lagarde, D.; **Chu, A.**; Dabard, C.; Khalili, A.; Cruguel, H.; Robert, C.; Xu, X. Z.; et al. Electroluminescence from HgTe Nanocrystals and Its Use for Active Imaging. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 6185–6190.
26. Gréboval, C.; Rastogi, P.; Qu, J.; **Chu, A.**; Ramade, J.; Khalili, A.; Dabard, C.; Dang, T. H.; Cruguel, H.; Ouerghi, A.; et al. Time-Resolved Photoemission to Unveil Electronic Coupling between Absorbing and Transport Layers in a Quantum Dot-Based Solar Cell. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 23400–23409.
27. Moghaddam, N.; Gréboval, C.; Qu, J.; **Chu, A.**; Rastogi, P.; Livache, C.; Khalili, A.; Xu, X. Z.; Baptiste, B.; Klotz, S.; et al. The Strong Confinement Regime in HgTe Two-Dimensional Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 23460–23468.
28. Gréboval, C.; Noumbé, U. N.; **Chu, A.**; Prado, Y.; Khalili, A.; Dabard, C.; Dang, T. H.; Colis, S.; Chaste, J.; Ouerghi, A.; et al. Gate Tunable Vertical Geometry Phototransistor Based on Infrared HgTe Nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *117*, 251104.

2021

29. Gréboval, C.; **Chu, A.**; Magalhaes, D. V.; Ramade, J.; Qu, J.; Rastogi, P.; Khalili, A.; Chee, S.-S.; Aubin, H.; Vincent, G.; et al. Ferroelectric Gating of Narrow Band-Gap Nanocrystal Arrays with Enhanced Light–Matter Coupling. *ACS Photonics* **2021**, *8*, 259–268.
30. Rastogi, P.; **Chu, A.**; Dang T.; Prado, Y.; Gréboval, C.; Qu, J.; Dabard, C.; et al. « Complex Optical Index of HgTe Nanocrystal Infrared Thin Films and its Use for Short Wave Infrared Photodiode Design ». *Adv. Opt. Mat.* **2021**.
31. **Chu, A.**; Gréboval, C.; Prado, Y.; Majjad, H.; Delerue, C.; Dayen, J-F.; Vincent, G. et Lhuillier, E. « Infrared Photoconduction at the Diffusion Length Limit in HgTe Nanocrystal Array ». *Nat. Commun.* **2021**.
32. Gréboval, C.; **Chu, A.**; Goubet, N.; Livache, C.; Ithurria, S.; Lhuillier, E. « Mercury Chalcogenides Quantum Dots: a Material Perspective for Device Integration ». *Chem. Rev.* **2021**, 12, 1794.

33. Prado, Y.; Qu, J.; Gréboval, C.; Dabard, C.; Rastogi, P.; Chu, A.; Khalili A.; Xu, X. Z; Delerue, C.; Ithurria, S.; et Lhuillier, E.« Seeded growth of HgTe nanocrystals for shape control and their use for narrow infrared electroluminescence ». *Chem. Mater.* **2021**, 33, 2054–2061.

Liste des communications orales :

- Toward Unity Absorption in IR Nanocrystal-Based Photodetectors, iCQD, July 2020, Online.
- Light-matter coupling in NC-based photodetector: from absorption enhancement to spectral shaping, workshop organized at INSP, September 2020, Paris, France.
- Guided Mode Resonators in Nanocrystal-Based Detectors: From Absorption Enhancement to Spectral Shaping, nanoGe Fall Meeting, October 2020, Online.

Liste des posters :

- Colloidal Nanocrystals for SWIR Photodetection, GDR NanoTeraMir, Juin 2019, Saint-Raphaël.
- Colloidal Nanocrystals for SWIR Photodetection, Exciting nanostructures: Characterizing advanced confined systems, Summer School, 22 - 26 July 2019, Bad Honnef, Germany.
- Light-Matter coupling in IR Nanocrystal-Based Photodetetors, Doctoral school days, October 2020, Online.

Notation et abréviations

Notation

Symbole	Description
e	Charge élémentaire
k_B	Constante de Boltzmann
c	Célérité de la lumière
h, ħ	Constante de Planck et constante de Planck réduite
ε_0	Permittivité du vide
ε_r	Permittivité relative
R	Rayon du nanocristal
λ	Longueur d'onde
σ	Nombre d'onde
T	Température
E_G	Energie de bande interdite (gap)
m_e^*, m_h^*	Masse effective de l'électron, du trou
WF	Travail de sortie (*Work Function*)
E_F	Niveau de Fermi
V_B	Bande de valence
C_B	Bande de conduction
I_{Dark}	Courant d'obscurité
I_{Photo}	Photocourant
a_0	Rayon de Bohr
$\mathcal{R}$	Réponse
D*	Détectivité spécifique
τ	Temps de réponse
μ	Mobilité
L_D	Longueur de diffusion
A	Absorbance
α	Coefficient d'absorption
$\vec{k}$	Vecteur d'onde

$\vec{H}/\vec{E}$	Champ magnétique/électrique
Θ	Angle d'incidence
p	Période
w	Taille d'un plot
t_X	Epaisseur de la couche x
$\underline{n} = n + ik$	Indice complexe de réfraction
δ_p	Profondeur de pénétration de la lumière
ε_i	Permittivité du matériau i
G	Gain photoconducteur
T_t	Temps de transit

Abréviations – composés chimiques

Symbole	Description
ACN	Acétonitrile
Ag	Argent
Ag_2Te	Tellurure d'argent
Al	Aluminium
Al_2O_3	Alumine (saphir)
Au	Or
CdX	Chalcogénure de Cadmium
DDT	Dodécanethiol
DMF	N, N -diméthylformamide
EDT	1, 2 éthanedithiol
EtOH	Ethanol
FAPI	*Formamidinium Lead Iodide*
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluor (*Fluor Tin Oxyde*)
HgCdTe	Tellurure de mercure-cadmium
$HgCl_2$	Chlorure de mercure II
HgSe	Sélénure de mercure
HgTe	Tellure de mercure
InGaAs	Arséniure de gallium-indium
InSb	Antimoniure d'indium

ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain (*Indium Tin Oxyde*)
LaF_3	Tri fluoride de lanthane
$LiClO_4$	Perchlorate de Lithium
MoO_3	Oxyde de molybdène
MpOh	1, 2 mercaptoéthanol
OA	Acide oléique
OLA	Oleylamine
PEG	Polyéthylène glycol
PMMA	Poly(méthyle métacrylate)
PbS	Sulfure de Plomb
PbSe	Sélénure de Plomb
S^{2-}	Ion sulfure
SiO_2	Oxyde de silicium
Si	Silicium
STO	Titanate de Strontium
TiO_2	Oxyde de titane
TOP	Trioctylphosphine
ZnO	Oxyde de zinc

Abréviations – autres

Symbole	Description
IR	Infrarouge
NC	Nanocristal
I(V)	Courant/Tension
SWIR	*Short-wave infrared*
eSWIR	*Extended SWIR*
MWIR	*Mid-wave infrared*
MEB	Microscope électronique à balayage
TEM	Microscope électronique en transmission
FTIR	*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
XPS	Spectroscopie par photoémission des rayon X
BE	Energie de liaison ou *Binding Energy*

FET	Transistor à effet de champ
LED	Diode électroluminescente
LIDAR	*Light Detection And Ranging*
FPA	Matrice de plan focal (*Focal Plane Array*)
ROIC	*Read Out Integrated Circuit*
TM	Polarisation transverse magnétique
TE	Polarisation transverse électrique
GMR	*Guided mode resonators*
SPP	Surface plasmon polariton
MIM	Métal-isolant-métal
RCWA	Rigorous coupled-wave analysis
PC	Photoconducteur
PT	Phototransistor
PV	Photovoltaïque
resp.	Respectivement.
a.u.	Unité arbitraire

Dans la suite, lorsque je fais référence à HgTe Nk, cela correspond à des nanocristaux de HgTe avec un pic d'absorbance à Nx10^3 cm^{-1}.

Introduction générale

Les nanomatériaux (matériaux dont au moins une dimension est inférieure au micron) suscitent un grand intérêt. La réduction de taille d'un matériau peut entraîner l'apparition de nouvelles propriétés physico-chimiques. Un exemple particulièrement connu est le cas des nanoparticules d'or. Bien que l'origine physique ne fût pas connue à l'époque, des nanoparticules d'or (couleur rouge rubis) ont été utilisées afin de colorer des vitraux au moyen-âge.[1] Ce n'est que bien plus tard à la fin du 19ème – début du 20ème siècle[2,3] que l'origine de cette couleur fut découverte : il existe dans ces particules une résonance plasmonique ; les électrons à la surface d'une nanoparticule oscillent en résonance avec la lumière incidente.

Lorsqu'au moins une dimension d'un semiconducteur est réduite sous l'extension spatiale caractéristique d'une paire électron-trou, des propriétés de confinement quantique apparaissent. En particulier, les propriétés optiques deviennent dépendantes de la taille du nanocristal. Ainsi en utilisant des nanocristaux de chalcogénure de cadmium il est possible d'émettre dans toute la gamme du visible.
Une première synthèse colloïdale de nanocristaux colloïdaux donnant une solution monodisperse a été réalisée en 1993.[4] Depuis, la synthèse des nanocristaux colloïdaux s'est largement développée, permettant aujourd'hui une grande variété de tailles, de formes et de compositions. Grâce notamment au développement des hétérostructures, les nanocristaux sont aujourd'hui commercialisés dans les écrans QLED : ils sont utilisés en tant que *downconverters* pour augmenter les gammes de couleurs accessibles. En plus de la valeur commerciale de ce marché, cette application démontre la possibilité d'utiliser les nanocristaux comme matériau actif pour des dispositifs optoélectroniques industriels. En particulier ces nanocristaux pourraient être utilisés comme partie active de détecteur et caméra infrarouge comme alternative aux technologies actuelles dont le coût est rédhibitoire pour un grand nombre d'applications.

Mon travail de doctorat s'inscrit dans cette thématique. Les nanocristaux de HgTe et de PbS sont particulièrement adaptés à la détection dans le *short-wave* infrarouge (1 – 2.5 µm) mais les performances des détecteurs restent modestes. Mon travail consiste à apporter des solutions pour augmenter la réponse en augmentant le couplage lumière-matière au sein d'un film de nanocristaux. Ma thèse s'est déroulée en collaboration entre l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) sous la direction d'Emmanuel Lhuillier et le Département d'Optique et Techniques Associées (DOTA) à l'ONERA avec Grégory Vincent et est en partie financée par l'Agence Innovation Défense (AID). Le groupe à l'INSP est spécialisé dans la synthèse, fabrication et caractérisation des détecteurs à base de nanocristaux tandis que le groupe de l'ONERA est spécialisé dans l'introduction de nanorésonateurs dans des détecteurs infrarouges. Un des défis de mon travail a été de fusionner ces deux thématiques en prenant en compte les spécificités de chacun des deux domaines.

Organisation du manuscrit

Le **premier chapitre** est une introduction aux nanocristaux colloïdaux. En partant du diagramme de bande d'un semiconducteur, la réduction de la taille du cristal induit un confinement quantique modifiant ainsi le spectre électronique des nanocristaux. Je discuterai des effets de confinement notamment avec la taille des nanoparticules et de la synthèse des nanocristaux colloïdaux. Je présenterai ensuite le transport particulier associé à un film de nanocristaux. Enfin je parlerai des techniques expérimentales mises en jeu afin de reconstruire le spectre électronique de ces nanocristaux.

Le **deuxième chapitre** porte sur la détection infrarouge. Je commencerai par présenter les différentes gammes de l'infrarouge ainsi que les applications et détecteurs conventionnels associés à chacune de ces gammes. Je présenterai aussi l'intérêt d'utiliser des nanocristaux comme partie active de détecteurs infrarouge ainsi que les différentes géométries de détecteurs à base de nanocristaux. Dans une seconde partie j'étudierai les nanocristaux utilisés dans la suite de mon travail : HgTe et PbS. Je parlerai en particulier de leurs propriétés de transport (dopage) et de photoconduction. Enfin je montrerai la possibilité de réaliser de l'imagerie passive dans le *short-wave* IR en utilisant des nanocristaux de HgTe comme partie active.

Les troisième et le quatrième chapitres sont consacrés au couplage lumière-matière au sein d'un film de nanocristaux afin d'augmenter l'absorption et donc la réponse des détecteurs infrarouges. Je commencerai par une brève introduction sur les différents types de résonateurs avant de me concentrer en particulier sur les résonances par modes guidés (GMR) qui sont celles que j'ai utilisées durant mon doctorat. Je présenterai la fabrication, la caractérisation et les performances de ces détecteurs. Cette méthode est versatile et peut être appliquée à différents matériaux (PbS, HgTe, mélange pervoskite/PbS), à différentes longueurs d'onde et pour différentes géométries. En particulier l'augmentation de la réponse est due à deux effets : l'augmentation de l'absorption, et un effet électrique (gain photoconducteur ou modification du travail de sortie d'une électrode).

Enfin le **cinquième chapitre** est dédié aux effets de dissociation de charges dans un film de nanocristaux. Pour étudier ces mécanismes, j'utilise des électrodes dont le volume actif est très faible : les nanotranchées. La réduction de taille de ces électrodes induit une amélioration des performances de plusieurs ordres de grandeur sur la réponse et la détectivité. Une combinaison de simulations électrostatiques et électromagnétiques et la résolution de l'équation de Schrödinger permettent de revenir à l'origine physique de telles performances.

Chapitre 1 : Nanocristaux colloïdaux, contexte et état de l'art

I. Nanocristaux colloïdaux 24
II. Transport au sein d'un film de nanocristaux 33
III. Spectre électronique des nanocristaux 39
IV. Objet d'étude du doctorat 45

Mots clefs : semiconducteur, nanocristaux colloïdaux, confinement quantique, transport, spectre électronique.

I. Nanocristaux colloïdaux

Mon travail de thèse repose sur l'intégration de nanocristaux de semiconducteur comme élément actif de détecteur infrarouge (IR). Dans ce premier chapitre, je vais me focaliser sur les nanocristaux colloïdaux. Je commencerai par rappeler les propriétés fondamentales de ces objets. Je décrirai en particulier le confinement quantique ainsi que la synthèse de ces matériaux. Dans un second temps, je décrirai les propriétés de transport particulières associées aux films de nanocristaux. Pour finir, je décrirai la détermination expérimentale des spectres électroniques de ces nanocristaux.

a. Confinement quantique

Les propriétés électroniques des matériaux massifs peuvent être décrites par la théorie des bandes, voir ***Figure 1***. Celle-ci donne les énergies accessibles par les électrons. Entre ces intervalles d'énergies accessibles, les bandes sont dites interdites. La bande complètement remplie de plus haute énergie est appelée bande de valence. La bande vide de plus basse énergie est appelée bande de conduction. Lorsque ces deux bandes se chevauchent, le matériau est métallique. L'énergie de la bande interdite (ou *gap* en anglais) séparant ces deux bandes permet de déterminer la nature du matériau considéré. Lorsque cette énergie de *gap* est supérieure à quelques eV, le matériau est isolant. Lorsqu'elle est de l'ordre de 1 eV, le matériau est dit semiconducteur. C'est le cas par exemple du sulfure de plomb (PbS), voir ***Figure 1***a. Lorsque les deux bandes se touchent sans se recouvrir, on parle de semi-métal. Le tellure de mercure (HgTe) est un semi-métal, voir ***Figure 1***b : les bandes de valence et de conduction sont en contact au point Γ.

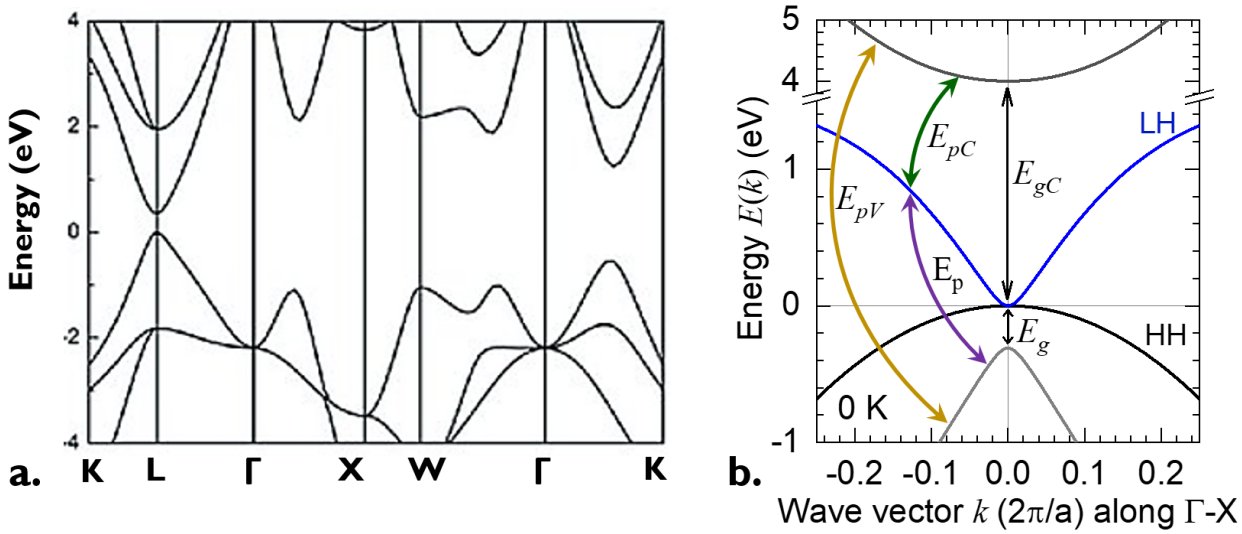

Figure 1: Diagramme de bandes. *a. Diagramme de bande de PbS.*[5] *Les points Γ, L, K, X et W correspondent à des positions particulières dans l'espace réciproque. b. Diagramme de bande de HgTe.*[6]

Pour un matériau dont le *gap* est direct et des vecteurs d'onde proches de ce dernier (*i.e.* k pas trop grand), les bandes de valence et de conduction peuvent être approximées en utilisant une dispersion parabolique :

$$\boldsymbol{E_h = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{E_e = E_{Bulk} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}} \qquad \textbf{(1)}$$

Avec E_h (resp. E_e) l'énergie des états dans la bande de valence (resp. de conduction), m_h^* (resp. m_e^*) la masse effective du trou dans la bande de valence (resp. de l'électron dans la bande de conduction), $\hbar$ la constante de Planck réduite, k le vecteur d'onde, E_{Bulk} l'énergie de bande interdite du matériau massif et prenant l'énergie du haut de la bande de valence pour origine. Ces bandes paraboliques sont représentées ***Figure 2***.

Lorsqu' au moins l'une des dimensions du cristal est inférieure au rayon de Bohr (la distance caractéristique entre le trou et l'électron générés par absorption d'un photon) un effet de confinement quantique apparait. Le rayon de Bohr, a_0, s'exprime de la façon suivante :

$$\boldsymbol{a_0 = \frac{h^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r}{m_r^* e^2 \pi}} \quad \text{avec} \quad \boldsymbol{\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}} \quad \textbf{(2)}$$

Avec h la constante de Planck, e la charge élémentaire, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, ε_r la permittivité diélectrique relative du matériau et m_r^* la masse réduite. Le ***Tableau 1*** donne les paramètres des matériaux II-VI utilisés sous forme de nanocristaux. Il est important de noter que l'on trouve parfois une énergie de *gap* négative pour HgTe. Cela correspond à l'inversion des bandes observée pour celui-ci. En revanche l'énergie de *gap* optique est nulle et celle-ci est reportée dans le ***Tableau 1.***

Tableau 1 : Paramètres des matériaux utilisés sous forme de nanocristaux.

Matériau	E_{Bulk} *(eV)*	m_e *(x* m_0*)*	m_h *(x* m_0*)*	a_0 *(nm)*	*Référence*
CdS	2.4	0.37	0.41	3.2	7
CdSe	1.7	0.18	0.89	5.6	8
CdTe	1.5	0.12	0.96	7.3	9
PbS	0.4	0.083	0.083	21	10
HgTe	0	0.013	0.4 – 0.7	40	11,12

Dans le cas d'une particule sphérique d'un rayon $R < a_0$, la résolution de l'équation de Schrödinger donne une discrétisation des niveaux d'énergie. Ces niveaux d'énergie sont reliés aux diagrammes de bande du matériau massif, à la taille de la particule et aux racines des fonctions de Bessel par les relations suivantes[13] :

$$\boldsymbol{k_{n,l} = \frac{\Phi_{n,l}}{R}} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \Phi_{n,l}^2}{2R^2 m^*}} \qquad \textbf{(3)}$$

Avec m^* la masse effective du trou ou de l'électron et $\Phi_{n,l}$ la n-ième racine de la l-ième fonction de Bessel. Les niveaux résultants sont nommés en fonction de n et l : ils sont notés nl avec n =1, 2,

3, … et l = S, P, D, …. Un indice est ajouté ; le « h » indique que le niveau est issu de la bande de valence, le « e » de la bande de conduction, voir ***Figure 2***.

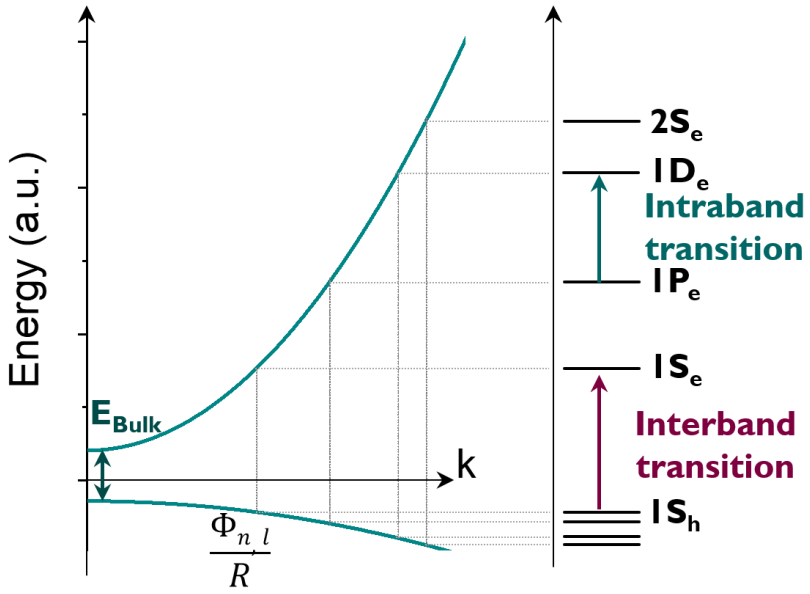

Figure 2 : Diagramme de bandes dans l'approximation parabolique et effet du confinement quantique.

La ***Figure 2*** montre le diagramme de bandes d'un semiconducteur massif ainsi que la discrétisation des niveaux d'énergie pour une particule sphérique de rayon $R < a_0$. Dans le cas des matériaux II-VI et en particulier pour HgTe, la dispersion des états dans la bande de valence est bien plus faible que dans la bande de conduction. Cela provient de la différence de masse effective du trou et de l'électron, voir ***Tableau 1*** : le trou est plus lourd ($m_e > 10\, m_e$) ce qui donne une courbure plus faible pour la parabole de la bande de valence. Ainsi les états de valence forment un quasi-*continuum*.

L'énergie de transition est elle aussi modifiée par le confinement quantique. Celle-ci se définit maintenant par la différence d'énergie entre les états $1S_h$ et $1S_e$. Malgré le fait qu'il n'y ait plus de bande dans ce système (états discrets), cette transition est appelée transition interbande. Elle s'écrit comme :

$$E_G = E_{1S_e} - E_{1S_h} = E_{Bulk} + \frac{\hbar^2 \Phi_{1,0}^2}{2R^2 m_e^*} + \frac{\hbar^2 \Phi_{n,l}^2}{2R^2 m_h^*} = E_{Bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2 m_r^*} \qquad \textbf{(4)}$$

Un terme de confinement vient s'ajouter à l'énergie du *gap* du matériau massif pour obtenir l'énergie de transition d'un nanocristal. L'énergie de transition optique est définie comme l'absorption de plus faible énergie. Celle-ci s'écrit comme l'énergie de transition électronique avec un terme d'interaction coulombienne entre le trou et l'électron formés par absorption d'un photon :

$$E_G^{Op} = E_{Bulk} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2m_r^*} - E_{Coulomb} \text{ avec } E_{Coulomb} = \frac{1.765e^2}{\varepsilon_\infty R} \quad (5)$$

Avec $E_{Coulomb}$ le terme d'interaction coulombienne (pris comme positif) où ε_∞ est la constante diélectrique du matériau. Cette énergie décrit le couplage de la paire électron trou dans le matériau. En pratique dans les nanocristaux, ce terme est faible devant la correction lié au confinement.[13,14] La paire électron trou est donc d'abord confinée avant d'être un exciton.

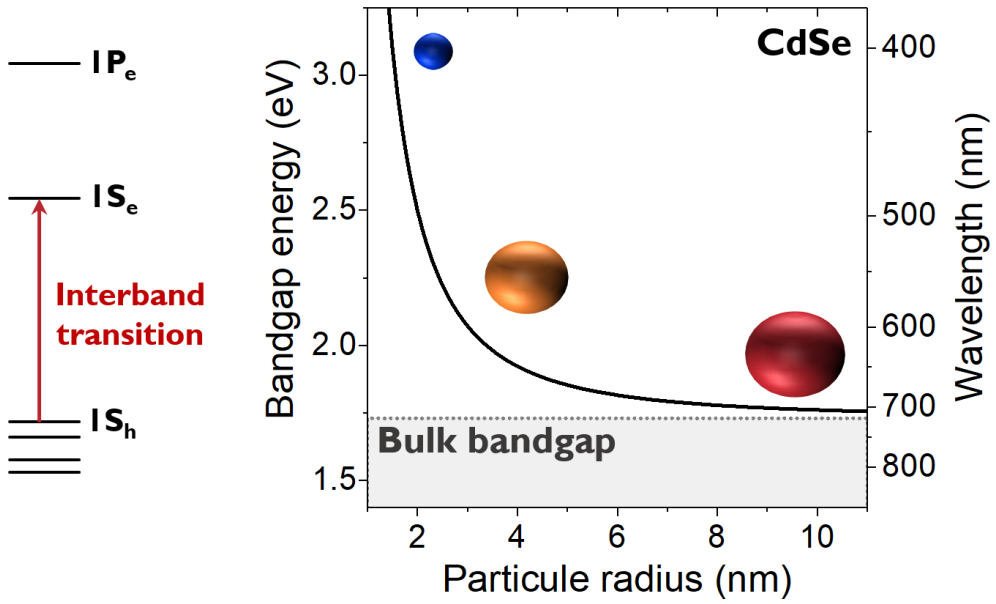

Figure 3 : Dépendance de l'énergie de transition en fonction de la taille du nanocristal.

Dans le cas de HgTe, par exemple, l'énergie du massif est nulle et la correction coulombienne est faible (ε_∞ grand). Dans ce cas, le gap optique est uniquement dû au terme de confinement. Pour des faibles vecteurs d'onde (approximation parabolique), l'énergie de confinement est proportionnelle à $1/R^2$. Plus la particule est petite, plus ce terme est élevé. Il y a donc une forte dépendance de l'énergie de transition avec la taille des nanocristaux, voir ***Figure 3***. Cette propriété est le principal intérêt pour l'utilisation des nanocristaux. Contrairement aux matériaux massifs où l'accordabilité spectrale provient d'alliages, l'énergie de transition est reliée au confinement quantique et peut être modifiée par changement de la taille de la particule.

b. Synthèse par voie colloïdale

Les premières formes de boîtes quantiques confinées ont été réalisées par épitaxie par jet moléculaire (ou *molecular beam epitaxy,* MBE) d'abord sous forme de couche mince (objet 2D) puis sous forme d'îlots sur un substrat (objet 0D).[15,16] Le contrôle des dimensions de ces objets passe par les différences de paramètre de maille entre le matériau déposé et celui du substrat. C'est dans les

années 90s que les premiers nanocristaux par voie chimique (colloïdale) ont été réalisés.[4] Ces nanocristaux de CdX (avec X = S, Se ou Te) sont synthétisés *via* une méthode d'injection à chaud. Les précurseurs de Cd et de chalcogénures sont introduits dans un solvant à chaud. La réaction est stoppée par réduction de la température.

La ***Figure 4*** présente la méthode de synthèse utilisée dans ce manuscrit. Elle se base sur les techniques décrites par Keuleyan *et al.*[17] pour HgTe et Moreels *et al.*[18] pour PbS. Les précurseurs métalliques sont dissouts dans un solvant et dégazés. Cette étape permet de retirer l'eau et le dioxygène présents pouvant réagir avec les précurseurs. Sous atmosphère inerte, à une température voulue, le précurseur de chalcogénure est rapidement injecté. Cette rapidité est nécessaire pour obtenir une croissance de nanocristaux la plus monodisperse possible. Dans le but de stopper la réaction, une solution contenant des ligands (longues molécules organiques avec une fonction d'accroche) est ajoutée et la température diminuée. Ces étapes sont schématisées ***Figure 4***. Après cette étape les nanocristaux sont lavés par précipitations et redispersions successives afin de retirer les ligands libres et les précurseurs n'ayant pas réagi et pouvant continuer la réaction.

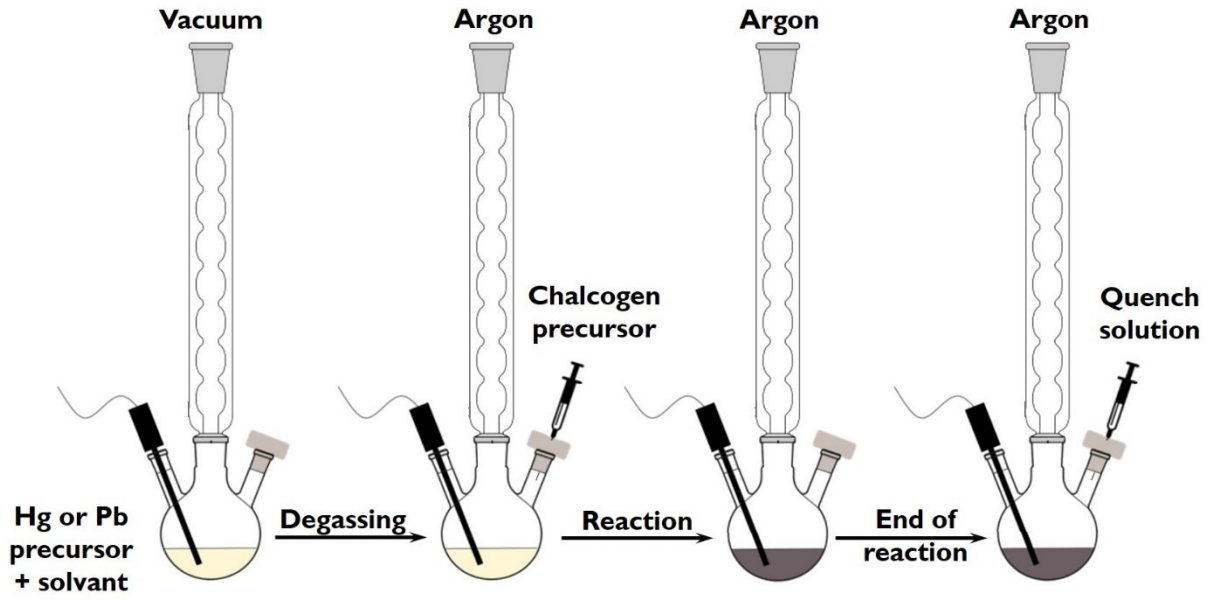

Figure 4 : Méthode de synthèse des nanocristaux colloïdaux.

Les paramètres clefs de cette synthèse sont : la stœchiométrie des précurseurs, la température et le temps de réaction et la présence de ligands. Le temps et la température de la réaction permettent de contrôler la croissance cristalline. Dans le cas de synthèse de nanocristaux de HgTe ou de PbS, plus la température est élevée ou plus le temps est long, plus les nanocristaux sont larges, voir ***Figure 5***.

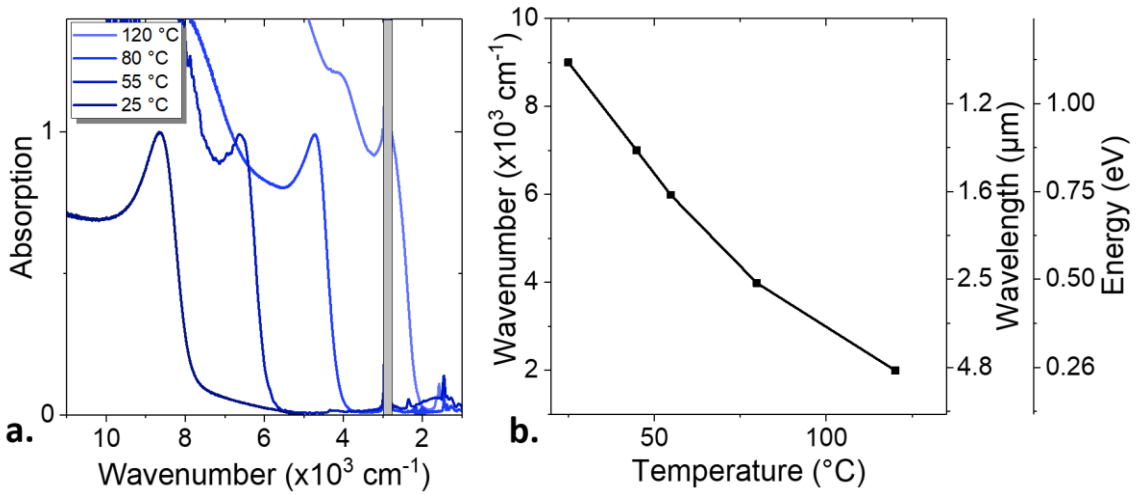

Figure 5: Effet de la température sur la croissance cristalline. *a. Spectres d'absorption de HgTe synthétisés à différentes températures. La bande grise à 2900 cm⁻¹ correspond à la vibration C–H due à la présence de ligands organiques. b. Position du pic d'absorption en fonction de la température.*

En fin de réaction, les nanocristaux sont dispersés en solution. Ils sont composés de deux parties : un cœur inorganique et une coque organique. La coque organique est composée des ligands. Les ligands sont particulièrement importants lors d'une synthèse colloïdale car ils ont un triple-rôle :

- Ils régulent la formation de nanocristaux et permettent un contrôle de la croissance cristalline. Cela permet d'avoir des synthèses avec de faibles polydispersités. De plus, en fin de synthèse, ces ligands permettent de stopper la réaction. En utilisant des ligands dont l'affinité est grande avec les atomes de surface des nanocristaux, ceux-ci forment une coque autour des particules, diminuant ainsi leur réactivité.
- Ces ligands vont favoriser la stabilité colloïdale et en favorisant les interactions avec le solvant, empêcher la coalescence des nanocristaux en les gardant spatialement distants.
- Ces ligands permettent de passiver la surface en s'hybridant avec les atomes de surface présentant une ou plusieurs liaisons pendantes. Ainsi les états de surface présents dans le *gap* sont repoussés vers les bandes.

Le cœur inorganique est un cristal. Sa structure cristalline peut être observé par diffraction des rayons X (DRX), voir ***Figure 6***. Cette technique permet d'estimer la taille des nanocristaux en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction suivant la formule de Scherrer :

$$\boldsymbol{D = \frac{K\lambda}{H\cos(\theta)}} \qquad (6)$$

Avec D le diamètre des particules, K est un facteur de forme (souvent proche de 1), λ la longueur d'onde incidente utilisée pour les mesures DRX, H la largeur à mi-hauteur du pic considéré et θ son demi-angle. Ainsi, plus les nanocristaux sont petits, plus les pics de diffractions sont larges, voir ***Figure 6***.

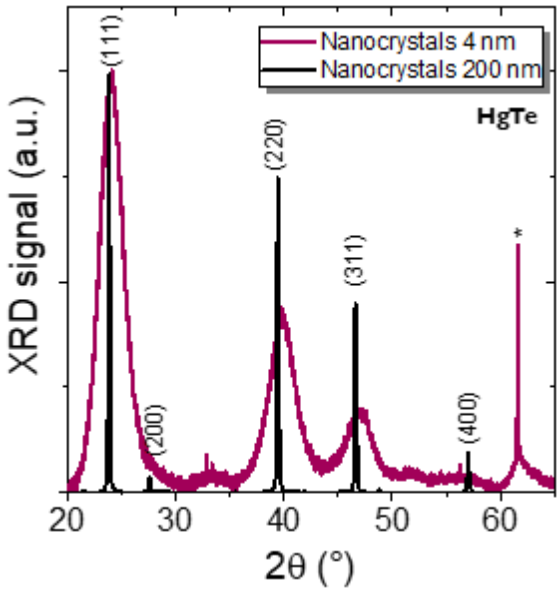

Figure 6 : Diagramme de diffraction de nanocristaux de HgTe de différentes tailles.

Ce cœur inorganique peut aussi être observé par microscopie électronique en transmission (TEM), voir ***Figure 7***. Les nanocristaux colloïdaux peuvent prendre une large variété de formes. Il est possible de synthétiser des nanocristaux 0D sous forme de sphères, voir ***Figure 7***a, et de tripodes, voir ***Figure 7***b, par exemple. Il est aussi possible de synthétiser des objets 1D[19] (nanobâtonnets) et 2D[8] (nanoplaquettes) présentés ***Figure 7***c. Ces images TEM permettent aussi de caractériser la polydispersité d'une solution de nanocristaux : pour une solution de HgTe celle-ci est de l'ordre de 10 %.

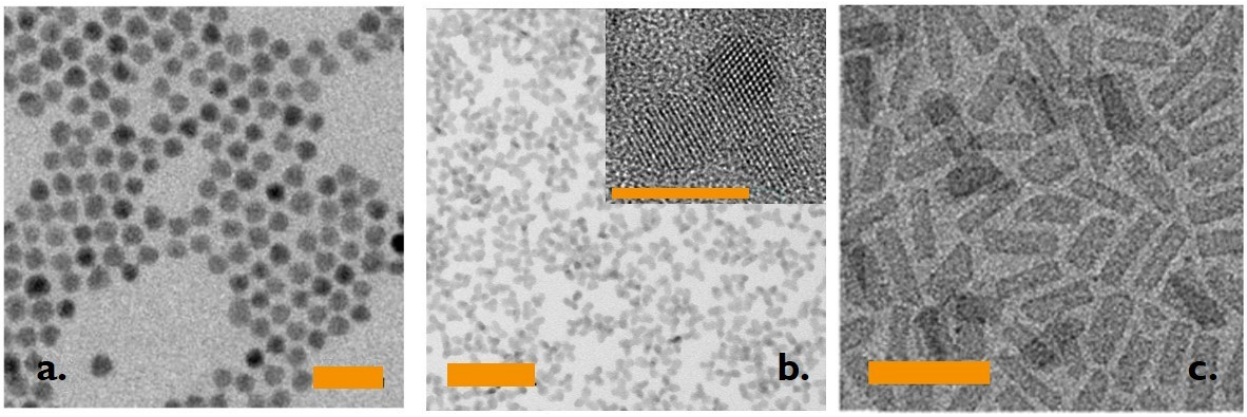

Figure 7 : Images TEM de nanocristaux. *a. Image de nanocristaux de HgSe (la barre d'échelle est de 20 nm). b. Image TEM de HgTe 4k (la barre d'échelle est de 50 nm). En insert : image haute résolution d'un nanocristal de HgTe 4k (barre d'échelle 10 nm). c. Image TEM de nanoplaquette de CdSe. La barre d'échelle est de 50 nm.*

c. Contrôle des fonctions d'onde et hétérostructure

Le développement d'hétérostructures permet d'augmenter les performances des nanocristaux colloïdaux vis-à-vis de certaines applications. La synthèse de nanocristaux cœur-coque permet d'augmenter la photoluminescence de nanocristaux. Une des structures les plus étudiées est une particule de type cœur/coque en CdSe/ZnS.[20] Cette exaltation de la luminescence est due à une augmentation de l'efficacité quantique résultant d'une réduction des recombinaisons non radiatives.[21] Dans le cas d'hétérostructures de type I, l'électron et le trou sont confinés au sein du cœur, voir ***Figure 8***, et la coque va venir passiver les défauts de surface. De plus, la présence d'une coque peut permettre une meilleure stabilité chimique et en température des propriétés optiques des nanocristaux. Pour des nanocristaux, les propriétés optiques dépendent directement du rayon de ces derniers. Des effets d'agrégation ou de coalescence induiraient une augmentation la taille. Une oxydation du cœur entraînerait une réduction de la taille du cœur. Ces effets entraîneraient donc une modification du confinement. La présence d'une coque permet d'éviter ces effets. Il est aussi possible d'ajuster l'énergie de confinement en changeant l'épaisseur de la coque. Une partie des fonctions d'onde est délocalisée dans la coque et une modification de l'épaisseur de celle-ci permet une légère modification du confinement.[9,22] Enfin la présence d'une coque peut aussi permettre une protection pour le milieu externe contre le cœur contenant des métaux lourds, pour des applications biologiques par exemple.[23]

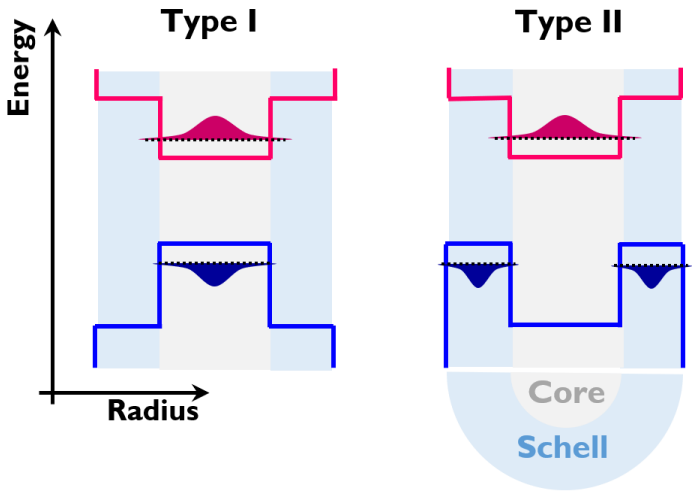

Figure 8 : Présentation d'hétérostructures de type I et II.

En choisissant les matériaux du cœur et de la coque, il est possible d'obtenir d'autres types d'hétérostructures. Lorsque les énergies de *gap* des deux matériaux sont proches et lorsqu'il y a un grand offset de bande, un alignement de type II est observé. Les électrons et les trous sont localisés dans le cœur et la coque respectivement (ou inversement). Ce type d'hétérostructure permet d'augmenter la dissociation de charges au sein de la particule unique lors de l'absorption d'un photon.[24]

Ces exemples de structures de nanocristaux montrent la maturité de ce domaine au niveau synthétique. Cette maturité a permis le passage des nanocristaux de domaine de recherche à un marché industriel pour le développement d'écran. Ce niveau est aussi nécessaire pour l'obtention de propriétés optoélectroniques suffisantes pour le développement de détecteur.

d. Applications

La première propriété d'intérêt pour les nanocristaux est leur forte luminescence. Leur spectre de photoluminescence peut être très fin amenant à des couleurs très pures. Les nanocristaux colloïdaux sont d'ailleurs déjà utilisés dans les écrans à base de QLED. Les nanocristaux sont utilisés pour convertir une lumière bleue en lumière verte ou rouge[25], voir ***Figure 9***a. Des travaux sont aussi réalisés pour induire une l'émission *via* injection électrique, voir ***Figure 9***b, et réaliser ainsi des diodes électroluminescentes (LED).[26,27]

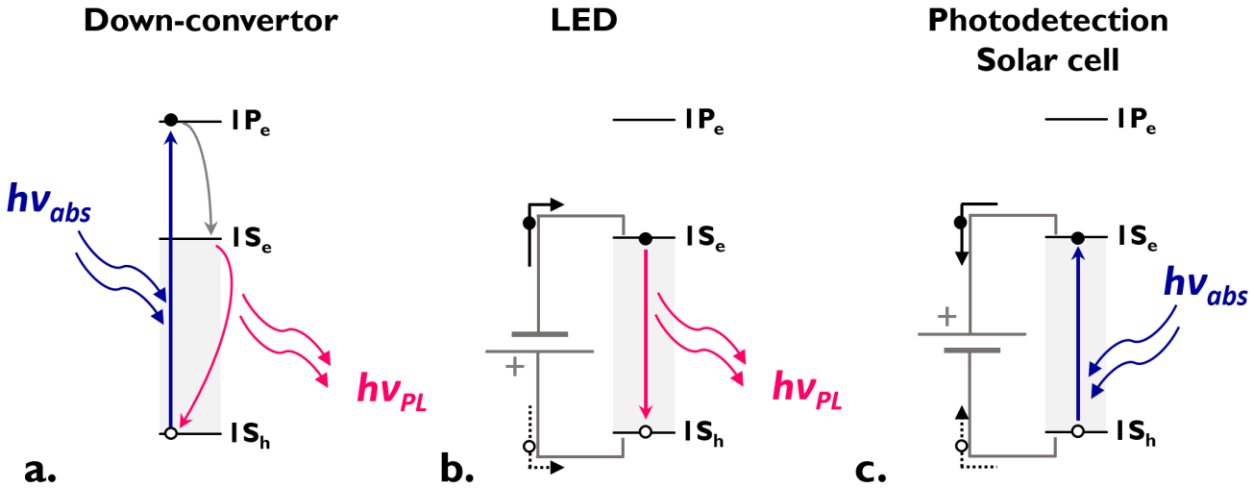

Figure 9 : Applications pour l'intégration des nanocristaux colloïdaux. *a. Conversion de lumière. b. Diode électroluminescente. c. Photodétecteur et cellules solaires.*

Mon travail de thèse porte sur les propriétés d'absorption et de photoconduction des nanocristaux. Le principe est le suivant : un photon est absorbé excitant ainsi un électron dans la bande de conduction qui peut ensuite être collecté, voir ***Figure 9***c. Le but de la photodétection est d'observer la modulation du courant lorsqu'un flux lumineux est envoyé sur le détecteur. Pour une cellule solaire, le principe est le même mais l'objectif final est de produire une puissance électrique.
Pour ces applications, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de transport au sein d'un film de nanocristaux.

II. Transport au sein d'un film de nanocristaux

Mon travail de thèse repose sur les propriétés de détection et de photodétection des nanocristaux. Les charges induites par absorption doivent cependant être collectées par les électrodes. Il est donc nécessaire d'étudier les propriétés de transport d'un film de nanocristaux. C'est l'objet de cette partie.

a. Echange de ligands et contrôle de la barrière tunnel

Comme dit dans la partie précédente, les nanocristaux sont composés d'un cœur inorganique et d'une coque organique. Ces parties organiques agissent comme des barrières tunnels entre les cœurs de semiconducteur, voir ***Figure 10***. Ces barrières tunnels font typiquement 2 eV de haut et 2 nm de large.[28] Ainsi pour rendre le film conducteur, il est nécessaire de réduire cette barrière. Sa largeur peut être réduite en réduisant la longueur des ligands. En passant de ligands natifs et longs, avec une chaine avec 12 carbones (dodécanethiol, DDT) à des ligands courts avec 2 carbones (ethanedithiol, EDT) la barrière est réduite à 0.5 nm.[28] Il est aussi possible de réduire la hauteur de la barrière en choisissant des molécules inorganiques (S^{2-}, As_2S_3, …) pour ligands.[29,30] Ainsi l'échange de ligands permet d'augmenter le couplage interparticules et d'augmenter la mobilité des porteurs de charge de quelques 10^{-8} à ≈ 1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.[31,32]

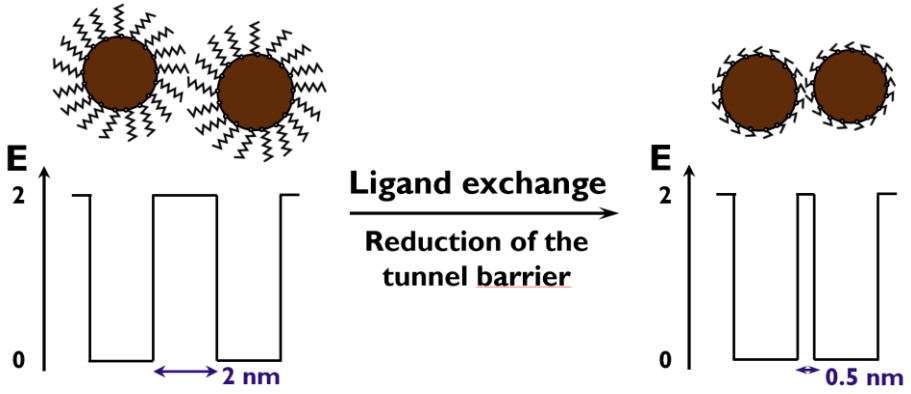

Figure 10 : Principe de l'échange de ligand.

Il existe deux techniques pour réaliser cet échange de ligand. Ces deux techniques sont schématisées ***Figure 11***. La première consiste à échanger les ligands directement sur le film.[33] Une couche fine de nanocristaux est déposée sur un substrat (par *spin coating* ou *drop casting*). Ce substrat est ensuite plongé dans une solution concentrée (≈0.1 – 1 %) de ligands courts. Les ligands courts en excès diffusent dans le film et remplacent les ligands longs, voir ***Figure 11***a. Cet échange est possible via deux mécanismes. (i) Les ligands courts sont en large excès par rapport aux ligands longs. (ii) La diffusion facilitée des ligands courts au sein du film. Après un temps d'échange (30 – 90 s) le substrat est rincé afin de retirer les ligands libres au sein du film. Le solvant utilisé pour cet échange

doit être orthogonal à celui dans lequel les nanocristaux sont solubles. Dans le cas contraire le film serait dissous dans la solution d'échange. Cette technique peut être appliquée à n'importe quel ligand à condition que ce dernier soit soluble dans le solvant d'échange. En revanche cette technique repose sur la diffusion de molécule au sein du film. L'échange de ligands n'est efficace que sur quelques monocouches. De plus, suite à l'échange de ligand, le volume de film est réduit puisque le volume des ligands est réduit. Cela induit des cracks au sein du film. Pour construire des films épais et sans fissures, il est nécessaire de le réaliser par dépôts et échanges successifs.

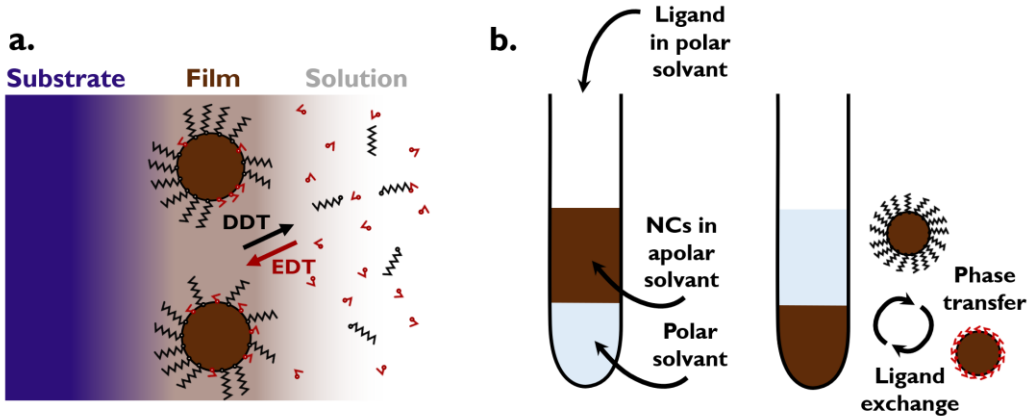

Figure 11 : Techniques d'échange de ligand. *a. Echange par voie solide. b. Echange par transfert de phase.*

La seconde technique d'échange de ligands se passe en voie liquide. Une solution de ligands courts dans un solvant polaire (typiquement DMF, NMF) est ajoutée à la solution de nanocristaux avec leurs longs ligands natifs dans une solution apolaire (ex : hexane, toluène), voir ***Figure 11***b. Ces deux phases sont mélangées. L'échange de ligands s'accompagne d'un transfert de phase : les nanocristaux sont en fin d'échange, entourés de ligands courts et solubles dans les solvants polaires. Ces solutions peuvent ensuite être directement déposées sur des substrats ou des électrodes. L'avantage de cette technique est que l'échange est complet. De plus cette technique est adaptée aux ligands ioniques très solubles en solvant polaire. C'est d'ailleurs ce type de ligands qui a permis le développement de cette technique d'échange de ligands par voie liquide.[34]

Le contrôle du couplage entre particules doit rester précis. Dans le cas d'un couplage trop faible la mobilité des porteurs de charge est faible. Dans le cas d'un couplage trop important, les fonctions d'onde sont délocalisées sur plusieurs nanocristaux et les propriétés de confinement quantique sont réduites. Cela est préjudiciable pour les propriétés optiques du film de nanocristaux.

b. Transport par saut

Lors des mesures de transport, le film est déposé sur des électrodes (communément appelées drain et source), une tension V_{DS} est appliquée et la collecte des charges (intensité) est étudiée. Du fait de

l'existence d'une barrière tunnel entre chaque nanocristaux le transport des porteurs de charge se fait par saut d'un nanocristal à l'autre (*hopping transport*), voir ***Figure 12***. Pour ce mécanisme, les paramètres clefs de ce transport sont la hauteur et la largeur de la barrière tunnel. La transparence de la barrière s'écrit comme $\mathcal{T} = e^{-\beta l}$, avec l la largeur de la barrière et β (≈1 Å^{-1}) décrit l'extension de la fonction d'onde dans la barrière et est proportionnel à la racine de la hauteur de la barrière.[35] Ainsi, plus la largeur est faible et plus la barrière est basse, plus le transport par effet tunnel est favorisé. Ce sont sur ces deux principes, présentés dans la partie précédente, que se base l'échange de ligands pour améliorer le transport.

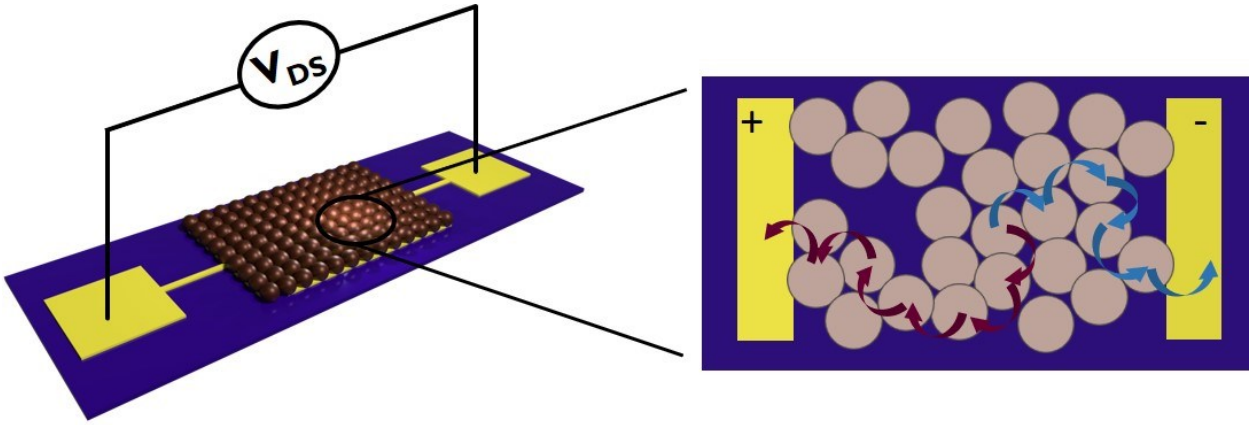

Figure 12 : Schéma du transport par saut entre deux électrodes.

Pour ce transport par saut, la mobilité, en plus de dépendre des paramètres de la barrière, est thermiquement activée et suit une dépendance d'Arrhenius. Plus la température est élevée, plus la probabilité de saut d'un nanocristal à l'autre est grande. Ainsi la mobilité peut s'exprimer de la façon suivante[35] :

$$\mu = \frac{eR^2}{3hk_BT} e^{-\beta l - E_a/k_BT} \qquad (7)$$

Avec E_a l'énergie d'activation du processus de saut d'un porteur de charge. Pour un film de nanocristal cette valeur est de inférieur à 50 meV.[36–39]

Tableau 2 : Mobilité au sein d'un film de nanocristaux pour différentes chimies de surface.

Ligand	Mobilité ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Référence
DDT	10^{-8}	28
EDT	$10^{-4} – 10^{-3}$	40
MPA	$10^{-3} – 10^{-2}$	40
As_2S_3	10^{-2}	41
Br^-, Cl^-	$10^{-2} – 10^{-1}$	40
S^{2-}	1	32
Encre ($HgCl_2$, MpOH)	0.03 – 8	31,42

Les propriétés de transport dépendent donc de la température et des ligands (car ils modifient la largeur et la hauteur de la barrière tunnel entre les nanocristaux), voir ***Tableau 2***. Ce transport dépend également de la polydispersité du film de nanocristaux. En effet les nanocristaux plus larges ont une énergie de *gap* plus faible que leurs voisins, voir ***Figure 13***. Dans un premier temps, ces nanocristaux se comportent comme des états de piège. Pour un porteur de charge arrivant dans un nanocristal « large », une énergie plus grande est nécessaire pour passer dans le nanocristal voisin. Il en résulte que les porteurs vont rester plus longtemps dans un nanocristal large que dans leur voisin puisque la probabilité de saut est plus faible. Lorsque deux électrons sont piégés dans l'état $1S_e$ de ces nanocristaux larges, le transport doit se faire dans la bande supérieure ($1P_e$), induisant une barrière d'énergie avec les autres nanocristaux. Il est donc indispensable pour les propriétés de transport d'avoir des synthèses les plus monodisperses possibles.

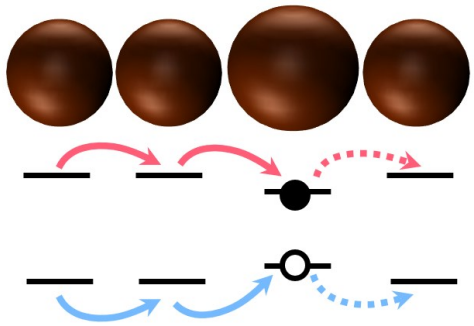

Figure 13 : Effet de la polydispersité sur le transport.

c. Transistor à effet de champ

La mobilité est un paramètre clef à étudier pour quantifier les propriétés de transport : en effet c'est une mesure macroscopique du couplage interparticules. Dans un semiconducteur classique les mesures de mobilité sont réalisées en utilisant l'effet Hall. En revanche pour des nanocristaux, les mobilités sont fortement réduites. Les mesures par effet Hall deviennent très difficile. L'outil de choix est le transistor à effet de champ (ou *Field Effect Transistor*, FET). Le FET inclut : drain, source et grille, voir ***Figure 14***a. Le film de nanocristaux est déposé entre les électrodes drain et source. Lorsqu'une tension est appliquée entre le drain et la source (V_{DS} ou tension de canal) un courant I_{DS} circule. Une capacité est ajoutée à ce système en contact avec le canal et l'électrode de grille. Lorsqu'une tension positive de grille est appliquée entre les électrodes de grille et de source (V_{GS}), les niveaux d'énergie sont courbés vers les basses énergies, voir ***Figure 14***b, rapprochant ainsi le niveau $1S_e$ du niveau de Fermi E_F (dans le cas où le niveau de Fermi est dans le *gap*). Cela induit une injection d'électrons dans le film depuis l'électrode. Lorsqu'une tension V_{GS} négative est appliquée, les bandes sont courbées vers les plus hautes énergies, rapprochant le niveaux $1S_h$ du niveau de Fermi, générant ainsi une injection de trous.

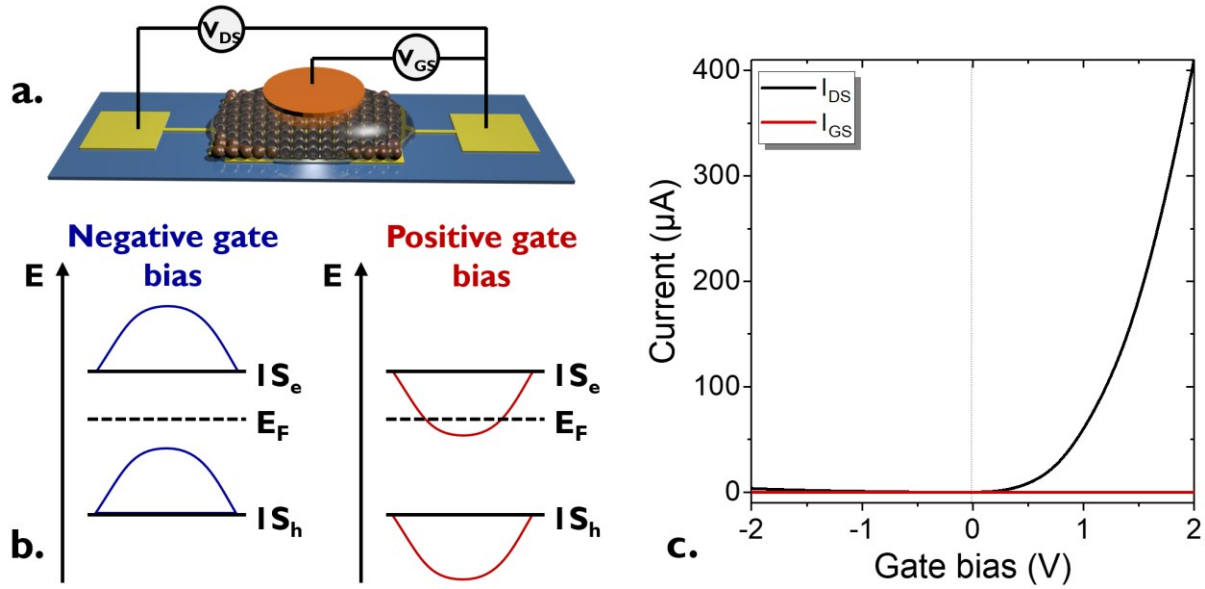

Figure 14 : Transistor à effet de champ. *a. Schéma d'un transistor à effet de champ où la grille est composée d'un électrolyte. b. Courbure des bandes induites par la tension de grille. c. Exemple de courbe de transfert (courant de canal et de grille en fonction de la tension de grille à tension de canal fixée) pour un matériau dopé n.*

Dans le cas de nanocristaux dopés n (i.e. niveau de Fermi dans la moitié supérieure du *gap*), les électrons assurent la conduction au sein du film de nanocristaux. Lorsqu'une tension positive est appliquée les niveaux $1S_e$ et E_F sont plus proches. Le nombre d'électrons thermiquement activés augmente et la conductivité augmente, voir ***Figure 14***b et c. Dans le cas où une tension négative est appliquée le niveau $1S_e$ s'éloigne et la conductivité diminue. La courbe de courant (I_{DS}) en fonction de la tension de grille est appelée courbe de transfert, voir ***Figure 14c***. Le courant de grille est aussi appelé courant de fuite et doit rester inférieur au courant de canal. Pour des nanocristaux dopés p (i.e. niveau de Fermi dans la moitié inférieure du *gap*) la conductivité augmente pour des tensions de grille négatives. Un matériau dont la conduction augmente sous tension de grille négative et positive est dit ambipolaire : il conduit à la fois les trous et les électrons. Le transistor à effet de champ est donc un outil pour déterminer le type de dopage au sein du film de nanocristaux.

La mobilité des porteurs de charge peut être déduite de la courbe de transfert en utilisant la formule suivante :

$$\mu = \frac{1}{C_S V_{DS}} \frac{L}{W} \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}}\Big|_{V_{DS}=cte} \qquad (8)$$

Avec C_S la capacité surfacique de la grille, L la longueur et W la largeur du canal. Pour des grilles de diélectriques la capacité est déduite de leur permittivité relative ε_r, de leur épaisseur d et de leur surface S : $C_S = \varepsilon_0 \varepsilon_r / d$. Un exemple commun de transistor est un canal de nanocristaux avec une grille de SiO_2.[41–43] La permittivité relative du SiO_2 est de 3.9.[44] Ainsi pour une épaisseur de 300 – 400 nm, la capacité surfacique est de l'ordre de 10 $nF.cm^{-2}$. Pour une telle faible capacité, le champ électrique requis pour l'injection d'électrons dans le film de nanocristaux est grand (typiquement

$V_{GS} > 10$ V) et peut être supérieur à la tension de claquage du SiO_2.[43] Pour remédier à cela il est possible d'utiliser d'autres matériaux avec des permittivités relatives plus grandes. Des grilles en alumine[45] (Al_2O_3, $\varepsilon_r = 7.5$) peuvent par exemple être utilisées.[46,47] Les tensions typiques d'utilisation sont inférieures à 10 V. Dans cette géométrie de grilles diélectrique, la modulation due à l'effet de grille est localisée à l'interface du canal et de la grille, voir ***Figure 15a***.

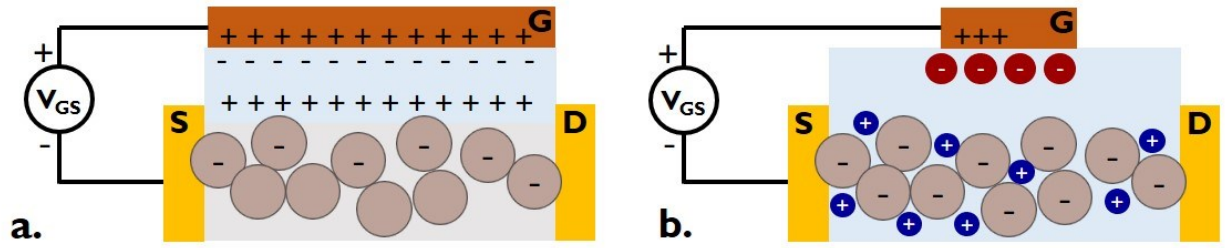

Figure 15 : Différents types de transistor. *a. Transistor avec une grille de diélectrique. b. Transistor avec une grille en électrolyte.*

Pour résoudre ces deux problèmes (faible capacité et dopage surfacique), les FET à base de grille électrolytique ont été développés.[48–51,38,52] Un électrolyte est un liquide ou une matrice de polymère dans lequel des ions sont dispersés. Lorsqu'une tension de grille est appliquée, les ions se déplacent dans la matrice jusqu'à la surface des nanocristaux. Des électrons sont injectés afin d'écranter les charges induites par les ions, voir ***Figure 15***b. Un électrolyte particulièrement utilisé est une matrice de PEG (polyéthylène glycol) dans lequel $LiClO_4$ est dissout. La capacité de cet électrolyte est bien plus grande (de l'ordre de 1 $\mu F.cm^{-2}$) et permet d'obtenir une modulation sur une gamme de tensions de grille réduite (< 3 V). De plus la diffusion des ions s'effectue dans le film de nanocristaux et ne se limite pas à 50 nm. En revanche, le processus de diffusion des ions est intrinsèquement lent et donc limite la vitesse de balayage (<1 $mV.s^{-1}$). De plus la température d'opération de cet électrolyte doit être suffisamment élevée pour permettre la diffusion des ions : cette technique fonctionne seulement à température ambiante (T>280 K) pour une matrice en PEG. Enfin les tensions appliquées doivent rester dans la zone de stabilité électrochimique de l'électrolyte (-3 – 3 V) pour éviter des réactions électrochimiques au sein de l'électrolyte. Malgré ces trois limitations, cette technique est relativement simple à mettre en place et bien maîtrisée au laboratoire, c'est pourquoi dans la suite j'utiliserai cette technique pour réaliser des FETs.

Enfin, récemment, d'autres techniques utilisant des solides ioniques de LaF_3 comme grille pour induire des effets de champ ont été utilisés.[53–55] Cette technique combine la forte capacité due au déplacement des lacunes d'ions F^- et une opération à plus faible température (180 – 240 K). Pour atteindre des températures encore plus basses, il est possible d'utiliser une grille de $SrTiO_3$.[56] A basse température (≈40 K), la permittivité relative augmente pour atteindre $3\ 10^4$.

III. Spectre électronique des nanocristaux

Afin d'obtenir une image complète des niveaux d'énergie au sein d'un film de nanocristaux, la mesure d'un transistor n'est pas suffisante. Il est nécessaire de reconstruire ce spectre électronique. C'est une étape importante pour notamment reconstruire les alignements de bande dans une photodiode ou trouver des matériaux d'extraction de charges adaptés à notre film de nanocristaux.

a. Propriétés optiques des nanocristaux

Les premières informations nécessaires pour reconstruire le spectre électronique sont les énergies de transition. La photoluminescence des matériaux infrarouges étant faible, la façon la plus simple d'accéder à ces informations est la spectroscopie d'absorption. Ces spectres d'absorption sont réalisés à l'aide d'un spectromètre IR à transformé de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectrometer FTIR*). Les différents pics d'absorption correspondent directement aux énergies de transition. Il existe deux types de transition : inter et intrabande, voir ***Figure 16***a. Les transitions interbandes correspondent aux transitions entre un niveau provenant de la bande de valence vers un niveau issu de la bande de conduction. Les transitions intrabandes correspondent aux transitions entre deux niveaux issus de la bande de conduction. Ces transitions deviennent possibles lorsque le niveau $1S_e$ (ou un niveau de plus haute énergie) est partiellement ou entièrement remplit. Dans ce cas le niveau de Fermi n'est plus situé dans le *gap* et le matériau est dopé.

Figure 16b un spectre d'absorption IR d'une solution de nanocristaux de HgTe est donné. Pour des énergies inférieures au *gap* (ici 4000 cm^{-1} ou 0.5 eV ou 2.5 µm) il n'y a pas d'absorption. Le pic fin à 3000 cm^{-1} est issu de l'absorption vibrationnel de la liaison C – H provenant des ligands. Pour des énergies supérieures au *gap* l'absorption ne retombe pas à 0 puis augmente. Cela vient du fait que les états issus de la bande de valence forment un quasi-*continuum*.

Pour un matériau dopé comme HgSe, il est aussi possible d'observer une transition intrabande : des électrons sont présents dans le niveau $1S_e$ et ils peuvent être excités vers le niveau $1P_e$. Ce dopage (électrons présents dans la bande de conduction) ne provient pas d'un ajout d'un atome tertiaire au matériau : on parle de *self-doping*. Un spectre typique d'absorption de HgSe est donné ***Figure 16***c. La bande de conduction étant plus dispersive que la bande de valence, les niveaux d'énergie de la bande de conduction sont plus espacés. Ainsi la transition $1S_e – 1P_e$ apparait comme un pic à 2500 cm^{-1} (0.3 eV ou 4 µm). La largeur à mi-hauteur de ce pic dépend de la polydispersité de la solution. Plus la solution est polydisperse, plus ce pic est large. Sur ce spectre la transition interbande est aussi visible à 7000 cm^{-1}. Des transitions intrabandes ont pu être démontrées pour des nanocristaux de HgSe[30,57], HgS[29,51] et HgTe.[50,58] Il est aussi possible d'observer des transitions intrabandes dans des matériaux comme CdSe en dopant massivement les nanocristaux.[59]

Il est aussi possible, utilisant cette méthode, de déterminer le coefficient d'absorption d'un film de nanocristaux. Cela sera plus amplement développer dans le chapitre III.

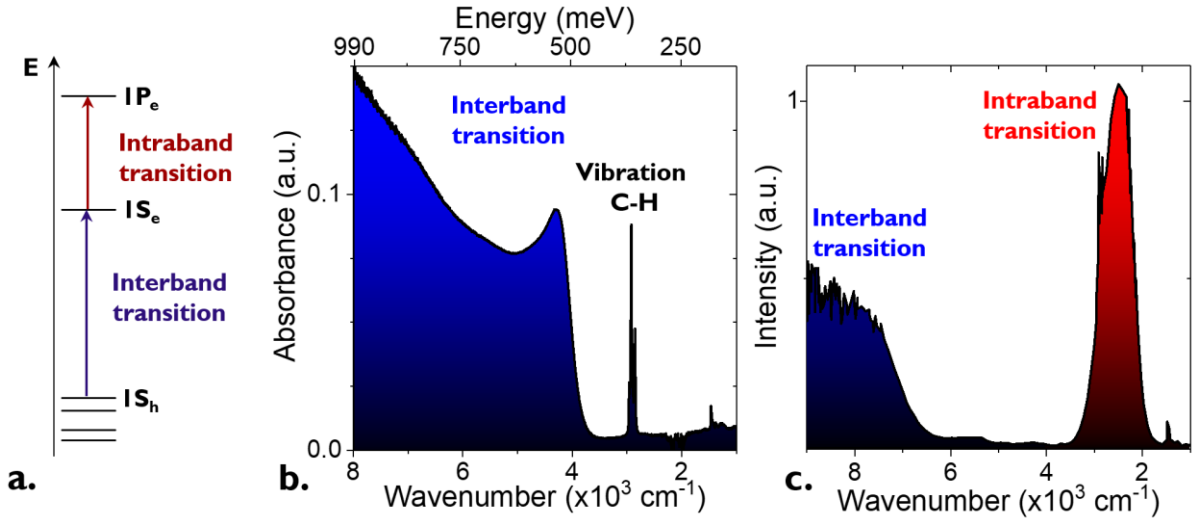

Figure 16 : Spectroscopie IR pour des nanocristaux. *a. Présentation des transitions inter et intrabandes. b. Spectre d'absorption de nanocristaux de HgTe avec une énergie de bande interdite de 0.5 eV. c. Spectre d'absorption de nanocristaux de HgSe présentant une transition intrabande.*

b. Mesure de photoémission

Les deux autres informations nécessaires pour reconstruire le spectre électronique sont la position du niveau de Fermi par rapport au niveau de valence et la position du niveau de Fermi par rapport au niveau du vide. Pour trouver ces deux valeurs, des mesures de photoémission sont réalisées.
Des photons énergétiques (UV – rayon X mou, 20 eV – quelques keV) sont envoyés sur le film à étudier pour en extraire des électrons de valence ou de cœur. Ces électrons sont expulsés avec une certaine énergie cinétique. Un analyseur est placé en sortie afin de quantifier le nombre d'électrons présents à une certaine énergie cinétique, voir ***Figure 17***. Il est possible de revenir à leur énergie de liaison E_L (ou *Binding Energy* BE) *via* la conservation de l'énergie, donnée par $E_L = h\nu - E_K$, avec E_K l'énergie cinétique mesurée et $h\nu$ l'énergie du photon incident.

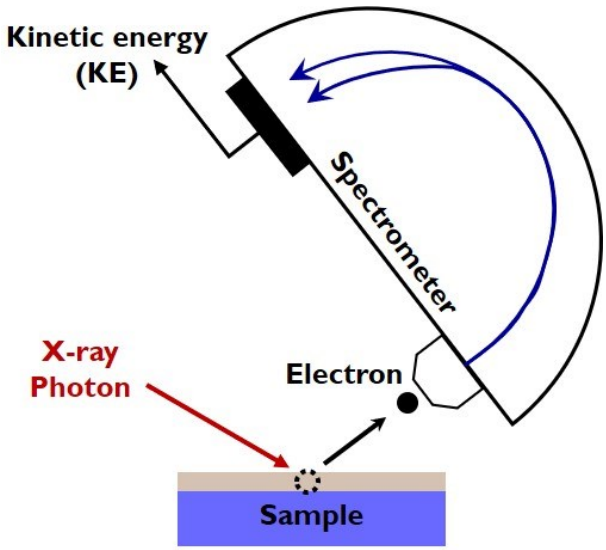

Figure 17 : Principe d'une mesure de photoémission.

Le spectre de photoémission permet de revenir à différentes informations. (i) A hautes énergies cinétiques (i.e. basse énergie de liaison), les électrons proviennent de la bande de valence. Le « zéro » des énergies de liaison corresponds aux électrons retirés du niveau de Fermi. Ainsi l'énergie où le signal revient à zéro sur le spectre, voir ***Figure 18***b, correspond à la différence d'énergie entre le niveau de valence et de Fermi (VB – E_F). (ii) A basses énergies cinétiques (haute énergie de liaison) on observe des électrons de très basses énergies cinétiques. Ces électrons ont subi des collisions et sont appelés électrons secondaires. Le *cutoff* de ces électrons observé ***Figure 18***a (à basses énergies cinétiques) correspond à la barrière d'énergie nécessaire pour extraire ces électrons secondaires vers le vide et donc par définition au travail de sortie du matériau.

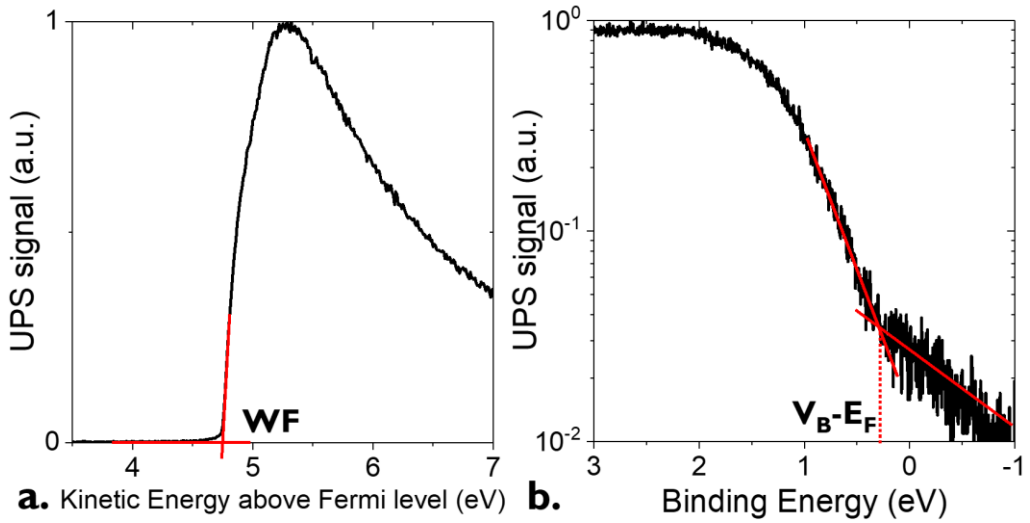

Figure 18 : Spectre de photoémission à basse et haute énergie de liaison. *a. Cutoff des électrons secondaires et mesure du travail de sortie. b. Mesure de la bande de valence.*

(iii) Pour des énergies intermédiaires, les électrons proviennent des niveaux de cœur du film. Les énergies de liaison des niveaux de cœur sont tabulées[60] pour chaque atome et permettent de revenir à la composition chimique du film considéré. Cette analyse permet notamment de vérifier les contaminants éventuels présents. ***Figure 19***a un spectre XPS d'un film de HgTe est présenté. Les pics du mercure et du tellure sont présents. On y retrouve aussi le pic du carbone dû à la présence des ligands. L'analyse fine de ces pics permet de revenir au degré d'oxydation et à l'environnement de l'atome considéré. En effet plus l'atome est riche en électrons (degré d'oxydation négatif ou liaison à un atome électrodonneur) plus l'énergie de liaison est faible. Inversement plus l'atome est pauvre en électrons (degré d'oxydation positif ou liaison à un atome électronégatif) plus l'énergie de liaison est élevée. Par exemple, sur ***Figure 19***b un zoom sur le niveau 4f du mercure est réalisé. Le pic de ce niveau est formé d'un doublet du au couplage spin-orbite des électrons 4f. Sur ce doublet, deux contributions sont visibles. Celle de plus basse énergie et de plus haute intensité correspond aux mercures liés au tellure. Celle de plus haute énergie correspond aux mercures de surface couplés avec du soufre (des thiols). Le soufre étant plus électronégatif que le tellure, cette contribution est à plus haute énergie.[38,52]

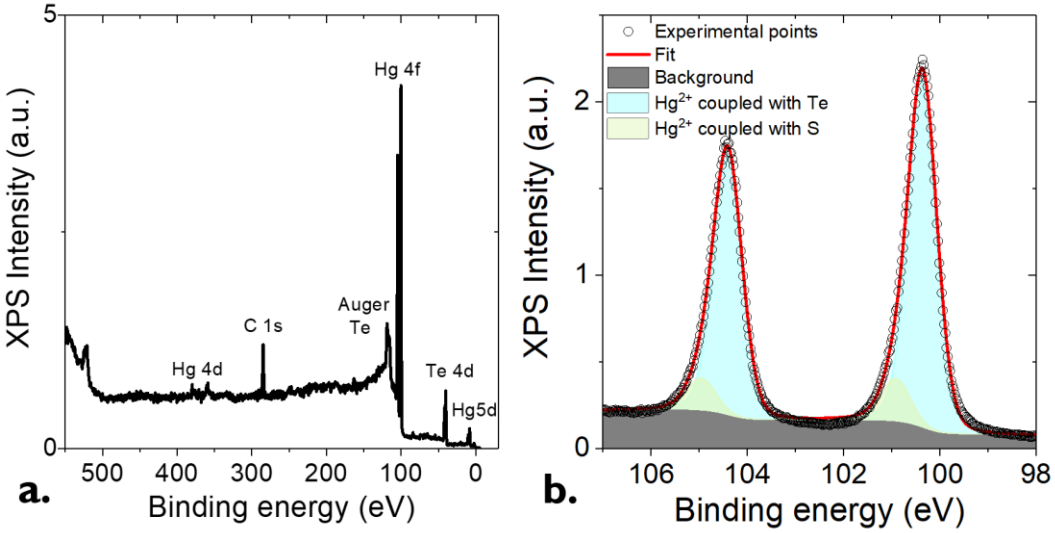

Figure 19 : Spectres XPS d'un film de HgTe. *a. Spectre XPS d'un film de HgTe entre 0 et 600 eV. b. Zoom sur le niveau 4f du mercure du spectre a.*

c. Reconstruction du diagramme d'énergie et densité de porteurs

En utilisant les informations issues de spectroscopie infrarouge et de photoémission, il est possible de reconstruire le spectre électronique en valeur absolue. Dans un premier temps, le niveau de Fermi est placé à 0 eV. Le niveau du vide est placé en fonction du niveau de Fermi et du travail de sortie mesuré grâce au *cutoff* des électrons secondaires, voir ***Figure 20***c. Le niveau de valence est ensuite placé en utilisant la valeur de V_B-E_F, voir ***Figure 20***d. Enfin le 1er niveau de conduction $1S_e$ est

placé en utilisant l'énergie du *gap* optique mesuré par spectroscopie IR, voir ***Figure 20***a. Le diagramme final est donné ***Figure 20***b. Ce digramme peut être ensuite utilisé pour reconstruire les alignements de bandes entre plusieurs couches d'une photodiode par exemple. Pour des nanocristaux dopés, l'état $1P_e$ peut aussi être déduit du spectre IR. Les niveaux suivants sont calculés en utilisant un modèle numérique (modèle k.p 3 bandes par exemple).[29]

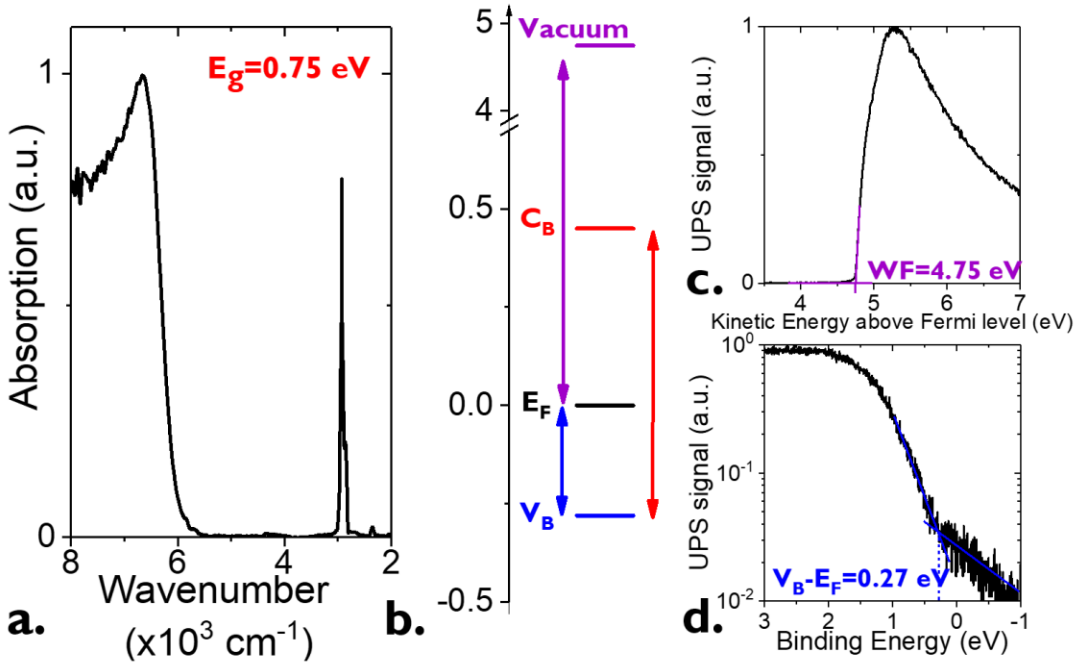

Figure 20 : Reconstruction du diagramme d'énergie pour des nanocristaux de HgTe. *a. Mesure de l'énergie de bande interdite utilisant le spectre FTIR. b. Diagramme d'énergie reconstruit. c. Mesure du travail de sortie en utilisant le cutoff des électrons secondaires. d. Mesure de la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau de valence.*

Les diagrammes d'énergie permettent d'étudier différents paramètres ayant une influence sur les densités de porteurs au sein du films de nanocristaux. Dans un premier temps, nous avons vu que la taille des nanocristaux influence l'énergie du *gap* : plus un nanocristal est petit, plus il est confiné et plus l'énergie de *gap* est grande, voir ***Figure 21***a. Pour des petites particules de HgTe, très confinées le niveau de Fermi est plus proche de la bande de valence. Ces nanoparticules ont un caractère p. Lorsque la taille de la particule est augmentée, le niveau de Fermi se déplace vers le haut du gap, voir ***Figure 21***a, donnant un caractère ambipolaire puis dopé n aux particules.[61] Enfin, pour des particules suffisamment larges, le niveau de Fermi est au-dessus du premier niveau de conduction. Ces particules sont intrinsèquement dopées (*i.e.* sans ajout d'impureté). Lorsque la taille augmente encore et que les nanocristaux sont suffisamment dopés et des transitions plasmoniques sont visibles et permettent d'atteindre une absorption dans le THz.[50]

Un second effet qui peut être étudié plus en détail est l'effet de la chimie de surface sur la nature des porteurs majoritaires au sein d'un film de nanocristaux. Nous avons vu dans la partie précédente la nécessité de l'échange de ligands pour assurer une conduction au sein d'un film de nanocristaux.

L'échange de ligands a pour effet d'augmenter le couplage interparticules. Mais la modification de ligands a aussi une influence sur le dipôle de surface. Cela change la courbure de bande et donc induit un décalage des bandes par rapport au niveau de Fermi. L'étude de l'effet des ligands sur des nanocristaux de PbS dont l'énergie du *gap* est de 1.3 eV a été largement discutée.[62–64] ***Figure 21***c, les niveaux de valence, de conduction et de Fermi sont présentés pour différents ligands thiols courts, choisis pour être transport compatible. Le niveau de Fermi peut être déplacé du centre du gap jusqu'au 1er niveau de conduction. Dans le cas de HgSe, il est possible de moduler la position du niveau de Fermi entre les niveau $1P_e$ et $1D_e$ (voir ***Figure 21***b) jusque dans le gap.[29,36]

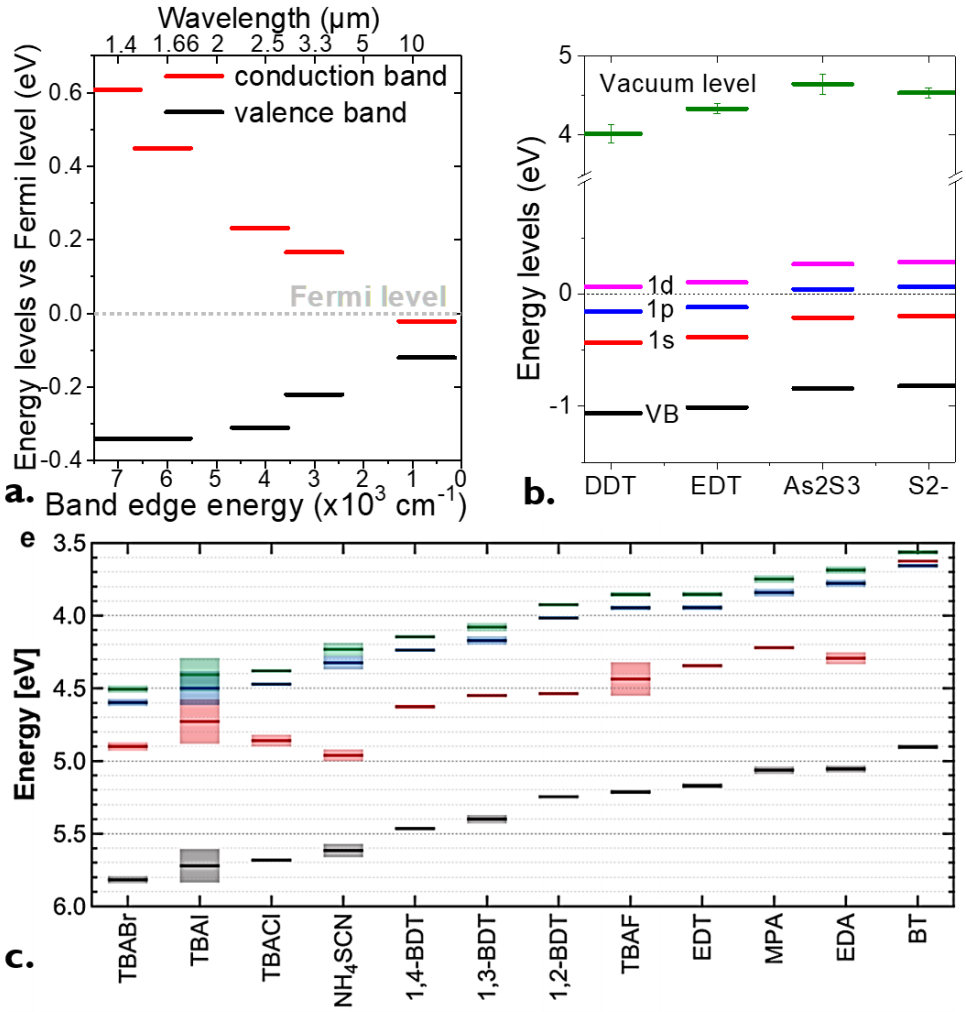

Figure 21 : Effet de différents paramètres sur le diagramme de bande. *a. Effet de l'énergie du gap et donc de la taille des nanocristaux de HgTe. Adapté selon ref 61. b. Effet des ligands sur le diagramme d'énergie de nanocristaux de HgSe. Adapté selon ref 29. c. Effet des ligands sur le diagramme d'énergie de nanocristaux de PbS. Les niveaux en noir, rouge, vert correspondent aux niveaux de valence, de Fermi et de conduction respectivement. Adapté selon ref 62.*

IV. Objet d'étude du doctorat

La synthèse des nanocristaux colloïdaux a atteint une maturité suffisante pour accéder au marché des écrans. Ces matériaux sont notamment utilisés pour leur luminescence comme *downconvertors* afin de produire des lumières rouges et vertes dans les écrans à base de QLED. En revanche, les performances de ces matériaux dans des composants optoélectroniques complexes tels que les LED, les cellules solaires et photodétecteurs restent à améliorer. L'objectif de mon doctorat porte sur l'étude de photodétecteurs dans le SWIR (*Short Wave InfraRed*).
Dans le chapitre suivant, j'introduirai les différentes gammes spectrales de l'infrarouge ainsi que les spécificités de la détection infrarouge. Je discuterai des figures de mérite associées à la photodétection et des technologies disponibles actuellement. Je présenterai ensuite les matériaux (HgTe et PbS) que j'ai en particulier utilisés dans mon doctorat. Une étude de ces deux matériaux est réalisée.
Dans les chapitres 3 et 4, je présenterai une étude sur l'augmentation du couplage lumière-matière au sein d'un film de nanocristaux afin d'en améliorer l'absorption. En effet, nous verrons que dans les dispositifs classiques à base de films fins de nanocristaux, l'absorption est limitée. En introduisant des résonateurs dans le dispositif, il est possible de concentrer le champ électromagnétique au sein du film et ainsi d'augmenter largement l'absorption et donc les performances de photodétection. Mon étude porte sur l'utilisation de résonance de modes guidés (*Guided Mode Resonator*, GMR). Nous verrons la versatilité de cette méthode applicable à différents matériaux (PbS, HgTe, et mix pérovskite/PbS), à différentes longueurs d'onde (1.55 µm et 2.5 µm) et sur différentes géométries (photoconducteur et photodiode).
Enfin dans le dernier chapitre je présenterai une dernière stratégie pour augmenter les performances d'un photodétecteur IR à base de nanocristaux. Cela passe par un design permettant une augmentation du gain photoconducteur, d'une réduction du bruit et d'un meilleur transport électronique.

Chapitre 2 : Application des nanocristaux colloïdaux à la détection infrarouge

I. Détection infrarouge 48

II. Les différents types de détecteur 57

III. Etude des nanocristaux SWIR 62

IV. Conclusion 73

Publications associées à ces travaux.

- Chu, A. et al. HgTe Nanocrystals for SWIR Detection and Their Integration up to the Focal Plane Array. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 33116–33123
- Gréboval, C. et al. Mercury Chalcogenides Quantum Dots: a Material Perspective for Device Integration. *Chem. Rev.* **2021**

Communications associées à ces travaux

- Colloidal Nanocrystals for SWIR Photodetection (poster), GDR NanoTeraMir, Juin 2019, Saint-Raphaël
- Colloidal Nanocrystals for SWIR Photodetection (poster), Exciting nanostructures: Characterizing advanced confined systems, Summer School, 22 - 26 July 2019, Bad Honnef, Germany

Mots clefs : Infrarouge, photodétection, ligand, photoémission

Techniques expérimentales associées :

- Lithographie optique
- Echange de ligands par voie solide
- Mesures de photocourant
- Mesures de photoémission et de transistor

Dans le chapitre précédent, j'ai introduit les concepts associés aux nanocristaux colloïdaux. J'ai en particulier parlé du confinement quantique qui permet l'accordabilité spectrale en modifiant uniquement la taille du nanocristal. J'ai ensuite présenté les propriétés de transport et de dopage de ces nanocristaux.
Avant de discuter de couplage lumière-matière au sein de film de nanocristaux, il est nécessaire d'introduire la détection infrarouge et en particulier utilisant des nanocristaux : c'est l'objet de ce chapitre. Dans un premier temps, je vais exposer les spécificités de l'infrarouge (différentes gammes spectrales et figures de mérite) et présenter les détecteurs actuels ainsi que leurs applications. Dans un second temps, je présenterai les différents dispositifs à base de nanocristaux colloïdaux permettant une détection infrarouge. Je parlerai notamment de quelques dispositifs réalisés dans la littérature. La troisième partie de ce chapitre porte sur l'étude plus précise des matériaux utilisés dans cette thèse : le tellure de mercure HgTe et le sulfure de plomb PbS. Je présenterai ces deux matériaux et étudierai leurs propriétés de transport et de photoconduction. Enfin nous verrons qu'il est possible de passer, pour ces nanocristaux, d'une preuve de photoconduction sur pixel unique à un dispositif multipixels permettant de faire de l'imagerie infrarouge.

I. Détection infrarouge

Avant d'intégrer des nanocristaux au sein de détecteurs infrarouges, je vais définir les différentes gammes spectrales IR. Je parlerai notamment des différentes applications possibles dans chaque plage spectrale et en particulier de la gamme d'intérêt pour mon projet de thèse : le short-wave IR (SWIR). Dans un second temps, je définirai les figures de mérite spécifiques à la détection IR ainsi que les différents montages permettant la mesure de ces grandeurs. Enfin je présenterai les technologies actuelles.

a. L'infrarouge : intérêts et applications

L'infrarouge est la gamme du spectre électromagnétique qui s'étend du visible (800 nm) jusqu'à des longueurs d'onde millimétriques. Historiquement la gamme IR a de nombreuses applications militaires, car la lumière IR est invisible à l'œil humain. De plus, il est possible de réaliser de l'imagerie sans source (imagerie thermique passive). Le spectre de transmission de l'atmosphère est donné ***Figure 22***a. Dans les gammes 2.5 – 3 µm et 5 – 8 µm l'atmosphère absorbe les photons IR, il n'existe donc pas d'application d'imagerie à longue distance dans ces gammes. L'infrarouge peut être décomposé en différentes sous gammes dans lesquelles différentes applications existent.

Proche infrarouge (NIR, 0.8 – 1 µm)
Cette gamme est la plus proche du visible. C'est la gamme de choix pour les cellules solaires afin de collecter la plupart des photons IR et des photons du visible. De plus cette gamme permet des applications d'imagerie biologique car dans la gamme 700 – 900 nm, l'eau, et donc les tissus, sont relativement transparents.

Short-wave IR (SWIR, 1 – 1.7 µm)

Cette gamme est utilisée pour la télécommunication (fibre optique). Il existe des sources puissantes SWIR. Dans cette gamme, les photons ne résultent pas de l'émission d'un corps noir mais sont, comme dans le visible et le NIR, émis par des sources puis réfléchis par les objets. Il est alors possible de réaliser de l'imagerie active. Une scène est illuminée en utilisant une puissante source SWIR et l'image est formée par les photons réfléchis arrivant sur le détecteur. Sur cette gamme, l'atmosphère n'absorbe pas. Les applications sont multiples et passent par l'imagerie nocturne, le tri industriel et les technologies LIDAR (*LIght Detection And Ranging*) pour l'assistance à la conduite et voiture autonome. Ces applications grand public représentent des marchés considérables et nécessitent le développement d'alternatives bas-coûts pour les détecteurs. C'est dans cet objectif que s'inscrit mon projet de thèse. Le SWIR étendu (e-SWIR) s'étend jusqu'à 2.5 µm.

Mid-wave IR (MWIR, 3 – 5 µm)

Cette gamme correspond à une plage de transparence de l'atmosphère. A ces longueurs d'onde, l'émission du corps noir prévaut devant les réflexions des sources secondaires. L'émission d'un objet à une température T est donnée par la loi de Planck :

$$\boldsymbol{L(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1}} \qquad (9)$$

Avec L la luminance énergétique spectrale en $W.m^{-3}.sr^{-1}$. Des spectres de $L(\lambda, T)$ à différentes températures sont donnés ***Figure 22***b. Plus la source est chaude, plus elle a son pic d'émission à des faibles longueurs d'onde. Cette gamme permet de faire de l'imagerie thermique d'objet chaud. De plus cette gamme est aussi largement utilisée pour de la détection de gaz et de la spectroscopie puisqu'un grand nombre de vibration de molécules absorbent (C – H à 2900 cm^{-1} et CO_2 à 2349 cm^{-1}) dans cette gamme.

Long-wave IR (LWIR, 8 – 12 µm)

Cette gamme correspond à l'imagerie thermique des objets à température ambiante : l'émission du corps noir à 300 K est au centre de cette gamme (10 µm). Le MWIR et le LWIR sont des gammes d'intérêt pour des applications de défense, permettant de l'imagerie thermique passive.

Far IR (FIR, 12 – 100 µm)

Cette gamme correspond à l'émission de corps noir d'objet froid, et est d'intérêt pour des applications dans l'astronomie. Cette gamme se recouvre aussi avec le THz. Dans cette plage spectrale des applications de sécurité sont possibles. En effet la transmission des objets est différente dans le THz par rapport au visible, et les rayons ne sont pas ionisants comme les rayons X.

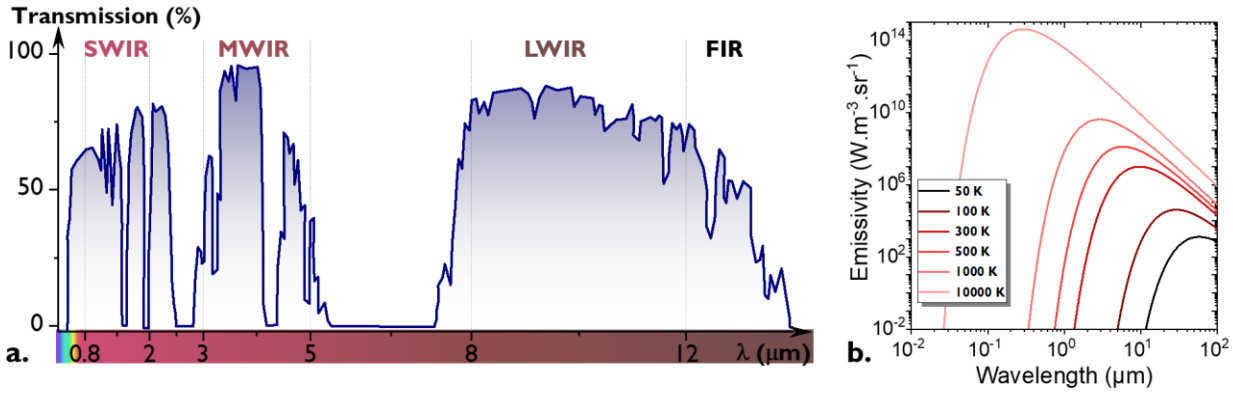

Figure 22 : Différentes gammes de l'infrarouge. *a. Spectre de transmission de l'atmosphère et présentation des différentes gammes spectrales. b. Rayonnement du corps noir à différentes températures.*

b. Figures de mérite

Les figures de mérite permettent de comparer les performances des différents types de détecteurs (comprenant différents matériaux, géométries et principes de fonctionnement). Ce sont ces figures de mérite que l'on doit utiliser pour comparer les détecteurs à base de nanocristaux aux détecteurs existants. Dans la suite de ce chapitre, je vais les détailler ainsi que les dispositifs expérimentaux permettant leur mesure.

Réponse spectrale

Comme présentées dans la partie précédente, les applications dépendent de la gamme spectrale dans laquelle le détecteur est efficace. Une technique classique pour la caractérisation du spectre du détecteur est d'employer un monochromateur et de mesurer le signal sur un détecteur calibré. Dans la gamme IR ce type de technique est difficile à mettre en place. La méthode de choix est donc la spectroscopie par transformée de Fourier (*Fourier Transform InfraRed spectroscopy,* FTIR). La réponse spectrale est mesurée en plaçant le détecteur dans un spectromètre FTIR et en amplifiant le courant avec un amplificateur faible bruit, voir ***Figure 23***. Le signal est alors renvoyé dans l'électronique du FTIR afin de réaliser la transformée de Fourier. Dans ce cas le signal collecté est une multiplication du spectre de la source et de la réponse spectrale de notre détecteur. Afin de revenir à la réponse spectrale du détecteur il est nécessaire de diviser le signal collecté par le spectre de la source (mesurée au préalable).

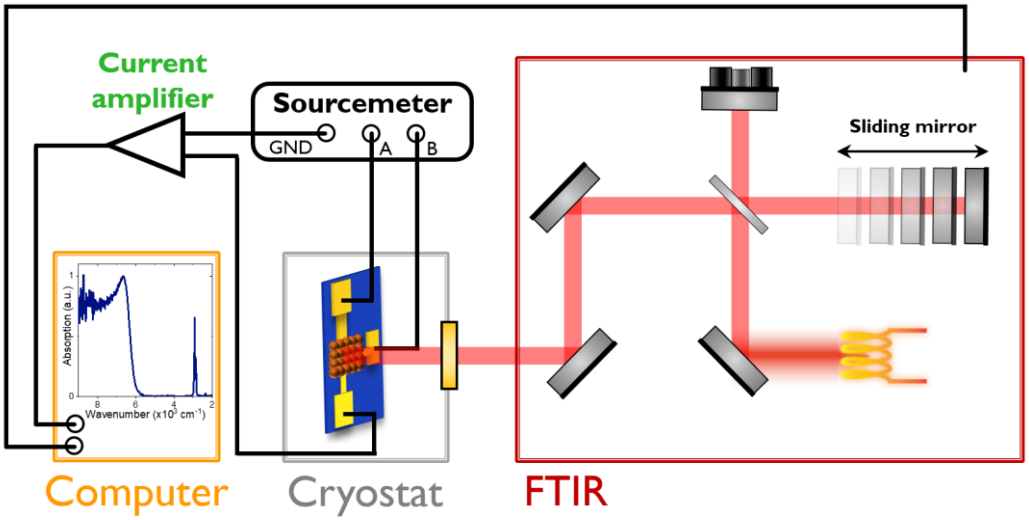

Figure 23 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR à transformé de Fourier et de la mesure de spectre de photocourant.

Réponse

La réponse ($\mathcal{R}$) donne l'efficacité de conversion d'une puissance optique en puissance électrique d'un détecteur. Elle s'écrit comme le rapport entre le photocourant mesuré ($I_{Photo} = I_{Illu} - I_{Dark}$, en A) sous illumination et la puissance optique de la lumière incidente (P_{Op}, en W) :

$$\mathcal{R} = \frac{I_{Photo}}{P_{Op}} \qquad (10)$$

La réponse s'exprime en A.W^{-1}. Dans les dispositifs à base de nanocristaux, la réponse dépend largement du flux incident. De manière générale, pour des détecteurs à base de nanocristaux, plus le flux est important, plus la réponse est faible. Expérimentalement, le détecteur est illuminé par une source modulée (de puissance optique connue). Le signal est acquis en phase via une détection synchrone, voir ***Figure 24***.

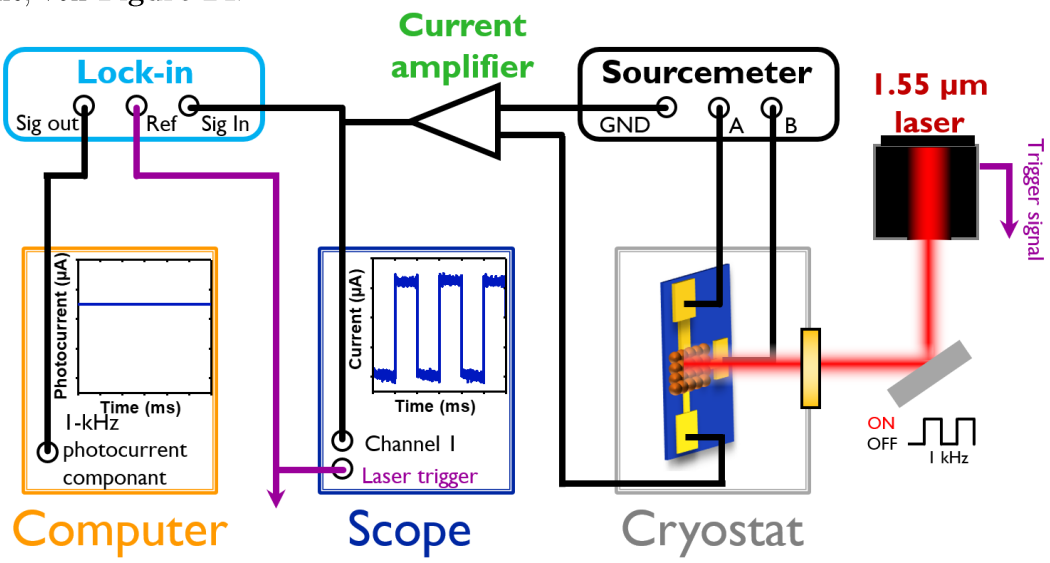

Figure 24 : Principe de mesure de la photoréponse.

Densité spectrale de bruit

Cette figure de mérite est spécifique à l'IR. En effet, les transitions étudiées sont de faibles énergies et l'excitation optique est toujours en compétition avec une excitation thermique. De ce fait, en comparaison avec le visible, le rapport signal sur bruit est faible et est encore réduit lorsqu'on se décale vers les plus grandes longueurs d'onde. Ce bruit s'exprime en $A.Hz^{-1/2}$. Il y a trois composantes à ce bruit. (i) Le bruit thermique (δI_{th}) correspond à la fluctuation thermique du nombre de porteurs de charge dans un matériau. Il peut facilement être exprimé : $\delta I_{th}^2 = 4\, k_B T\, \Delta f / R_{es}$ avec Δf la bande passante fréquentielle de la mesure et R_{es} la résistance du détecteur. (ii) Le bruit de grenaille (ou *shot noise*) correspond à la fluctuation du nombre de charges résultant de la circulation d'un courant. Celui-ci s'exprime de la façon suivante : $\delta I_{GR}^2 = 2eGI$ avec G le gain photoconducteur et I le courant. Ces deux bruits sont des bruits blancs, indépendants de la fréquence. Dans les détecteurs III – V et en particulier dans GaAs, le bruit de grenaille prédomine. Dans les films de nanocristaux le bruit, qui prédomine est (iii) un bruit en 1/f.[65,66] Il n'existe pas d'expression analytique pour ce bruit. La loi de Hooge[67] donne une expression empirique : $\delta I_{1/f}^2 = \alpha I^2/(Nf)$ avec α la constante de Hooge, N le nombre de porteurs impliqués dans le transport et f la fréquence. Dans un film de nanocristaux, α semble indépendant de la nature et de la taille des particules.[65] En revanche le couplage interparticules et la qualité du film ont une influence très forte. Il est donc courant de mesurer une constante de Hooge beaucoup plus grande que dans les films métalliques (α=2x10^{-3}). Plus le couplage est important, plus α est réduit jusqu'à atteindre la valeur du bulk.

La mesure de la densité spectrale de bruit est nécessaire : l'utilisation d'un bruit blanc dans le calcul de la détectivité sous-estime largement le bruit, induisant des erreurs pouvant aller jusqu'à plusieurs ordres de grandeur sur le rapport signal sur bruit. En pratique le bruit du détecteur est amplifié en utilisant un amplificateur faible bruit et est envoyé dans un analyseur de spectre pour mesure, voir ***Figure 25***.

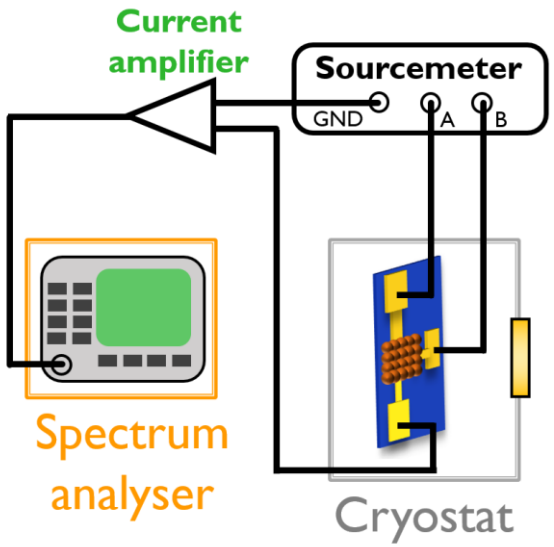

Figure 25 : Principe de mesure du bruit d'un détecteur.

Puissance équivalente de bruit (*Noise Equivalent Power*, NEP)

La puissance équivalente de bruit (NEP, en W.Hz$^{-1/2}$) d'un détecteur correspond à la puissance optique minimale nécessaire pour obtenir un rapport signal sur bruit égal à 1 pour une bande passante de 1 Hz. Cette valeur est donnée par l'expression : $NEP = \delta I_n / \mathcal{R}$ avec δI_n la densité spectrale de bruit et $\mathcal{R}$ la réponse. Cette grandeur est un indicateur de la puissance optique minimale pouvant être détectée. Plus elle est petite, plus le détecteur est sensible.

Détectivité spécifique

La détectivité spécifique correspond au rapport signal sur bruit. Elle est normalisée par l'aire optique du détecteur afin de pouvoir faire une comparaison entre tous les détecteurs. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$D^* = \frac{\mathcal{R}\sqrt{A}}{\delta I_n} \qquad (11)$$

Avec A l'aire du détecteur (en cm^2), D^* la détectivité spécifique (en Jones, 1 Jones = 1 cm.Hz$^{1/2}$.W^{-1}). La valeur de la détectivité dépend de la fréquence. Le bruit étant en $1/f$, une augmentation de la fréquence permet d'augmenter le rapport signal sur bruit, à condition que la réponse soit rapide. La détectivité doit donc toujours être donnée avec la fréquence utilisée pour la mesure, la longueur d'onde du détecteur, la température de mesure et la tension appliquée.

Température de fonctionnement

Cette grandeur est elle aussi une spécificité de l'infrarouge. Les énergies de transition sont faibles et donc un grand nombre de porteurs de charge sont thermiquement activés. Cela conduit à un large courant d'obscurité et donc un large bruit associé. Plus les longueurs d'onde visées sont grandes, plus le courant d'obscurité est grand. Un fonctionnement à faible température est nécessaire pour réduire l'activation des porteurs et réduire le courant d'obscurité. A cause des problèmes d'intégration (machine cryogénique, pelletier, écran froid…), la réduction de la température induit des coûts élevés et des contraintes de poids et de temps de vie pour un détecteur. Dans la gamme SWIR, dans le but de réduire le coût des détecteurs, les températures d'utilisation doivent rester élevées (température ambiante ou refroidit avec un Peltier).

Temps de réponse

Le temps de réponse pour des capteurs et détecteurs est essentiel. Dans le but d'être compatible avec des applications d'imagerie, la fréquence de réponse du détecteur doit être supérieure à la fréquence trame dans une vidéo (25 Hz). Pour des applications telles que la détection LIDAR ou la détection de missiles, les temps de réponse doivent être considérablement réduits (<1 µs voir ns).

Durée de vie

La durée de vie permet de déterminer la stabilité du détecteur vis-à-vis notamment des dégradations du matériau actif (oxydation, coalescence, …). Cela est particulièrement important pour l'industrialisation des détecteurs. Les films de nanocristaux sont particulièrement sensibles à l'atmosphère. Jagtap *et al.* ont développé une technique visant à encapsuler (avec des films fins de

polymères combinant des couches hermétiques à H_2O et O_2) le film de nanocristaux afin de conserver les propriétés d'un dispositif photoconducteur.[68] En particulier une stabilité de trois mois des performances a été démontrée.

c. Technologies actuelles

Nous avons vu dans les deux parties précédentes l'intérêt d'utiliser la gamme IR pour la photodétection ainsi que ses spécificités. Dans cette partie, je vais présenter les technologies actuellement utilisées pour la détection IR. Il existe deux types de détecteurs : les détecteurs dits quantiques et les détecteurs thermiques, voir ***Figure 26***.[69,70]
Les détecteurs thermiques reposent sur la modulation d'une grandeur physique par l'élévation de température du matériau actif. C'est une méthode indirecte pour mesurer le flux de photons et intrinsèquement lente à cause des effets de rémanence thermique. La technologie la plus utilisée est le bolomètre : la variation de température induit une variation de conductance. Ces détecteurs sont simples à mettre en œuvre, fonctionnent à température ambiante et sont relativement économiques. Ils fonctionnent dans la gamme du LWIR. Ils sont moins efficaces dans la gamme MWIR et ne sont pas utilisés dans les gammes NIR et SWIR.

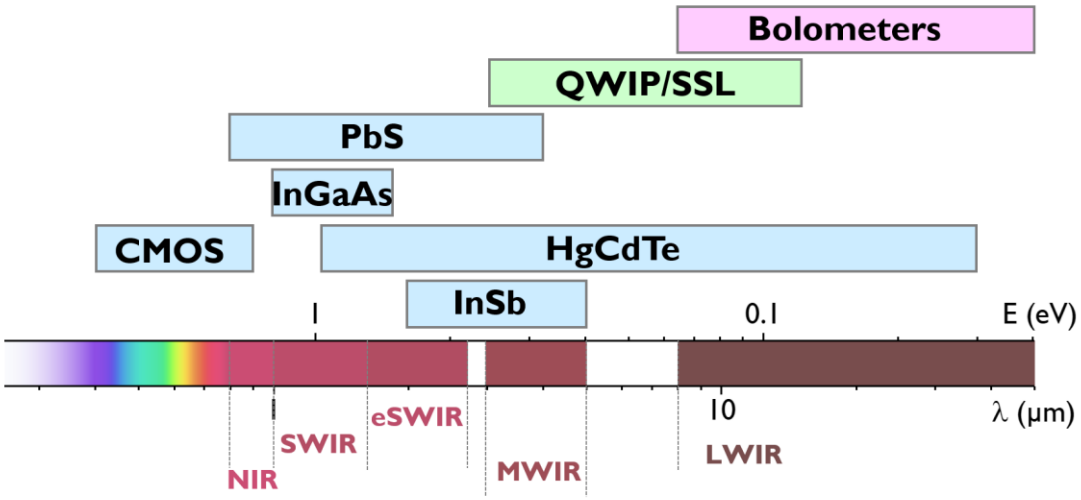

Figure 26 : Technologies existantes pour la détection IR. *Les rectangles bleus et verts correspondent aux détecteurs quantiques interbandes et inter sous-bandes. Le rectangle rose correspond au détecteur thermique.*

Les détecteurs quantiques se basent sur l'excitation d'un électron via absorption d'un photon. Pour ces détecteurs deux types de transition sont possibles : des transitions interbandes ou inter sous-bande. Dans le premier cas, le matériau actif est un semiconducteur de faible bande interdite. Ces semiconducteurs sont des matériaux III – V et II – VI.[71] L'accordabilité spectrale est rendue possible par l'utilisation d'alliages, voir ***Figure 27.*** Dans le très proche infrarouge les technologies à base de silicium sont possibles (jusqu'à 1.1 µm).

Dans le SWIR, la technologie la plus répandue et la plus performante est l'InGaAs (900 nm – 1.7 µm, et jusqu'à 2.5 µm pour l'InGaAs étendu). Cette technologie atteint de très hautes performances avec une détectivité de l'ordre de 10^{12} – 10^{13} Jones. Les films d'InGaAs sont fabriqués par épitaxie par jet moléculaire sur des substrats d'InP. Afin de permettre la croissance de l'InGaAs, les paramètres de maille doivent être accordés et il est difficile d'accorder spectralement l'énergie de transition simultanément. De plus cette couche active doit être hybridée à un circuit externe (*Read Out Integrated Circuit*, ROIC) en utilisant des billes d'indium, voir ***Figure 39***. Ces étapes de fabrication rendent ces détecteurs encore peu abordables et clairement impossible à intégrer pour des applications grand public telles que l'assistance à la conduite nocturne, le tri industriel ou les voitures autonomes. Une caméra coutante 5000 € est incompatible avec le marché automobile pour lequel les coûts doivent rester inférieur à 500 € : il faut développer une technologie de rupture. Il est aussi possible d'utiliser des chalcogénures de plomb pour la détection SWIR ; en revanche, ils sont moins sensibles.

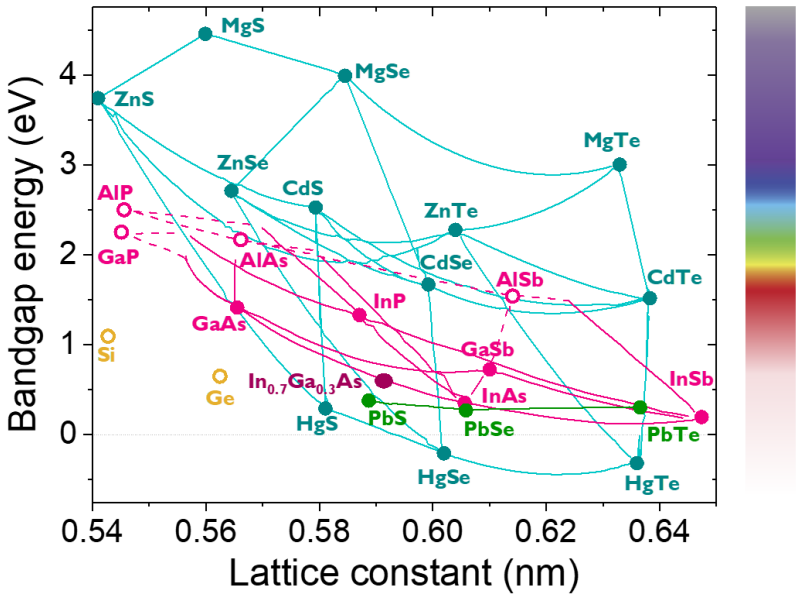

Figure 27 : Energie de bande interdite et paramètre de maille des semiconducteurs IV, III – V et II – VI.[72,73]

Dans le MWIR, deux technologies prédominent : HgCdTe[74] et InSb, voir ***Figure 26***. Les détecteurs à base d'InSb sont très sensibles jusqu'à 5.5 µm. En revanche, ils ne peuvent pas être étendus dans le LWIR à cause de leur énergie de bande interdite du matériau massif. HgTe étant un semi-métal, et HgTe et CdTe ayant des paramètres de maille très proches, voir ***Figure 27***, il est possible d'accéder à toute la gamme du MWIR et du LWIR en changeant le ratio Hg/Cd dans l'alliage. Ces détecteurs atteignent de hautes performances (10^{10} – 10^{11} Jones) mais leur coût est très élevé (jusqu'à 100 000 €). Dans ces gammes, les super-réseaux[75] de type II sont aussi efficaces. Ils consistent en un empilement de deux matériaux formant une hétérostructure de type II. Des bandes d'énergie sont formées et dépendent des paramètres du super-réseau.

Le second type de détecteur quantique est un détecteur intrabande ou inter sous-bandes. Au lieu d'obtenir l'accordabilité spectrale en utilisant des alliages, cette accordabilité provient du confinement quantique. Il est alors possible d'obtenir une transition au sein de la bande de conduction. Ces détecteurs permettent d'atteindre des transitions de faible énergie dans le MWIR et LWIR. Les QWIP[76] (*Quantum Well Infrared Photodetector*) sont des hétérostructures formées d'un semiconducteur confiné selon une direction. Les niveaux électroniques de la bande de conduction sont discrétisés et dépendent de la taille du puits.

Les performances des détecteurs IR sont élevées en revanche leurs coûts restent rédhibitoires pour un certain nombre d'applications. Il y a trois contributions au coût élevé d'un détecteur IR : (i) le coût de la croissance de la couche active (substrat et couche epitaxiée), (ii) la phase d'hybridation entre la couche active et le circuit externe et (iii) le conditionnement (contenant notamment les optiques et les systèmes de refroidissement). Il faut aborder ces trois aspects afin d'obtenir une réduction significative de coût. L'utilisation de nanocristaux colloïdaux[77] permettrait de réduire les coûts de ces détecteurs IR en s'affranchissant de la croissance par épitaxie et de la nécessité d'utiliser un substrat avec un bon accord de paramètres de maille. De plus les nanocristaux peuvent s'affranchir des étapes d'hybridation en les déposant directement à la surface de ROIC, voir ***Figure 39***b. Enfin, une utilisation à température ambiante ou l'utilisation d'un Peltier réduirait les coûts de conditionnement. Se placer dans la gamme SWIR où l'énergie de *gap* est relativement élevée (par rapport à l'énergie thermique) permet d'envisager un fonctionnement à température ambiante.

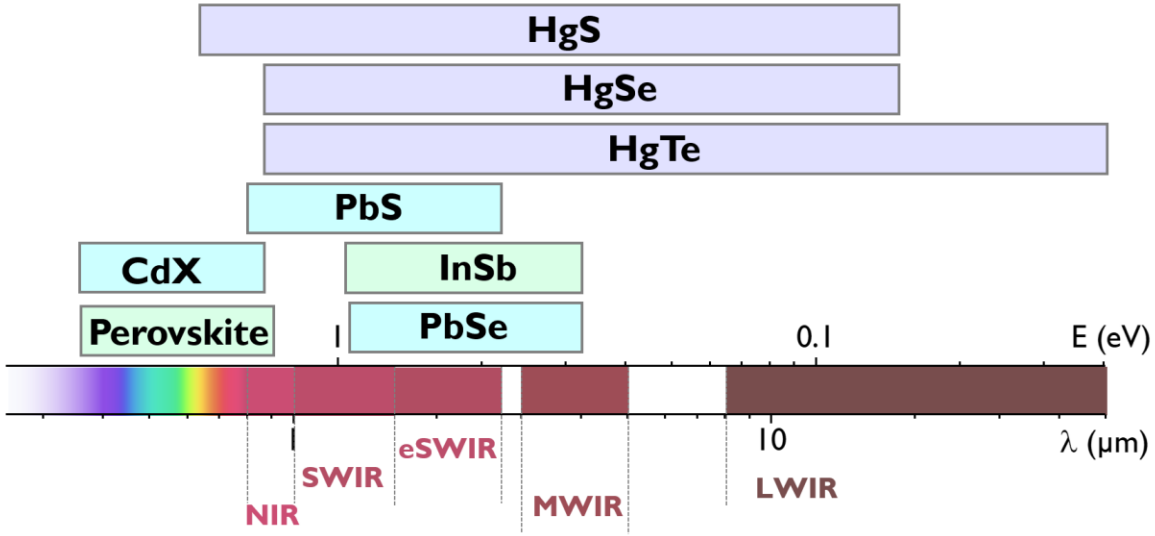

Figure 28 : Utilisation des nanocristaux colloïdaux pour la détection infrarouge.

Dans le visible les nanocristaux de chalcogénures de cadmium sont communément utilisés pour leurs énergies de bande interdite de leur matériau massif (entre 1.5 et 2.4 eV). Ces matériaux sont notamment utilisés pour leurs propriétés de luminescence. Dans le proche IR et le SWIR, les nanocristaux de chalcogénures de plomb peuvent être utilisés. Ces matériaux ont notamment été

étudiés pour leur intégration dans des cellules solaires et de nombreuses études existent sur leurs propriétés de photoconduction.[78,79] Dans cette gamme, les nanocristaux de HgTe fortement confinés sont aussi des candidats. La nature de semi-métal de HgTe et HgSe et de semiconducteur de faible bande interdite de HgS (0.25 eV) permet de sonder toute la gamme IR du NIR jusqu'au LIR, voir ***Figure 28***.[17,80–83]
Dans la suite de ce chapitre, je vais présenter les différents types de détecteurs utilisant des nanocristaux colloïdaux comme partie active. Dans un second temps j'étudierai en particulier les nanocristaux de HgTe et PbS pouvant être utilisés dans la gamme SWIR.

II. Les différents types de détecteur

Nous avons vu que le coût des détecteurs IR est rédhibitoire pour certaines applications grand public. L'utilisation de nanocristaux colloïdaux permet de réduire les coûts associés à la croissance de la couche active et à l'hybridation au circuit externe de lecture. Dans cette partie je vais présenter et détailler les spécificités et limites des différents types de détecteurs à base de nanocristaux colloïdaux. Le but est d'introduire les différentes géométries qui seront appliquées et étudiées durant mon travail de thèse.
Je commencerai par présenter les dispositifs en géométrie planaire qui sont les plus simples à fabriquer. Je présenterai ensuite les dispositifs en géométrie verticale qui permettent de s'affranchir de certaines limitations présentes en la géométrie planaire. Cette géométrie permet notamment de réduire le bruit. Enfin je parlerai d'intégration des nanocristaux dans des système imageurs. Lors de cet exposé les exemples présentés seront principalement orientés autour de HgTe et de PbS comme couche active puisque ce sont les nanocristaux que j'utiliserai par la suite et qu'ils sont particulièrement présents dans la littérature. Ce ne sont, bien entendu, pas les seuls nanocristaux étudiés pour la détection infrarouge (PbSe[78,84] et Ag_2Se[85,86] ont notamment été étudiés).

a. Photoconducteurs

Les dispositifs photoconducteurs (planaire) se composent de deux électrodes déposées sur un substrat (typiquement verre, saphir ou Si/SiO_2) sur lesquelles un film de nanocristaux est déposé, voir ***Figure 29***a. Une tension est appliquée entre les deux électrodes. Lorsque le dispositif est illuminé, une partie des photons est absorbée, créant des électrons et des trous qui sont ensuite collectés par les électrodes et augmentant ainsi le courant circulant dans le détecteur, voir ***Figure 29***b. Pour ces systèmes à faible énergies de *gap* et pour une température d'opération de 300 K, les caractéristiques I(V) sont majoritairement linéaires.
Cette géométrie planaire est la plus simple à mettre en œuvre car peu sensible à la qualité du film de nanocristaux. La fabrication des électrodes peut se faire par lithographie optique. Les nanocristaux sont déposés en utilisant des techniques classiques comme la *drop casting*[41,80] ou *spin coating*.[68] Cette géométrie planaire est robuste vis-à-vis des problèmes lors du dépôt tels que des fluctuations d'épaisseur, la présence d'agrégats, de trous dans le film ou de poussières. Les électrodes

les plus couramment utilisées sont des électrodes interdigitées[68,80,87] car elles permettent de collecter plus de courant. Un des avantages certains de cette géométrie est qu'elle permet l'apparition d'un gain photoconducteur.[88–91] Ce processus apparait souvent lorsque la mobilité d'un porteur est plus grande que celle de l'autre porteur. Dans ce cas, un porteur est collecté plus rapidement que le second et un autre porteur est réinjecté afin d'assurer la neutralité du film. Ainsi l'absorption d'un photon peut contribuer plusieurs fois dans le photocourant. En général, il existe un compromis à trouver entre gain photoconducteur et rapidité du détecteur (plus grand temps de vie des porteurs). En revanche pour un film de nanocristaux, le bruit est peu affecté par ce bruit photoconducteur. Dans les détecteurs à base de GaAs (III – V) le bruit limitant est le bruit de grenaille ($\delta I_{GR}^2 = 2eGI$), et il en résulte une augmentation du gain induisant une augmentation du bruit. Pour des détecteurs à base de nanocristaux le bruit en 1/f est limitant, ce qui réduit considérablement l'augmentation du bruit avec le gain photoconducteur.

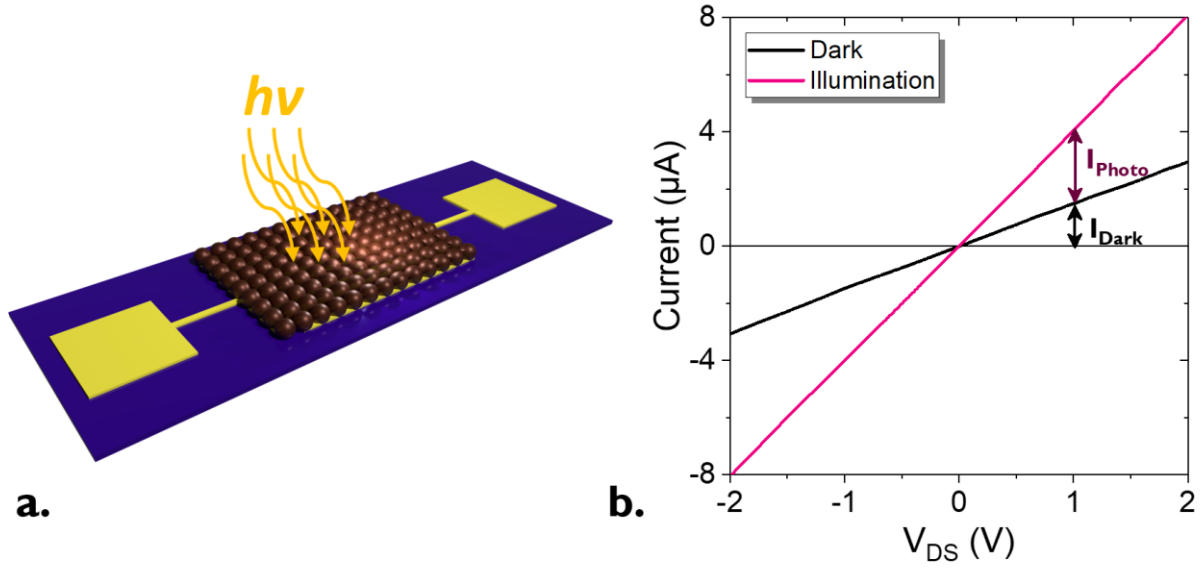

Figure 29 : Principe de fonctionnement d'un dispositif photoconducteur. *a. Schéma d'un dispositif photoconducteur. b. Caractéristique I(V) dans l'obscurité et sous illumination d'un tel dispositif.*

Cette géométrie a été utilisée dans un premier temps pour étudier les propriétés de transports et montrer les propriétés de photoconduction des nanocristaux colloïdaux. Pour des nanocristaux de HgTe des détectivités de 10^9 – 10^{10} à température ambiante dans le SWIR[82,92] et 80 – 100 K dans le MWIR[41,87] ont été obtenues avec des réponses rapides (< ms).
L'utilisation de cette géométrie simplifie l'étude de nouveau concept via leur robustesse vis-à-vis de la qualité du film. Dans la suite de ma thèse je m'intéresserai particulièrement à ce type de géométrie afin d'étudier des mécanismes complexes au sein d'un film de nanocristaux (voir chapitre 3). J'étudierai notamment le couplage lumière-matière au sein d'un film de nanocristaux.

b. Phototransistors

Un phototransistor est une combinaison d'un dispositif photoconducteur et d'un FET. L'avantage par rapport à un simple dispositif photoconducteur est la possibilité de moduler le nombre de porteurs au sein du film pour moduler le point de fonctionnement. Il est notamment possible d'augmenter la réponse avec la tension de grille voir ***Figure 30***a. On cherche donc à identifier un point de fonctionnement qui minimise le courant d'obscurité. Ces dispositifs ont notamment été utilisés sur des nanocristaux colloidaux[93] et particulièrement sur des nanocristaux de HgTe[54,94,95] et de PbS.[96]

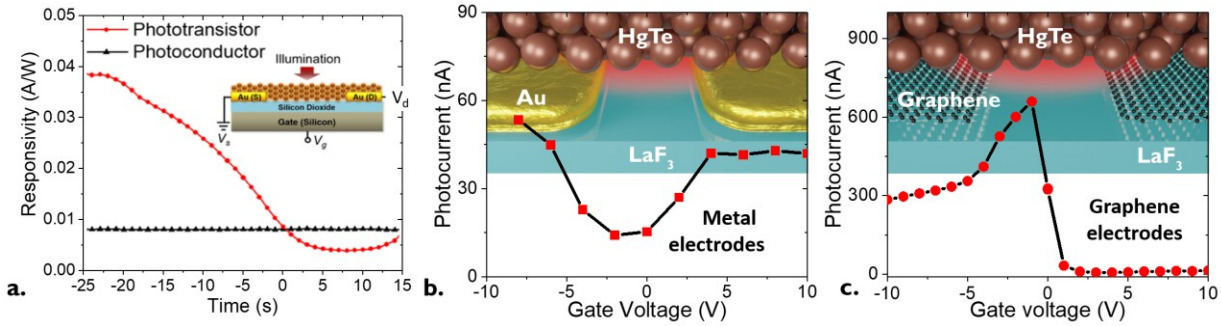

Figure 30 : Présentation de dispositifs phototransistors. *a. Réponse d'un photodétecteur et d'un phototransistor lorsque la tension de grille est modulée au cours du temps. Figure adaptée de* [95]*. b. (resp. c.) Modulation du photocourant lorsqu'une tension de grille (LaF_3) est appliquée pour un phototransistor dont les électrodes sont faites en or (resp. en graphène). Figures adaptées de 54.*

En revanche, les phototransistors ont quelques limites. Le courant d'obscurité et le photocourant sont tous deux affectés, de façon semblable par l'effet de grille, ***Figure 30***b.[38,53,95,97] Lorsqu'on cherche à obtenir des faibles courants d'obscurité (pour des applications ou le nombre de photons est réduit) la réponse est aussi minimale. Dans le cas où la réponse est maximale, le courant d'obscurité est aussi maximal. En revanche le photocourant est moins affecté que le courant d'obscurité, il existe donc bien un point de fonctionnement où le rapport signal sur bruit est maximal. La seule exception rapportée dans la littérature à cette dépendance similaire du photocourant et du courant d'obscurité, est due à l'utilisation d'électrodes de graphène (pour le drain et la source) au lieu d'électrodes métalliques.[54] En utilisant ces électrodes il est possible de générer une jonction p–n et d'obtenir un maximum de photocourant pour un courant d'obscurité minimal, voir ***Figure 30***c.

Une seconde limitation est la dépendance du temps de réponse avec la tension de grille. Lorsque la photoréponse est augmentée, le temps de réponse est augmenté.[53] Enfin les FETs et donc les phototransistors sont basés sur un effet de grille de surface et donc ne modulent le dopage que sur de faibles épaisseurs (< 50 m) ce qui limite largement l'absorption et donc la réponse. Une façon de contrebalancer cet effet de surface est d'introduire des résonateurs.[56]

Les dispositifs planaires (photoconducteurs et phototransistors) nécessitent l'application d'une tension. Il en résulte que ces dispositifs ont un fort courant d'obscurité et donc un fort bruit. Cela limite le rapport signal sur bruit que l'on peut obtenir.

c. Photodiodes

Les photodiodes se basent classiquement sur un empilement vertical. Dans ce cas les électrodes sont différentes. La structure brise la symétrie de conduction entre les électrons et les trous et crée un champ électrique induit existe dans ce dispositif. Cela permet un fonctionnement à 0 V, réduisant considérablement le courant d'obscurité et le bruit associé. La caractéristique I(V) dans l'obscurité est asymétrique et présente un caractère rectificatif. Aux vues des différences de travail de sortie des deux électrodes, un sens de circulation est favorisé tandis que le second est bloqué à cause de la présence de barrières. Lorsque la photodiode est illuminée, les charges induites par l'absorption de photons sont séparées par le champ électrique induit, créant ainsi un photocourant, voir ***Figure 31***a.

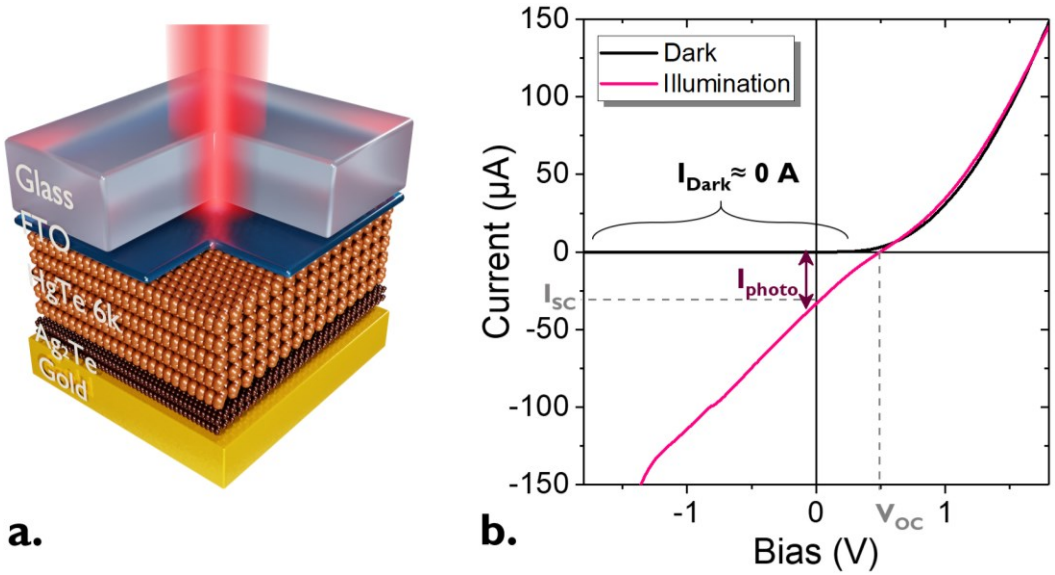

Figure 31 : Principe de fonctionnement d'une photodiode. *a. Schéma d'une photodiode. Elle repose sur l'empilement suivant (de haut en bas) : verre/ FTO/ HgTe/Ag_2Te/Au. b. Caractéristique I(V) dans le noir et sous illumination d'une photodiode.*

Les photodiodes les plus courantes reposent sur un film de nanocristaux entre une électrode métallique et une électrode semi-transparente, voir ***Figure 31***b. Cette dernière peut être composée d'un oxyde conducteur transparent tel que l'ITO ou le FTO,[31,68,98,99] d'une grille métallique[37] ou de graphène.[55] Dans le cas où le substrat est du côté de l'électrode transparente, le substrat doit être transparent dans la gamme d'intérêt du détecteur (verre, saphir, Si poli double face). Une difficulté

des photodiodes est leur fabrication. En effet le dépôt du film de nanocristaux doit être bien contrôlé pour éviter les problèmes de trous ou poussières qui résulteraient en un court-circuit de la diode. De plus le contrôle de l'épaisseur du film de nanocristaux devient particulièrement critique.

Un exemple de dispositif vertical à base de nanocristaux est l'empilement suivant : verre/ITO/TiO_2/n-PbS/p-PbS/MoO_3/Au.[99] Les couches de TiO_2 et de MoO_3 sont des couches de transport d'électrons et de trous respectivement. Le dopage n ou p des couches de nanocristaux de PbS est obtenu en changeant de ligand, voir ***Figure 21***c. Cet empilement a d'abord été développé pour des applications de cellules solaires avec une absorption à 940 nm mais fonctionne aussi pour la photodétection.[100]
Dans le SWIR et le MWIR, des photodiodes de HgTe ont été étudiées.[37,68,98,101–103] Pour ces énergies de *gap* plus faibles, les couches d'extraction de large énergie de bande interdite (tel que TiO_2 et de MoO_3) sont retirées pour éviter de mauvais alignements de bandes qui filtreraient les photocharges. Il est possible de les remplacer par l'ajout d'une barrière unipolaire[61] : cette couche permet de réduire l'injection de porteurs dans le noir tout en laissant le photocourant circuler. La meilleure photodiode de la littérature est présentée par Ackermann et al.[104] Celle-ci repose sur l'empilement : saphir/ITO/HgTe/Hg:Ag_2Te/Au. Les principales caractéristiques de cette diode sont la chimie de surface des nanocristaux de HgTe et la présence d'une couche d'extraction de trous de Ag_2Te (partiellement échangé en Hg). Cette diode atteint une détectivité de 10^{12} Jones à 200 K (coupure à 2.5 µm), ce qui est comparable à des dispositifs commerciaux.

d. Dispositifs d'imagerie

Nous avons vu précédemment que l'imagerie IR est une application possible pour les nanocristaux colloïdaux. Les démonstrations d'imageur sont relativement récentes puisque ceux-ci nécessitent une certaine maturité du matériaux (stabilité, dépôt). Deux stratégies sont possibles pour faire de l'imagerie. La première consiste à utiliser un pixel unique et de scanner (à l'aide d'une lentille) point par point une scène, voir ***Figure 32***a et b.[98,103,105] Cette méthode est simple mais est relativement lente (déplacement mécanique) et peu adaptée pour l'acquisition de vidéos.

La seconde stratégie repose sur le développement de matrice de plan focal (*Focal Plane Array*, FPA) couplée à des électroniques basées sur du Si. C'est une étape critique pour la réduction de coût des détecteurs/imageurs IR. Les premiers ROICs fonctionnalisés avec des nanocristaux de HgTe absorbent dans la gamme MWIR[106,107] (avec une longueur d'onde de coupure à 5 µm). Dans le SWIR le premier dispositif multipixels avec des nanocristaux de HgTe repose sur une matrice 10×10 pixels permettant de retrouver le profil d'un faisceau laser, voir ***Figure 32***c – e.[108] En améliorant les qualités des encres de nanocristaux et leur dépôt, il est possible de déposer un film de nanocristaux sur des matrices de plan focal VGA et de réaliser de l'imagerie IR passive (uniquement lumière naturelle), voir ***Figure 32***f. Aucune rémanence n'est visible et le temps de réponse est compatible avec l'enregistrement de vidéos.[109]

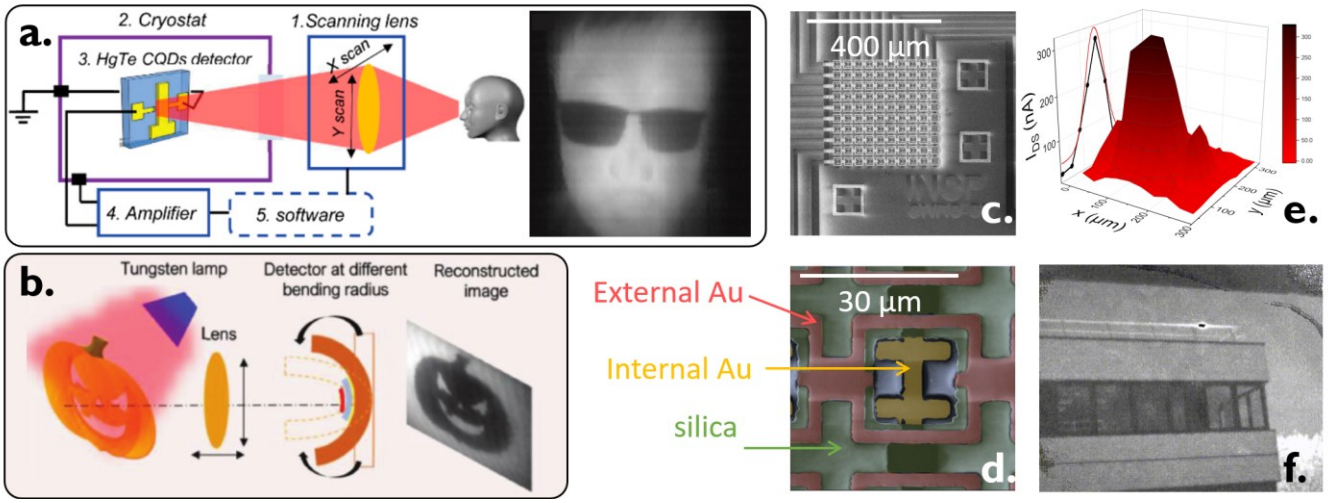

Figure 32 : Présentation des dispositifs d'imagerie à base de nanocristaux colloïdaux. *a. Illustration d'un système d'imagerie dans le MWIR à l'aide d'un pixel unique.*[105] *b. Système d'imagerie utilisant un substrat flexible pour corriger les défauts d'aberration de la lentille.*[103] *c. Matrice de pixels 10 × 10. d. Zoom sur un pixel de la matrice présenté partie c. e. Courant mesuré des pixels sous illumination d'un faisceau laser. c – e sont adaptés selon* [108]*. f. Image IR prise avec un film de HgTe connecté à un ROIC silicium.*[109]

Après cet état de l'art sur les dispositifs de photodétection et d'imagerie infrarouge, la suite de ce chapitre porte sur l'étude expérimentale que j'ai réalisée, des nanocristaux de HgTe et PbS. Ces nanocristaux SWIR seront ensuite utilisés dans tous les chapitres suivants.

III. Etude des nanocristaux SWIR

Dans les parties précédentes, j'ai présenté les différentes plages spectrales de l'infrarouge et les particularités de chacune d'entre elles. Pour mon projet de thèse, le SWIR est la gamme d'intérêt. Le développement de technologies alternatives à l'InGaAs permettrait d'atteindre de nouvelles applications nécessitant des bas-coûts telles que le LIDAR et le tri industriel. L'utilisation des nanocristaux colloïdaux permet de réduire le coût de fabrication de la couche active et faciliter l'intégration dans un ROIC. Enfin la gamme SWIR permet de réduire l'utilisation de systèmes de refroidissement.

Avant de pouvoir intégrer les nanocristaux dans des détecteurs, je vais présenter une étude des propriétés des nanocristaux de HgTe et PbS dans la gamme SWIR. Je commencerai par présenter les deux matériaux d'intérêt ainsi que leurs propriétés dans l'obscurité. J'étudierai ensuite leurs propriétés de photoconduction et leur stabilité vis-à-vis d'un recuit pour leur intégration dans des dispositifs complexes. Je finirai par montrer qu'il est possible d'intégrer ces nanocristaux sur un circuit de lecture afin de réaliser de l'imagerie passive dans le SWIR.

a. Matériaux

Pour la gamme SWIR, deux matériaux candidats sont suffisamment matures pour envisager leurs intégrations dans des dispositifs hautes performances. Les nanocristaux de PbS ont été largement étudiés jusqu'à leur intégration dans des cellules solaires dans le proche infrarouge.[99,100] Pour ces longueurs d'onde des nanocristaux très confinés (3 – 4 nm) sont utilisés. Dans le but d'atteindre des longueurs d'onde comparable à l'InGaAs (1.7 µm ou 6000 cm^{-1} ou 0.75 eV de coupure) des nanocristaux plus larges (sphères de diamètre ≈ 8 nm) doivent être synthétisés. Les nanocristaux de HgTe ont quant à eux suscité un engouement pour la détection MWIR et eSWIR.[31,95,98,110] Dans ce cas des nanocristaux plus confinés (plus petits) doivent être synthétisés.

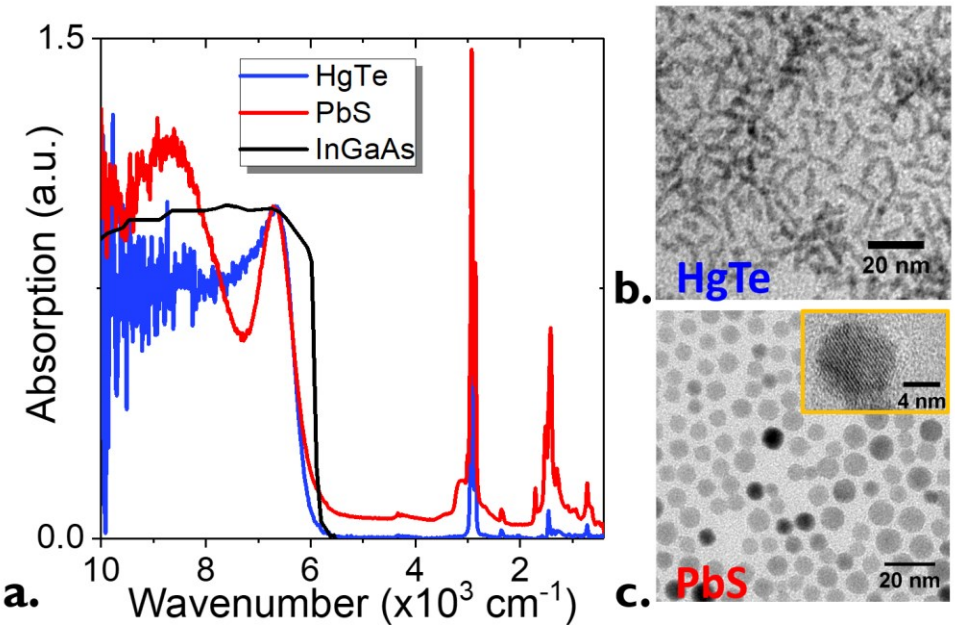

Figure 33 : Présentation des matériaux utilisés dans cette étude. *a. Spectre d'absorption des nanocristaux de HgTe et PbS. Pour comparaison, le spectre de l'InGaAs est aussi tracé. b. Image TEM de nanocristaux de HgTe pour une coupure à 1.7 µm. c. Image TEM de nanocristaux de PbS présentant une coupure à 1.7 µm. En insert : une image haute résolution d'un nanocristal de PbS.*

La ***Figure 33*** présente les deux matériaux que j'ai utilisés dans la suite de ce chapitre. Les nanocristaux ont été synthétisés selon les procédures développées par Keuleyan[17] *et al.* pour HgTe et Moreels[18] *et al.* pour PbS. Ces synthèses sont décrites dans les annexes. Les temps et températures de synthèse ont été adaptés pour faire correspondre la longueur d'onde de coupure des nanocristaux à celle d'un détecteur d'InGaAs (1.7 µm ou 6000 cm^{-1}), voir ***Figure 33***a. L'absorption au-dessus de 6000 cm^{-1} correspond à l'absorption des nanocristaux. Les nanocristaux présentent un pic excitonique à 6700 cm^{-1} (ou 1.5 µm). Les pics entre 400 et 4000 cm^{-1} correspondent aux ligands organiques autour

des nanocristaux en fin de synthèse. En particulier le pic à 2900 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C–H. Des images de microscopie électronique (TEM) des nanocristaux de HgTe et de PbS sont donnés ***Figure 33***b et c respectivement. Les nanocristaux de HgTe ont une forme asymétrique de tripodes planaires.[111] Les branches de ces tripodes font 8 nm de long et 3 nm de diamètre. HgTe est un semi-métal (*i.e.* énergie de *gap* nulle) donc l'énergie de *gap* optique observée est uniquement due au confinement quantique. PbS étant un semiconducteur d'énergie de *gap* de 0.4 eV, des particules plus larges (*i.e.* moins confinées) que celles de HgTe doivent être synthétisées pour obtenir la même longueur d'onde de coupure. Les nanocristaux de PbS sont des sphères de 8 nm de diamètre, voir ***Figure 33***c.

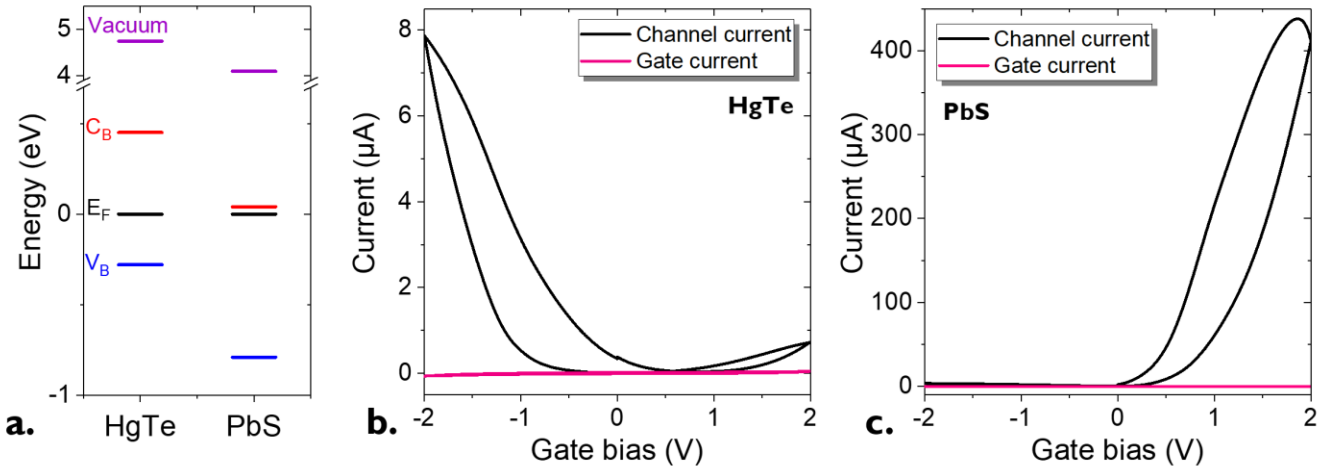

Figure 34 : Structure électronique des nanocristaux de HgTe et de PbS. *a. Diagramme d'énergie de HgTe et PbS. b. (resp. c.) Courbes de transfert de nanocristaux de HgTe (resp. de PbS). Les ligands sont des molécules d'EDT.*

Dans un premier temps je réalise une étude sur les propriétés de transport sous obscurité de ces nanocristaux. Ces nanocristaux sont alors déposés sur des électrodes interdigitées (voir Annexes IV pour plus de détails) et le film est échangé en ligands afin d'augmenter le couplage interparticules. Le ligand éthanedithiol (EDT, $C_2H_6S_2$) est choisi pour HgTe et PbS car le soufre possède une forte affinité pour les atomes de mercure et de plomb de surface. Il est important de choisir le même ligand pour ces deux nanocristaux : les ligands jouent un rôle majeur dans le transport (mobilité et type de porteurs majoritaires) au sein d'un film de nanocristaux. L'utilisation d'un ligand identique pour HgTe et PbS permet de réaliser une comparaison entre ces deux matériaux.
Ces films de nanocristaux présentent tous deux une dépendance en température similaire. Il est important de déterminer cette dépendance afin de savoir si la réduction en température permet une augmentation des performances (réduction du bruit). Une énergie d'activation autour de 150 meV est mesurée pour ces deux matériaux.[108] Cette valeur inférieure à la moitié de l'énergie de *gap* ($E_G/2 = 370\ meV$) indique que ces nanocristaux sont non-intrinsèques.
Afin de déterminer le niveau de dopage de ces films de nanocristaux, j'ai réalisé des transistors (FETs) dont le canal est fait de ces films. Une grille électrolytique ($LiClO_4$ dans une matrice de

PEG) est déposée sur les films de nanocristaux échangés en ligand. Les courbes de transfert des nanocristaux de HgTe et PbS sont donnés ***Figure 34***b et c respectivement. Le PbS présente un fort caractère n (augmentation de la conduction sous injection d'électrons, du côté positif des tensions de grille), voir ***Figure 34***c. La courbe de transfert des nanocristaux de HgTe présente une augmentation de conduction du côté positif et négatif des tensions de grille avec une intensité plus importante du côté négatif, voir ***Figure 34***b. Les nanocristaux de HgTe conduisent à la fois les trous et les électrons, et présentent donc un caractère ambipolaire un peu plus p. Ces observations sont confirmées par la reconstruction du spectre électronique réalisée avec des mesures de photoémission sur la ligne Tempo au synchrotron SOLEIL, voir ***Figure 34***a. Pour PbS, le niveau de Fermi est résonant avec le niveau $1S_e$, confirmant le caractère n des nanocristaux. Pour HgTe le niveau de Fermi se trouve dans la partie inférieure du *gap* mais en restant loin de la bande de valence, ce qui correspond au caractère ambipolaire légèrement p de ces nanocristaux.

Afin d'intégrer ces nanocristaux dans des dispositifs plus complexes tels que des jonctions p–n ou des photodiodes, il est nécessaire de pouvoir contrôler le dopage (i.e. nature des porteurs majoritaires) au sein du film de nanocristaux. Nous avons déjà vu au chapitre précédent que le contrôle du dopage peut être réalisé par le contrôle de la chimie de surface, voir ***Figure 21***. Cette étude a déjà été conduite sur PbS notamment pour l'intégration des nanocristaux dans des cellules solaires,[62–64] voir ***Figure 21***c. En revanche, aucune étude n'a été réalisées pour les nanocristaux de HgTe dans cette gamme de longueurs d'onde.

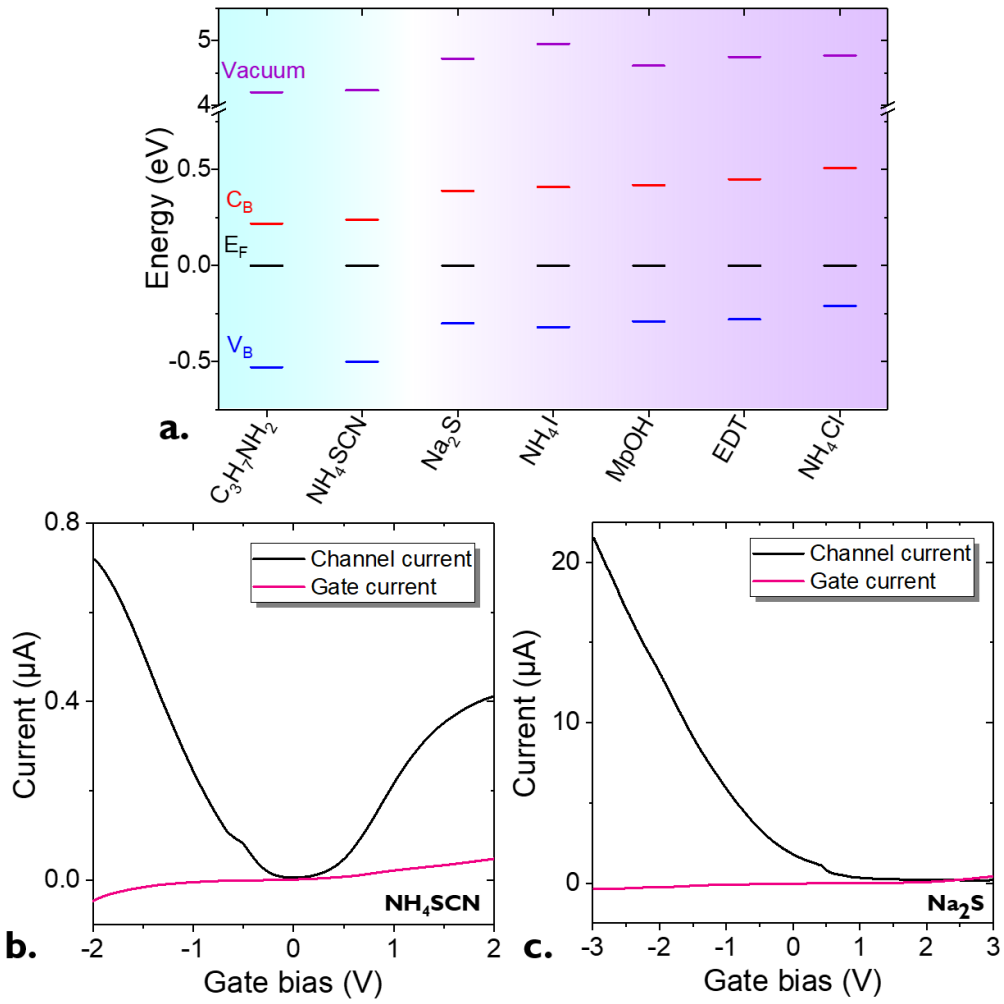

Figure 35 : Effet des ligands sur des nanocristaux de HgTe. *a. Digramme d'énergie pour des nanocristaux de HgTe 6k avec différentes chimies de surface. b. (resp c.) Courbe de transfert pour des nanocristaux de HgTe 6k avec SCN^- (resp. S^{2-}) pour ligand.*

J'ai donc réalisé une étude similaire sur des nanocristaux de HgTe 6k (coupure à 6000 cm^{-1} ou 1.7 µm). En plus d'améliorer le couplage interparticules, la chimie de surface permet de modifier le spectre électronique. Lorsque les ligands natifs de DDT sont échangés pour des ligands plus courts, un décalage vers le rouge de l'énergie (< 40 meV) de transition est observé.[108] Ce décalage est souvent observé et généralement attribué à une plus large délocalisation de la fonction d'onde et donc à une réduction du confinement. En revanche, ce décalage reste petit devant l'énergie du *gap*. La position du niveau de Fermi dans le *gap* est fortement modulée par la chimie de surface, voir ***Figure 35***a. La modification du ligand induit un changement du dipôle de surface associé et il en résulte une courbure de bande. Cette modification s'observe par une augmentation de l'énergie du vide par rapport au niveau de Fermi[62] :

$$\Delta E_{Vide} = -N \frac{\mu_{ligand}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{ligand}} \qquad (12)$$

Avec N la densité de surface des dipôles autour des nanocristaux, μ_{ligand} l'amplitude moyenne du dipôle de surface, et ε_{ligand} la constante diélectrique des ligands (de l'ordre de 2 pour des matériaux organique). Une augmentation du niveau du vide par rapport au niveau de Fermi est bien observée, voir ***Figure 35***a. Un décalage du niveau de Fermi au sein du gap est aussi visible. Ce décalage induit par les dipôles de surface est indépendant de l'énergie de *gap* des nanocristaux et est donc plus important pour des transitions de faibles énergies que pour des transitions dans le visible. Le niveau de Fermi peut être déplacé de 0.3 eV (soit 40 % de l'énergie de *gap*). Ainsi lorsque les nanocristaux de HgTe sont entourés d'ion thiocyanate (SCN^-), le niveau de fermi est dans la partie supérieure du *gap*. Les courbes de transfert réalisées avec un film de HgTe entouré d'ion thiocyanate présentent une augmentation de la conduction pour des valeurs négatives et positives de tensions de grille, voir ***Figure 35***b. Le film présente un caractère ambipolaire. En revanche lors que des ions sulfures S^{2-} (dont le dipôle et/ou la densité de surface, N, est plus grand[36] que celui de SCN^-) sont utilisés comme ligands, la courbe de transfert ne présente qu'une conduction pour des tensions de grille négatives, voir ***Figure 35***c. Dans ce cas les nanocristaux présentent uniquement un caractère p et le niveau de Fermi est dans la partie inférieure du *gap*. Ainsi, tout comme pour des films de PbS,[62–64] il est possible de moduler la nature des porteurs majoritaires au sein de films de HgTe.

b. Propriétés de photoconduction

Nous nous sommes intéressés aux propriétés de transport dans l'obscurité. Afin d'utiliser ces nanocristaux de HgTe et de PbS dans des dispositifs de détection, il est nécessaire de s'intéresser à leurs propriétés de phototransport. Des films d'environ 150 nm, de HgTe et de PbS sont réalisés et échangés en ligand (EDT, voir Annexes II pour plus de détails). Sous illumination par une source laser à 1.55 µm (résonant avec le pic excitonique des nanocristaux), une photoréponse (*i.e.* augmentation de la conduction sous illumination) est observée, voir ***Figure 36***a. Ce photocourant est corrélé à la puissance optique reçue par le film. La dépendance du photocourant avec la puissance optique incidente est donnée ***Figure 36***b. Pour des nanocristaux cette dépendance est approximée par une loi puissance dont l'exposant dépend des processus de recombinaison existant au sein du film. Lorsque l'exposant vaut 1, on parle de processus monomoléculaire ou la recombinaison des porteurs se fait *via* des états de pièges. Lorsqu'il vaut 0.5, il y a majoritairement une recombinaison électron-trou (processus bimoléculaire). L'exposant vaut 0.6 pour HgTe et 0.5 pour PbS. C'est donc ce second processus qui est impliqué dans les films de HgTe et de PbS. La réponse associée à ces films, $\mathcal{R}$, est mesurée égale à 3.5 et 1.1 $mA.W^{-1}$ pour HgTe et PbS respectivement à des faibles puissance optique (0.2 mW à 1.55 µm).

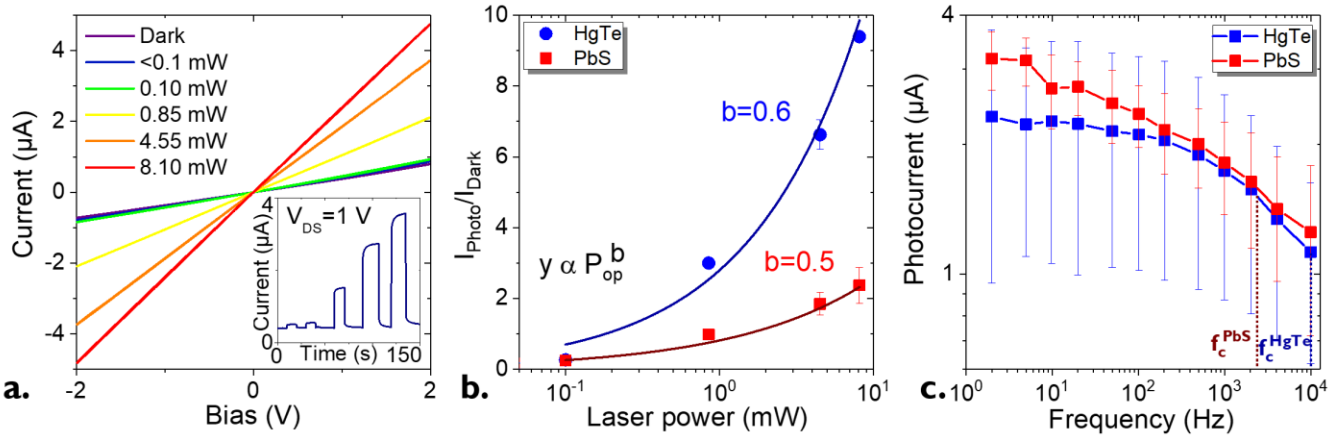

Figure 36 : Propriétés de photoconduction des nanocristaux de HgTe et PbS. *a. Caractéristiques I(V) dans le noir et sous illumination d'un film de HgTe échangé EDT. En insert : courant mesuré lorsque des impulsions de lumière sont envoyés sur le film. b. Ratio du photocourant par le courant d'obscurité en fonction de la puissance laser envoyée. c. Diagramme de Bode de films de HgTe et de PbS. L'illumination est réalisée avec une diode laser à 1.55 µm.*

Les nanocristaux de HgTe et de PbS présentent des propriétés de photoconduction similaire. Pour des applications d'imagerie, il est nécessaire d'avoir des nanocristaux avec un temps de réponse rapide (> 25 Hz). Il nous faut donc estimer la bande passante de nos films. ***Figure 36***c, les diagrammes de Bode des nanocristaux de HgTe et de PbS sont donnés. Les fréquences de coupure sont de 2 kHz et 10 kHz pour HgTe et PbS respectivement, et ainsi compatibles avec des applications d'imagerie.

c. Effets d'un recuit sur un film de nanocristaux

Pour ces matériaux et dans cette géométrie, la détectivité mesurée est de l'ordre de $10^7 - 10^8$ Jones.[108] Il existe plusieurs stratégies pour augmenter les performances. Il est possible d'augmenter l'épaisseur du film de nanocristaux pour absorber plus de lumière et augmenter la réponse. Il est aussi possible d'intégrer ces matériaux dans des systèmes plus complexes comme des photodiodes (afin de réduire le bruit) ou des dispositifs induisant des résonances optiques (pour augmenter l'absorption, voir chapitre suivant). La fabrication de ces dispositifs peut passer par des étapes de recuit ou des étapes d'encapsulation souvent conduites à hautes températures (> 100 °C). Dans ces deux cas, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de dégradation de ces matériaux vis-à-vis d'un recuit.

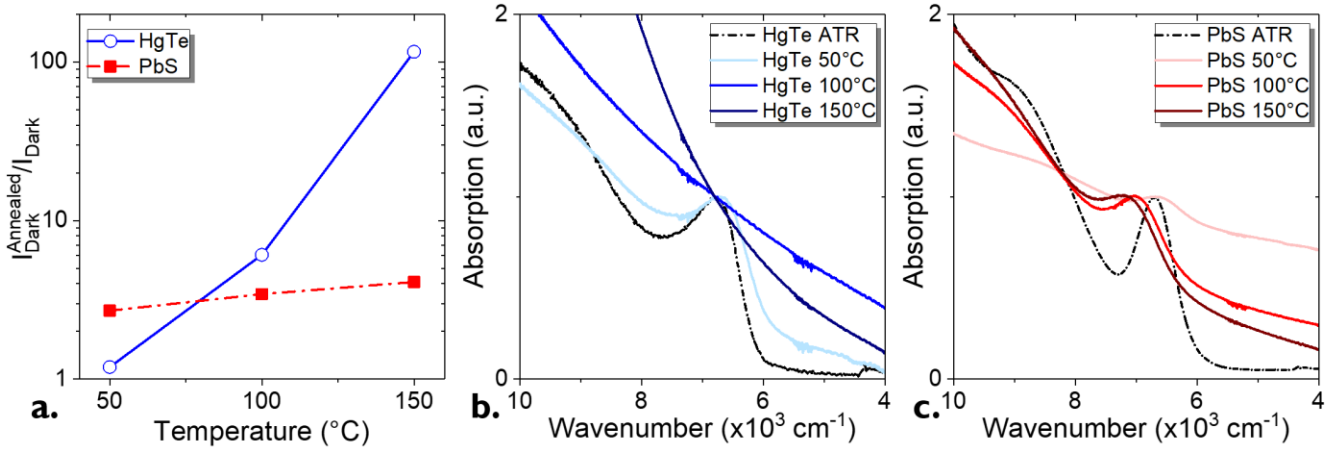

Figure 37 : Effets du recuit sur les films de nanocristaux. *a. Evolution du courant d'obscurité (normalisé par le courant avant recuit) en fonction de la température de recuit. b. (resp. c.) Evolution du spectre d'absorption en fonction de la température de recuit pour un film de HgTe (Resp. PbS). Le recuit est effectué à l'air pendant 15 min.*

La ***Figure 37*** présente les effets d'un recuit sur le film de nanocristaux. Lorsque de HgTe est recuit à des températures supérieures à 50 °C le courant d'obscurité est drastiquement augmenté et le spectre d'absorption ne présente plus de pic excitonique, voir ***Figure 37***a et b. L'étude par photoémission XPS de ce film permet de déduire les éléments présents dans le film de nanocristaux. Il peut donner des informations sur la présence éventuelle d'oxydes ou de contaminants pouvant réagir avec les nanocristaux. L'étude du pic associé à l'état Hg 4f permet de voir uniquement deux contributions pour les nanocristaux de HgTe. Celles-ci correspondent aux Hg liés aux Te (contribution de plus forte intensité, BE(Hg $4f_{7/2}$)=100.37 eV) et aux Hg liés aux S de surface (BE(Hg $4f_{7/2}$)=100.9 eV), voir ***Figure 38***a. Aucune trace d'oxydation n'est visible. La dégradation provient de la coalescence des nanocristaux. Ces nanocristaux sont synthétisés à une température de 58 °C. Lorsque ce matériau est recuit au-delà de sa température de synthèse, les nanocristaux coalescent, ce qui réduit le confinement et donc augmente le courant d'obscurité. En effet, le courant d'obscurité peut être exprimé par une loi d'Arrhenius :

$$I_{Dark} \propto e^{-E_A/k_BT} \qquad (13)$$

Avec E_A l'énergie d'activation. Cette énergie d'activation est égale pour un matériau intrinsèque à la moitié de l'énergie de *gap*. Ainsi la réduction de l'énergie de *gap* du matériau implique une augmentation drastique du courant d'obscurité visible ***Figure 37***a.

Lorsque le film de PbS est recuit, le courant d'obscurité n'est que peu affecté. En revanche au-delà de 50 °C, un décalage vers le bleu est visible sur les spectres d'absorption. L'étude du pic de Pb 4f permet de comprendre cette observation. 4 contributions sont observées aux énergies suivantes : 137.15, 138.19, 138.87 et 139.5, voir ***Figure 38***b. Celles-ci correspondent à Pb^0, PbS, $PbCl_2$ (précurseur) et PbO. Le recuit de PbS induit la formation d'une coque de PbO. La dimension

effective de PbS est réduite et le confinement augmente (décalage vers le bleu). Lorsque ces nanocristaux sont recuits en boîte à gants (atmosphère inerte sans oxygène), le courant d'obscurité augmente et, tout comme les HgTe, ces nanocristaux coalescent.

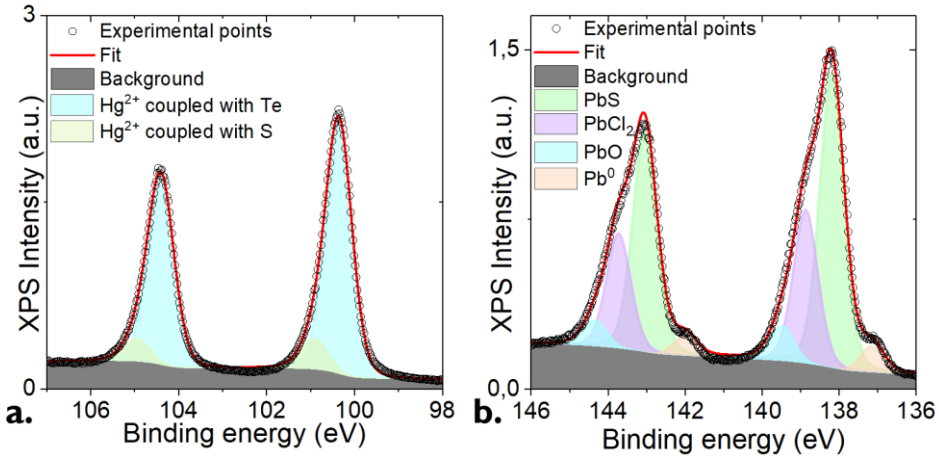

Figure 38 : Etude XPS des nanocristaux de HgTe et de PbS. *a. Etude du pic de Hg 4f dans un film de HgTe. b. Etude du pic de Pb 4f dans un film de PbS.*

Les mécanismes de dégradations sont différents pour ces deux matériaux mais dans les deux cas, les étapes de recuit sont à proscrire lorsque le film de nanocristaux est déposé. Dans la suite de ce manuscrit, je vais présenter des films de nanocristaux à couplage lumière-matière augmenté. Lors du design de mes résonateurs (voir chapitres 3 et 4), il est important de prendre en compte que les étapes de lithographie (nécessitant des recuits) doivent se faire avant le dépôt du film de nanocristaux.

d. Vers une caméra IR

Nous avons vu dans la partie précédente que les nanocristaux de HgTe et de PbS présentent des propriétés de photoconduction rapide. Le couplage de ces nanocristaux à des ROICs est largement simplifié par rapport à des semiconducteurs épitaxiés. L'InGaAs est d'abord déposé sur un substrat d'InP par MBE. Afin de coupler l'InGaAs et le ROIC, des billes d'indium sont déposées sur chaque pixel afin de réaliser l'hybridation, voir ***Figure 39***a. Cette étape a un faible rendement, ce qui ajoute des coûts de production. De plus l'utilisation de ces billes d'indium rend difficile la réduction de taille des pixels au-dessous de 10 – 15 µm. Pour les nanocristaux colloïdaux, afin de réaliser un film, une encre est simplement déposée directement sur le ROIC[106,107] par *spin-coating*, voir ***Figure 39***b. En plus de la réduction de coût induite par la simplicité de cette technique, la taille des pixels n'est plus limitée et peut-être réduite jusqu'à 1.8 µm.

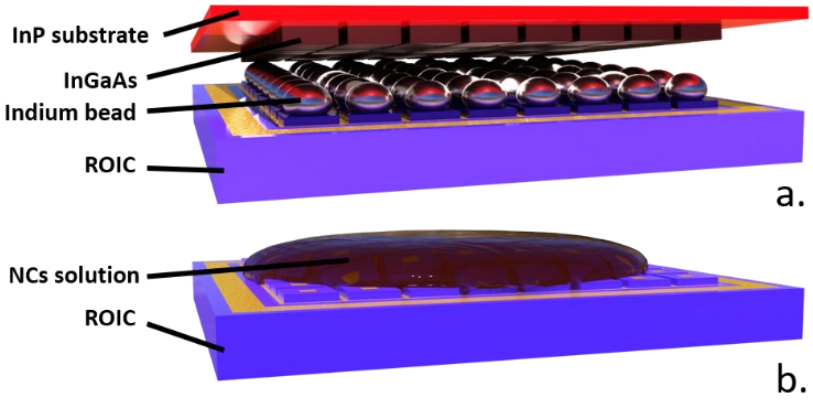

Figure 39 : Etape d'hybridation pour la fabrication d'une caméra IR. *a. Hybridation d'une couche d'InGaAs à un ROIC. b. Dépôt d'un film de nanocristaux sur un ROIC.*

Dans le SWIR, le premier dispositif multipixels se base sur une matrice 10×10 pixels[108], voir ***Figure 40***a. Ce dispositif multipixel permet de démontrer la faisabilité d'un imageur en utilisant une encre de HgTe et il est possible d'imager un faisceau laser et d'en déterminer le profil,[31] voir ***Figure 40***b. En améliorant encore la qualité de l'encre et du dépôt de nanocristaux, il est possible de réaliser de l'imagerie passive. Les nanocristaux sont déposés sur un ROIC format VGA (640 × 480 pixels) de New Imaging Technologies (NIT). Un filtre retirant les photons visibles est placé devant la caméra. Une vidéo est réalisée en imagerie passive (sans source) dans le NIR et SWIR.[109] Bien que quelques pixels ne fonctionnent pas sur les bords de l'image, une imagerie rapide est sans rémanence est réalisée, voir ***Figure 40***c.
Le travail sur ces imageurs est réalisé largement par Charlie Gréboval, doctorant de l'équipe à l'INSP, et par Simon Ferré, ingénieur chez NIT (New Imaging Technologies).

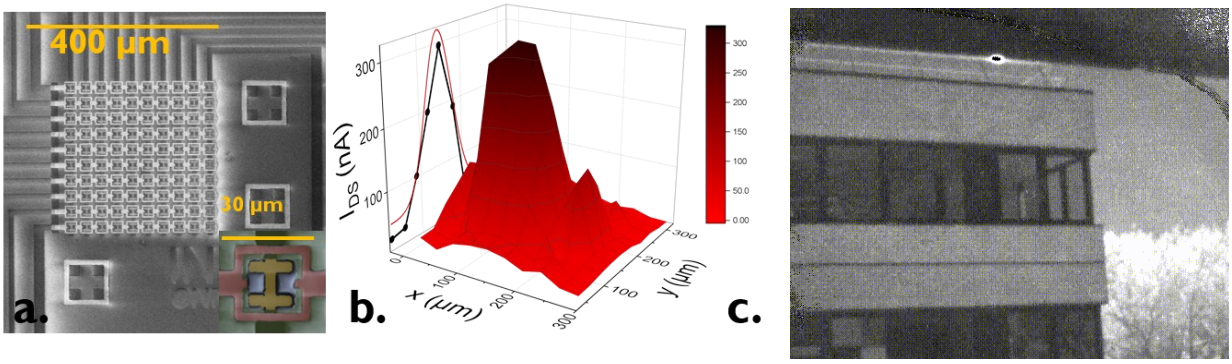

Figure 40 : Imageur à base de nanocristaux de HgTe. *a. Image MEB d'un dispositif 10x10 pixels. b. Profil d'un faisceau laser 1.55 µm réalisé avec l'imageur présenté en a. c. Image réalisée à partir d'un film de HgTe connecté à un ROIC CMOS. L'image est réalisée sans source et avec un filtre retirant les basses longueurs d'onde (i.e. visible).*

La démonstration d'un tel imageur n'est qu'une première étape avant la commercialisation de détecteur à base de nanocristaux colloïdaux. Il est nécessaire d'augmenter les performances des détecteurs à l'échelle du pixel unique et dans les FPA. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit il faut augmenter le photocourant (en augmentant l'absorption ou la dissociation de charges par exemple) et/ou réduire le bruit (en utilisant des photodiodes).

IV. Conclusion

- La gamme du SWIR est adaptée aux nouvelles applications telles que le LIDAR, le tri industriel et l'imagerie active. L'utilisation de nanocristaux colloïdaux permettrait de réduire les coûts des détecteurs IR en réduisant le coût de production de la partie active, simplifiant le couplage avec le ROIC et réduisant les besoins de refroidissement.
- Dans la gamme SWIR, les nanocristaux de HgTe et PbS sont des bons candidats. Il est possible de moduler le niveau de Fermi (jusqu'à 40 % de l'énergie du *gap*) en modifiant la chimie de surface des nanocristaux.
- Les nanocristaux présentent des propriétés de photoconduction. La réponse est de l'ordre de 1 $mA.W^{-1}$ et la détectivité de 10^8 Jones pour un détecteur monopixel en géométrie planaire.
- Ces nanocristaux se dégradent lorsqu'ils sont recuits : coalescence pour HgTe et oxydation pour PbS. Il est essentiel de faire des étapes de lithographie avant le dépôt de nanocristaux et il faut développer des encapsulations à basses températures.
- Il est possible de réaliser des imageurs à base de nanocristaux de HgTe. En collaboration avec NIT, des nanocristaux de HgTe sont déposés sur un ROIC VGA et une imagerie NIR/SWIR passive est réalisée. L'imagerie est rapide et sans rémanence.

Dans ce chapitre j'ai présenté la possibilité d'utiliser des nanocristaux de HgTe et de PbS pour la photodétection et l'imagerie IR. En revanche, les performances de ces dispositifs photoconducteurs mono-pixel sur simples électrodes interdigitées sont faibles. Afin d'augmenter les performances il y deux stratégies : augmenter la réponse ou diminuer le bruit. Dans le chapitre suivant je vais traiter ce premier point en utilisant des dispositifs à couplage lumière-matière amélioré afin d'augmenter l'absorption et donc la réponse.

Chapitre 3 : Couplage lumière-matière au sein d'un film de nanocristaux

I. Position du problème et état de l'art 77

II. Les résonateurs 82

III. Application à la détection infrarouge 92

IV. Conclusion 102

Publications associées à ces travaux.

- Chu, Audrey, *et al.* « Near Unity Absorption in Nanocrystal Based Short Wave Infrared Photodetectors Using Guided Mode Resonators ». *ACS Photonics* **6**, 2553-61 (2019)

Communications associées à ces travaux

- Toward Unity Absorption in IR Nanocrystal-Based Photodetectors (oral), iCQD, Juillet 2020, Online
- Guided Mode Resonators in Nanocrystal-Based Detectors: From Absorption Enhancement to Spectral Shaping (oral), nanoGe Fall Meeting, Octobre 2020, Online

Mots clefs : couplage lumière-matière, résonateur GMR, polarisation, réponse, gain photoconducteur

Techniques expérimentales associées :

- Lithographie optique et électronique
- Echange de ligands par voie solide
- Mesures de photocourant sous polarisation
- Mesures de réponse et de détectivité
- Mesures en température

Dans les chapitres précédents, j'ai discuté de l'intérêt des nanocristaux pour la détection infrarouge. En particulier, j'ai montré les propriétés de photoconduction des films fins de nanocristaux de PbS et de HgTe dans le SWIR. Cependant, il reste un écart de performance pour se rapprocher des dispositifs actuels basés sur des semiconducteurs épitaxiés.

L'absorption est de façon évidente un point limitant. La couche active d'un détecteur infrarouge fait typiquement plusieurs µm d'épaisseur, ce qui lui permet d'absorber la majorité de la lumière incidente. Ce n'est pas le cas pour les nanocristaux, pour des raisons liées à la fois à la fabrication et aux mécanismes de transport. Le transport par saut induit une faible mobilité. Il en résulte des longueurs de diffusion de l'ordre de 10 – 100 nm, soit au moins un ordre de grandeur inférieur à l'épaisseur nécessaire pour absorber 100 % de la lumière incidente. Ainsi, deux stratégies sont envisageables pour augmenter l'absorption : (i) augmenter l'épaisseur du film ou (ii) induire des résonances optiques pour concentrer le champ électro-magnétique dans un volume réduit. Dans ce chapitre je commencerai par expliquer le choix d'induire des résonances dans les films de nanocristaux et présenterai les travaux déjà effectués sur le sujet.
Dans un second temps, je présenterai le type de résonance choisi dans mon projet (GMR *pour Guided Mode Resonator*) et la conception d'un détecteur avec couplage lumière-matière exalté. Ce détecteur sera spécifique à la longueur d'onde 1.55 µm. Pour ce détecteur, PbS sera le matériau absorbant. Enfin, je discuterai de l'effet des différents paramètres géométriques sur la résonance.
Après avoir conçu ce design particulier, je discuterai de la fabrication, caractérisation et compréhension de ce détecteur. En particulier, il présente une réponse augmentée d'un facteur 230 par rapport à un détecteur sans résonateur. La nanostructuration des électrodes permet un double effet. D'une part le résonateur exalte l'absorption, mais en plus le design permet de générer du gain photoconducteur, amplifiant encore plus la photoréponse.
Enfin, j'appliquerai cette stratégie à un second matériau (HgTe) à 2.5 µm pour montrer la versatilité de cette méthode.

Le groupe à l'INSP est spécialisé dans la synthèse, fabrication et caractérisation des détecteurs à base de nanocristaux. Côté ONERA, l'introduction de nanorésonateurs dans des détecteurs infrarouges est une spécialité. L'idée de mon projet de thèse est de fusionner ces deux savoir-faire pour développer des détecteurs à base de nanocristaux avec couplage lumière-matière exalté. Ce projet est financé par l'AID et se recouvre avec l'ANR COPIN.
J'ai réalisé le design à l'ONERA. Les nanocristaux ont été synthétisés par Nicolas Goubet et Yoann Prado. J'ai réalisé la fabrication entre les salles blanches de Paris 6 et Paris 7 avec l'aide de Stephan Suffit (MPQ) pour les lithographies électroniques. J'ai réalisé la caractérisation optoélectronique à l'INSP. Les schémas Blender ont été réalisé par Charlie Gréboval.

I. Position du problème et état de l'art

a. Longueur de diffusion des porteurs de charge

Les nanocristaux sont faits d'un cœur inorganique et d'une coque organique. De ce fait le transport se fait par saut d'un nanocristal à l'autre (hopping transport). La mobilité des porteurs de charge est directement reliée à leur longueur de diffusion, L_D, par la formule :

$$\boldsymbol{L_D = \sqrt{\frac{\mu k_B T \tau}{e}}} \qquad \textbf{(14)}$$

où μ est la mobilité des porteurs de charge, k_B la constante de Boltzmann, T la température, τ le temps de réponse et e la charge élémentaire.
La mobilité est quant à elle directement liée au couplage entre les nanocristaux et donc aux ligands (cf chapitre 1), voir ***Tableau 3***.

Tableau 3 : Effet des ligands sur la longueur de diffusion des porteurs de charge.

Ligand	L (nm)	Mobilité μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	Longueur de diffusion estimée (nm)
DDT	2	10^{-8}	< 1 NC
EDT	0.5	10^{-4} - 10^{-3} [41]	≈10
S^{2-}	0.2	1 [32]	≈200
INK	/	0.3 [31]	≈100

En utilisant l'équation (14) et en prenant $\boldsymbol{T = 300\,K}$ et $\boldsymbol{\tau = 370\,ns}$,[31] les longueurs de diffusion sont de l'ordre de 10 - 100 nm, voir ***Tableau 3***. De ce fait le transport n'est efficace que dans des films fins (*i.e.* quelques nanocristaux d'épaisseur). En conséquence, accroître l'absorption en augmentant l'épaisseur du film n'est pas une stratégie viable tant que la mobilité des porteurs de charge ne sera pas considérablement améliorée.

b. Coefficient d'absorption des films de nanocristaux

La seconde longueur caractéristique dans ces films de nanocristaux est la profondeur de pénétration de la lumière. Cette information nous permet de déterminer l'épaisseur de film nécessaire pour absorber 100 % de la lumière incidente. Cette profondeur de pénétration δ_p est définie par l'épaisseur où l'intensité lumineuse est réduite d'un facteur $1/e$. En d'autres termes, on peut écrire :

$$\boldsymbol{I = I_0 e^{-l/\delta_p}} \qquad \textbf{(15)}$$

où I est l'intensité lumineuse après avoir traversé une épaisseur l. En utilisant la définition de l'absorbance, $A = -\log(I/I_0)$ et la loi de Beer-Lambert $A = \alpha . l$, on trouve une relation simple entre δ_p et le coefficient d'absorption α :

$$\delta_p = \frac{1}{\alpha \ln(10)} \qquad (16)$$

Ainsi, la façon la plus simple de trouver δ_p est de mesurer α. Je réalise des films de nanocristaux de différentes épaisseurs. En mesurant leur absorption et leur épaisseur, je peux en déduire le coefficient d'absorption voir ***Figure 41***. Pour l'absorption, je mesure la différence d'absorption entre le pic excitonique et le *cutoff* des nanocristaux. L'épaisseur est mesurée en utilisant un profilomètre. Ici, pour un film de HgTe 4k (ou 2.5 µm), le coefficient d'absorption est de 3 x10^3 cm^{-1}. Cette valeur est en accord avec la littérature.[31,112] Lorsque la longueur d'onde est diminuée, le coefficient d'absorption augmente légèrement.[112]

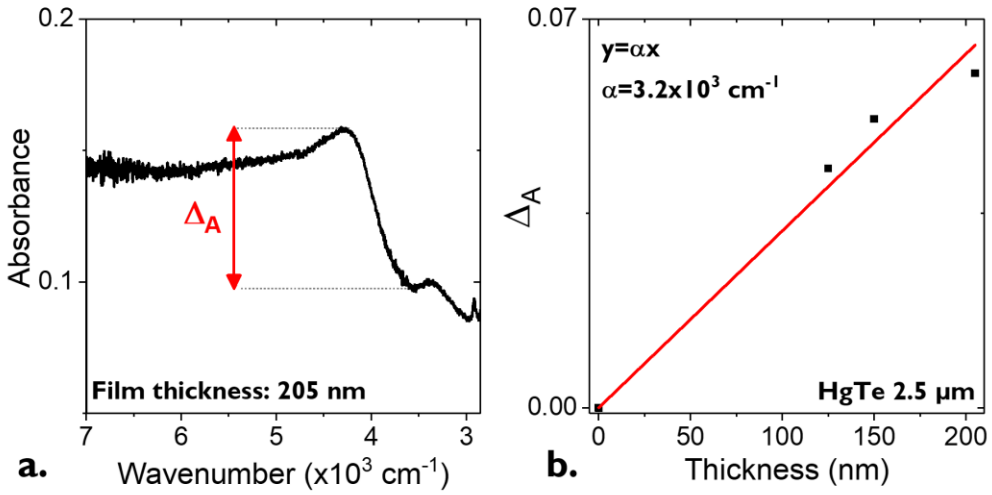

Figure 41 : Détermination du coefficient d'absorption d'un film de NCs de HgTe 4k*. a. Spectre d'absorption pour un film de 200 nm. b. Absorbance en fonction de l'épaisseur du film de NCs. La courbe rouge représente un fit linéaire.*

La valeur de δ_p est donc de 1.4 µm. Ainsi pour absorber 100 % de la lumière quelques µm de film sont nécessaires.

c. Augmentation de l'absorption en utilisant un couplage lumière-matière

Dans les deux paragraphes précédents, j'ai discuté des deux longueurs caractéristiques d'un film de nanocristaux : la longueur de diffusion des porteurs de charge et la profondeur de pénétration de la lumière. La première est relative au transport et la seconde à l'absorption. Pour obtenir 100 % d'absorption de la lumière il faudrait quelques µm d'épaisseur de film. En revanche, du point de vue du transport, une épaisseur au-delà de quelques centaines de nm est inutile. Mais pour des films fins, l'absorption reste faible. Par exemple, pour un film de L = 200 nm de HgTe 4k, l'absorption totale est de seulement $1 - 10^{-\alpha L} \approx 12\,\%$.

Pour augmenter l'absorption au sein d'un film de nanocristaux il y a deux stratégies. La première est de travailler sur le matériau lui-même. Si l'on est capable de fabriquer des films de meilleures qualités (meilleure mobilité et longueurs de diffusion plus grandes) et épais, l'absorption en sera améliorée. C'est une stratégie qui a été explorée dans le groupe de l'INSP pour la fabrication de photodiodes. Elle a conduit au développement d'encres de HgTe, des solutions fortement concentrées en nanocristaux et dont la chimie de surface est courte pour permettre la photoconduction. Avec cette technique, il est possible de déposer des films de 500 – 600 nm en une étape avec une longueur de diffusion d'environ 170 nm.[31] Cette stratégie est prometteuse mais elle nécessite des développements différents sur chacun des matériaux et le contrôle de l'épaisseur est encore assez difficile.
La seconde stratégie est de garder un film fin ($\approx 200\,nm$), mais en exaltant le couplage lumière-matière. Cela permet de piéger la lumière et d'induire une ou des résonances et donc d'augmenter l'absorption à ces longueurs d'onde.

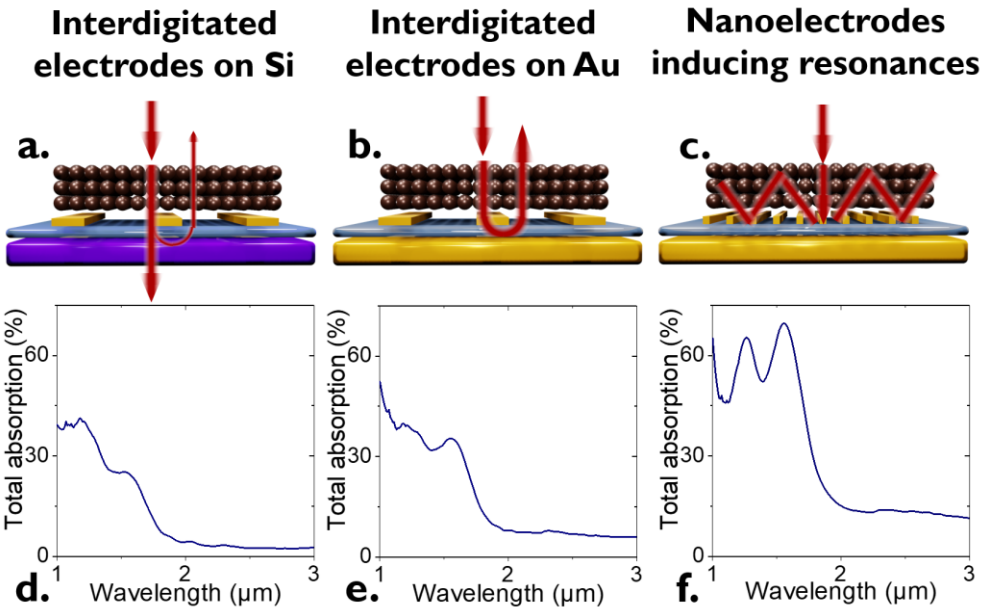

Figure 42 : Schéma explicatif des différents échantillons utilisés dans cette partie. *a. Schéma d'un film de NCs sur des électrodes interdigitées sur Si/SiO_2. b. Schéma d'un film de NCs sur des électrodes interdigitées sur miroir d'or. c. Schéma d'un film de NCs sur des nanoélectrodes conçues pour induire des résonances. Les flèches rouges correspondent au chemin emprunté par la lumière. d. (e. et f. resp.) Spectre simulé d'absorption correspondant à la structure a. (b. et c. resp.).*

Pour illustrer ce propos, prenons comme exemple un film de 200 nm de PbS 6k sur des électrodes interdigitées conventionnelles (10 µm de large et espacées de 20 µm), voir ***Figure 42***a. Ces électrodes sont celles qui ont été utilisées dans la partie précédente pour caractériser les propriétés de photoconduction des nanocristaux. Leur période est trop grande pour induire une résonance à 1.55

µm. L'absorption totale du détecteur (électrode + film de nanocristaux) est d'environ 25 – 30 %, voir ***Figure 42***d. Pour ce détecteur 50 % de la lumière incidente est transmise puis dissipée dans le substrat. Lorsqu'un miroir d'or est placé sous ces électrodes (voir ***Figure 42***b), une légère augmentation de l'absorption est obtenue : $A \approx 35 - 40\,\%$, voir ***Figure 42***e. Cela est du à un second passage de la lumière à travers le film. Lorsque cette fois des nanoélectrodes induisant une résonance au sein du film sont utilisées, la lumière est piégée et l'absorption augmente encore. Nous verrons que pour la structure conçue l'absorption atteint 70 %, voir ***Figure 42***c et f. Par rapport à des électrodes conventionnelles, cela représente une augmentation d'un facteur 3.

d. Les résonateurs dans les films de nanocristaux : état de l'art

Il existe de multiples façons d'augmenter l'absorption au sein de dispositifs photosensibles à base de semiconducteurs épitaxiés. Il est possible d'utiliser des interfaces nanostructurées,[113,114] des structures nanophotoniques périodiques[113,115–118] ou d'introduire des nanoparticules métalliques[119–122] au sein de la couche absorbante. Dans les deux premiers cas, l'idée est d'induire des résonances au sein de la couche absorbante en utilisant des nanorésonateurs. L'augmentation de l'absorption provient ainsi d'un allongement du chemin optique et d'une augmentation du champ électromagnétique. Dans le troisième cas, le principe est d'utiliser la résonance plasmonique de nanoparticules métalliques. L'absorption dans la couche absorbante peut être ainsi augmentée au voisinage de ces dernières par exaltation du champ électromagnétique (effet de pointe). Le piégeage de la lumière au sein de films de nanocristaux a déjà été démontré.[123–127] Ces résonateurs se sont principalement développés dans les années 2000 dans le visible et le NIR pour des applications de cellules solaires.[128,129]

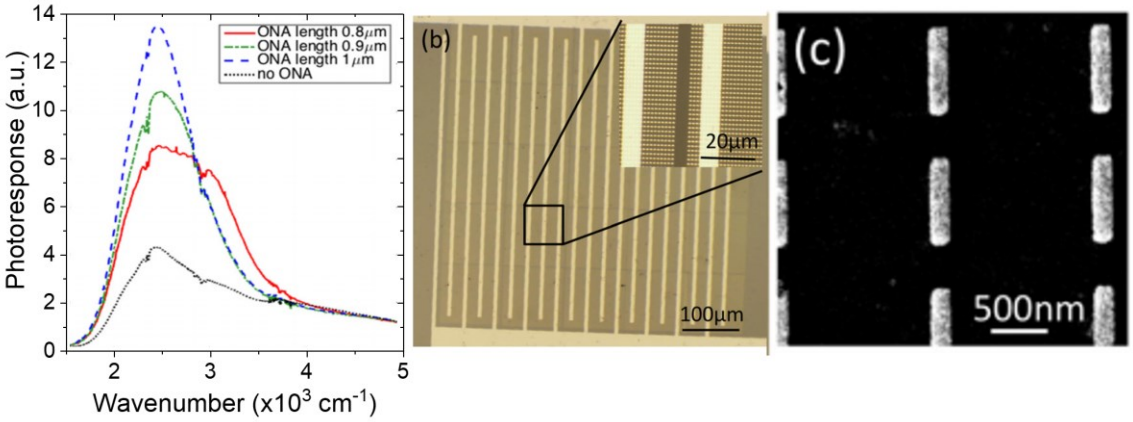

Figure 43 : Exemple d'une structure PC induisant une résonance au sein d'un film de nanocristaux. *A gauche, spectres de photocourant pour des structures non-résonantes et résonantes. A droite et au milieu, images de la structure utilisée par Yifat et al. Cette figure est adaptée de la référence* [130].

Plus tard ces résonateurs sont aussi utilisés pour la photodétection infrarouge du SWIR au MWIR. La plupart de ces détecteurs se basent sur des résonances plasmoniques induites par des disques ou des bâtonnets d'or sous le film de nanocristaux,[130–133] voir ***Figure 43*** et ***Figure 44***b et c. Le dispositif présenté par Yifat et al. se compose d'un film de nanocristaux déposé sur des électrodes interdigitées (assurant le transport) et des nanobâtonnets d'or. La présence de nanobâtonnets induit aussi une dépendance en polarisation de la réponse et une augmentation de la réponse d'un facteur 3, voir ***Figure 43***.[131] Dans le cadre d'une photodiode, la présence de ces nanodisques induit une augmentation de la photoréponse d'un facteur ≈ 3, voir ***Figure 44***a. Ces résonances plasmoniques ont été démontrées en géométrie photoconducteur (***Figure 43***) et en géométrie photovoltaïque (***Figure 44***). En 2019, Tang *et al.* ont démontré une résonance verticale Fabry-Pérot[103] dans une photodiode dont la partie active est composée de nanocristaux de HgTe (***Figure 44***d et e). Ce même groupe a démontré un détecteur avec des multi-résonances[133] induites par deux mécanismes différents : un Fabry-Pérot et un résonateur plasmonique.

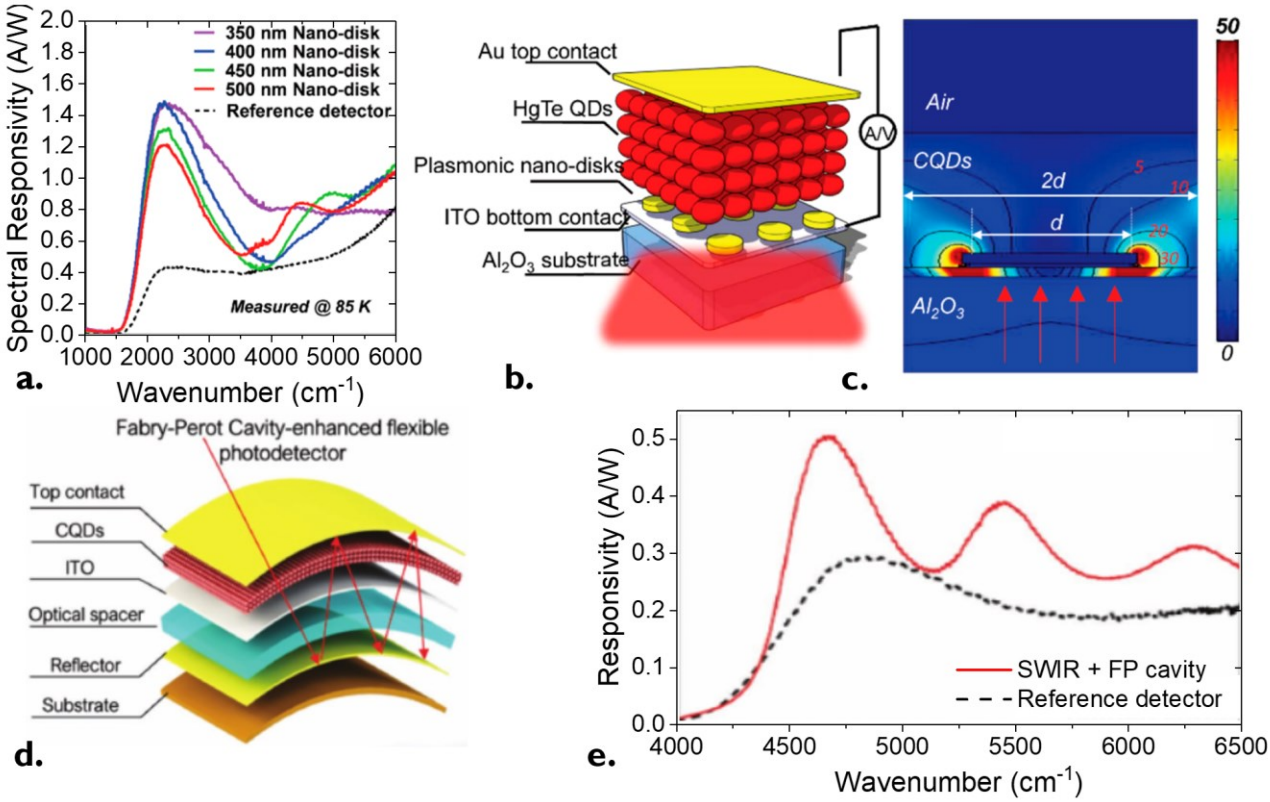

Figure 44 : Exemples de résonances induites dans des photodiodes. *a. Réponse spectrale pour des structures non-résonantes et résonantes. b. Schéma de la photodiode ref* [133] *utilisant une résonance plasmonique. c. Carte du champ électromagnétique autour d'un plot pour la diode b. a-c sont adaptés de la ref* [133]*. d. Schéma de la photodiode ref* [103] *utilisant une cavité Fabry-Pérot. e. Réponse spectrale de la photodiode d. d – e sont adaptés de la ref* [103]*.*

II. Les résonateurs

Dans la partie précédente, j'ai présenté l'intérêt d'utiliser des détecteurs dont le couplage lumière-matière est exalté. J'ai aussi présenté quelques exemples de la littérature de détecteurs à base de nanocristaux utilisant des résonances plasmoniques ou Fabry-Pérot pour augmenter la photoréponse. L'étude du couplage lumière-matière au sein de film de nanocristaux est un sujet récent. De nombreux types de résonances restent à étudier afin de les appliquer au sein de dispositifs complexes de photodétection. De plus, il est nécessaire de développer les techniques pour le design et la fabrication de tel résonateurs.
Dans cette partie, je commencerai par présenter les types de résonances pouvant être induites par un réseau métallique. L'idée première est d'utiliser les électrodes elles-mêmes pour induire des résonances. Je développerai plus en détail les résonances de mode guidé (GMR) qui sont le type de résonances que j'utilise durant ma thèse. Je présenterai ensuite le code qui me permet de faire le design de mes détecteurs. Je donnerai les étapes et données importantes pour le calcul. J'en déduirai une première structure résonante à 1.55 µm basée sur un film de PbS. Enfin je spécifierai les effets des différents paramètres géométriques sur cette résonance.

a. Principe et différents types de résonance

Une des premières contraintes est la fragilité des nanocristaux. Cela implique de repenser toute la fabrication du composant par rapport aux semiconducteurs épitaxiés. Il est nécessaire de minimiser l'exposition des nanocristaux aux étapes de fabrication et donc de ne les déposer qu'à la fin. Par ailleurs, afin d'éviter les problèmes de court-circuit possibles en géométrie verticale, nous avons décidé de commencer par une géométrie planaire. De ce fait, la géométrie choisie dans mon projet est un système photoconducteur où les électrodes métalliques ont un double rôle : la collecte de charge et l'introduction d'une résonance optique. Dans ce paragraphe je vais présenter différents types de résonances dans le but de choisir la plus adaptée pour les films de nanocristaux.
Il existe deux types de résonance plasmonique dans un réseau métallique « épais » : les résonances plasmoniques horizontale et verticale. Je vais détailler ces deux résonances.

Résonance plasmonique horizontale
Le spectre en réflexion d'un réseau métallique présente des variations importantes d'intensité (passage de minimum a maximum) pour des longueurs d'onde voisines de la période.[134] Ce spectre dépend de la polarisation incidente : elle n'apparait qu'en polarisation TM (*i.e.* lorsque le champ $\vec{H}$ est parallèle aux fentes du réseau). Il y a deux origines pour ces variations.[135] Les minima de transmission sont liés à l'apparition/disparition d'ordre diffractés. Ils ont lieu pour[136] :

$$\frac{1}{\lambda} = \left| \frac{sin\,(\theta)}{\lambda} + \frac{m}{p} \right| \qquad (17)$$

où m est l'ordre de diffraction et p la période du réseau.

Les maximas sont quant à eux attribués à des ondes de surface, aussi appelés plasmons de surface. Cela correspond à l'excitation d'un mode d'oscillation collective d'électrons libres à l'interface d'un métal et d'un diélectrique. Cette excitation n'est visible qu'avec une lumière incidente en polarisation TM. L'amplitude de l'onde électromagnétique résultante décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne de la surface, voir ***Figure 45***. Ces plasmons de surfaces sont excités par la présence d'un réseau. Pour les longueurs d'onde où le vecteur d'onde diffracté par le réseau, $k_x^{(m)}$, est égal au vecteur d'onde du plasmon de surface k_{spp}, une résonance apparaît.

$$\boldsymbol{k_x^{(m)} = k_0\, sin(\theta) + \frac{2\pi m}{p}} \qquad (18)$$

$$\boldsymbol{k_{spp} = k_0 \frac{1}{\sqrt{1+\frac{1}{\varepsilon_m}}}} \qquad (19)$$

où k_0 est la norme du vecteur d'onde incident, et ε_m la permittivité du métal. Cette résonance dépend largement de l'angle d'incidence.

Résonance plasmonique verticale

Les fentes du réseau métallique peuvent être considérées comme un guide d'onde. Lorsqu'elles sont très étroites ou très épaisses un couplage des plasmons verticaux (rouge sur la ***Figure 45***) se produit induisant une augmentation de l'indice effectif dans cette fente. Au premier ordre[137] son expression est : $n_{eff} = n\,(1 + \delta/W)$ avec n l'indice dans la fente, δ l'épaisseur de peau et W la largeur de la fente. Une résonance de type Fabry-Pérot (vert ***Figure 45***) peut se mettre en place par réflexions multiples aux extrémités de la fente dues au contraste d'indice. De ce fait cette résonance ne dépend pas de l'angle d'incidence.

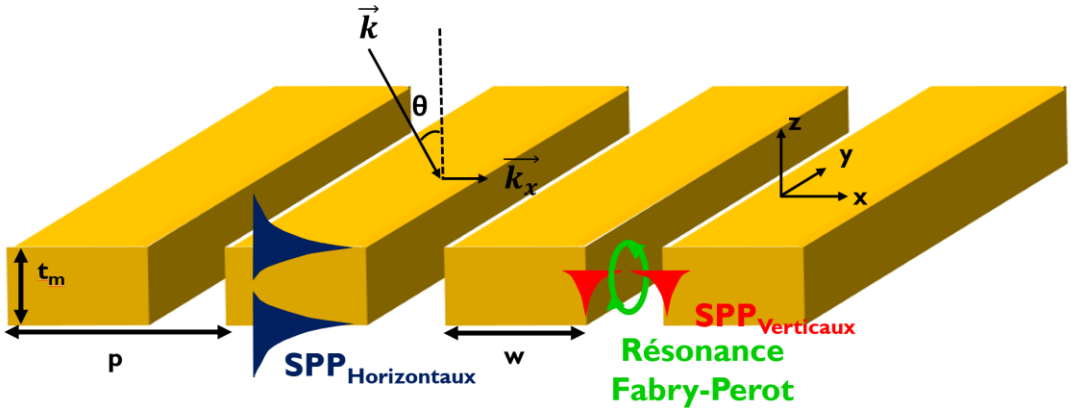

Figure 45 : Résonance plasmonique dans les réseaux métalliques de fentes. *Bleu : plasmons de surface horizontaux (SPP) excités à la surface du réseau. Rouge : plasmons de surface verticaux. En vert, résonance Fabry-Pérot induite par des réflexions multiples des plasmons verticaux aux extrémités de la fente.*

Métal – Isolant – Métal, MIM

Lorsque deux interfaces métal/diélectrique sont suffisamment proches, voir ***Figure 46***a, les plasmons de surface se propageant à chaque interface peuvent se coupler. Ce couplage est indépendant de l'angle d'incidence.[138–140] Le nano-plot métallique supérieur de largeur w permet le contrôle de la longueur d'onde de la résonance par un mécanisme de plasmon de surface localisé (LSPR). La longueur d'onde de résonance est donnée par : $\lambda_R = 2n_{eff}w$ ou n_{eff} est déterminé selon[137] $n_{eff} + ik_{eff} = n_2\sqrt{1 + \frac{i\lambda}{\pi t_l \sqrt{\varepsilon_{Metal}}}}$ avec t_l l'épaisseur de la couche de diélectrique.

Helmholtz

Les résonateurs de Helmholtz sont inspirés des résonateurs acoustiques.[141,142] Ils sont composés d'une large cavité et d'une fente fine, voir ***Figure 46***b. La cavité peut être approximée par une inductance et la fente par une capacité, formant ainsi un résonateur LC. Le champ est ainsi concentré au niveau de la fente. La longueur d'onde de résonance dépend alors des paramètres géométriques : $\lambda_R = 2\pi\sqrt{\varepsilon_s \frac{h_B w_B (h_s + w_s)}{w_s}}$ avec ε_s la constante diélectrique dans la fente. Ces résonateurs peuvent être simplifiés en utilisant une bande continue ($w_b \to \infty$) au lieu d'une cavité.

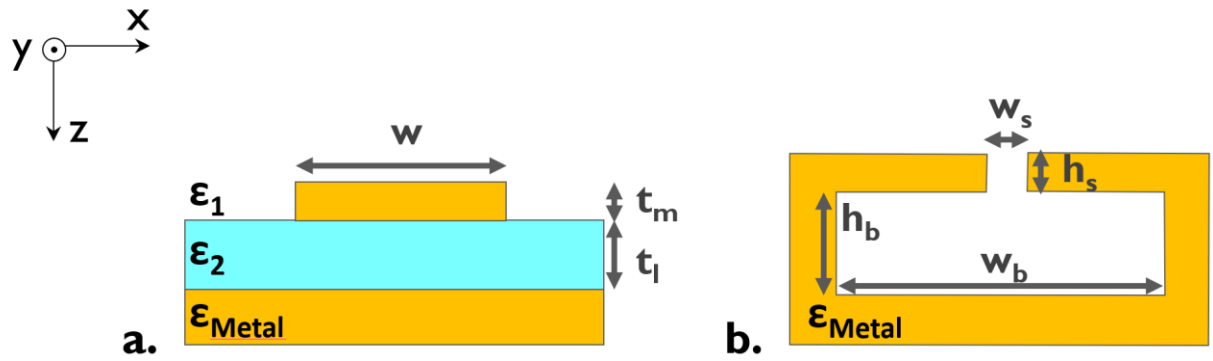

Figure 46 : Autres mécanismes de résonance. *a. Résonance métal-isolant-métal, MIM. b. Résonance Helmholtz.*

b. Résonateurs de mode guidé (GMR)

Cette architecture est composée d'un réseau métallique fin et d'une couche mince de diélectrique qui se comporte comme un guide d'onde. Le réseau métallique est fin car il agit comme un réseau de diffraction. Les ordres diffractés par le réseau se couplent directement aux modes propres du guide d'onde horizontal, voir ***Figure 47***. Ces structures sont appelées résonateurs de mode guidé ou GMR pour *Guided Mode Resonators*.[143]

Les avantages d'utiliser ce type de résonance sont nombreux. (i) Pour commencer c'est une structure dont la fabrication ne pose pas de problème majeur. Il est tout à fait possible de renverser cette structure et d'avoir le guide d'onde (*i.e.* la couche de nanocristaux) au-dessus du réseau. La structure aura donc le simple empilement suivant (du bas vers le haut) :

- Un miroir d'or afin de permettre réflexion totale
- Un diélectrique qui a pour but d'isoler le miroir des électrodes
- Les nanoélectrodes d'or
- Un film de nanocristaux d'environ 200 nm.

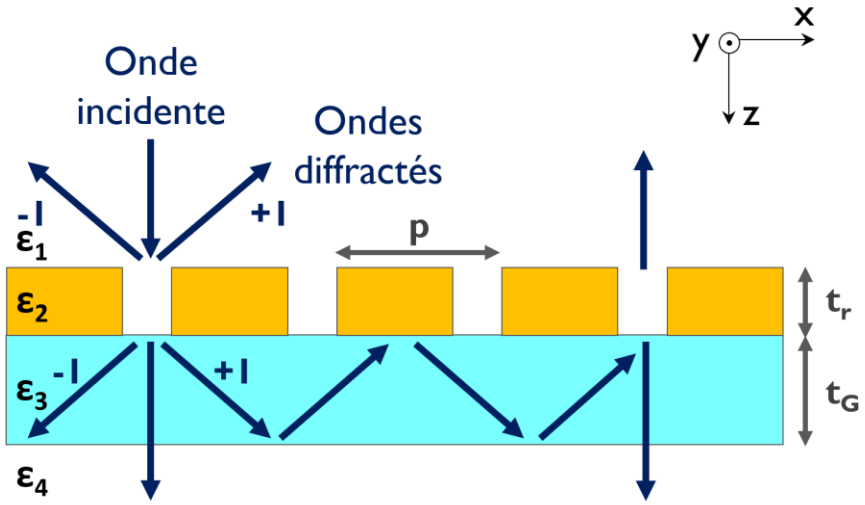

Figure 47 : Principe des résonateurs à mode guidé. *Les ordres diffractés se couplent avec les modes propres du guide d'onde.*

Un schéma d'une période de cette structure est donné ***Figure 48***a. (ii) Ce type de résonance nous permet de sélectionner une longueur d'onde en particulier. En effet pour une résonance GMR la condition suivante doit être réalisée : $p < \lambda_R < n_{NC}\, p$, avec λ_R la longueur d'onde de résonance et n_{NC} l'indice de réfraction des nanocristaux. Cela nous permet de contrôler la réponse spectrale de notre détecteur. (iii) Il est aussi possible de contrôler la réponse en polarisation du détecteur. (iv) Enfin cette résonance est, contrairement aux plasmons de surface, localisée dans le film de nanocristaux. Notre objectif étant de maximiser le photocourant, il est primordial de localiser l'absorption dans le semiconducteur. Dans le cas des résonances plasmoniques, les modes considérés sont évanescents et induisent des pertes dans les métaux. Ces pertes induisent un échauffement de la structure par effet Joule. Or, dans le cas des GMR, il y a diffraction de modes propa gatifs dont la localisation peut être loin du réseau et donc au sein du film de nanocristaux. C'est donc un point sur lequel j'ai été vigilante, proposer des structures avec un faible taux de pertes dans les métaux. L'une des limitation des structures GMR est leur forte dépendance angulaire, même s'il existe des améliorations possibles.[144] Dans la suite les mesures seront faites sous incidence normale.

c. Données nécessaires pour les simulations et le design

Pour le design de structure j'ai utilisé le code Reticolo[145] sur Matlab®. Je vais donc optimiser une structure pour avoir une résonance à 100 % d'absorption à une longueur d'onde donnée tout en conservant des paramètres géométriques compatibles avec la fabrication. C'est un point primordial de ma thèse : veiller à ce que les structures proposées pour les résonateurs soient compatibles avec les films de nanocristaux.

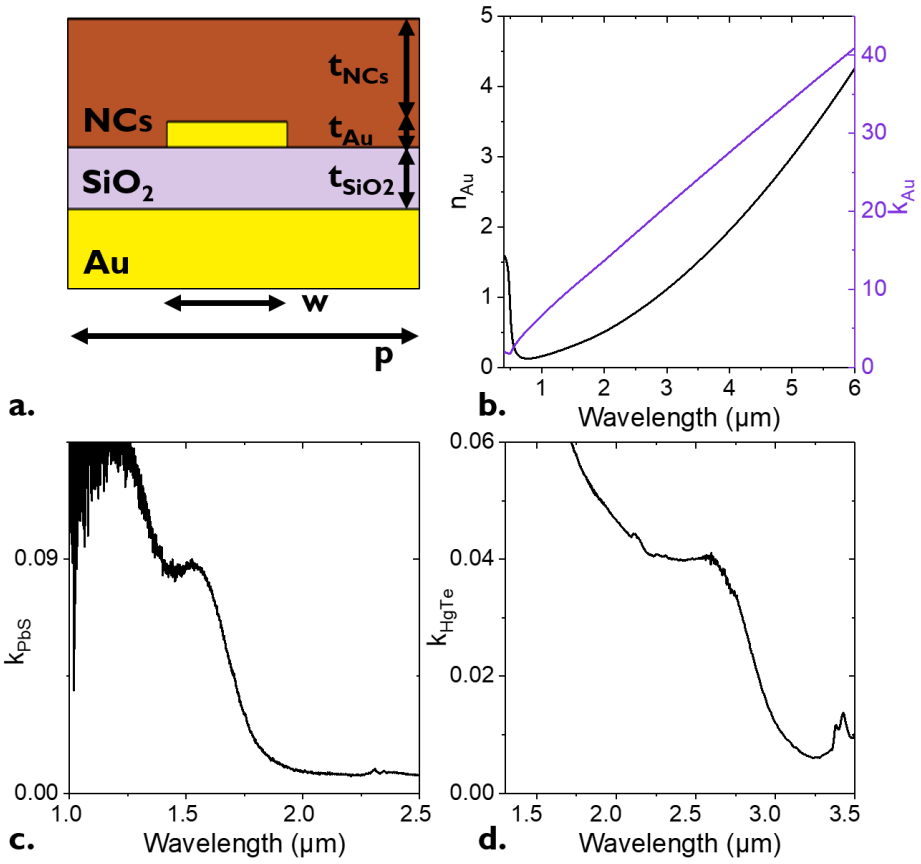

Figure 48 : Données nécessaires pour les simulations. *a. Paramètres géométriques à ajouter pour définir une structure dans les simulations. b. Parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction de l'or. Données de la ref*[146]*. c. (resp. d.) Partie imaginaire de l'indice de réfraction d'un film de PbS (resp. HgTe).*

Ce code a été développé par Philippe Lalanne et Jean-Paul Hugonin (Institute of Optics Graduate School).[145] Il calcule les amplitudes et efficacités (définies comme le ratio entre le flux des vecteurs de Poynting diffracté et incident) diffractées d'une structure périodique, ici lamellaire. Il se base sur la détermination exacte du champ électromagnétique donné par la résolution des équations de Maxwell. Il implémente la méthode *Rigorous Coupled Wave Analysis*, RCWA développée par Moharam et Gaylord.[147,148] Cette méthode est particulièrement adaptée aux structures périodiques.

Le composant est modélisé par un empilement de couches dont les modes propres sont déterminés en utilisant une décomposition de Fourier. La résolution passe ensuite par l'application des formules de continuité aux interfaces. Ce code calcule notamment pour une structure donnée le spectre d'absorption et les cartes de champ et d'absorption à une longueur d'onde donnée.

Ce code prend en entrée la polarisation, la longueur d'onde et l'angle du vecteur d'onde incident. Il utilise également les indices de réfraction complexes de toutes les couches : $\underline{n} = n + ik$. Les dépendances en longueur d'onde des indices de réfraction des matériaux utilisés sont données ***Figure 48***b-d. La dépendance spectrale de k pour les films de nanocristaux est déduite du spectre d'absorption et est normalisée par sa valeur au pic excitonique en utilisant le coefficient d'absorption. En effet celui-ci est relié à k par : $\mathrm{k} = \frac{\ln(10)\alpha\lambda}{4\pi}$. Les valeurs de α sont prises dans la littérature.[112,149] Pour l'air et le SiO_2, n=1.0 et n=1.44 sont utilisés. La partie réelle de $\underline{n}$ pour les films de nanocristaux a été prise égale à 2 au début de ma thèse. Il est important de noter qu'au début de mes travaux de thèse, les indices complexes de réfraction des films de nanocristaux n'étaient pas mesurés expérimentalement. Il est possible de les déterminer en utilisant des mesures d'ellipsométrie. La valeur de 2 est plus faible que celle du matériau massif (n entre 3 et 4). Elle tient donc compte du fait que le film contient des résidus de matériaux organiques (ligands) et du vide, mais elle reste nettement supérieure à 1. Des mesures intervenues vers la fin de ma thèse ont démontré que la valeur $n = 2.35$ était sans doute une meilleure approximation.[150]

Le code prend également en entrée les paramètres géométriques de chaque couche présentée dans le paragraphe précédent : épaisseur et structuration (période p et taille de l'électrode w), voir ***Figure 48***a. La plupart des épaisseurs sont fixées. L'épaisseur du miroir d'or doit être suffisamment épaisse pour avoir une réflexion totale (épaisseur au-delà de l'épaisseur de peau ≈50 nm) ; en pratique 80 nm sont déposés. Le diélectrique choisi est SiO_2 pour des raisons d'accessibilité de la machine de dépôt. Pour obtenir une couche isolante, il faut un minimum de $t_{SiO_2} = 120\,nm$. L'épaisseur du film de nanocristaux est choisie entre t_{NCs} 100 et 300 nm. Ainsi pour avoir un guide d'onde continu la hauteur des électrodes doit être plus faible de 100 nm. J'ai donc choisi t_{Au} entre 50 et 80 nm comme un compromis entre la continuité du guide d'onde au-dessus du réseau et la résistivité des électrodes.

Tableau 4 : Paramètres géométriques finaux pour les nanoélectrodes GMR résonant à 1.55 µm.

Couche	Indice de réfraction	Epaisseur (nm)	Structuration
Air	1	0	-
Film de PbS	$2+ik_{PbS}$	$t_{NCs} = 200$	-
Electrode	$\underline{n}_{Au}/\underline{n}_{PbS}$	$t_{Au} = 50$	p=1.0 µm et w=350nm
SiO_2	1.44	$t_{SiO_2} = 120$	-
Miroir d'or	$n_{Au}+ik_{Au}$	80	-

Ainsi le paramètre principal d'ajustement est la période. Pour avoir une résonance dans le guide, il faut qu'il existe au moins un ordre diffracté dans le guide et aucun dans l'air. Cela donne directement la condition suivante : $p < \lambda_R < n_{NC}\, p$. Pour une résonance à $\lambda_R = 1.55\ \mu m$ cela donne directement $0.8 < p < 1.55$ µm. Ainsi pour un film de 200 nm, $p = 1.0\ \mu m$ permet d'obtenir une résonance à 1.55 µm. L'épaisseur et la largeur de l'électrode sont ensuite ajustées pour maximiser l'absorption. Tous les paramètres géométriques de la structure finale résonant à 1.55 µm sont donnés ***Tableau 4***.
Au vue de ces tailles caractéristiques d'électrodes, il est nécessaire de fabriquer ces électrodes par lithographie électronique. Cela sera plus développé dans la partie suivante.

Le spectre simulé d'absorption de cette structure est donné ***Figure 49***a. En polarisation TM, 100 % d'absorption sont atteints à 1.55 µm. Il existe aussi une seconde résonance GMR en polarisation TE à 1.25µm. Enfin, comme mentionné précédemment, il est important que l'absorption soit localisée dans le film de nanocristaux pour induire du photocourant. ***Figure 49***b présente les cartes d'absorption en polarisation TM et TE. Il en ressort qu'à 1.55 µm, l'absorption dans les nanocristaux est de $A_{NC}^{TM} = 77\ \%$ en polarisation TM. A 1.25 µm, en polarisation TE, l'absorption dans les nanocristaux est de $A_{NC}^{TE} = A_{TOT}^{TE}\ \mathrm{x}\ 0.89 = 71\%$. Cela est donc prometteur pour une augmentation de l'absorption et donc de la réponse dans ces détecteurs à base de GMR.

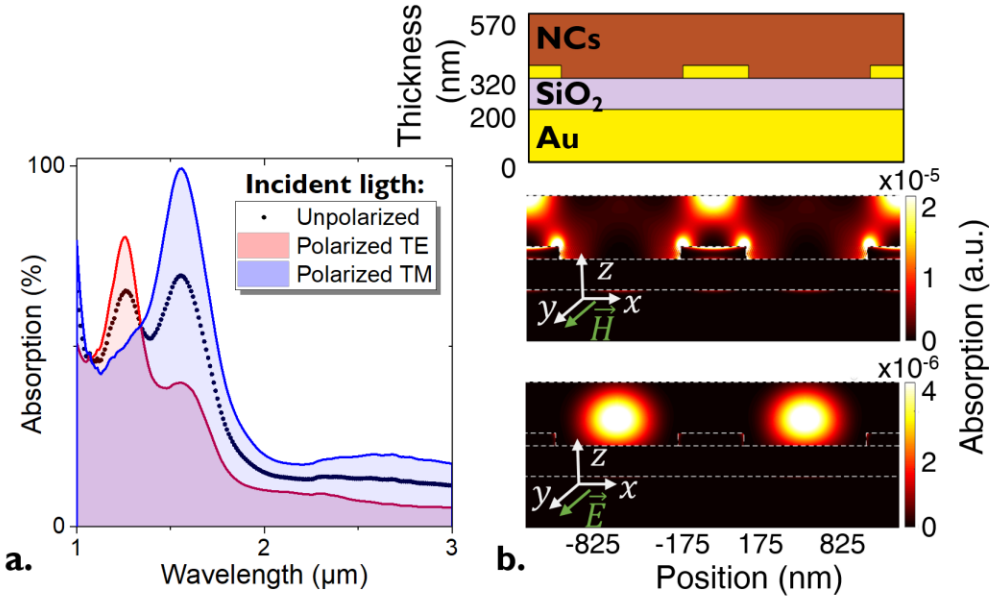

Figure 49 : Choix de la structure GMR*. a. Spectre simulé d'absorption pour la structure GMR résonant à 1.55 µm (6000 cm⁻¹). b. Structure GMR (350 nm d'or pour une période de 1.0 µm) et carte d'absorption en polarisation TM (à 1.55 µm) et TE (à 1.25 µm).*

d. Effets des différents paramètres

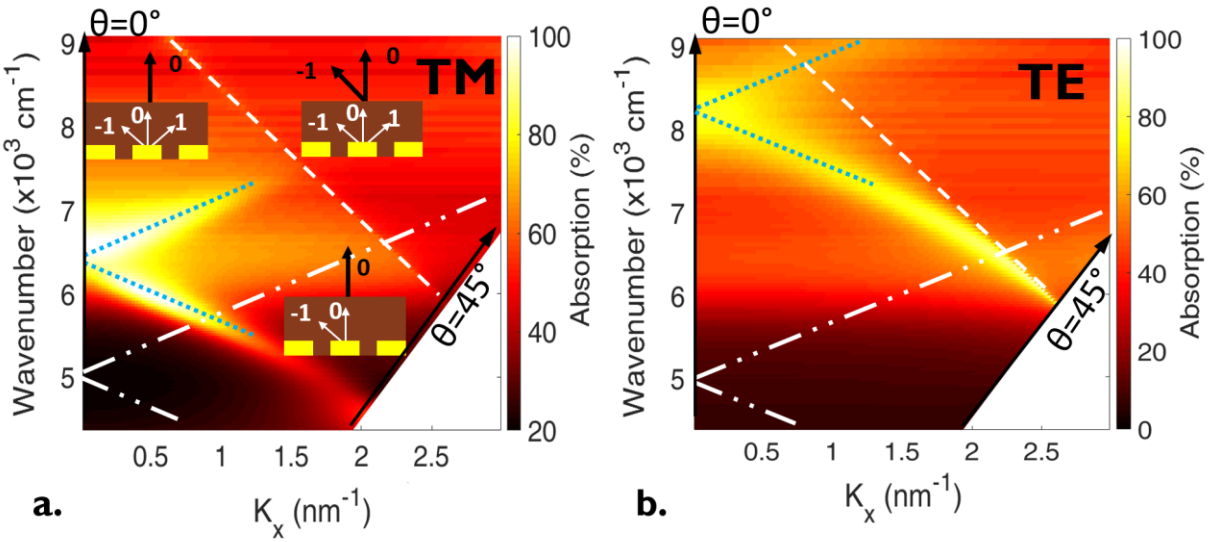

Figure 50 : Effet de l'angle sur les résonances GMR. *a. (resp. b.) Diagramme de dispersion, nombre d'onde en fonction du vecteur d'onde pour la polarisation TM (resp. TE). Les tirets représentent l'apparition d'un ordre diffracté dans l'air. Les lignes (tiret - points) blanches représentent l'apparition d'un ordre diffracté dans le film de NC. Les pointillés bleus représentent les pics GMR. La structure est la même que celle de la figure Figure* ***49****.*

Le diagramme de dispersion de cette résonance permet dans un premier temps de confirmer qu'il s'agit bien d'une résonance GMR. En effet, la dépendance angulaire du réseau permet cette confirmation. ***Figure 50*** sont donnés les diagrammes de dispersion en polarisation TM et TE. L'ordonnée représente le nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ et l'axe des abscisses la composante selon x (*i.e.* direction perpendiculaire au réseau, voir ***Figure 45***) du vecteur d'onde incident. Ce dernier est déduit de la longueur d'onde et de l'angle selon la formule : $k_x = 2\pi\sigma\, sin(\theta)$. Les lignes blanches représentent l'apparition/disparition d'ordres diffractés dans l'air (tirets) et dans le film de nanocristaux (points-tirets). Ces lignes permettent de délimiter les zones où les ordres diffractés existent. Les lignes pointillées bleues représentent le pic GMR. Comme attendu, ce pic apparaît lorsque les ordres ±1 sont diffractés dans la couche de nanocristaux sans être diffractés dans l'air. Le vecteur d'onde d'un mode guidé s'écrit comme $\overrightarrow{k_{GMR}} = \frac{2\pi n_{eff}}{\lambda}\,\vec{x}$, où n_{eff} est l'indice effectif du mode. De plus ce mode GMR est couplé au premiers ordres diffractés $k_x^{\pm 1}$, on a donc :

$$\boldsymbol{k_x^{\pm 1} = 2\pi\sigma\, sin(\theta) \pm \frac{2\pi}{p} \approx \frac{2\pi n_{eff}}{\lambda} = k_{GMR}} \qquad (20)$$

Ainsi à $\theta = 0°$ on a $n_{eff} \approx \frac{\lambda}{p} = 1.55$. Enfin la dépendance angulaire entre les ordres diffractés ±1 et le pic GMR est prédit par l'équation (20), ce qui donne une preuve du mécanisme GMR dans ce système.

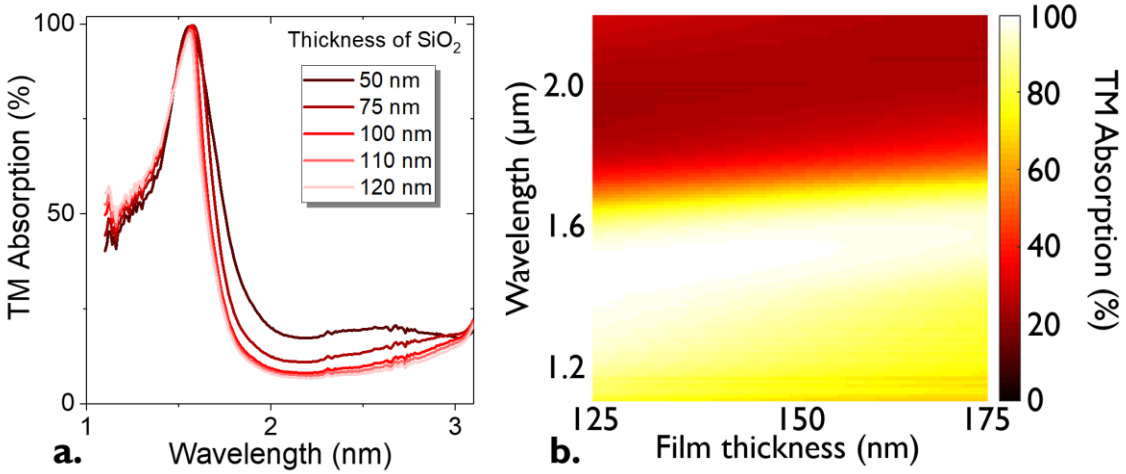

Figure 51 : Effet des épaisseurs. *a. Spectre d'absorption pour différentes épaisseurs de SiO_2. b. Effet de l'épaisseur du film de nanocristaux sur le spectre. En dehors des modifications des épaisseurs étudiées, la structure est la même que celle de la figure Figure* ***49****.*

L'étude des paramètres géométriques permet dans un second temps d'estimer les décalages éventuels du pic de résonance pouvant être dus à des incertitudes expérimentales. Ces incertitudes viennent principalement des dépôts de SiO_2 et de nanocristaux. J'ai donc simulé l'effet de l'épaisseur de SiO_2 et de nanocristaux sur le spectre ***Figure 51***. L'épaisseur de SiO_2 n'a pas d'influence majeure sur le spectre, voir ***Figure 51***a : aucun Fabry-Pérot n'est présent et la résonance GMR est uniquement dans le film de NC. En revanche lorsque le film de nanocristaux est plus épais, un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde est observé, voir ***Figure 51***b. Cela est due à un allongement du chemin optique. Cependant celui-ci reste marginal par rapport à la largeur du pic. La structure est donc robuste vis-à-vis des variations d'épaisseurs des différentes couches.

Une façon de quantifier la robustesse de la résonance vis-à-vis de la rugosité du film est d'étudier l'effet de la conformité du film, voir ***Figure 52***. Cela permet de prendre en compte les incertitudes dues au dépôt. Les spectres simulés pour un film conforme ou non, résonant à 2.5 µm sont donnés ***Figure 52***b. La conformité induit un faible décalage vers le bleu, mais ne change pas l'aspect des spectres et donc conserve la résonance GMR. Cela met en avant la robustesse de la structure vis-à-vis du dépôt de nanocristaux.
L'effet de l'épaisseur du film de nanocristaux, et donc du guide d'onde, induit un décalage du pic de résonance dû à un changement du chemin optique, voir ***Figure 51***b. Celui-ci peut être contrebalancé par un changement de période du réseau. En effet, à épaisseur de guide constant, lorsque la période augmente, le pic de résonance est aussi décalé vers les grandes longueurs d'onde, voir ***Figure 53***.

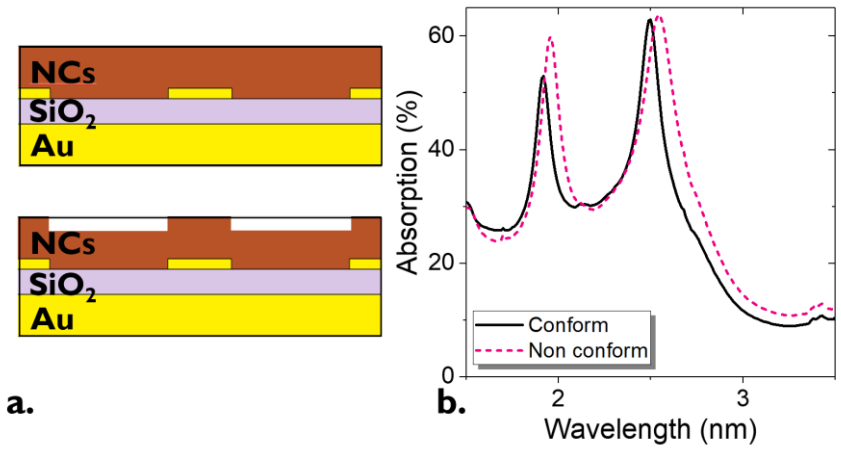

Figure 52 : Effet de la conformité. *a. Schéma d'un empilement non conforme (haut) et conforme (bas). b. Spectre non polarisée pour chaque structure GMR. Ces simulations sont réalisées pour une structure résonante à 2.5 µm. Les détails de la structure sont donnés en Annexe IV.*

Il existe donc, pour la résonance GMR, deux règles empiriques :

- Lorsque l'épaisseur du guide est augmentée un décalage vers le rouge de la résonance est obtenu.
- Lorsque la période du réseau est augmentée un décalage vers le rouge de la résonance est obtenu.

En combinant ces deux règles il est possible de concevoir un échantillon qui prend en compte l'incertitude vis-à-vis du dépôt de nanocristaux (*i.e.* rugosité, conformité et fluctuation d'épaisseur). En effet pour une épaisseur plus faible, en prenant une période plus grande, je peux retrouver la résonance à la même longueur d'onde. En réalisant un échantillon avec un jeu de 5 électrodes de périodes différentes, et même avec une incertitude sur le dépôt de 100 nm, je pourrais retrouver la résonance GMR à la longueur d'onde souhaitée.

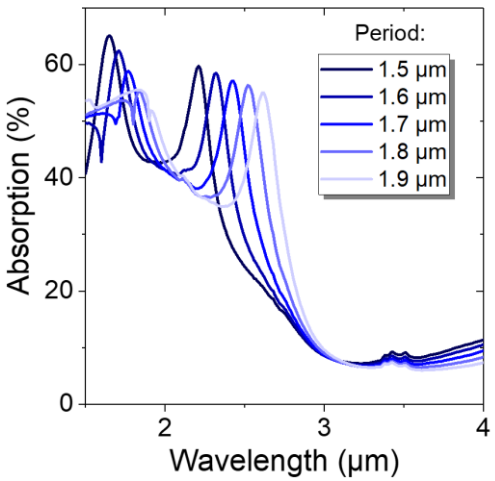

Figure 53 : Effet de la période. *Spectre d'absorption d'une structure GMR pour différentes périodes pour une lumière non polarisée. Ces simulations sont réalisées pour une structure résonante à 2.5 µm. Les détails de ces structures sont donnés en Annexe IV.*

III. Application à la détection infrarouge

Après avoir discuté de l'intérêt de l'utilisation de nanorésonateurs pour la détection infrarouge, j'ai réalisé un design induisant des résonances GMR au sein d'un film de nanocristaux. A l'aide de simulations électromagnétiques, j'ai réalisé le design d'une structure résonante à 1.55 µm utilisant des nanocristaux de PbS. Enfin à l'aide d'une étude des différents paramètres géométriques j'ai montré l'intérêt de faire un échantillon avec de multiples électrodes de périodes différentes pour prendre en compte les incertitudes dues au dépôt.
Dans cette partie je vais développer les différentes étapes de fabrication des électrodes GMR. Je présenterai les performances de ce détecteur GMR. La réponse de ce dernier est augmentée d'un facteur 230 par rapport à un film de NC sur électrodes interdigitées conventionnelles. Une partie de cette augmentation est due à l'augmentation de l'absorption, l'autre est due au gain photoconducteur. Enfin j'appliquerai cette stratégie de GMR à un second matériau (HgTe) à 2.5 µm.

a. Fabrication

Tableau 5 : *Paramètres géométriques des différentes électrodes d'un substrat.*

Electrode	A	B	C	D	E
Epaisseur des nanocristaux (nm)	300	250	200	150	100
Période (µm)	0.90	0.95	1.0	1.05	1.1
w (nm)	315	333	350	368	385

La fabrication de ces détecteurs GMR est décrite ***Figure 54***. Sur un substrat 12x15 mm de Si/SiO_2 une première lithographie optique est réalisée afin de déposer le miroir d'or. 5 nm de Cr (couche d'accroche) et 80 nm d'or sont déposés. Cette épaisseur est choisie car supérieure à l'épaisseur de peau mais assez fine pour éviter des discontinuités du film de SiO_2 déposé à l'étape suivante. Les détails d'une lithographie optique sont donnés en Annexes. Ensuite un dépôt de 120 nm de SiO_2 pleine plaque est réalisé par pulvérisation. Cette couche permet d'isoler le miroir en face arrière des électrodes qui seront déposées par la suite. La troisième étape est une lithographie alignée sur la première pour réaliser les contacts macroscopiques (5nm de Cr et 150 nm d'or). Sur ces contacts, les nanoélectrodes sont fabriquées. Pour ce faire, et au vue des tailles caractéristiques inférieures à 2 µm une lithographie électronique est nécessaire (voir ***Figure 55***). Cette étape est critique et il y a plusieurs points importants. Le premier est l'alignement afin que les nanoélectrodes soient connectées aux contacts macroscopiques. Le second est le respect des structures conçues. Pour cela il est nécessaire de réaliser des tests de dose au préalable. Ces électrodes font 500 µm de long et sont répétées 20 fois (soit 40 périodes optiques en tout). La largeur caractéristique d'une électrode est de 350 nm. Deux électrodes sont espacées de 650 nm pour une période totale de 1 µm. Cela induit l'utilisation d'une faible ouverture et d'un petit champ d'écriture (100x100 $µm^2$). Cependant, la largeur de ce motif est de 750 µm (électrodes 500 µm + contacts). Il est donc impératif de réaliser

des raccords de champ quasi-parfait pour (i) assurer la continuité des électrodes et (ii) éviter les courts-circuits. Il est donc nécessaire d'utiliser un MEB équipé d'une platine interférométrique (permettant des déplacements à une dizaine de nm près), c'est pourquoi j'ai réalisé cette fabrication dans la salle blanche du laboratoire MPQ (Université de Paris). Enfin le film de nanocristaux est déposé par *spin-coating*. Pour cela, en boîte à gant, un volume de 80 µL d'une solution de nanocristaux PbS (30 $mg.mL^{-1}$, toluène) est déposé sur ces électrodes. Les paramètres de rotation sont une vitesse de 2000 rpm, une accélération égale à 1000 rpm/s et la durée de 45 s. Le film est ensuite plongé dans une solution d'EDT (0.1 % en volume dans l'ACN) pour 30 s et est rincé pendant 20 s dans de l'ACN pur. Cette procédure est répétée 8 à 10 fois pour obtenir un film d'environ 200 nm.

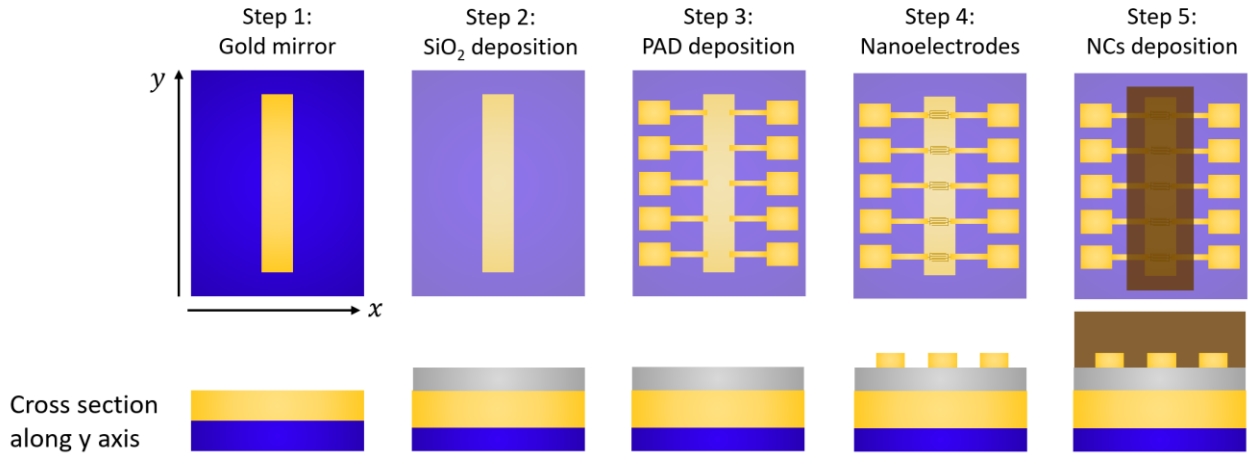

Figure 54 : Différentes étapes de fabrication des structure GMR.

Comme mentionné précédemment, sur chaque substrat il y a 5 électrodes avec des périodes différentes. Des images du design et des échantillons fabriqués sont données ***Figure 55***. Les paramètres géométriques des différentes électrodes d'un même substrat sont donnés ***Tableau 5***. Celles-ci sont adaptées à différentes épaisseurs de film.

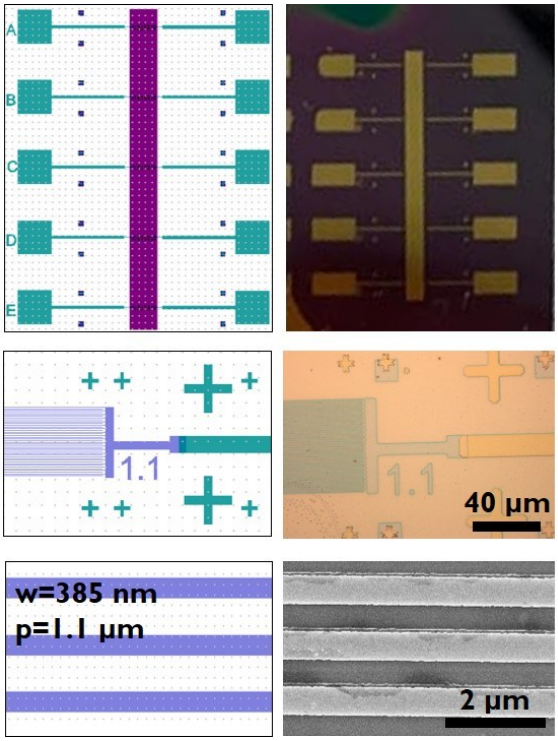

Figure 55 : Image des structures GMR fabriquées. *Images de la structure conçue (gauche) et des structures fabriquées (droite) à différentes échelles.*

b. Caractérisation optoélectronique d'un échantillon GMR à base de PbS

La première caractérisation réalisée est la mesure du spectre de photocourant car c'est la propriété d'intérêt pour un détecteur. Un avantage certain de cette technique par rapport à la mesure de l'absorption est qu'il est possible de mesurer des échantillons de petites tailles sous incidence normale et sans microscope. De plus, cette technique prend en compte uniquement l'absorption utile (i.e. l'absorption au sein du film de nanocristaux). Par convention, dans la suite, lorsque je parlerai de polarisation TE (ou TM) je discuterais de la composante TE (ou TM) d'une lumière non polarisée. En effet pour ces mesures, j'illumine avec une source non polarisée, et afin d'obtenir une polarisation ou l'autre je place un polariseur entre la source et le détecteur.
Pour un film sur des électrodes conventionnelles (*i.e.* sans résonateur), aucune dépendance en polarisation n'est attendue ni observée, voir ***Figure 56***c. En revanche les spectres polarisés simulés d'un détecteur GMR sont très différents : une résonance à 1.55 µm en polarisation TM et une autre à 1.25 µm en TE, voir ***Figure 56***a. Les spectres mesurés sont donnés ***Figure 56***b. Sur ces spectres, on y retrouve les pics à 1.55 et 1.25 µm en polarisation TM et TE. On retrouve aussi la présence du pic excitonique en polarisation TE. Il y a un bon accord entre les simulations et les expériences. Des différences dans les largeurs à mi-hauteur sont observées et cela peut être le résultat de deux effets. Dans un premier temps, la caractérisation expérimentale est une mesure de photocourant : seule l'absorption utile (i.e. dans les nanocristaux) est mesurée. Le second effet est l'incertitude sur les

indices de réfractions. En effet, pour l'or, j'ai utilisé les indices de réfraction de la référence [146]. Il faut savoir que les indices peuvent varier en fonction de la méthode de dépôt.[151] De plus, les indices de réfraction des nanocristaux sont aussi mal connus.

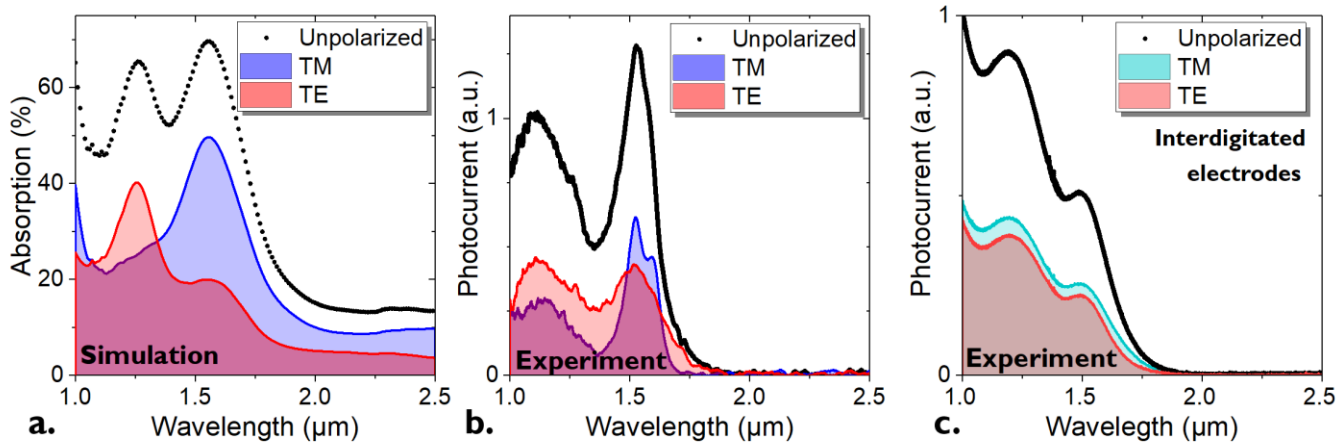

Figure 56 : Comparaison simulation/expérience pour la structure GMR. *a. Spectres d'absorption simulés de la structure GMR. La période de l'électrode est de 1.0 µm correspondant ainsi à l'électrode C du tableau Tableau 5. b. Spectres de photocourant mesurés pour cette même structure. c. Spectres de photocourant mesurés pour des électrodes interdigitées conventionnelles avec une épaisseur de film identique.*

Après la caractérisation spectrale, je mesure les propriétés de photodétection de ces électrodes GMR. Pour commencer les caractéristiques I(V) sont données ***Figure 57***a. Le courant d'obscurité est légèrement sur-linéaire. Les I(V) sous illuminations sont linéaires et on observe une augmentation de la conductance avec la puissance d'illumination. La réponse de ces détecteurs atteint 1 $A.W^{-1}$ sous faible irradiance et à 1 kHz, voir ***Figure 57***b. Cette valeur correspond à une efficacité quantique externe de 86 %. En comparaison avec un film sur électrodes interdigitées conventionnelles, cela correspond à une augmentation d'un facteur 230.

En comparaison avec l'état de l'art, Yifat *et al.*[130] observent une augmentation d'un facteur 3 lors de l'ajout de nanobâtonnets d'or induisant une résonance. La principale différence vient du fait que la résonance est induite ici par les électrodes. Ce facteur 230 est la combinaison de deux mécanismes. Le premier est l'augmentation de l'absorption due à la résonance GMR. Le second est le gain photoconducteur causé par le rapprochement des électrodes. Ce gain sera plus détaillé dans la prochaine partie. La fréquence de coupure est inchangée par rapport à un film sur électrodes interdigitées et est toujours supérieur à 10 kHz (compatible avec des applications d'imagerie), voir ***Figure 57***c. La densité spectrale de bruit suit, comme attendu pour un film de nanocristaux, une décroissance en 1/f,[65,66] voir ***Figure 57***d. La détectivité spécifique D^* atteint 10^9 Jones à l'ambiante contre 10^8 Jones pour des électrodes interdigitées. A 200 K, la détectivité atteint 10^{10} Jones.

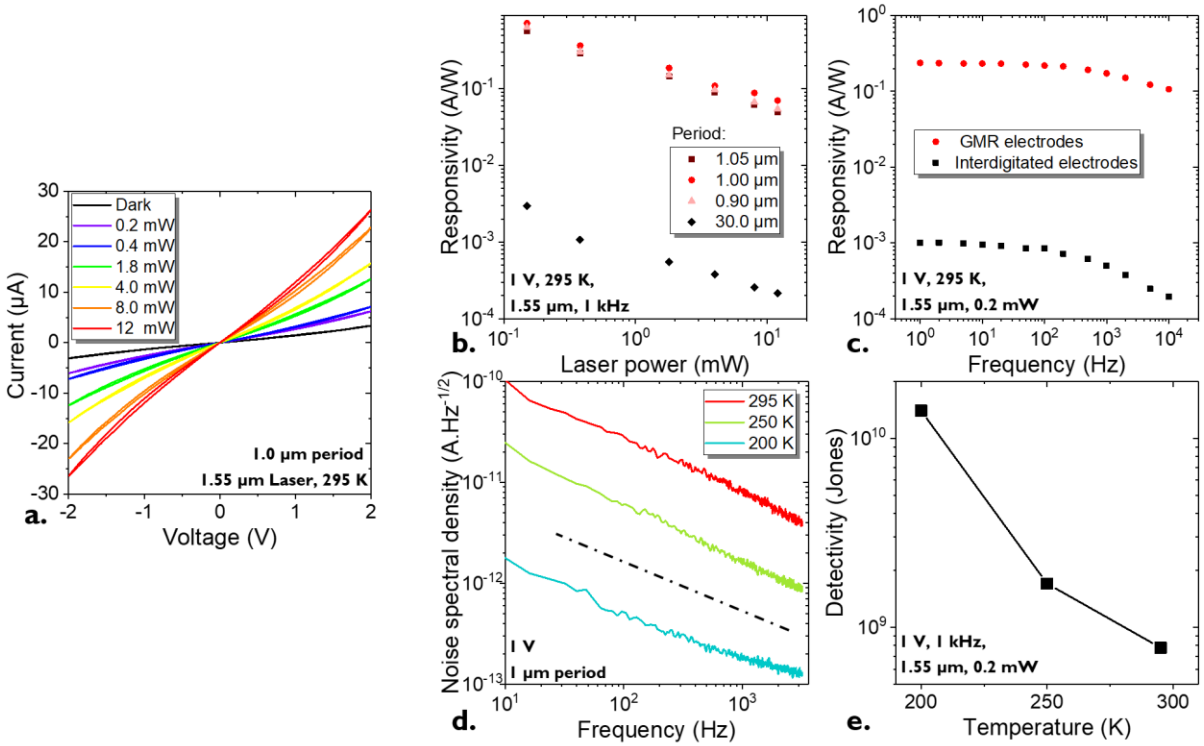

Figure 57 : Caractérisation optoélectronique d'une structure GRM. *a. Courbes I(V) dans l'obscurité et pour différentes illuminations pour la structure GMR de période 1.0 µm (électrode C tableau Tableau 5). b. (resp. c.) Réponse pour des structures GMR et électrodes interdigitées en fonction de la puissance du laser (resp. de la fréquence d'illumination). d. Densité spectrale de bruit à différentes températures illuminations, pour la structure GMR de période 1.0 µm (électrode C tableau Tableau 5). La ligne correspond à une décroissance en 1/f. e. Détectivité de cette structure GMR en fonction de la température illuminations, pour la structure GMR de période 1.0 µm (électrode C tableau Tableau 5).*

Enfin, la dépendance en température des spectres de photocourant confirme une fois de plus la présence de résonances, voir ***Figure 58***. Sur ces spectres, on observe très clairement deux pics. Un à 1.2 µm en composante TE et un à 1.5 µm dans les deux polarisations. Ce premier pic n'est visible qu'en polarisation TE et est indépendant de la température. Le second pic, à 1.5 µm, a deux composantes : le pic de résonance et le pic excitonique. Par design, ces deux pics sont superposés à température ambiante. La première composante est indépendante de la température. Les deux pics indépendants en température, correspondent aux pics de résonances. Le second est visible en polarisation TM et TE à 1.55 µm et est dépendant en température (voir flèche sur ***Figure 58***). Ce pic se décale vers le rouge lorsqu'on diminue la température : c'est la dépendance attendue de l'énergie de *gap* pour des nanocristaux de PbS.[152] Ce pic correspond donc au pic excitonique.

Pour conclure, j'ai démontré qu'il est possible de réaliser des détecteurs à base de GMR à 1.55 µm et utilisant des nanocristaux de PbS. La réponse de ces détecteurs est augmentée d'un facteur 230 par rapport à des électrodes interdigitées conventionnelles. Cela vient d'une augmentation de

l'absorption (facteur 3, déduit des simulations) et du gain photoconducteur (facteur 70) que je vais maintenant détailler.

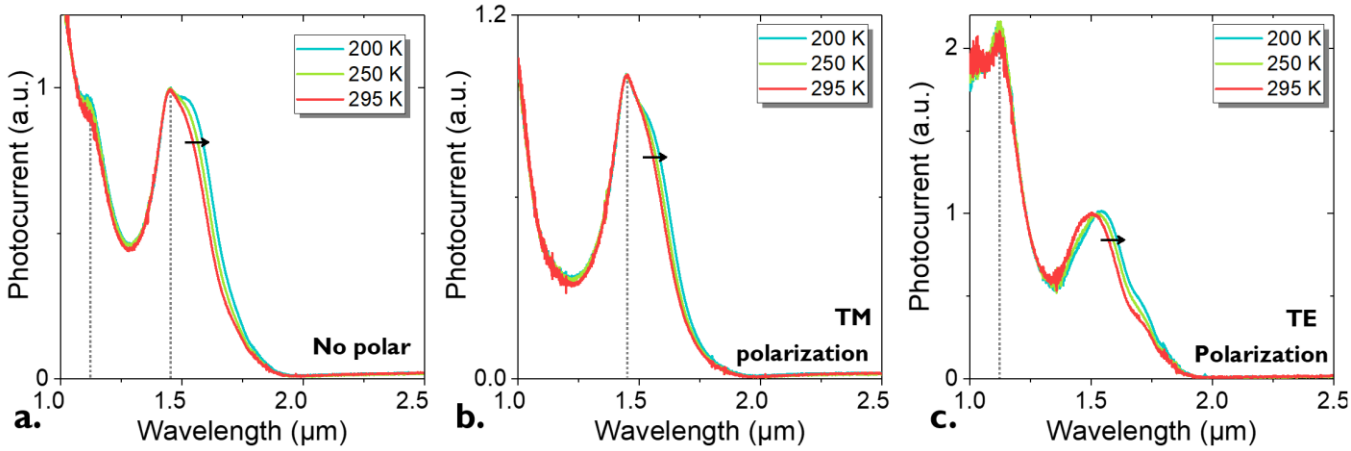

Figure 58 : Dépendance du spectre avec la température. *a. (resp. b. et c.) Spectre de photocourant sans polarisation (resp. en polarisation TM et TE). La période est de 1.1 μm. Plus de détails sur la structure sont donnés en Annexe IV.*

c. Gain photoconducteur

Le gain photoconducteur est défini comme le rapport du temps de vie des porteurs de charge libres (τ) par le temps de transit (T_t, temps pris par un porteur pour circuler d'une électrode à l'autre) :

$$G = \tau / T_t \qquad (21)$$

Ce gain représente le nombre d'électrons circulant dans le circuit externe au détecteur pour chaque photon absorbé. En d'autres termes, G représente le nombre de cycles que les porteurs majoritaires peuvent effectuer alors que les porteurs minoritaires sont piégés avant qu'une recombinaison ne se produise, voir ***Figure 59***. Pour $G \leq 1$ le détecteur est dit primaire. Pour $G > 1$ il y a recirculation : dans le système, il y plus de porteurs de charge que de photons absorbés.

Ce gain peut être augmenté en ajustant τ ou T_t. Le premier est principalement contrôlé par les propriétés électroniques du matériau et notamment de la présence d'état de piège[90] (de surface ou dues à la polydispersité). Cette situation conduit usuellement à des longs temps de décroissance de la photoconduction et donc à des problèmes pour les imageurs et détecteurs (rémanence). Ainsi en générale, il y a un compromis à trouver entre la rapidité du détecteur et sa sensibilité (gain).

Le temps de transit quant à lui, s'écrit comme :

$$T_t = \frac{L}{\mu E} \qquad (22)$$

avec E le champ électrique et L la longueur du canal photoconducteur. Ainsi, réduire la taille du canal réduit le temps de transit et augmente donc le gain.[88,89,91] C'est ce phénomène que l'on observe dans le cas des détecteurs GMR. L'augmentation de la réponse de plusieurs ordres de grandeur est due à cette réduction du temps de transit. Le canal est réduit de 20 μm à 750 nm.

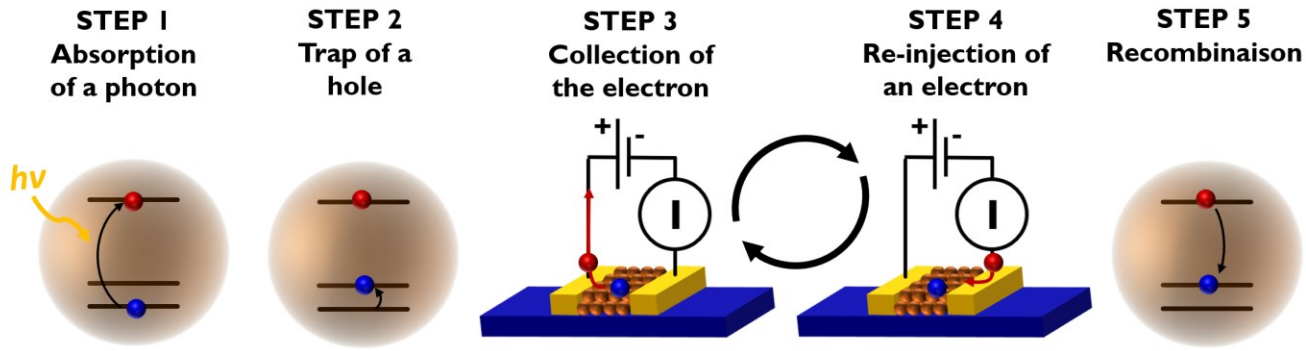

Figure 59 : Explication du mécanisme de gain photoconducteur.

d. Application des GMR à 2.5 µm

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'application des résonateurs GMR à un matériau différent, HgTe avec une longueur d'onde de coupure 2.5 µm (ou 0.5 eV). Cette longueur d'onde est atteinte plus difficilement avec des nanocristaux de PbS. En effet cela conduirait à des nanocristaux peu confinés donc larges et peu stables colloïdallement.

Tableau 6 : Paramètres géométriques pour un résonateur GMR à 2.5 µm.

Couche	Indice de réfraction	Epaisseur (nm)	Structuration
Air	1	0	-
Film de HgTe	$2+ik_{HgTe}$	$t_{NCs} = 200$	-
Electrode	$\underline{n}_{Au}/\underline{n}_{HgTe}$	$t_{Au} = 50$	p=1.8 µm et w=900nm
SiO_2	1.44	$t_{SiO_2} = 120$	-
Miroir d'or	$n_{Au}+ik_{Au}$	80	-

Le design optimisé est donné ***Tableau 6***, les spectres et les cartes d'absorption sont donnés ***Figure 60***. Comme précédemment pour PbS, l'introduction d'un résonateur induit une augmentation de l'absorption, ici d'un facteur 6. Là encore la dépendance en polarisation est élevée : un pic à 2.5 µm est observé en polarisation TM et un autre à 1.85 µm en TE. Enfin de la même façon, l'absorption est majoritairement localisée au sein du film de nanocristaux (voir ***Figure 60***c) : 65 % en TM à 2.5 µm et 70 % en TE à 1.85 µm de l'absorption localisé dans le semiconducteur.

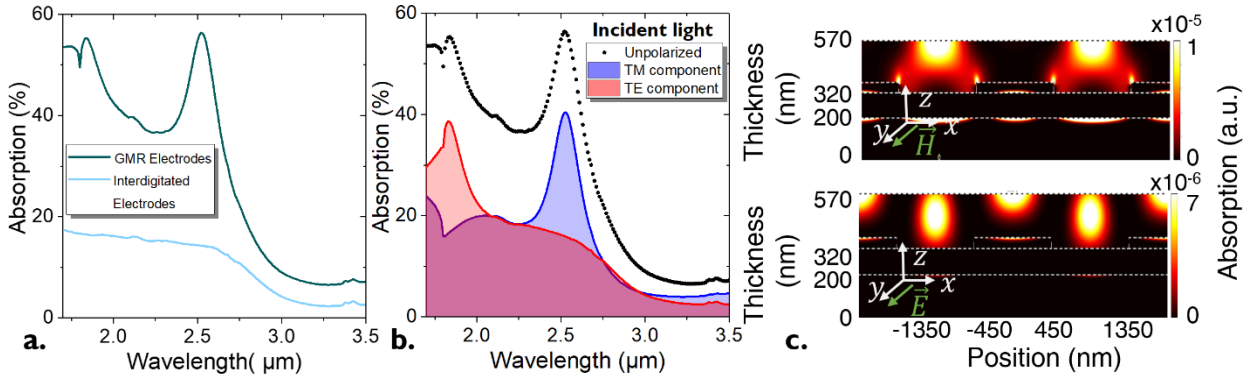

Figure 60 : Design de la structure résonante à 2.5 µm. *a. Comparaison des électrodes interdigitées et des électrodes GMR. b. Spectres de la structure GMR simulée. La période est de 1.8 µm et w=900 nm. L'épaisseur du film est de 200 nm. Les détails de la structure sont donnés en Annexe IV. c. Carte d'absorption pour la polarisation TM (haut, à 2.5 µm) et la polarisation TE (bas, 1.85 µm).*

Pour la structure GMR les spectres d'absorption (simulés) et de photocourant mesurés sont donnés ***Figure 61***a et b. De même, le spectre de photocourant d'un film identique (même solution, méthode de dépôt et d'échange de ligands) sur électrodes interdigitées est donné ***Figure 61***c. Ce dernier, comme attendu, ne présente aucune dépendance en polarisation. On observe le pic excitonique des nanocristaux à 2.6 µm. En revanche pour le détecteur avec résonateur GMR il y a, comme le cas précédent, une forte dépendance en polarisation. Les deux pics de résonances en TE (1.8 µm) et TM (2.4 µm) sont observés, et il y encore une bonne corrélation entre les expériences et les simulations. Les pics expérimentaux sont, comme dans le cas précédant, légèrement décalés vers le bleu à cause des incertitudes d'épaisseur et d'indice de réfraction.

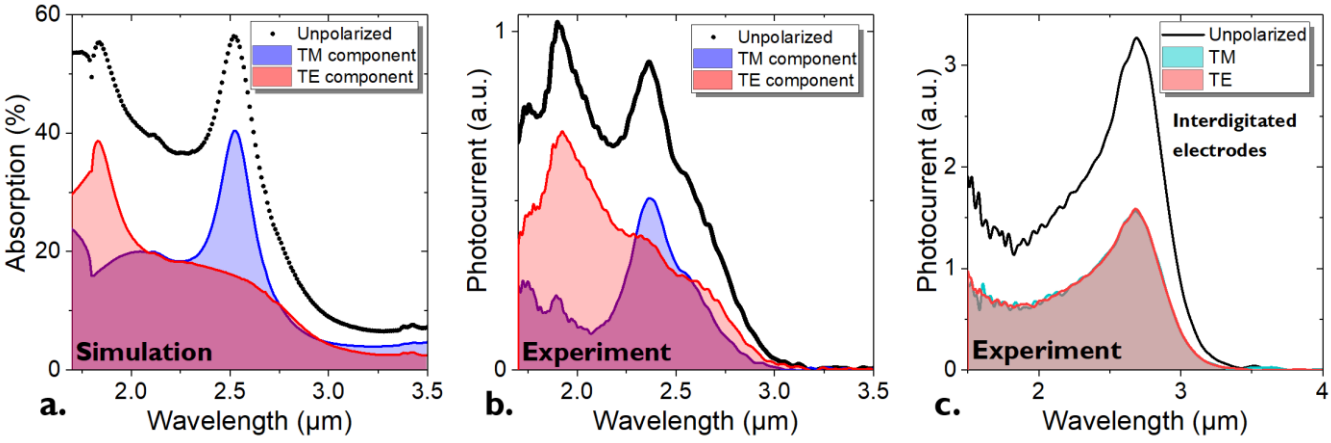

Figure 61 : Comparaison simulation/expérience pour la structure GMR à 2.5 µm. *a. Spectres d'absorption simulés de la structure GMR dont la période est de 1.8 µm. La structure est*

la même que figure

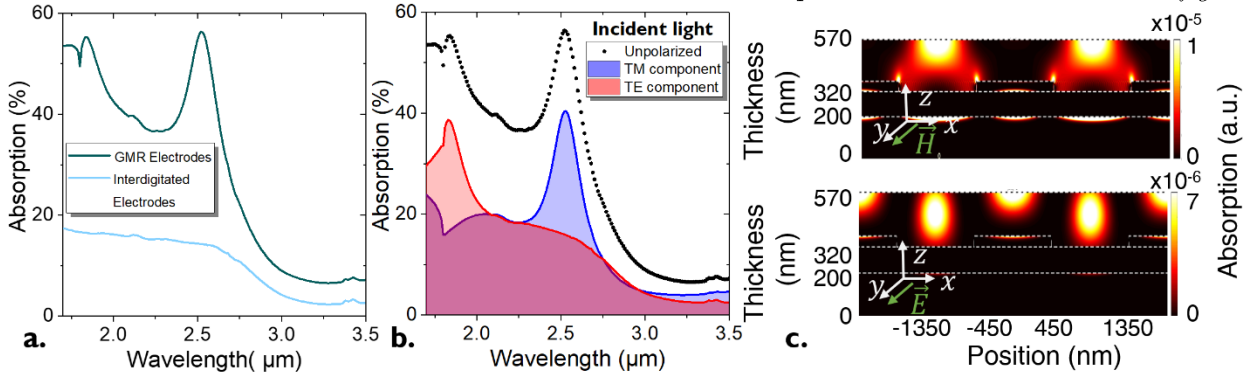

***Figure 60**. b. Spectres de photocourant mesurés pour cette même structure. c. Spectres de photocourant mesurés pour des électrodes interdigitées conventionnelles. Les détails de ces structures sont donnés en Annexe IV.*

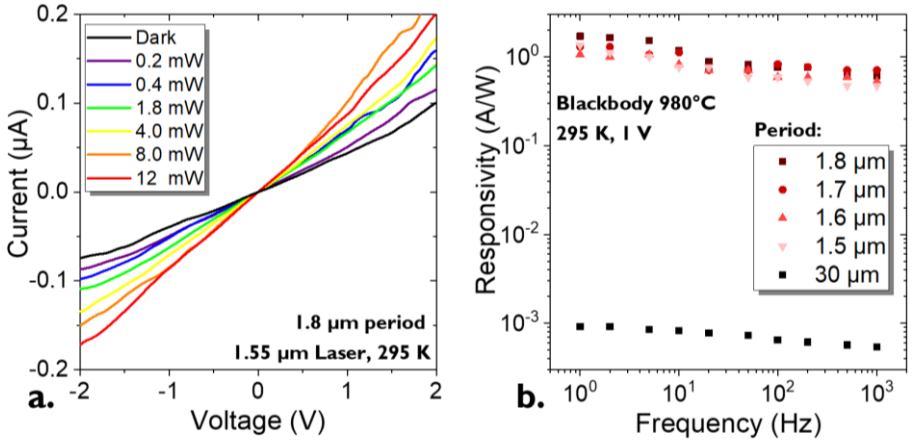

***Figure 62 : Caractérisation optoélectronique de la structure GMR 2.5 µm.** a. Courbe I(V) dans l'obscurité et pour différentes illuminations pour la structure GMR de période 1.8 µm.*

La structure est la même que figure

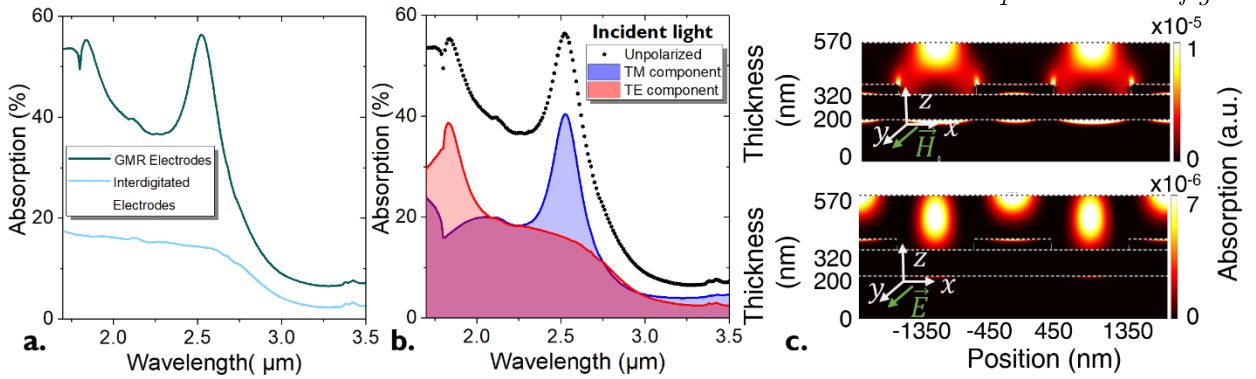

***Figure 60**. b. Réponse pour des structures GMR résonant autour de 2.5 µm et électrodes interdigitées en fonction de la fréquence d'illumination. Les détails de ces structures sont donnés en Annexe IV.*

Les propriétés optoélectroniques de ce détecteur sont discutées ***Figure 62.*** Une photoréponse est observée sur les caractéristiques I(V) avec une illumination à 1.55 µm. Une augmentation de la réponse de trois ordres de grandeur est observée par rapport à un détecteur sans résonateur. La réponse maximale mesurée est de l'ordre de 1 $A.W^{-1}$ sous illumination avec un corps noir à 980 °C. Par rapport à un film sur électrode interdigitée conventionnelle, cela correspond à une augmentation d'un facteur 1800. Là encore, cette augmentation de la réponse est due à l'augmentation de l'absorption (facteur 6) et à l'augmentation du gain photoconducteur. Cette réponse correspond à une efficacité quantique externe d'environ 340 %. Une telle valeur, supérieur à 100 %, met en évidence que le gain photoconducteur joue un rôle primordial dans l'augmentation de la réponse. Enfin la détectivité ici est de l'ordre de $2x10^8$ Jones à 300 K.

Pour finir, il est possible de démontrer expérimentalement l'accordabilité spectrale des résonances GMR avec un paramètre géométrique : la période du réseau. Ainsi en augmentant la période de 400 nm, un décalage vers le rouge de 400 nm du pic de résonance est attendu, voir ***Figure 53*** et ***Figure 63***. Expérimentalement, ce décalage de 400 nm est aussi retrouvé, voir ***Figure 63***b. Cela induit que nous avons un nouvel outil à notre disposition pour accorder finement le spectre du détecteur post-synthèse. En comparaison, pour une architecture conventionnelle (i.e. sans résonateur) l'accordabilité spectrale provient du matériau lui-même. Dans le but de modifier le pic d'absorption, il faut refaire une synthèse. Le fait de pouvoir accorder simplement la longueur d'onde d'absorption en changeant la période permet un contrôle plus fin et plus facile de la photodétection du détecteur. Enfin ce contrôle de la position du pic ouvre une possibilité au design de la forme spectrale du détecteur afin d'obtenir, par exemple, une détection large bande comme c'est déjà le cas pour des cellules solaires.[117]

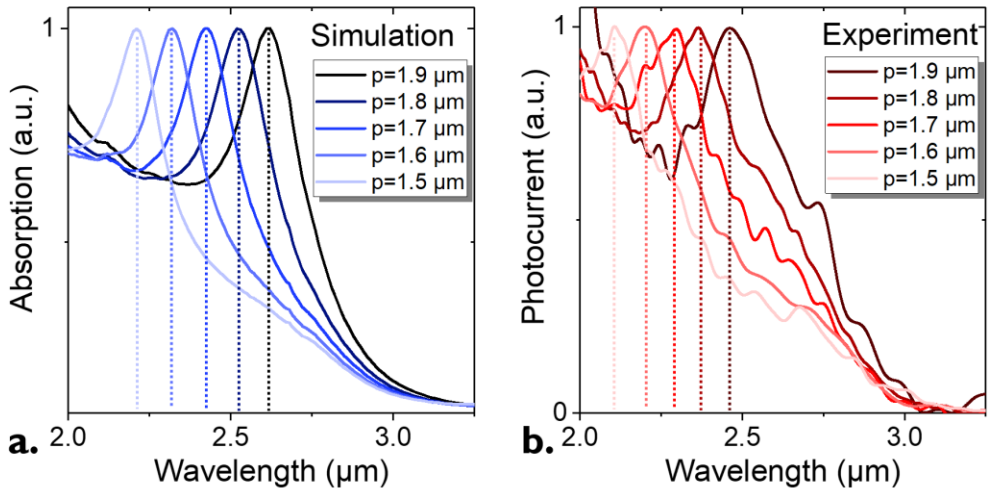

Figure 63 : Accordabilité spectrale des résonances GMR. *a. (resp. b.) Spectres normalisés d'absorption simulés (resp. de photocourant mesurés) pour différentes périodes. Les détails de ces structures sont donnés en Annexe IV.*

IV. Conclusion

- Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit dans des film de nanocristaux, on peut augmenter l'absorption pour maximiser la réponse. Pour cela nous utilisons des résonateurs afin d'augmenter le couplage lumière-matière et donc augmenter l'absorption dans un film fin de nanocristaux.
- J'utilise des résonateurs GMR (*Guided Mode Resonator*) car ce type de résonance permet de localiser le champ dans le film de nanocristaux. La conception des dispositifs est réalisée à l'aide de simulations électromagnétiques. La fabrication de ces structures se fait en salle blanche *via* des étapes de lithographies optiques et électroniques.
- La caractérisation de ces structures GMR passe par une mesure des spectres de photocourant et de la réponse. Les spectres expérimentaux et simulés sont en accord : c'est une démonstration du couplage lumière-matière au sein du film de nanocristaux.
- J'observe une augmentation de la réponse d'un facteur $200 - 2000$ due à deux effets : l'augmentation de l'absorption (facteur $3 - 6$) et gain photoconducteur. Ces deux effets sont combinés grâce au design particulier du détecteur où les électrodes jouent aussi le rôle de réseau de diffraction.
- C'est une méthode versatile et applicable à plusieurs matériaux (nanocristaux de PbS et de HgTe) et à différentes longueurs d'onde (1.55 µm et 2.5 µm).
- Il est possible d'accorder la réponse spectrale post-synthèse en modifiant les paramètres géométriques de la structure.

Dans le prochain chapitre je vais appliquer ce concept de résonateur GMR à des matériaux et systèmes plus complexes.

Chapitre 4 : Application à des systèmes complexes

I. Application des GMR à un matériau plus complexe : FAPI/PbS 105

II. Photodiodes et résonateur 113

III. Conclusion 125

Publications associées à ces travaux.

- Rastogi, Prachi, Audrey Chu, *et al.* « Pushing Absorption of Perovskite Nanocrystals into the Infrared ». *Nano Letters* **20**, 3999-4006 (2020)
- Rastogi, Prachi, Audrey Chu, *et al.* « Complex Optical Index of HgTe Nanocrystal Infrared Thin Films and its Use for Short Wave Infrared Photodiode Design ». *Adv. Opt. Mat.* (2021)
- Gréboval, Charlie, Audrey Chu, *et al.* « Ferroelectric Gating of Narrow Band-Gap Nanocrystal Arrays with Enhanced Light–Matter Coupling ». *ACS Photonics* **8**, 259-268, (2020)

Communications associées à ces travaux

- Toward Unity Absorption in IR Nanocrystal-Based Photodetectors, iCQD Juillet 2020, Online
- Guided Mode Resonators in Nanocrystal-Based Detectors: From Absorption Enhancement to Spectral Shaping, nanoGe Fall Meeting, Octobre 2020, Online

Mots clefs : couplage lumière-matière, résonateur GMR, polarisation, réponse, gain photoconducteur

Techniques expérimentales associées :

- Lithographie optique et électronique
- Echange de ligands par voie solide et liquide
- Fabrication d'une photodiode
- Mesures de photocourant sous polarisation
- Mesures de réponse et de détectivité

Dans le chapitre précédent, j'ai démontré l'intérêt d'optimiser le couplage lumière-matière au sein d'un film de nanocristaux afin d'augmenter la réponse d'un détecteur. Pour cela j'ai présenté les résonateurs GMR et réalisé le design de deux dispositifs à base de matériaux différents PbS et HgTe, à deux longueurs d'onde 1.55 et 2.5 µm. Pour ces dispositifs, les électrodes interdigitées forment le réseau induisant les résonances. Cette stratégie permet un double effet : une augmentation de l'absorption et du gain photoconducteur. Ces dispositifs ont une réponse augmentée de deux à trois ordres de grandeur par rapport à des électrodes conventionnelles. A l'INSP, j'ai pris en main toute la partie électromagnétique du groupe. Dans ce chapitre, je présente deux résultats où j'ai eu une forte contribution.

Je vais d'abord adapter ces résonances GMR à des matériaux plus complexes. Une voie possible pour améliorer le rapport signal sur bruit (*i.e.* la détectivité), est de réduire le bruit. Cela revient à réduire le courant d'obscurité. En introduisant des nanocristaux de PbS dans une matrice de nanocristaux de plus grand gap, ici des nanocristaux de pérovskites (FAPI), il est possible de combiner des propriétés des deux matériaux. L'absorption infrarouge est réalisée via le PbS et le transport se fait à travers la matrice de FAPI. Comme ce dernier a un gap plus grand, il y moins de charges thermiquement activées et le courant d'obscurité est plus faible. Un second avantage de ces nanocristaux de FAPI est leur robustesse face aux états de piège de surface. En revanche, puisque les absorbeurs IR sont dilués dans la matrice, leur absorption IR est réduite. Ainsi l'application des résonateurs GMR à ce matériau hybride permet d'augmenter la réponse tout en obtenant un faible niveau de bruit. Une augmentation de la détectivité de deux ordres de grandeur par rapport à un simple film de PbS sur électrodes interdigitées est obtenue.

Dans un second temps, je vais appliquer ces résonances GMR à une géométrie verticale de type photodiode. En effet les structures précédentes choisies pour leur relative simplicité à fabriquer étaient en géométrie planaire, photoconductrice. Les photodiodes permettent, via leur champ électrique intégré, un fonctionnement à 0 V, ce qui réduit considérablement le bruit. Cependant, pour des épaisseurs de l'ordre de 100 – 300 nm, l'absorption reste relativement modeste (maximum 40 %). Les résonances induites par des réseaux carrés permettent, dans ces diodes, d'obtenir 100 % d'absorption. De plus ces structures ont un second effet purement électrique. En fonction du métal choisi, le champ électrique intégré peut être amélioré, ce qui conduit encore à une augmentation de la réponse plus grande que celle attendue juste avec l'absorption améliorée.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés en commun avec Prachi Rastogi, post-doctorante dans le groupe de l'INSP. C'est elle qui a réalisé l'étude préliminaire sur le mélange de FAPI/PbS, les dépôts de nanocristaux et les caractérisations des photodiodes. Nous avons travaillé ensemble sur la caractérisation des dispositifs GMR appliqués à FAPI/PbS. J'ai réalisé toutes les simulations et designs des structures étudiées. J'ai aussi réalisé la fabrication de tous les échantillons avant dépôt. Cela comprend les lithographies optiques et électroniques réalisées dans les salles blanches de Sorbonne Université et de l'Université de Paris. Les nanocristaux ont été synthétisés par Yoann Prado et Prachi Rastogi. Les schémas blender ont été réalisés par Charlie Gréboval.

I. Application des GMR à un matériau plus complexe : FAPI/PbS

a. Le matériau FAPI/PbS

Dans le chapitre précédent, la stratégie appliquée pour augmenter la détectivité des composants est l'augmentation de la réponse. L'idée ici est d'augmenter le rapport signal sur bruit par une réduction du bruit. Une possibilité est d'utiliser une matrice d'un matériau, imposant ses propriétés de transport, dans laquelle sont introduits des absorbeurs. Le concept principal est de découpler le *gap* optique du *gap* électrique (propriétés de transport).

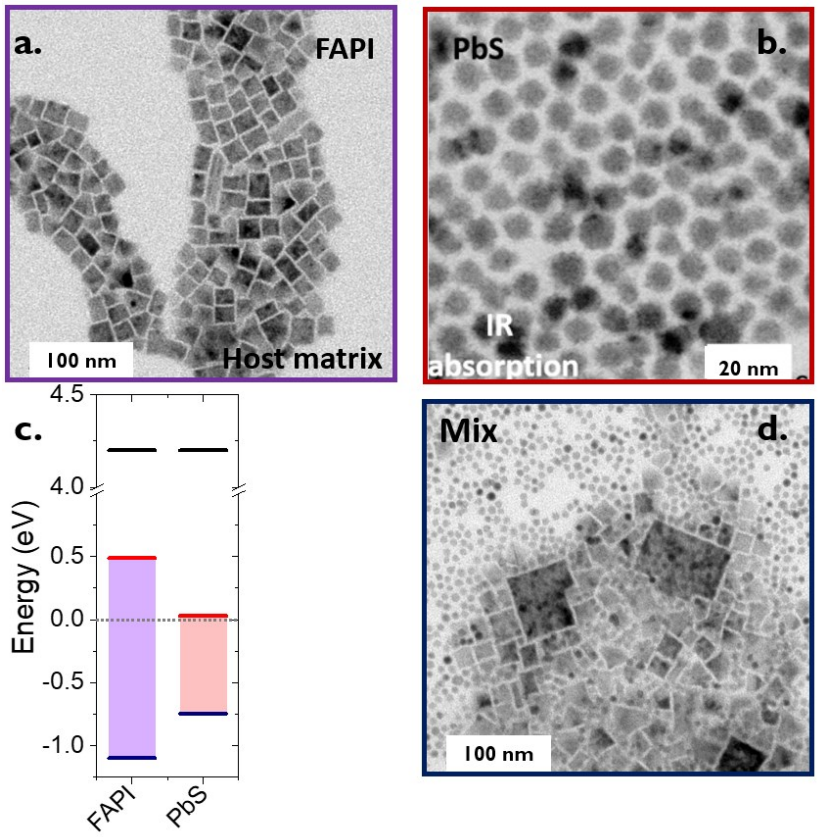

Figure 64 : Présentation du matériau. *a. Image TEM de nanocristaux de FAPI. b. Image TEM de PbS. c. Diagramme d'énergie de nanocristaux de FAPI et de PbS. d. Image TEM du mix de FAPI/PbS.*

Afin de réduire le bruit, le matériau matrice doit avoir un courant d'obscurité réduit. Le courant d'obscurité peut être exprimé par une loi d'Arrhenius :

$$I_{Dark} \propto e^{-E_A/k_BT} \qquad (13)$$

Avec E_A l'énergie d'activation. Cette énergie d'activation est égale, pour un matériau intrinsèque, à la moitié de l'énergie de *gap*. Ainsi augmenter l'énergie de *gap* du matériau matrice est une façon de

réduire le courant d'obscurité et donc le bruit associé. De plus, cette énergie d'activation est réduite lorsqu'il y a présence d'états de piège au sein du gap. Les matériaux dits pérovskites ont une structure ABX_3 où les éléments A forment une structure cubique simple (sommets du cube) entourant l'élément central B et où les éléments X sont au centre des faces. La structure électronique de ces nanocristaux de pérovskite présente une grande tolérance vis-à-vis des défauts de surface. Cette tolérance induit une très faible densité d'états de piège au sein du *gap*. Dans le cas des cellules solaires, cela conduit à de grandes tensions de circuit ouvert.[153] Dans notre cas cette propriété est intéressante pour la réduction du courant d'obscurité pour la matrice de transport. Dans cette partie je vais donc utiliser un mélange de nanocristaux de pérovskite (matrice faible bruit) et de PbS (points absorbeurs à 1.55 µm). Ce concept d'absorbeurs faits de nanocristaux de PbS a déjà été appliqué pour pousser dans l'infrarouge l'absorption des cellules solaires à base de pérovskite.[154–156] Dans ce cas la pérovskite était sous forme de film mince. Nous allons montrer que ce n'est pas une contrainte nécessaire et que des nanocristaux de pérovskite peuvent jouer le même rôle.

Le choix de la pérovskite utilisée se base sur deux arguments : la stabilité chimique et l'*offset* de bande avec les nanocristaux de PbS. Les pérovskites à base de plomb et de césium ($CsPbCl_3$, $CsPbBr_3$ et$CsPbI_3$) sont probablement les plus développées.[157] Les formes bromées sont les plus stables chimiquement mais l'énergie de *gap* est grande devant celle de PbS et l'offset de bande est important. Dans ce cas, le transfert des photocharges est largement réduit. Les pérovskites iodées sont donc, d'un point de vue énergétique, de meilleures candidates. $CsPbI_3$ présente une stabilité chimique assez faible. Une alternative est l'utilisation de pérovskite *formamidinium lead iodide* (FAPI).[158] Dans le cas de FAPI, l'élément A est l'ion formamidinium ($CH_5N_2^+$), B est le Pb^{2+} et X les ions iodures. Le spectre électronique des nanocristaux de FAPI est donné ***Figure 64***c. Il est déterminé par mesure XPS au sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL. Le gap de FAPI est de 1.65 eV (*i.e.* confinement quasi nul). Les nanocristaux de FAPI présentent une stabilité chimique suffisante pour l'intégration dans des dispositifs et les *offsets* de bandes sont d'environ 0.5 eV (voir ***Figure 64***c), ce qui rend le transfert de charges possible. Il existe des pérovskites, à base d'étain notamment, dont le gap est inférieur à celui de FAPI mais leur stabilité chimique est trop faible[159] et il est donc difficile de faire des films avec ces nanocristaux.

Les nanocristaux de pérovskite FAPI sont cubiques, voir ***Figure 64***a. Les nanocristaux de PbS utilisés sont les mêmes que dans les parties précédentes. Le pic d'absorption est à 1.55 µm (0.85 eV) et une image TEM de ces particules est donnée ***Figure 64***b. Ces particules sont sphériques et de diamètre environ 8 nm. Enfin une image TEM du mélange de FAPI/PbS est donnée ***Figure 64***d. L'un des avantages d'utiliser un mélange de nanocristaux colloïdaux est de pouvoir découpler entièrement les énergies de *gap* de chacun des deux matériaux.

Le ratio de PbS est le dernier paramètre à déterminer dans ce mélange. Si le ratio de PbS est trop élevé il existe des chemins de percolation possibles entre les nanocristaux de PbS et les nanocristaux de pérovskite ne sont pas impliqués dans le transport. Cela résulte en un courant d'obscurité élevé, un bruit associé élevé et un faible rapport signal sur bruit. Si le ratio est trop faible l'absorption est

réduite et la réponse diminue conduisant aussi à un rapport signal sur bruit réduit. Il existe donc un point optimal pris comme le compromis entre la réduction du bruit et la réduction de la réponse. Ces deux effets contraires sont observés sur la ***Figure 65***. Lorsque le ratio de PbS est diminué, le rapport signal sur bruit (égal au photocourant divisé par le courant d'obscurité) dans un premier temps augmente car le bruit diminue : le transport est de plus en plus dominé par la matrice de FAPI. Ce rapport signal sur bruit atteint un maximum autour de 35 % puis diminue lorsque l'on diminue encore le ratio de PbS. Dans cette partie, la réponse est réduite à cause de la faible quantité d'absorbeurs.
Dans la suite, ce ratio de 35 %, où le rapport signal sur bruit est maximal, est utilisé.

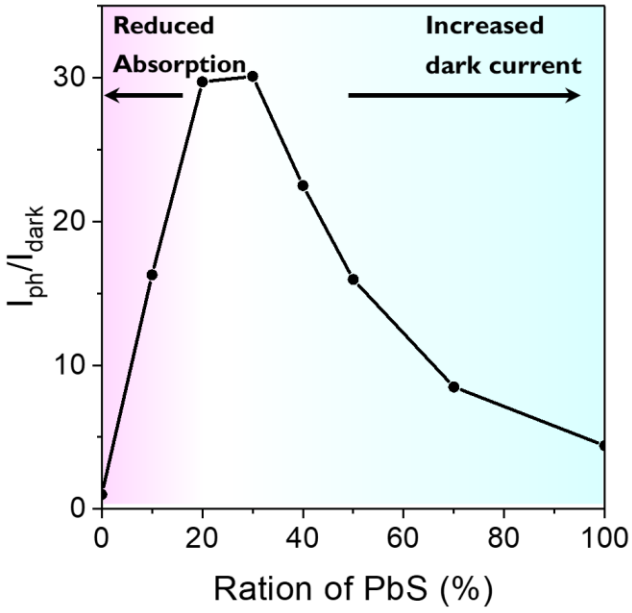

Figure 65 : Mélange de FAPI/PbS. *Effet du ratio de PbS sur le rapport signal sur bruit (photocourant divisé par le courant d'obscurité).*

b. Design de la structure résonante

Le passage d'un film de PbS pur à un film de FAPI/PbS permet de réduire le courant d'obscurité. Cela vient en revanche au prix d'une réduction de la réponse, voir ***Figure 70***b. En effet, pour un film de même épaisseur, la quantité d'absorbeur est réduite et donc l'absorption aussi. Cette réduction est de l'ordre d'un facteur 10. Pour pallier cette réduction, des structures GMR vont être utilisées afin d'augmenter l'absorption infrarouge dans le but de contrebalancer la perte induite par la réduction du nombre d'absorbeur.

Tableau 7 : Paramètres géométriques finals pour les nanoélectrodes GMR FAPI/PbS.

Couche	Indice de réfraction	Epaisseur (nm)	Structuration
Air	1	0	-
Film de FAPI/PbS	$1.6+ik_{PbS}*\eta_{PbS}$	$t_{NC} = 200$	-
Electrode	$\underline{n}_{Au}/\underline{n}_{HgTe}$	$t_{Au} = 50$	p=1.09 µm et w=250 nm
SiO_2	1.44	$t_{SiO_2} = 120$	-
Miroir d'or	$n_{Au}+ik_{Au}$	$t_{Mirror} = 80$	-

La principale difficulté pour les simulations électromagnétiques associées à ce film de nanocristaux est l'indice de réfraction. La partie imaginaire de l'indice de réfraction du mélange est simplement prise égale à la partie imaginaire de l'indice de réfraction des nanocristaux de PbS fois leur ratio dans le mélange. Au-delà de 750 nm les nanocristaux de FAPI n'absorbent pas, il n'est donc pas nécessaire de les prendre en compte dans ce paramètre. La partie réelle est quant à elle prise égale à 1.6 au lieu de 2 dans la partie précédente. Cette valeur a été optimisée après la caractérisation d'une première génération de dispositifs à partir de ce matériau. Cette valeur plus faible est cohérente avec le fait qu'il y a probablement plus de matières organiques (provenant de FAPI) et de vide au sein de ce film. La géométrie du détecteur GMR final à base de FAPI/PbS est très proche de celle de PbS pur, voir ***Figure 66***b et ***Tableau 7***.

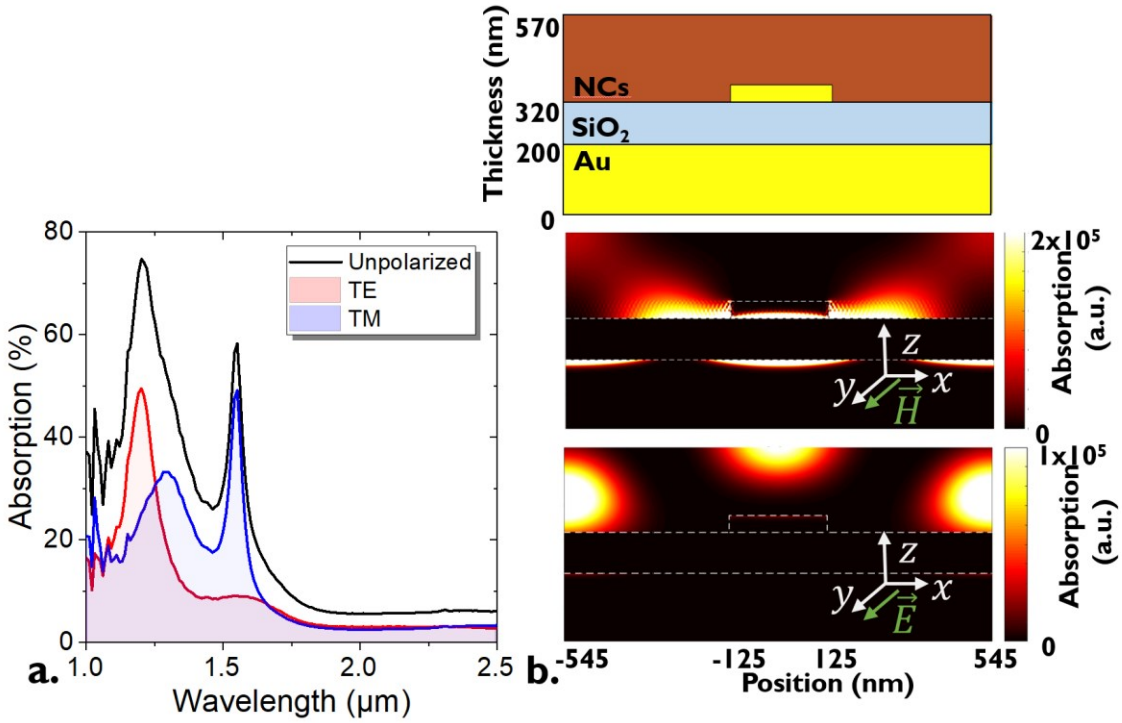

Figure 66 : Design d'un résonateur GMR pour FAPI/PbS résonant à 1.55 µm. *a. Spectres d'absorption simulés pour la structure décrite tableau Tableau 7 : Paramètres géométriques*

finals pour les nanoélectrodes GMR FAPI/PbS.. b. Schéma de cette structure (haut) et carte d'absorption en polarisation TM (à 1.55 µm, milieu) et TE (à 1.2 µm, bas).

Cette similarité des paramètres est due aux faits que les résonances sont à la même énergie et que les paramètres initiaux (indices) sont proches. Le spectre final de cette structure pour un ratio de PbS de 35 % est donné ***Figure 66*****a**. Les deux pics GMR à 1.55 µm en polarisation TM et 1.2 µm en polarisation TE présents pour les dispositifs GMR pur PbS de la partie précédente sont retrouvés. Leur dépendance angulaire est donnée ***Figure 67***. Pour ces deux pics on retrouve la dépendance attendue pour une résonance GMR. Pour chacune de ces résonances, la carte d'absorption est tracée ***Figure 66***b. Après intégration de cette carte, il en résulte que 74 % à 1.55 µm et 96 % à 1.2 µm de l'absorption se produisent dans le film de semiconducteur pour chaque polarisation.
La carte d'absorption correspondant au pic de résonance à 1.55 µm est assez différente de celle pour un film de PbS pur, voir ***Figure 49***b. Il est possible que la réduction de l'indice des nanocristaux (de 2 à 1.6) réduise le contraste entre le film de nanocristaux et la couche de SiO_2 (n=1.44) du dessous. Cela peut induire une délocalisation de la résonance dans toute la structure : le guide d'onde étant ici formé du film de nanocristaux et du film de SiO_2. En plus de ces deux pics, un pic large en polarisation TM à 1.28 µm (environ 8000 cm^{-1}) est observé. Ce pic ne dépend pas de l'angle d'incidence est probablement un Fabry-Pérot, voir ***Figure 67***a. Là encore l'existence de ce pic est probablement due à la réduction de contraste entre le film de nanocristaux et le film de SiO_2. Cela permet de réduire les réflexions à cette interface et ainsi d'induire une résonance verticale au sein de toute la structure.

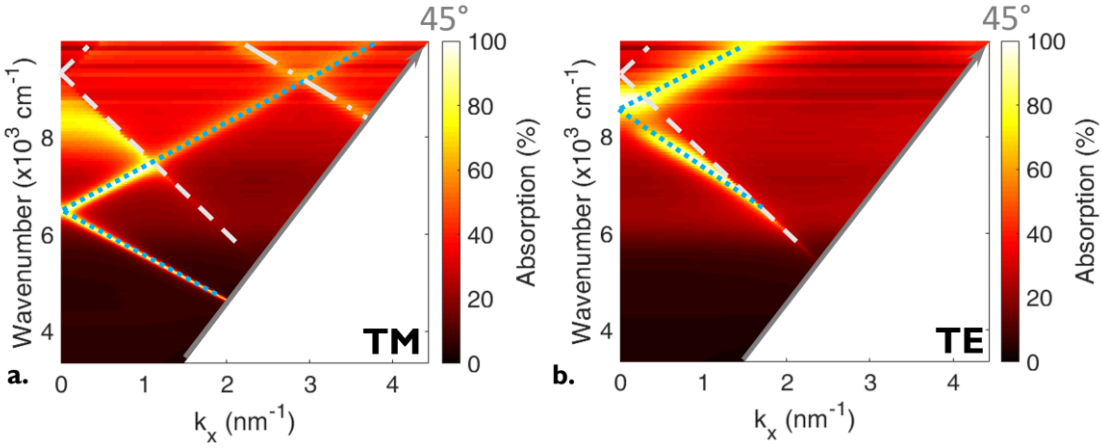

Figure 67 : Diagramme de dispersion de la structure GMR pour FAPI/PbS en polarisation TM (a.) et TE (b.). *Les lignes blanches correspondent aux limites d'apparition/disparition d'ordre diffracté. Les lignes bleues correspondent aux pics de résonances GMR. La structure est celle décrite dans le tableau Tableau 7 : Paramètres géométriques finals pour les nanoélectrodes GMR FAPI/PbS. et la figure Figure* ***68****.*

En prenant la partie réelle de l'indice de réfraction constante pour chaque ratio, l'énergie de la résonance ne dépend pas du ratio de PbS dans le mélange, voir ***Figure 68***a. En revanche l'intensité et la largeur à mi-hauteur sont modifiées. Cette résonance est conservée même pour un film pur de

FAPI. Cela correspond alors à une résonance où toute la puissance est dissipée dans les métaux (miroir et contacts). La largeur à mi-hauteur des pics dépend des pertes dans le guide d'onde. Plus les pertes au sein du guide (i.e. Im(n)=k) sont faibles, plus le pic d'absorption est fin. Lorsque la quantité d'absorbeur est réduite (ratio de PbS diminué), les pertes sont aussi diminuées car FAPI n'absorbe pas et le pic de résonance s'affine. L'absorption utile à 1.55 µm, c'est-à-dire l'absorption au sein du film de nanocristaux, est donnée ***Figure 68***b en fonction du ratio de PbS. D'après ce graphe, en présence d'un résonateur, tant que le ratio de PbS est supérieur à 7 %, le film de FAPI/PbS couplé au GMR absorbera plus qu'un simple film de PbS sans résonateur. Pour un film contenant 35 % de PbS, correspondant au ratio optimal d'un point de vue phototransport, l'absorption est 3 fois supérieure à celle d'un film de PbS pur, ce qui est très proche de la valeur pour un film de PbS pur avec résonances GMR. Ainsi, il est possible de non seulement récupérer l'absorption perdue par la réduction du nombre d'absorbeurs mais aussi de la dépasser et ainsi augmenter la réponse, dans ce dispositif faible bruit.

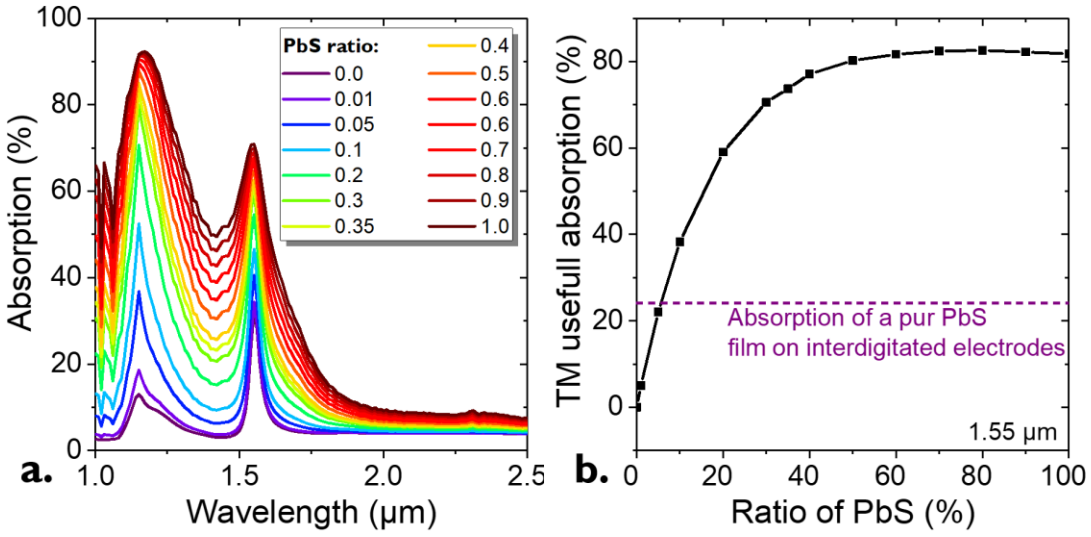

Figure 68 : Choix du ratio de PbS dans le mélange. *a. Spectres d'absorption simulés pour la structure donnée* ***Figure 66*** *pour différents ratios de PbS. b. Absorption utile (i.e. dans le film de nanocristaux) en fonction du ratio de PbS.*

c. Performances associées à ce détecteur

Les étapes de fabrication de ces détecteurs sont les mêmes que celles présentées dans le chapitre précédent en sous-partie : 3.III.a Fabrication (voir ***Figure 54***). Les étapes 1, 2 et 3 sont identiques. L'étape 4, qui est l'étape de lithographie électronique, est fondamentalement la même. Seul le motif est modifié. L'étape 5 est le dépôt de nanocristaux. La solution de mélange de FAPI/PbS est déposée par *spin-coating* sur les électrodes. L'échange de ligands est réalisé par voie solide où la solution d'échange est une solution saturée d'acétate de plomb. Les nanocristaux de pérovskite sont des matériaux très sensibles. Ils se décomposent facilement avec la température ou une puissance

lumineuse importante et se dissolvent dans certains solvants. En particulier, un film de nanocristaux de pérovskite est dissout dans des solvants classiques tels que le méthanol, l'éthanol, l'acétone ou l'acétonitrile qui sont des ligands pour l'échange de ligand. C'est pourquoi la solution d'échange est réalisée dans l'acétate d'éthyle.

Les spectres simulés d'absorption et mesurés de photocourant pour cette structure résonante à 1.55 µm composée de FAPI/PbS (35 %) sont donnés ***Figure 69***. Expérimentalement, on observe deux pics de résonance en polarisation TM : un à 1.55 µm et un à 1.15 µm, voir ***Figure 69***b. Le pic à 1.55 µm est élargi du côté des faibles longueurs d'onde par le pic excitonique. En polarisation TE, deux pics sont observés : un à 1.11 µm correspondant à un GMR et le pic excitonique large autour de 1.5 µm. Cette fois encore, il y a un bon accord entre les simulations et les expériences.

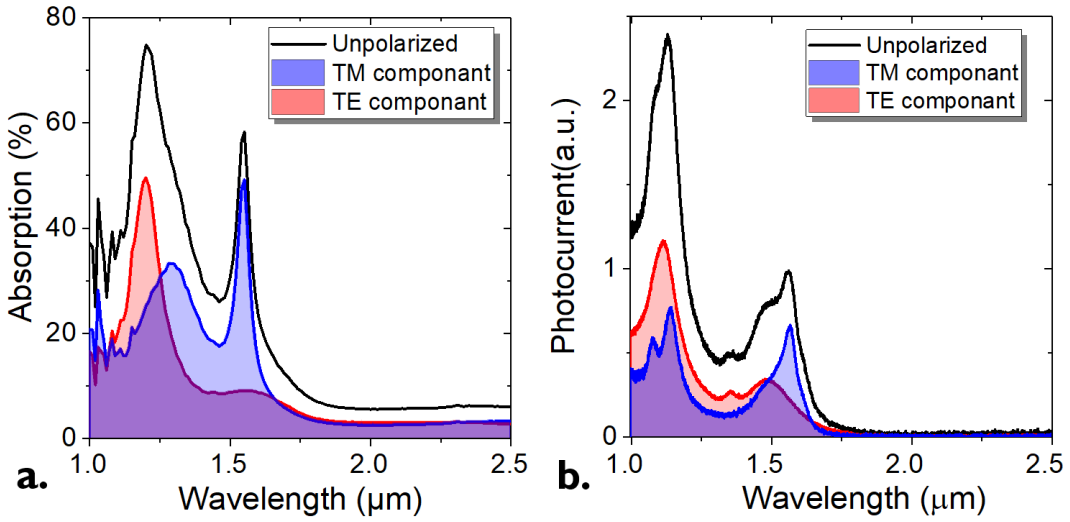

Figure 69 : Comparaison simulations/expériences pour la structure GMR de FAPI/PbS. *a. Spectres simulés d'absorption. b. Spectres mesurés de photocourant pour la structure conçue. La structure est celle décrite dans le tableau Tableau 7 :* ***Paramètres géométriques finals pour les nanoélectrodes GMR FAPI/PbS.*** *et la figure Figure* ***68****.*

En ce qui concerne les performances de ce détecteur particulier, je vais les comparer à celles des différents dispositifs vus jusqu'à présent. Un récapitulatif des différents designs réalisés pour une détection à 1.55 µm est donné ***Figure 70***. En particulier les films de PbS et de FAPI/PbS sur électrodes interdigitées conventionnelles et électrodes nanostructurées sont comparés. Les réponses associées à chacun de ces détecteurs sont aussi rapportées ***Figure 70***b.

En résumé, pour un film de PbS pur sur électrodes interdigitées conventionnelles la réponse de l'ordre de 10^{-3} A.W^{-1} et la détectivité de l'ordre de 10^{8} Jones à température ambiante. Ce dispositif présente à la fois une faible réponse et un bruit élevé. Lorsque ce film est cette fois déposé sur des nanoélectrodes (induisant des GMR) la réponse est augmentée de deux ordres de grandeurs grâce à

la fois à l'augmentation de l'absorption et à celle du photogain, voir ***Figure 70***b. La détectivité est quant à elle augmentée d'un ordre de grandeur (voir chapitre précédent).
Lorsque le matériau est modifié de PbS à FAPI/PbS sur électrodes conventionnelles (i.e. sans résonances), la réponse est réduite d'un facteur 10 à cause de la réduction du nombre d'absorbeurs. En revanche le bruit est lui diminué d'un facteur 100 et donc la détectivité spécifique est augmentée d'un ordre de grandeur par rapport à un film de PbS simple sur électrodes interdigitées.
Lorsque ces deux méthodes sont conjuguées : film de FAPI/PbS + résonateur, la réponse est augmentée de deux ordres de grandeur par rapport à un film de FAPI/PbS et le bruit est réduit. Il en résulte que la détectivité de ce dispositif atteint 10^{10} Jones, soit deux ordres de grandeur de plus que le premier dispositif. Il y a donc combinaison des deux effets : réduction du bruit et augmentation de la réponse.

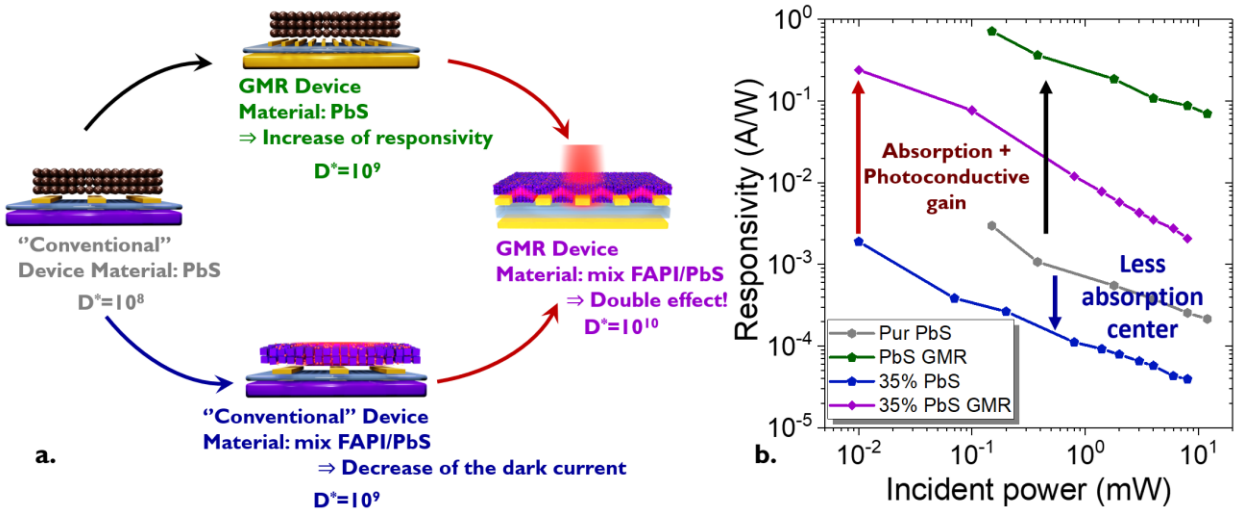

Figure 70 : Performances des détecteurs photoconducteurs à base de PbS présentés dans cette thèse. *a. Schéma des différents dispositifs réalisés avec leurs améliorations et leur détectivité spécifique. b. Réponse des différents dispositifs présentés en partie a.*

II. Photodiodes et résonateurs

a. Géométrie verticale et intérêt

Les différents dispositifs présentés et étudiés jusqu'à présent étaient de type photoconducteur (une géométrie planaire). Pour rappel, ces dispositifs sont composés de deux électrodes de même nature sur lesquelles un film de nanocristaux est déposé. Ce système est symétrique et donc les caractéristiques I(V) aussi, voir ***Figure 71***a. Ces caractéristiques linéaires impliquent l'application de tensions non-nulles pour la mesure d'un photocourant et donc la génération d'un courant d'obscurité et de son bruit associé pénalisant.
Afin de réduire le courant d'obscurité tout en gardant une réponse importante, il est possible de passer à une structure verticale de type photodiode. Une description du fonctionnement de ces détecteurs photovoltaïques est donnée au chapitre 2.II.c. Pour rappel, les caractéristiques I(V) sont asymétriques à cause des contacts et des couches de transport asymétriques, voir ***Figure 71***b. Il y a deux modes de fonctionnement : un sens passant pour lequel le courant circule et un sens bloquant où le courant d'obscurité est proche de 0 A. La présence d'un champ électrique interne (induit par l'asymétrie de la structure) permet une séparation des charges induites par l'absorption d'un photon, et ce même sans application d'une tension externe. De ce fait, le photocourant est non nul autour de 0 V. L'utilisation du détecteur autour de ce point de fonctionnement permet des courants d'obscurité faibles et donc de faibles niveaux de bruit.

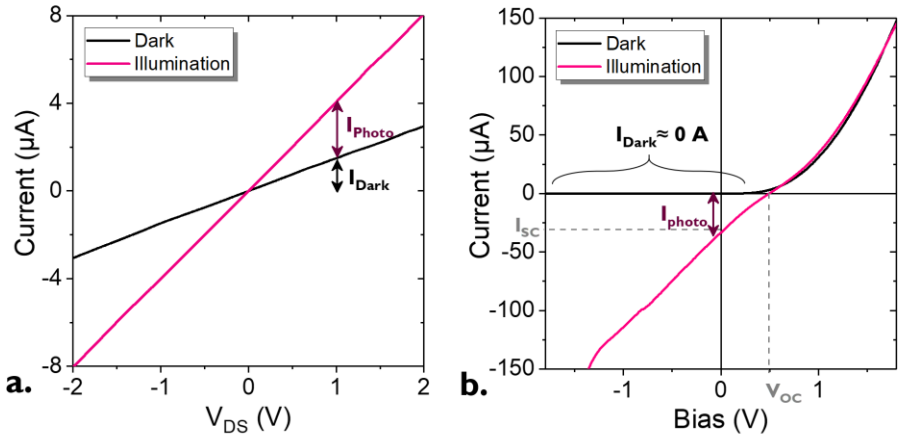

Figure 71 : Caractéristique I(V) pour des détecteurs. *a. Caractéristique I(V) pour un détecteur photoconducteur. b. Caractéristique I(V) pour une photodiode.*

Les photodiodes à base de nanocristaux ont principalement été développées dans la littérature pour le visible et le proche infrarouge pour des applications de type cellules solaires. Dans ces régions les matériaux suscitant le plus d'intérêt sous formes colloïdales sont les nanocristaux de pérovskite[160–162] et de chalcogénure de plomb (PbS et PbSe).[40,84,163,164] Pour obtenir une absorption dans les gammes eSWIR (1.7 – 2.5 µm) et MWIR (3 – 5 µm) par des nanocristaux de chalcogénures de plomb, ces derniers doivent être larges (i.e. peu confinés) et donc peu stables colloïdallement. Dans cette gamme

les chalcogénures de mercure sont plus adaptés.[68,165] Les structures récentes sont basées sur l'empilement suivant :

- Une électrode transparente (typiquement Fluorine Tin Oxyde, FTO ou Indium Tin Oxyde, ITO)
- La couche active composée d'un film de nanocristaux de HgTe
- Une couche barrière d'électron/conductrice de trous à base de Ag_2Te[98,104,166] ou de HgTe avec un gap plus grand[31,61] utilisée comme barrière unipolaire
- Une électrode métallique à grand travail de sortie, typiquement d'or.

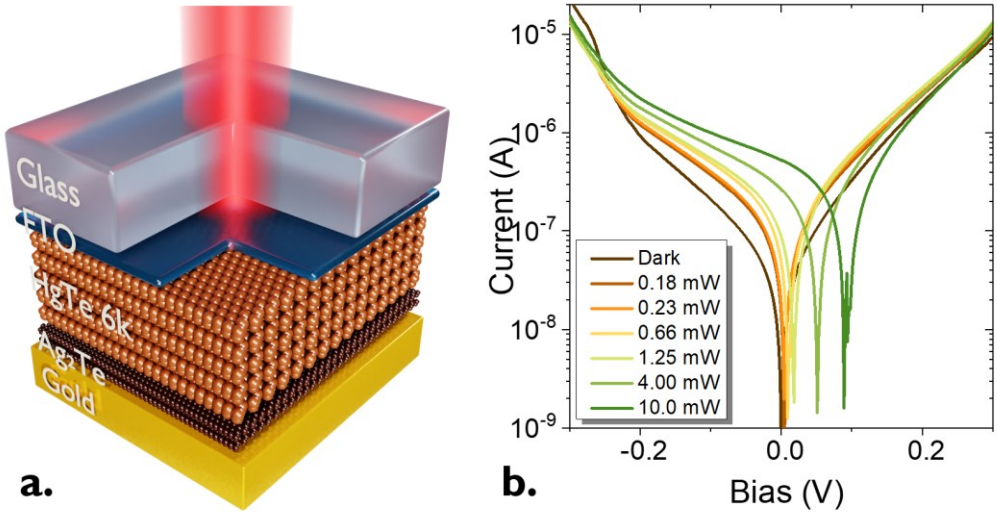

Figure 72 : Présentation de la photodiode SWIR utilisée. *a. Schéma de l'empilement utilisé pour la photodiode SWIR. Les détails de cette structure sont donnés en Annexe IV. b. Caractéristique I(V) pour la photodiode de la partie a. dans l'obscurité et sous illumination avec une diode laser 1.55 µm.*

Pour une absorption dans le SWIR, PbS et HgTe peuvent être utilisés. Dans ce projet, des diodes à base de HgTe sont étudiées dans le SWIR à 1.55 µm. Elles reposent sur l'empilement suivant : Verre/FTO/HgTe 6k/Ag_2Te/Au, voir ***Figure 72***a. Cette structure s'inspire largement de la diode réalisée dans le SWIR étendu (2.5 µm) rapportée par Ackerman et al.[104,166] Pour cette structure, malgré le fait que la caractéristique I(V) sous obscurité n'est que modérément asymétrique, sous illumination, une tension de circuit ouvert et un photocourant sous 0 V sont bien observés, voir ***Figure 72***b. Afin d'augmenter l'asymétrie de ces diodes, de nouvelles géométries doivent être développées avec un alignement de bande maximisant la dissociation de charges et réduisant l'injection de porteurs dans l'obscurité.

Pour la structure de photodiode présentée ***Figure 72***a, les spectres simulés d'absorption en fonction de l'épaisseur du film de nanocristaux sont donnés ***Figure 73***a. Des pics de résonances apparaissent et sont décalés vers le rouge lorsque l'épaisseur du film est augmentée (lignes jaunes sur le graphe). Aucun résonateur n'est introduit dans cette diode. Les pics sont dus à des résonances verticales,

type Fabry-Pérot. Il existe quelques épaisseurs permettant de maximiser l'absorption à 1.55 µm. En particulier, il est possible d'obtenir une absorption de l'ordre de 70 % à 1.55 µm pour un film de 100 nm. Comme précédemment les pertes dans les contacts ne conduisant pas à du photocourant, il est nécessaire de définir l'absorption utile, comme l'absorption au sein des nanocristaux. Si uniquement l'absorption dans les nanocristaux est prise en compte, ce chiffre tombe à environ 40 %, voir ***Figure 73***b. Afin d'obtenir une absorption de l'ordre de 80 % à 1.55 µm dans la couche active, l'épaisseur du film doit être supérieure à 500 nm. Cette valeur est très difficile à atteindre avec un dépôt échangé par voie solide. Par dépôt d'une encre, même si de telles épaisseurs peuvent être atteintes avec des HgTe 4k, ce n'est pas encore le cas avec les HgTe 6k : les films ont des trous induisant des courts-circuits réduisant les performances. De plus pour de telles épaisseurs (plus grande que la longueur de diffusion), la collecte des photocharges devient moins efficace. Ainsi, il est intéressant de concevoir une diode avec couplage lumière-matière amélioré pour augmenter l'absorption dans une couche active fine.

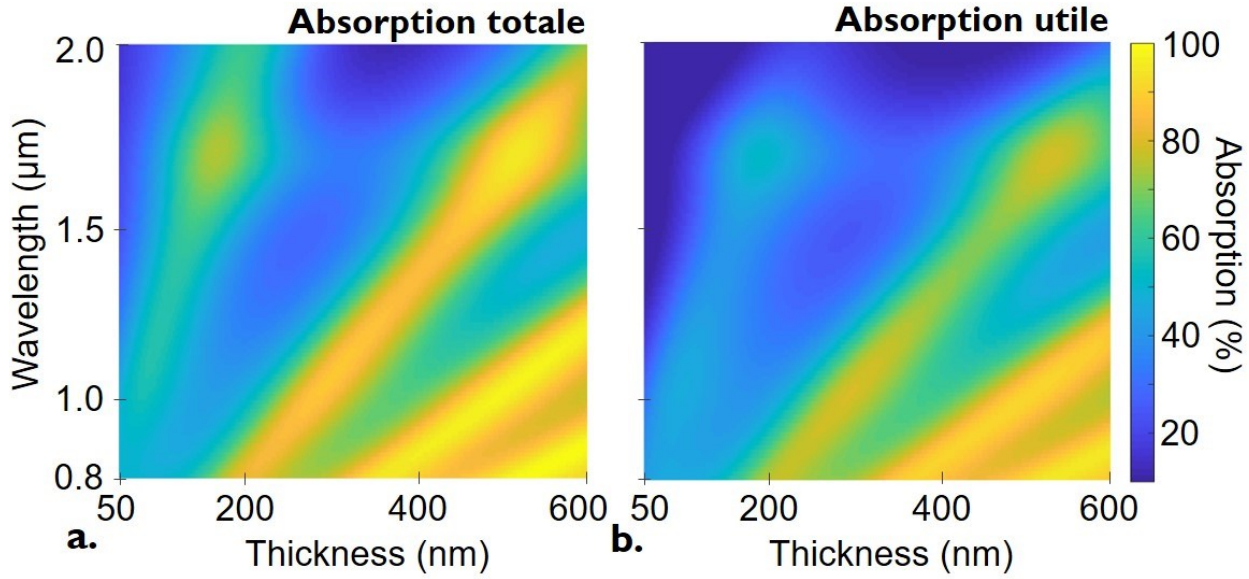

Figure 73 : Absorption dans une diode sans résonateur. *a. Spectre d'absorption en fonction de l'épaisseur du film de NC. La structure de la diode est celle présentée Figure 72. b. Spectre d'absorption utile en fonction de l'épaisseur du film de NC.*

b. Indice de réfraction et ellipsométrie

Afin de développer une photodiode nanostructurée, je vais m'appuyer sur des simulations électromagnétiques pour réaliser le design. Un des paramètres d'entrée est l'indice de réfraction du film de nanocristaux. Dans les parties précédentes celui-ci était approximé. La partie réelle était prise égale à 2 car cette valeur est inférieure à celle du matériaux massif ($\approx 3-4$) [167,168] pour prendre en compte la présence de matériaux organiques et de vide au sein du film. La partie imaginaire était quant à elle déduite du spectre d'absorption, et normalisée à l'aide du coefficient d'absorption au

niveau du pic excitonique. Bien que ces approximations donnent de bonnes corrélations entre les simulations et les expériences, il existe des décalages spectraux et des élargissements des pics expérimentaux. Il est donc nécessaire de déterminer cet indice de réfraction pour obtenir des designs plus précis et aller vers des résonances plus complexes.

C'est l'objet de cette partie. En collaboration avec Bruno Gallas (INSP) nous avons eu accès à un ellipsomètre large bande (350 nm – 2.5 µm). L'ellipsométrie est la méthode de choix pour retrouver les indices de réfraction de film.[169] Cette technique se base sur le changement de polarisation de la lumière lors de la réflexion de cette dernière sur l'échantillon, voir ***Figure 74***a.

Une onde plane polarisée linéairement et monochromatique est envoyée sur l'échantillon à analyser. Le champ $\vec{E}$ peut être décomposé sur la base $(\overrightarrow{e_p},\overrightarrow{e_s})$ où $\overrightarrow{e_s}$ est le vecteur orthogonal au plan d'incidence et $\overrightarrow{e_p}$ est dans le plan d'incidence. La modification du champ électrique après réflexion peut être représentée par les coefficients complexes de réflexion pour la polarisation parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence : $\underline{r_p} = r_p e^{i\delta_p}$ et $\underline{r_s} = r_s e^{i\delta_s}$. Les modules r_p et r_s représentent l'atténuation tandis que δ_p et δ_s représente les changements de phase. Le changement de polarisation est induit par ces différences d'amplitude et de phase pour chacune des composantes. La lumière réfléchie a une polarisation elliptique dont les paramètres peuvent être reliés directement à $\Delta = \delta_p - \delta_s$ et $\tan(\psi) = r_p/r_s$. Δ et ψ sont appelés angles ellipsométriques. Ils dépendent de l'échantillon étudié. Ils permettent, en connaissant l'épaisseur du matériau, de retrouver l'indice de réfraction complexe de ce dernier. Il faut cependant faire attention, il n'existe pas une combinaison unique de n et k donnant les angles Δ et ψ, il ne faut donc choisir que les valeurs qui ont un sens physique.

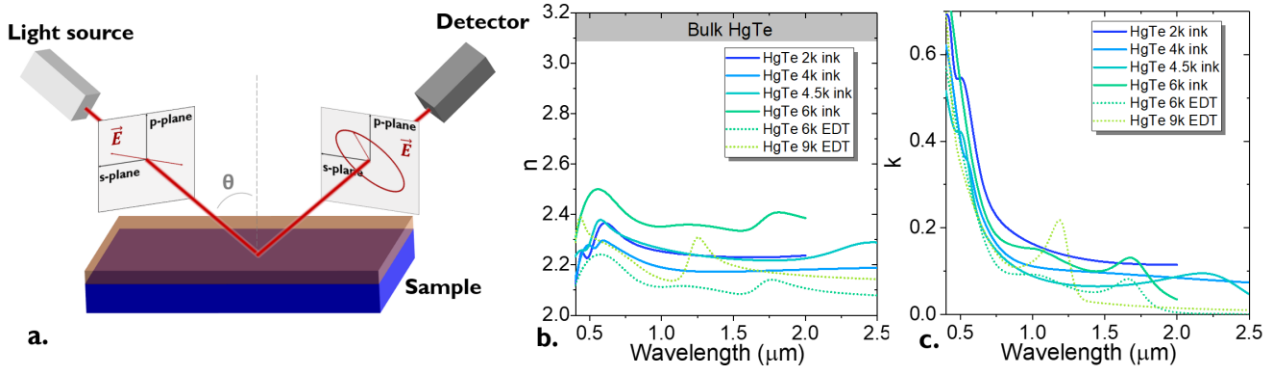

Figure 74 : Mesure de l'indice de réfraction de films de nanocristaux. *a. Principe de l'ellipsométrie. b. (resp. c.) Partie réelle (resp. imaginaire) de l'indice de réfraction mesurée pour différents films de nanocristaux.*

Une série de mesure d'ellipsométrie sur différents films de HgTe a été réalisée par Prachi Rastogi, post-doctorante à l'INSP. Différentes tailles (i.e. différentes énergies de confinement) et différentes chimies de surface (encre à base de MpOH et $HgCl_2$ et échange de ligands par voie solide EDT) ont été testées. Pour cela les films de nanocristaux sont préparés sur des substrats de Si. Les valeurs des indices optiques (n et k) mesurées sont données ***Figure 74***b et c et ***Tableau 8***. Pour la partie imaginaire de l'indice de réfraction, le spectre d'absorption est retrouvé, voir ***Figure 74***c. En

revanche, les valeurs au pic excitonique sont plus importantes que celles que j'ai utilisées dans les parties précédentes. En particulier pour HgTe 4k EDT que j'ai utilisé au chapitre 3.III.d, la valeur mesurée est de 0.04. Pour une encre de ces mêmes nanocristaux k vaut environ 0.1, voir ***Tableau 8***. Sachant que la largeur des pics de résonances dépend fortement de la valeur de k, il est nécessaire choisir la valeur de k adaptée à la chimie de surface des nanocristaux que l'on souhaite utiliser dans notre dispositif.

Les valeurs de n obtenues sont comme attendu inférieures à la valeur du matériau massif[167,168] à cause de la présence d'organiques et de vide au sein du film. Cependant la valeur moyenne de ces mesures est de 2.35 ce qui est supérieur à ce que j'utilisais dans les parties précédentes. La partie réelle de l'indice de réfraction semble peu dépendante avec la taille des nanocristaux, voir ***Tableau 8***. En revanche la chimie de surface a un rôle plus important. Pour un film de HgTe 6k (coupure à 6000 cm^{-1}) avec une chimie de surface EDT la valeur moyenne de n est de 2.1 tandis que pour une encre elle est de 2.4. Il est donc particulièrement important de prendre en compte la chimie de surface voulue pour le design du résonateur.

Tableau 8 : Propriétés optiques des films de nanocristaux de HgTe.

Matériau	Longueur d'onde du pic excitonique (µm)	Energie du pic excitonique (eV)	Valeur moyenne de n	Valeur de k au pic excitonique
HgTe 2k encre	5	0.25	2.25	0.13*
HgTe 4k encre	2.5	0.50	2.2	0.12*
HgTe 4.5k encre	2	0.57	2.25	0.1
HgTe 6k encre	1.7	0.75	2.4	0.13
HgTe 6k EDT	1.7	0.75	2.1	0.07
HgTe 9k EDT	1.2	1.05	2.2	0.21

Pour finir, la dépendance spectrale de la partie réelle de l'indice de réfraction est assez faible, voir ***Figure 74***b. Sur la gamme spectrale étudiée, les valeurs de k sont multipliées par 7 tandis que les variations de n sont limitées à environ 0.1 (soit moins de 5 %). Il est donc légitime de se demander si la dépendance spectrale de n doit être incluse dans les simulations pour donner des résultats probants. Pour ce faire nous avons construit un empilement de diode HgTe 4.5k[31] (Verre/FTO/HgTe 4.5k/HgTe 6k/Au, voir ***Figure 75***a) et simulé son spectre d'absorption pour différentes valeurs de n constantes et en prenant la dépendance angulaire mesurée par ellipsométrie, voir ***Figure 75***b. Lorsque la valeur de n est augmentée, comme attendu, les pics de résonances sont décalés vers les hautes longueurs d'onde. Le spectre simulé avec n=2.25, la valeur moyenne de la dépendance spectrale de n pour des HgTe 4.5k, se superpose avec le spectre simulé avec les valeurs expérimentales de n. De plus ce spectre simulé coïncide avec le spectre mesuré expérimentalement, voir ***Figure 75***c. Ainsi, d'un point de vue des simulations, négliger la dépendance spectrale de n est une bonne approximation tant qu'elle est prise égale à sa valeur moyenne.

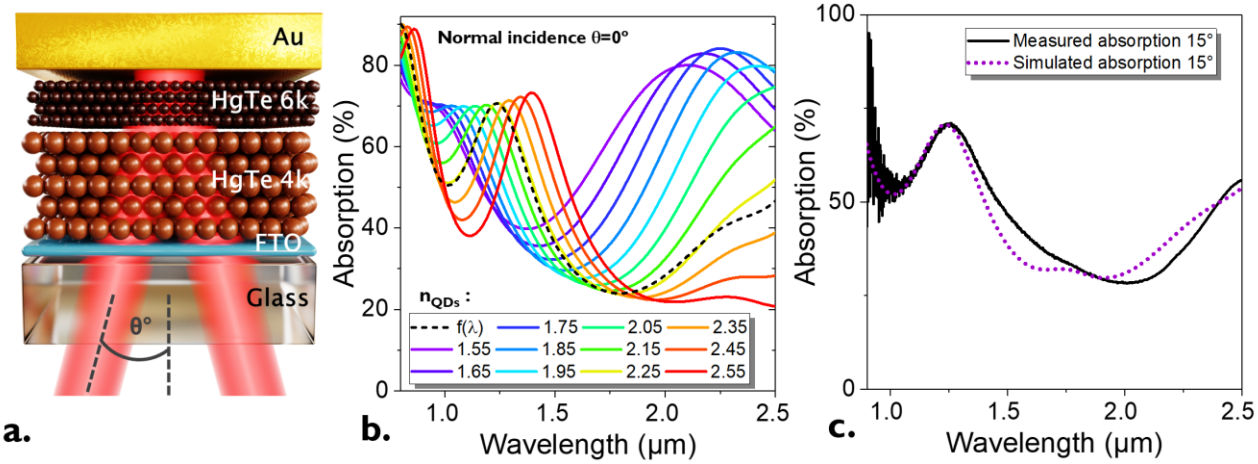

Figure 75 : Dépendance spectrale de la partie réelle de l'indice de réfraction. *a. Schéma de l'empilement considéré pour cette étude. Les détails de cette structure sont donnés en Annexe IV. b. Effet de la partie réelle de l'indice de réfraction des nanocristaux de HgTe sur le spectre simulé. c. Comparaison du spectre simulé et du spectre expérimental pour la structure présentée partie a.*

Dans la partie suivante, j'utiliserai les valeurs de n et k mesurées par ellipsométrie pour le design d'une photodiode nanostructurée à 1.55 µm (ou 6000 cm^{-1}).

c. Photodiode nanostructurée à 1.55 µm : design et fabrication

Dans le chapitre précédent, les géométries étaient planaires, les nanoélectrodes interdigitées formaient le réseau induisant les GMR. Dans le cas de la photodiode (FTO/ HgTe/Ag_2Te/Au), les deux électrodes sont déjà bien distinctes : le FTO transparent d'un côté, l'or (qui joue aussi le rôle d'un miroir) de l'autre. Pour le design d'une structure résonante la partie supérieure de la diode (HgTe/Ag_2Te/Au) ne sera pas modifiée (i.e. le résonateur sera placé avant le dépôt des nanocristaux). Cela évite l'exposition des nanocristaux à une étape de lithographie. Le réseau de diffraction sera donc déposé sur le FTO. Contrairement au chapitre précédent ou le réseau de diffraction jouait aussi le rôle d'électrodes, les parties électrique et optique sont ici découplées. La collecte de charges vers le circuit extérieur se fait par la couche continue de FTO alors que les résonances sont induites par le réseau métallique au-dessus. De ce fait, il n'est pas nécessaire que le réseau soit continu (il ne forme pas une électrode à lui tout seul). Il n'est donc pas nécessaire de garder une géométrie 1D (i.e. réseau selon une seule direction) car ce réseau peut être discontinu électriquement. De plus, d'un point de vue optique, le choix du métal n'a pas d'influence. Pour cette photodiode une géométrie 2D symétrique (induisant donc des résonances en TE et TM) est choisie afin de maximiser l'absorption en lumière non-polarisée.

Ainsi la structure a l'empilement suivant :

- Une électrode transparente de FTO. Cette couche permet de collecter les électrons.
- Un réseau de diffraction métallique carré (de période p et de taille w). Ce réseau induit les résonances.
- La couche active composée d'un film de nanocristaux de HgTe (t_{NCs} compris entre 100 et 200 nm). Cette couche est la partie active permettant l'absorption à 1.55 µm.
- Une couche barrière d'électron/conductrice de trou à base de Ag_2Te. Bien que l'alignement de cette bande soit encore méconnu, cette couche est nécessaire pour obtenir l'asymétrie de la diode.
- Une électrode d'or qui permet de collecter les trous. Celle-ci joue aussi le rôle de miroir.

Tableau 9 : Paramètres géométriques finaux pour une photodiode de HgTe à 1.55 µm.

Couche	Indice de réfraction	Epaisseur (nm)	Structuration
Verre	1.44	0	-
FTO	$\underline{n}_{FTO}$ mesuré	$t_{FTO} = 70$	-
Résonateur	$\underline{n}_{Métal}/\underline{n}_{HgTe}$	$t_{Metal} = 500$	p=700 nm et w=350 nm
HgTe	$\underline{n}_{HgTe}$ mesuré	$t_{NCs} = 125$	-
Ag_2Te	$\underline{n}_{HgTe}$	$t_{Ag_2Te} = 20$ 20	-
Miroir d'or	$n_{Au}+ik_{Au}$	$t_{Mirror} = 200$	-

Ainsi un schéma de la structure est donné ***Figure 76***a et les paramètres géométriques de la simulation sont donnés ***Tableau 9***. Dans cette partie les indices de réfraction du film de HgTe ont été mesurés par ellipsométrie.[150] Pour l'indice de réfraction de la couche de Ag_2Te (partiellement échangé avec Hg), je fais comme approximation qu'il est égal à celui de HgTe.

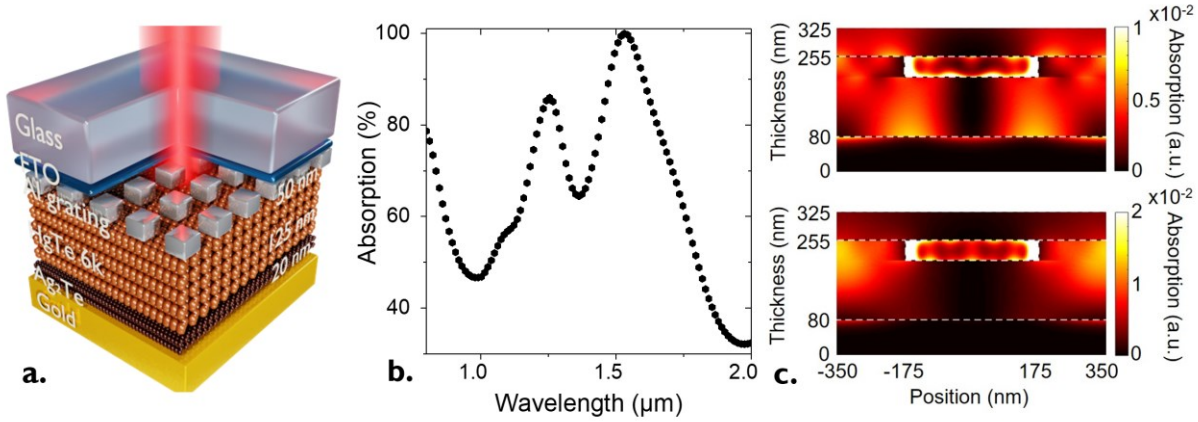

Figure 76 : Design d'une photodiode GMR résonante à 1.55 µm. *a. Schéma 3D de la diode résonant à 1.55 µm. Les paramètres géométriques de cette diode sont donnés Tableau 9. b. Spectre d'absorption simulé de la structure résonante. c. Carte d'absorption à 1.55 µm (haut) et 1.23 µm (bas).*

Le spectre d'absorption simulé de cette structure est donné ***Figure 76***b et ***Figure 80***a. Deux résonances sont observées une à 1.55 µm et une 1.25 µm. Sous incidence normale, comme la structure est symétrique, les spectres d'absorption d'une lumière polarisée TM ou TE sont confondus, voir ***Figure 77***. Lorsque l'on ajoute un angle d'incidence, il y a une brisure de symétrie et les spectres sont modifiés. Le pic à 1.25 µm ne dépend pas de l'angle dans aucune des polarisations, voir lignes pointillées noires sur la ***Figure 77***. Il s'agit probablement d'une résonance Fabry-Pérot. Le pic à 1.55 µm quant à lui a une dépendance angulaire caractéristique d'un GMR 2D[143] : une dépendance angulaire similaire au cas 1D est observée en polarisation TM lorsque k_x est modifié alors qu'en TE le spectre n'est pas modifié. Si l'on modifie k_y au lieu de k_x les spectres seront échangés entre TE et TM.

Comme les composantes TE et TM sont confondues, cette structure absorbe 100 % d'une lumière non-polarisée. En comparaison avec les photoconducteur 1D où l'on obtenait 100 % d'absorption en polarisation TM uniquement. Les cartes de champ à 1.55 et 1.25 µm sont donnés ***Figure 76***c. L'absorption utile au sein des nanocristaux est de 65 % et 62 % respectivement. Il est donc possible d'obtenir une augmentation de l'absorption en bande large (≈700 nm). Par rapport à une photodiode sans résonateur, une augmentation d'un facteur 1.2 – 1.5 sur l'absorption entre 0.8 et 2 µm est attendue, voir ***Figure 80***a.

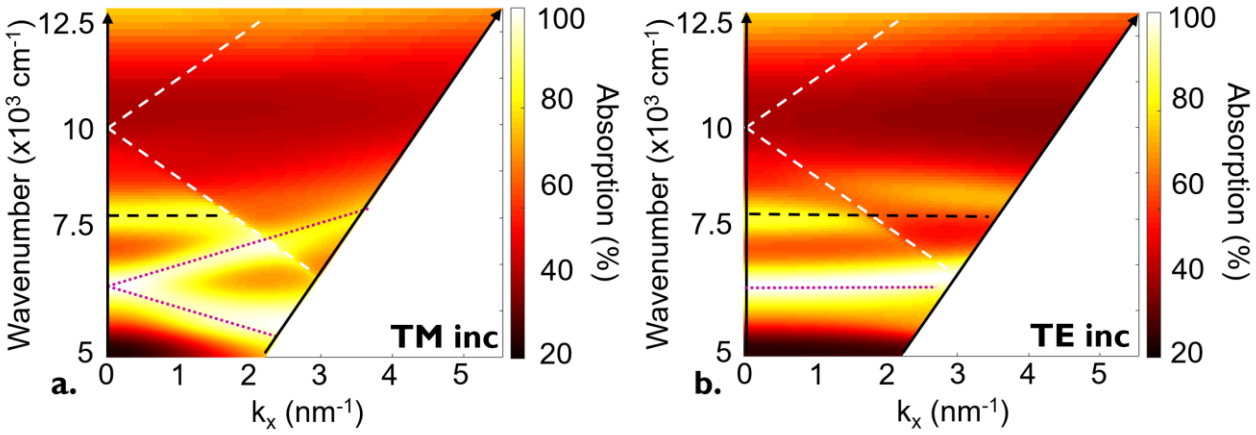

Figure 77 : Effet de l'angle sur les résonances induites dans les photodiodes. *a. (resp. b.) Diagramme de dispersion, nombre d'onde en fonction du vecteur d'onde pour une lumière incidente polarisée TM (resp. TE). Les lignes blanches correspondent à l'apparition/disparition des ordres diffractés dans le substrat (verre), les pointillés roses aux pics de résonances GMR. Les lignes noires correspondent au pic de résonance Fabry-Pérot. La diode est celle présentée Figure 76*a et *Tableau 9.*

La fabrication de ces photodiodes se fait de la façon suivante. Une première lithographie optique est réalisée afin de graver et définir les électrodes de FTO. Ces électrodes sont larges de 1 mm, voir Annexes pour plus de détails. Une lithographie électronique est ensuite réalisée pour déposer les plots métalliques. L'alignement de cette lithographie est moins critique (pas de raccord de champ

et taille caractéristique d'un mm). En revanche la taille finale de la diode (1 mm^2) rend cette lithographie très longue, typiquement entre 7 et 10 heures. Un autre point important est le changement de substrat. Ces diodes sont réalisées sur du verre. Bien qu'une couche de FTO soit présente, il est nécessaire d'ajouter une résine conductrice lors de la lithographie pour éviter des effets de charges. Les détails de cette lithographie sont donnés en Annexes.

Des images MEB des nanostructurations métalliques (avant dépôt des nanocristaux) sont données ***Figure 78***. La période est toujours bien respectée. Les plots sont légèrement arrondis mais il existe un compromis entre la forme de ces derniers et le temps de lithographie. Pour avoir une meilleure résolution et donc des angles moins arrondis, une ouverture d'écriture plus faible est nécessaire ce qui peut doubler ou tripler le temps de lithographie. De plus j'ai réalisé des simulations qui montrent que les résonances sont présentes même en cas de plots circulaires. Enfin une image sous angle de ces plots est donnée ***Figure 79***. Deux observations peuvent être faites : le FTO est très rugueux et les plots sont bien définis en hauteur.
Lors de mes premières lithographies, une collerette probablement métallique d'une centaine de nm de hauteur restait sur les bords des plots, ***Figure 79***a. Cette collerette induisait des courts-circuits au sein de la diode. Pour l'éliminer, il faut, à la fin de la lithographie et avant le dépôt de métal, réaliser un nettoyage par plasma, voir ***Figure 79***b. Ce plasma permet de réduire les défauts au niveau des flans de résine.
Pour cette structure les plots ont été réalisés en or ou en aluminium. En effet, si optiquement le choix du métal n'a pas d'influence, électriquement ces métaux sont différents. Les travaux de sortie de ces métaux diffèrent et l'asymétrie électrique de la diode en dépend.

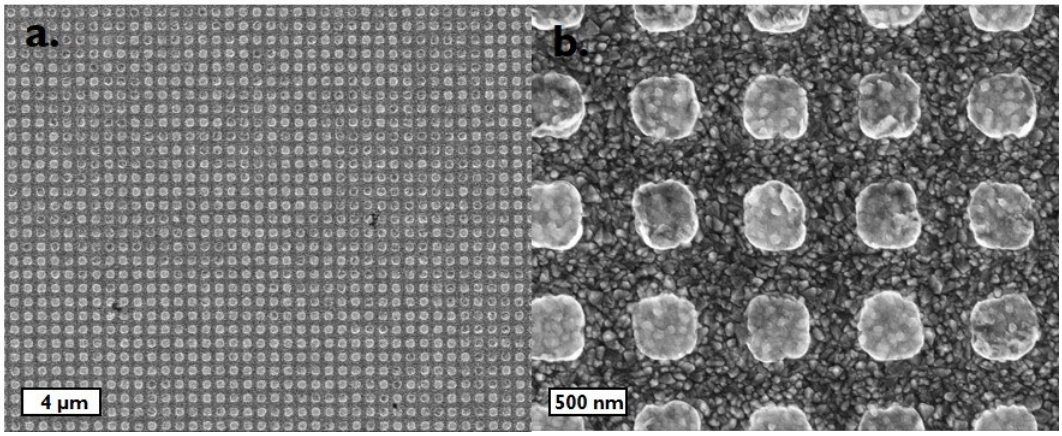

Figure 78 : Image MEB de la structure de l'électrode FTO/Al de la diode GMR. *a. (resp. b.) Image MEB de l'électrode FTO/Al* x *3500 (resp.* x *28000). Les plots d'aluminium font 350 nm de large et sont espacés de 350 nm.*

Sur ces électrodes, en boîte à gant le film de HgTe est déposé à partir d'une encre. Le film de Ag_2Te est déposé (toujours en boîte à gants) par *spin-coating* et traité avec une solution de $HgCl_2$. Enfin les films sont transférés dans un évaporateur et l'électrode d'or est déposée.

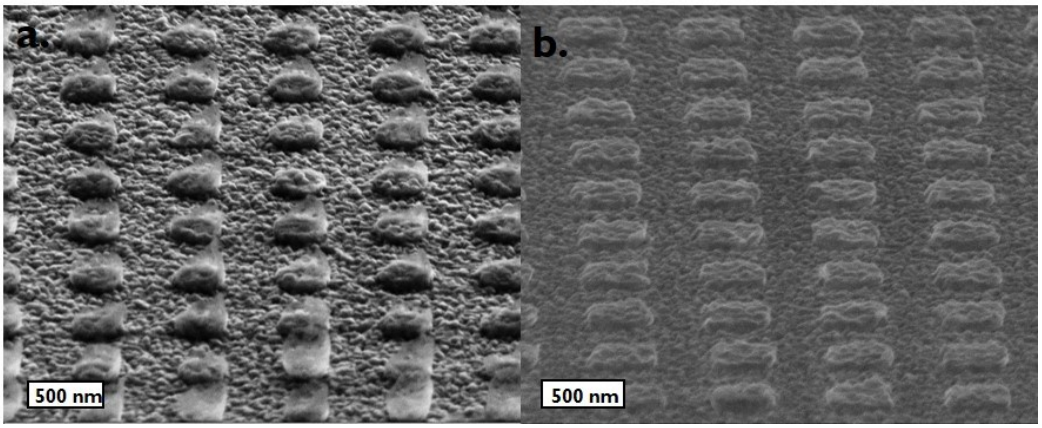

Figure 79 : Images sous angle MEB de la structure de l'électrode FTO/Al de la diode GMR. *a. Image sous angle à 50° MEB de l'électrode FTO/Al sans étape de plasma* x *25000. b. Image sous angle à 50° MEB de l'électrode FTO/Al avec étape de plasma* x *30000. Les plots d'aluminium font 350 nm de large et sont espacés de 350 nm.*

d. Photodiode nanostructurée, performances

Les spectres d'absorption simulés et de photocourant mesurés pour une diode sans résonateur et une diode avec résonateur fait en aluminium sont donnés ***Figure 80***a et b. Le spectre de photocourant pour une diode sans résonateur suit le spectre d'absorption d'un film de HgTe. Comme attendu, pour la diode nanostructurée, en plus de l'absorption des HgTe, deux pics de résonance sont observés sur le spectre mesuré. La présence de ces pics montre la robustesse de la résonance vis-à-vis des rugosités de surface, notamment à la rugosité du film de FTO vue sur les images MEB (***Figure 79***). L'une des principales différences pouvant être observées entre les spectres de photocourant et les spectres d'absorption simulés est l'amplitude de la réponse de la diode nanostructurée. Les spectres simulés prédisent une augmentation d'un facteur 1.2 – 1.5 entre 0.8 et 2 µm. Hors des résonances induites, le spectre de la diode nanostructurée est proche de celui d'un film de nanocristaux. Par exemple sur les spectres simulés l'absorption à 1 µm d'une diode avec et sans nanostructurations est similaire et d'environ 50 %. Sur les spectres expérimentaux, le photocourant mesuré à 1 µm pour la diode nanostructurée est trois fois plus grand que celui de la diode de référence. De plus, sur les spectres de photocourant, l'augmentation est plutôt de l'ordre d'un facteur 3 – 5 entre 0.8 et 2 µm. Cette augmentation s'applique sur tout le spectre et provient d'un effet purement électrique.

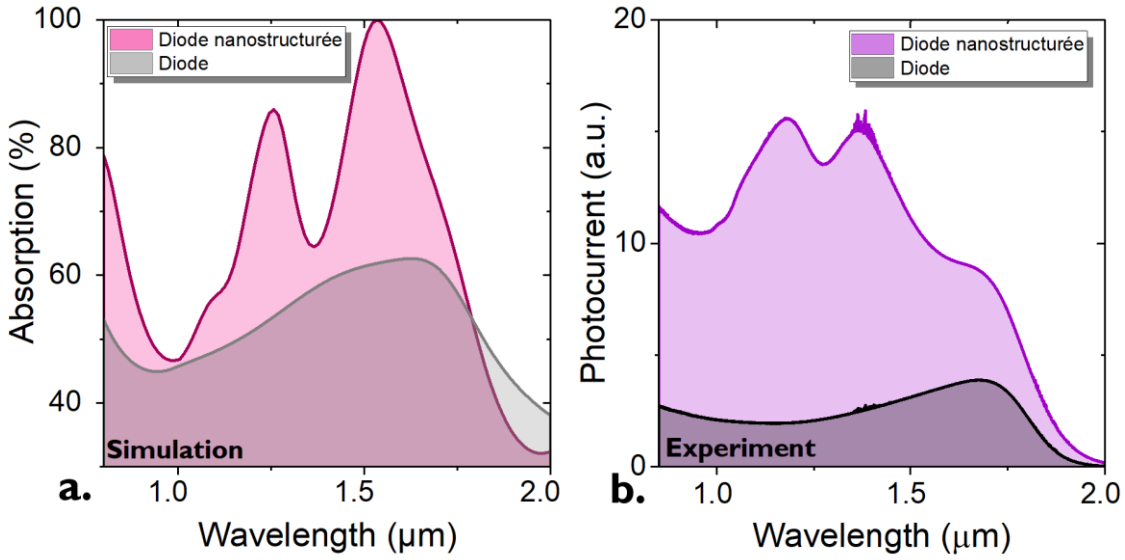

Figure 80 : Comparaison simulation/expérience pour la diode GMR. *a. Spectre simulé d'absorption pour les diodes avec et sans GMR. b. Spectre de photocourant mesuré pour une diode avec et sans résonateurs. La diode est celle présentée Figure 76*a et *Tableau 9.*

Cet effet électrique est aussi observé sur les caractéristiques courant-tension de ces diodes, ***Figure 81***a et b. Les caractéristiques I(V) dans l'obscurité sont très similaires. En revanche sous illumination par un corps noir à 980 °C, la tension de circuit ouvert est plus grande et la courbe plus asymétrique pour la diode avec résonateurs. La réponse est augmentée d'un ordre de grandeur alors que seulement un facteur 1.5 est attendu venant de l'absorption. Ces améliorations sont dues à des effets de travaux de sorti des électrodes. Trois métaux peuvent être testés pour le mettre en évidence : l'argent (WF = 4.2 eV), l'aluminium (WF = 4.0 à 4.2 eV) et l'or (WF = 5.1eV).[170] Ces améliorations de performances ne sont visibles que si les électrodes sont faites d'aluminium. Dans le cas des plots d'argents, ceux-ci réagissent avec la couche de HgTe pour former probablement du Ag_2Te. Dans ce cas il n'y a pas de résonance car les plots ne sont plus métalliques. Dans le cas de plots d'or, aucune V_{OC} n'est mesurée et la réponse est réduite de deux ordres de grandeur. Cet effet est dû à la diminution de l'asymétrie des électrodes dans la diode. Le contact supérieur est fait d'or et l'électrode transparente de FTO (WF = 4.4 eV). L'ajout de ces plots d'or augmente le travail de sortie de l'électrode transparente et ainsi réduit l'asymétrie de la diode. Dans le cas de plots en aluminium, c'est le contraire. Le travail de sortie est favorable à une meilleure extraction des photoélectrons et les performances (V_{OC} et réponse) sont améliorées.

Pour conclure, il est possible d'induire des résonances dans des photodiodes. La structure de ces photodiodes est très proche de celle réalisé par Tang *et al.*[105] Par rapport au travail de ce groupe, une meilleur connaissance des paramètres (indices de réfraction) nous a permis de réduire l'épaisseur de la couche active tout en conservant une forte absorption. Notre structure permet de plus une double résonance.
En plus d'obtenir une amélioration de l'absorption, l'addition du réseau modifie le travail de sortie de l'électrode transparente. Cela a pour effet d'améliorer l'extraction des photoélectrons et donc

d'augmenter d'un ordre de grandeur la réponse. La détectivité spécifique D* est mesurée égale à $2x10^{10}$ Jones à température ambiante.

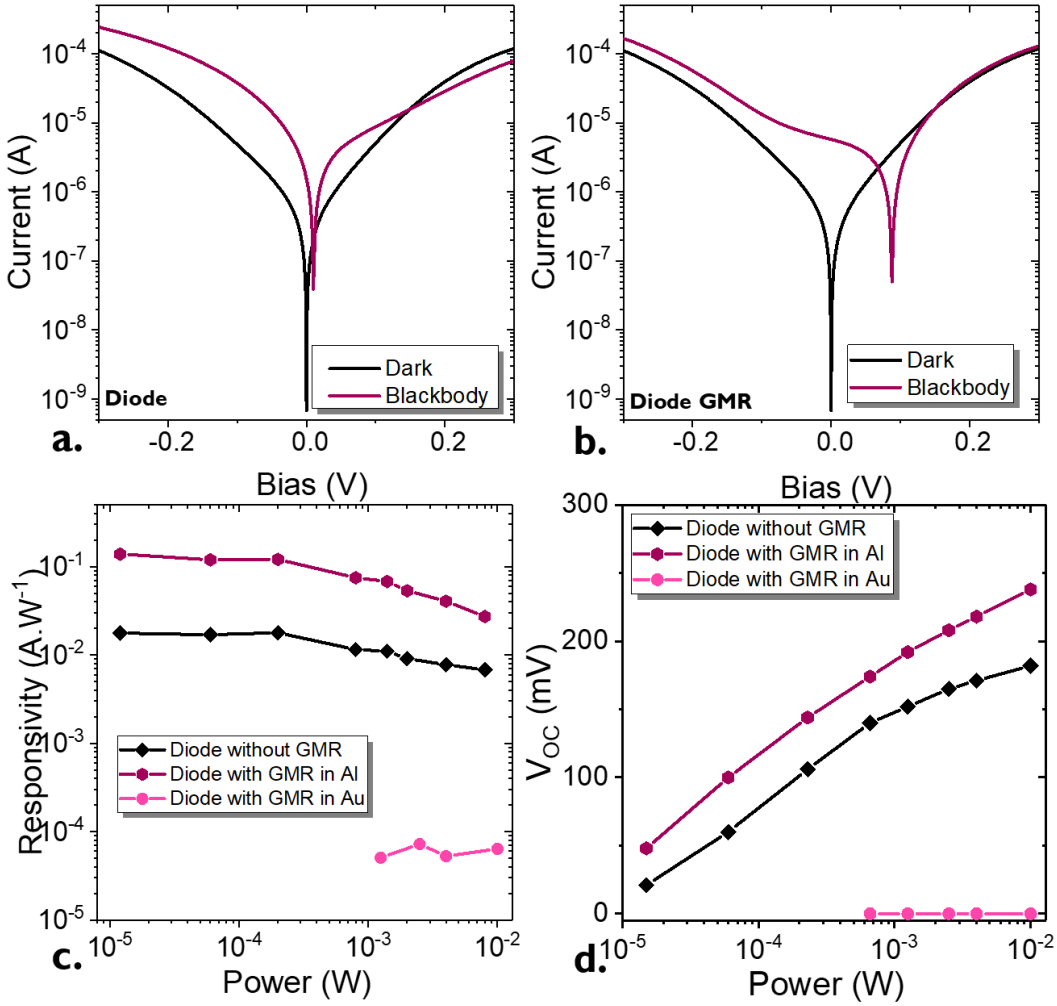

Figure 81 : Performances de cette diode GMR. *a. (resp. b.) Caractéristiques I(V) dans l'obscurité et sous illumination avec un corps noir à 980 °C pour une diode sans (resp. avec) résonateur GMR. c. (resp. d.) Réponse (resp. tension de circuit ouvert, V_{OC}) en fonction de l'intensité lumineuse pour des diodes sans résonateur et avec résonateurs faits d'aluminium ou d'or. L'illumination est réalisée avec une diode laser 1.55 µm. Les détails de ces structures sont donnés Annexe IV.*

III. Conclusion

- J'ai présenté le mélange de nanocristaux de pérovskite (FAPI) et de PbS. L'ajout de PbS au sein d'une matrice de FAPI permet d'obtenir de l'absorption à 1.55 µm avec des propriétés de transport associé au « grand » gap de FAPI (faible bruit).
- L'utilisation de résonances GMR permet d'augmenter l'absorption à 1.55 µm afin de contrebalancer la réduction du nombre d'émetteurs dans le film. L'absorption avec résonateurs GMR est trois fois supérieure à celle d'un film de PbS pur sans résonateur.
- Une augmentation de la détectivité de deux ordres de grandeur par rapport à un film de nanocristaux de PbS sur électrodes conventionnelles interdigitées est observée.

- Le passage aux photodiodes permet de réduire le courant d'obscurité.
- La mesure des indices de réfraction de films de HgTe est réalisée par ellipsométrie. Les indices ne dépendent que peu de la taille des nanocristaux. En revanche ils dépendent de la chimie de surface.
- Il n'est pas nécessaire de prendre en compte la dépendance spectrale de n pour les simulations électromagnétiques. La valeur moyenne n=2.35 ± 0.15 est une bonne approximation.
- L'utilisation de nanostructurations permet d'obtenir des résonances GMR (et Fabry-Pérot) dans un dispositif en géométrie verticale. Le design 2D permet d'obtenir 100 % d'absorption à 1.55 µm dans les deux polarisations.
- L'augmentation de la réponse est d'un ordre de grandeur et est due à deux effets : augmentation de l'absorption et une meilleure collecte de charges (due à une modification du travail de sortie de l'électrode transparente par ajout du réseau d'aluminium).

Chapitre 5 : Dissociation de charges dans un film de nanocristaux

I. Les nanotranchées 130

II. Compréhension physique de cette réponse 137

III. Conclusion et perspectives 144

Publications associées à ces travaux.

- Chu, Audrey, et al. « Infrared Photoconduction at the Diffusion Length Limit in HgTe Nanocrystal Array ». *Nat. Commun.* (2021), 12, 1794.

Mots clefs : Réponse, détectivité, gain photoconducteur, longueur de diffusion, transport, simulations

Techniques expérimentales associées :

- Mesures de réponse et de détectivité
- Mesures de transistor
- Mesures de photocourant sous polarisation
- Simulations

Dans les chapitres précédents, j'ai discuté de l'utilisation des nanocristaux pour la détection infrarouge. J'ai en particulier présenté les propriétés des nanocristaux de HgTe et PbS pour la détection dans le SWIR et le SWIR étendu. Dans un second temps, j'ai utilisé des résonances GMR afin d'augmenter l'absorption dans des films fins de nanocristaux. Pour des dispositifs photoconducteurs, l'augmentation de la réponse est due à l'augmentation de l'absorption et du gain photoconducteur. Pour la géométrie photodiode, elle est due à l'augmentation de l'absorption et à une meilleure dissociation de charges engendrée par une modification du travail de sortie de l'électrode.

Dans ce chapitre, plutôt que de me focaliser sur l'absorption, je vais me concentrer sur ces effets électriques de dissociation de charges. Dans les dispositifs présentés précédemment nous avons observé que la réduction de l'espacement entre les électrodes induisait une augmentation du gain photoconducteur. De plus, le bruit est réduit avec la taille de la surface active. Il a été proposé par le groupe de Talapin que le transport au sein des nanocristaux se fait par sauts entre îlots de nanocristaux fortement couplés entre eux.[42] Afin d'améliorer les propriétés de transport, il faut réduire le nombre de sauts entre les électrodes. Ces trois arguments poussent vers des dispositifs de faible surface où les électrodes sont très rapprochées. Je vais donc, dans ce chapitre, étudier des films de nanocristaux déposés sur des électrodes espacées de quelques dizaines de nanomètres : les nanotranchées. Ces nanotranchées ont une résolution sub-micrométrique alors que la fabrication passe par deux lithographies optiques (résolution de l'ordre de quelques µm). Ces largeurs correspondent à un canal de 5 à 10 nanocristaux, et sont du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion des porteurs de charge.

Ces dispositifs présentent une réponse allant jusqu'à 1 $kA.W^{-1}$ pour les canaux les plus étroits, correspondant à une efficacité quantique externe de 10^3. Cette réponse est $10^5 - 10^6$ fois supérieure à celle mesurée pour un film sur électrodes interdigitées. A 200 K, la détectivité mesurée est égale à 10^{12} Jones. Cette valeur est la plus importante rapportée jusqu'à présent pour un détecteur à base de nanocristaux de HgTe dans la gamme e-SWIR.

La dernière partie de ce chapitre est focalisée sur la compréhension des mécanismes physiques derrière cette augmentation des performances. L'effet du champ électrique est étudié en premier. Au vue des largeurs caractéristiques réduites du canal, les champs électriques appliqués sont bien plus élevés que pour des électrodes conventionnelles. En revanche, aucun effet Stark n'est observé, et les simulations nous permettent de conclure qu'il n'y a pas de dissociation de charges significative à l'échelle de la particule unique. Des simulations électromagnétiques montrent que l'effet de l'amélioration de l'absorption ne joue que pour un facteur 5. Ainsi l'augmentation de la réponse est principalement due à un gain photoconducteur et à un nombre inférieur de sauts entre îlots faiblement couplés.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec plusieurs laboratoires. La fabrication de ces électrodes a été réalisée en partie par Emmanuel Lhuillier dans les salles blanches de Paris et Hicham Majjad, Ulrich Noumbé et Jean-Francois Dayen à l'IPCMS (Strasbourg) sur un concept développé par de ce dernier. J'ai réalisé à l'INSP le dépôt des nanocristaux ainsi que la caractérisation de ces dispositifs. Les nanocristaux ont été synthétisés par Yoann Prado et par moi-même. Les simulations de *Tight Binding* prenant en compte la forme 3D des nanocristaux ont été réalisées par Christophe

Delerue à ISEN (Lille). Les simulations d'électrostatique ont été réalisées par Grégory Vincent à l'ONERA. Enfin les simulations électromagnétiques ont été réalisées par Grégory Vincent et moi-même.

I. Les nanotranchées

a. Intérêt

Dans chacun des dispositifs avec couplage lumière-matière amélioré étudiés dans les chapitres précédents, l'augmentation de l'absorption s'accompagnait d'un effet électrique augmentant encore la réponse. Dans le cas de photodiodes, les résonateurs en aluminium modifient le travail de sortie de l'électrode. Dans le cas de détecteurs en géométrie planaire, la réduction de l'espacement inter-électrodes, due au passage à des électrodes GMR, induit une augmentation du gain photoconducteur.[171,172] De ce fait réduire encore l'espacement entre électrodes devrait augmenter le photogain.[89–91]

Pour rappel, le bruit d'un film de nanocristaux est peu affecté par l'augmentation du gain photoconducteur. Dans les détecteurs classiques à base de III – V le bruit limitant est le bruit de grenaille ($\delta I_{GR}^2 = 2eGI$), et il en résulte une augmentation du gain induit une augmentation du bruit. Pour des détecteurs à base de nanocristaux le bruit en $1/f$ est limitant,[65,66] ce qui réduit considérablement l'augmentation du bruit avec le gain photoconducteur. En réalité la réduction de l'espacement des électrodes induit une réduction du bruit. La densité spectrale de bruit δI est donnée par :

$$\delta I^2 = \frac{\alpha I^2}{Nf} \qquad (23)$$

avec α la constante de Hooge, N le nombre de porteurs de charge impliqués dans le transport, f la fréquence et I le courant.[67] Ce courant augmente avec le volume actif du dispositif. De ce fait, une réduction de l'espacement inter-électrodes induit une réduction du volume ce qui conduit à une réduction du bruit.

Enfin Lan et al.[42] ont spéculé que le transport au sein d'un film de nanocristaux se fait par sauts entre îlots de nanocristaux fortement couplés, voir ***Figure 82***. Au sein d'un îlot, les charges sont délocalisées. Le saut entre chaque îlot est la partie limitante du transport. En réduisant l'espacement entre les électrodes, le nombre de sauts inter-îlots est réduit et le transport en est amélioré.

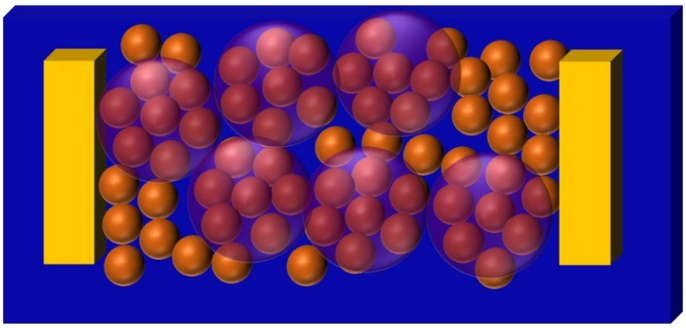

Figure 82 : Transport au sein d'un film de nanocristaux. *Le transport se fait par saut entre des îlots de nanocristaux très couplés*

Ces trois arguments vont en faveur d'une réduction du volume actif ainsi qu'une réduction de l'espacement entre les électrodes. Dans ce chapitre, des dispositifs photoconducteurs faits de nanocristaux sur des électrodes espacées de quelques dizaines de nanomètres sont étudiés. Ces électrodes seront dans la suite nommées nanotranchées.

b. Fabrication

Ces nanotranchées sont composées de deux électrodes d'or séparées de quelques dizaines de nanomètres, typiquement 40 – 90 nm. Cette largeur correspond à la longueur de diffusion des porteurs de charge (20 – 200 nm). La longueur de ces nanotranchées est de 30 µm. Un tel rapport d'aspect est difficilement réalisable en lithographie électronique à cause des effets de proximité.

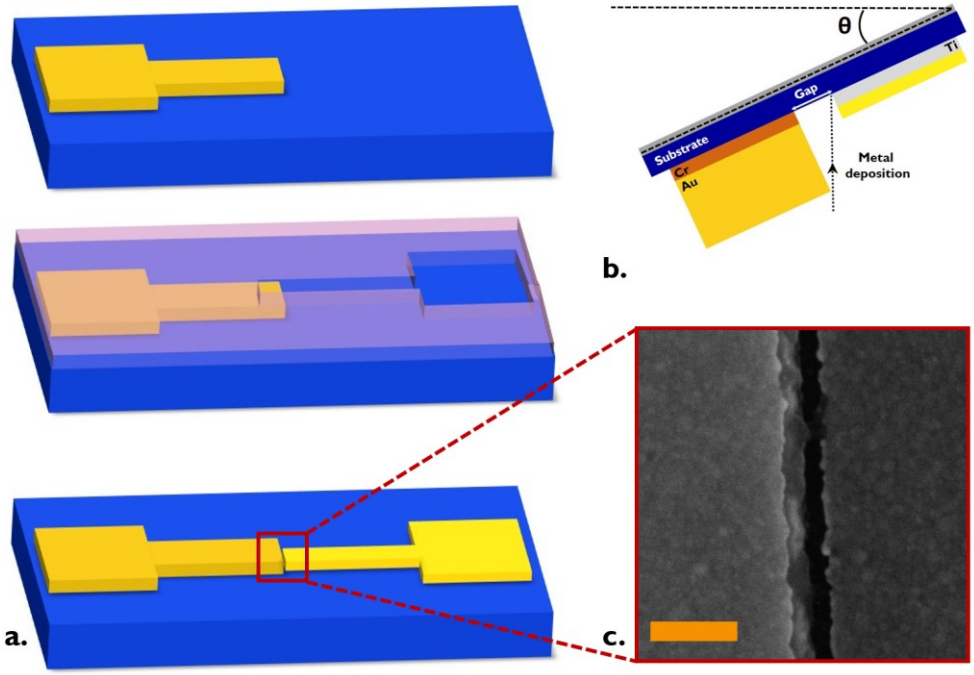

Figure 83 : Fabrication des nanotranchées. *a. Seconde étape de lithographie, alignée sur la première. La partie bleue représente le substrat de Si. Les parties jaunes correspondent aux dépôts d'or (les électrodes). La partie rose représente la résine utilisée lors des lithographies optiques. b. Schéma expliquant la formation de la nanotranchée par évaporation sous angle. c. Image MEB d'une nanotranchée de 85 nm. La barre d'échelle représente 200 nm.*

La fabrication de ces électrodes passe par deux lithographies optiques. La première permet de réaliser l'une des deux électrodes. La seconde permet de réaliser l'électrode qui lui fait face. La résolution d'une lithographie optique est de l'ordre du micron. C'est bien au-delà des largeurs caractéristiques que nous voulons atteindre. L'étape clé pour atteindre cette résolution sub-longueur d'onde est une évaporation sous angle, voir ***Figure 83***b. Après le *lift-off* de la première lithographie, une seconde lithographie est réalisée. Celle-ci est alignée avec la première afin qu'un recouvrement apparaisse à

l'endroit où la nanotranchée sera réalisée, voir ***Figure 83***a. Le dépôt sous angle est ensuite réalisé. L'ombrage de la première électrode permet de réaliser une ouverture de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. La taille de l'ouverture est contrôlée par l'angle du tilt (θ sur ***Figure 83***b) et l'épaisseur du premier dépôt. Ce premier dépôt d'or est donc essentiel pour former une marche nette, afin de bénéficier de cet effet d'ombrage. Ce dépôt doit être le plus directionnel possible. De la même façon, le second dépôt doit être directionnel pour éviter les courts-circuits. Ces deux dépôts doivent être réalisés sans rotation.
Une image MEB d'une nanotranchée de 85 nm d'espacement est donnée ***Figure 83***c. Sur ces nanotranchées, j'ai déposé, à l'aide d'une encre concentrée, un film d'environ 300 nm d'épaisseur de HgTe 4k.

Ces nanotranchées de 85 nm de large ont été fabriquées par Emmanuel Lhuillier dans les salles blanches de Paris. Des nanotranchées de 40 nm ont aussi été fabriquées par Hicham Majjad à Strasbourg (IPCMS) sur des substrats de LaF_3. Ce substrat est aussi une grille et permet de réaliser un phototransistor.
Dans cette partie, afin d'effectuer une étude sur l'espacement inter-électrodes j'ai aussi utilisé des électrodes interdigitées (d'espacement 10 et 20 µm). La fabrication de ces électrodes est donnée en annexe. Pour obtenir des tailles d'électrodes intermédiaires (entre 100 nm et 2 µm) j'ai réalisé des électrodes par lithographie électronique. La fabrication de ces électrodes se fait en deux étapes. La première consiste en une lithographie optique afin de créer les contacts macroscopiques. La seconde est une étape de lithographie électronique (alignée sur le premier motif) afin de réaliser les deux électrodes se faisant face avec l'espacement voulu : 230, 730 et 1600 nm.

Enfin, sur ces électrodes, je dépose un film de nanocristaux de HgTe 4k (coupure à 4000 cm^{-1} ou 2.5 µm ou 0.5 eV) de 300 nm à partir d'une encre.

c. Propriétés optoélectroniques de ces nanotranchées

Les propriétés optoélectroniques des films de nanocristaux sur ces nanotranchées de 85 nm de largeur sont données ***Figure 84*** et ***Figure 85***. Les caractéristiques I(V) sont linéaires. Ces films sur nanotranchées présentent une photoréponse claire à 1.55 µm, voir ***Figure 84***a. Les spectres de photocourant de ce dispositif sont donnés ***Figure 84***b et c. Lorsque la température est réduite, le pic excitonique est décalé vers le rouge.[6,112] En revanche, aucun décalage n'est observé lorsque la tension est augmentée. Cela montre qu'il n'y a pas d'effet Stark. Dans la seconde partie du chapitre, en utilisant des simulations résolvant l'équation de Schrödinger, nous montrerons que la gamme de champs électriques appliqués est trop faible pour observer un effet sur l'énergie de transition des nanocristaux. Les temps de réponse de ce dispositif sont de 22 et 24 µs pour les temps de montée et descente respectivement, et proches de la limite du montage expérimental, voir ***Figure 84***d.

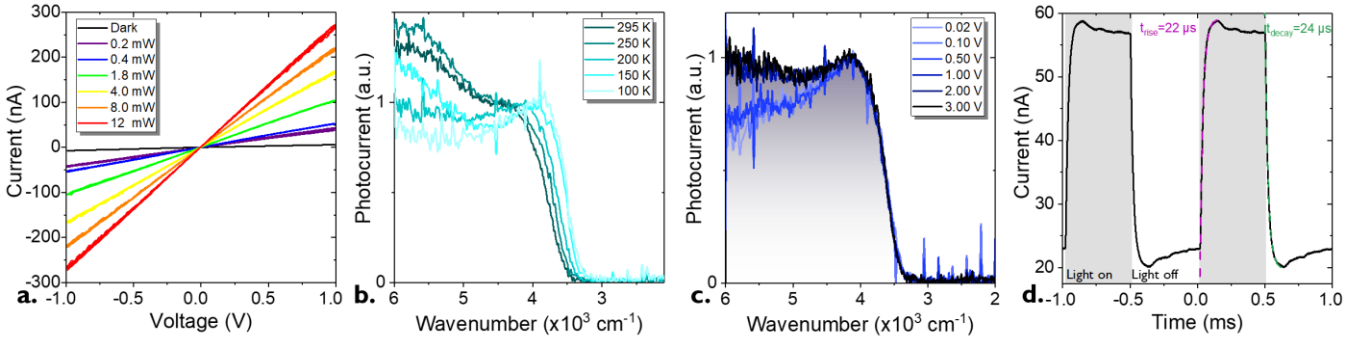

Figure 84 : Caractérisation des nanotranchées. *a. Caractéristiques I(V) dans l'obscurité et sous illumination par une diode laser 1.55 µm d'une nanotranchée de 85 nm. Les détails de cette structure sont donnés Annexe IV. b. (resp. c.) Spectres normalisés de photocourant à différentes températures sous une tension de 1 V (resp. différentes tensions à 200 K). d. Courant en fonction du temps pour des nanocristaux de HgTe déposés sur des nanotranchées. La tension est de 1 V. Les temps de montée et de descente sont mesurés égaux à 22 et 24 µs. L'illumination est réalisée avec une diode laser 1.55 µm a une puissance de 2 mW.*

Les performances associées à ce dispositif (nanotranchée de 85 nm) sont données ***Figure 85***. La réponse atteint quelques centaines d'A.W^{-1} à faibles puissances optiques, voir ***Figure 85***a. En comparaison, un film identique de nanocristaux sur électrodes interdigitées conventionnelles (espacement de 10 – 20 µm) atteint 1 – 20 mA.W^{-1}. Il y a donc une augmentation de 4 à 5 ordres de grandeur.

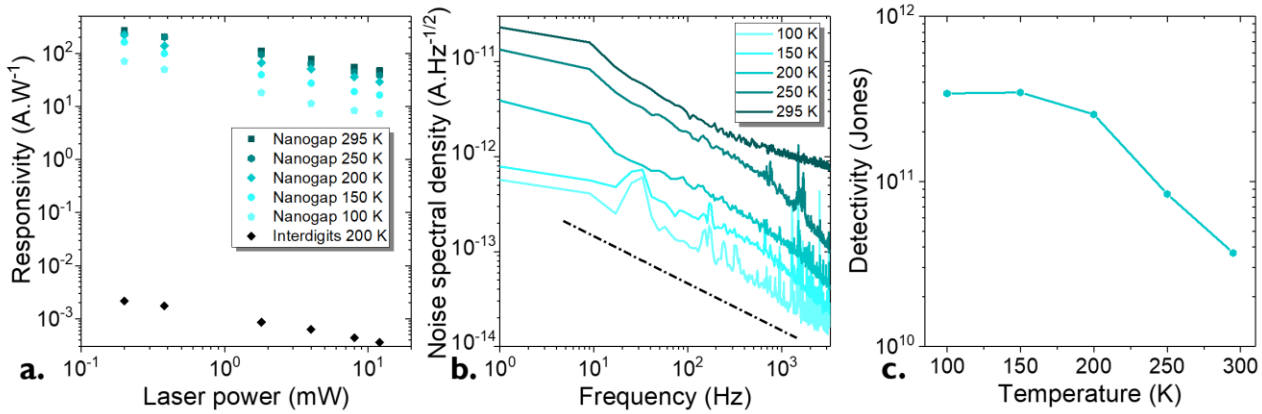

Figure 85 : Performances associées aux nanotranchées de 85 nm d'espacement. *a. Réponse en fonction de la puissance de la lumière incidente à différentes températures. Une illumination créneau est réalisée avec une diode laser 1.55 µm à une fréquence de 1 kHz. La tension est de 1 V. Les détails de cette structure sont donnés Annexe IV. b. Densité spectrale de bruit pour différentes températures. La tension est de 1 V. c. Détectivité en fonction de la température. La tension est 1V. Une illumination créneau est réalisée avec une diode laser 1.55 µm de puissance 0.1 mW à une fréquence de 1 kHz.*

Il est important de connaître la dépendance en température d'un détecteur infrarouge. Pour ce dispositif, la réponse est quasi-constante au-dessus de 150 K. En dessous de cette température, la réponse est réduite (voir ***Figure 85***a) car la mobilité des porteurs de charge est réduite. La dépendance en température de la densité spectrale de bruit est donnée ***Figure 85***b. Dès que la température est réduite, il y a une réduction des porteurs thermiquement activés dans l'obscurité et le bruit est réduit. Ce bruit suit bien une pente en 1/f.[65,66] Enfin, la dépendance en température de la détectivité spécifique est donnée ***Figure 85***c. Lorsque la température est réduite, la réponse reste constante et le bruit est réduit : la détectivité augmente. A plus basse température le bruit et la réponse sont réduits : la détectivité spécifique atteint un plateau puis, si des températures plus basses sont atteintes, diminue suite à la réduction de la mobilité des porteurs.

Les propriétés optoélectroniques du phototransistor composé d'électrodes nanotranchées espacées de 40 nm et d'une grille de LaF_3 sont données ***Figure 86***. Ce substrat de LaF_3 peut être utilisé comme grille pour la formation d'un phototransistor.[53–55] Le LaF_3 est un matériau avec une haute capacité due à la diffusion des ions F^- (et des lacunes de F^-) au sein de la matrice sous l'effet d'un champ induit par la tension de grille. Cette capacité (10^{-6} F.cm^{-2}) permet un fort effet de grille, malgré une épaisseur d'environ 500 µm. Ces phototransistors nécessitent une utilisation entre 180 – 240 K : à haute température le courant de fuite est trop important par rapport au courant du canal et à basse température les ions F^- sont figés dans la matrice. Un avantage de ce matériau en tant que grille est qu'il combine les points forts des grilles électrolytiques et des grilles de diélectrique. La grande capacité permet une modulation pour de relativement faibles gammes de tensions (-10 – 10 V). Cette grille est aussi utilisée en tant que substrat ce qui facilite l'intégration des dispositifs dans les montages expérimentaux. Enfin ce substrat de LaF_3 est transparent dans l'infrarouge, ce qui permet une illumination face arrière si nécessaire.[55]

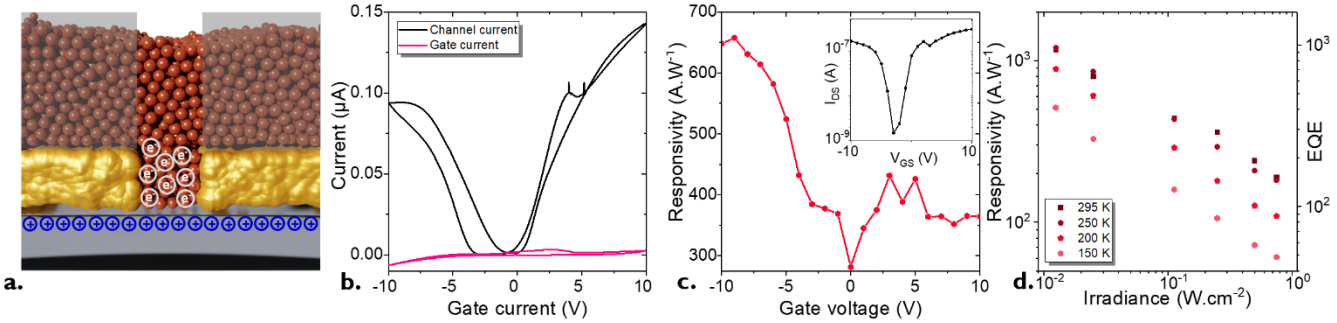

Figure 86 : Nanotranchée de 40 nm d'espacement sur substrat de LaF_3. *a. Schéma de principe du fonctionnement d'un phototransistor nanotranchée à base de LaF_3. Les parties grisées correspondent aux zones où le champ est écranté par les électrodes. b. Courbes de transfert associées à ce phototransistor. c. Réponse en fonction de la tension de grille. Une illumination créneau est réalisée avec une diode laser 1.55 µm (4 mW) à une fréquence de 1 kHz. En insert, courant d'obscurité associé, en fonction de la tension de grille. d. Réponse et efficacité quantique externe en fonction de l'irradiance. L'illumination est réalisée avec une diode laser à 1.55 µm à 1 kHz. Les détails de cette structure sont donnés Annexe IV.*

Les courbes de transfert à 200 K sont données ***Figure 86***b. Le ratio on/off est de $1.3\text{x}10^2$. Les nanocristaux de HgTe présentent un comportement ambipolaire (conduction des trous et des électrons). Pour $V_{GS}\approx 4$ V, une légère réduction du courant de canal est observée. C'est la signature du blocage de Pauli. Lorsque la tension de grille est positive, il y a injection d'électrons dans le matériau. Le premier état de conduction $1S_e$ d'un nanocristal présente une dégénérescence de 2 électrons. Lorsque des électrons sont injecter, la conduction augmente. La mobilité est maximale pour 1 électron par nanocristal : tous les électrons dans la bande de conduction participent au transport. Lorsqu'on injecte entre 1 et 2 électrons par nanocristal, les nanocristaux ayant deux électrons ne contribuent au transport qu'à travers leur niveau $1P_e$. Du fait de l'existence d'une barrière d'énergie entre $1S_e$ et $1P_e$ la conductance diminue. Sous injection d'électrons par la grille, lorsque le premier état de conduction est entièrement rempli (i.e. 2 électrons par nanocristal) et la conductance atteint un minimum.[33,42,173] Lorsque la tension de grille augmente, le niveau $1P_e$ commence à se remplir et la conductance réaugmente.

La mesure de cette courbe de transfert est une preuve que le transport est réalisé au sein de la nanotranchée là où le film est directement en contact avec la grille. En effet au-dessus des électrodes, le champ induit par la grille est écranté par la couche métallique, voir ***Figure 86***a. La courbe de réponse en fonction de la tension de grille suit la courbe de transfert, voir ***Figure 86***b. On observe une modulation d'un facteur 2 – 3 sur la réponse tandis que l'on observe une modulation de deux ordres de grandeur sur le courant d'obscurité. Il existe donc un point de fonctionnement autour de $V_{GS} = -3$ V ou le rapport signal sur bruit est maximal. La réponse de ces nanotranchées (avec une tension de grille nulle) atteint 10^3 $A.W^{-1}$ (voir ***Figure 86***d) à faibles puissances optiques (ou irradiances), soit $10^5 - 10^6$ fois plus que pour des électrodes interdigitées conventionnelles. Comme l'illumination est monochromatique ($\lambda = 1.55\ \mu m$), l'efficacité quantique externe (EQE, qui correspond au nombre de charges extraites par photon envoyé sur le dispositif) s'exprime simplement de la façon suivante : $EQE = \frac{\mathcal{R}\, h\nu}{e}$, avec $\mathcal{R}$ la réponse, e la charge élémentaire et $h\nu$ l'énergie du photon. Pour une réponse de 1.2 $kA.W^{-1}$, l'EQE est d'environ 1000. En d'autres termes, 1000 électrons sont collectés pour un photon absorbé. Il y a donc bien une recirculation des charges et donc un gain dans ce système. Ce gain peut être estimé par la formule $G = \frac{EQE}{abs}$. Par des simulations électromagnétiques, on peut estimer l'absorption au sein de la nanotranchée à 0.02 % de la lumière incidente. Cela correspond à un gain $G = 5 \times 10^6$. Un gain aussi large est possible *via* la réduction du temps de transit entre les électrodes (voir partie 3.III.c.).

Pour conclure sur les performances de ces dispositifs, la réponse et la détectivité sont étudiées en fonction de l'espacement inter-électrode, voir ***Figure 87***. Les performances des nanotranchées (40, 60 et 85 nm) sont comparées à des électrodes interdigitées (10 et 20 µm). De plus, des électrodes avec des tailles intermédiaires (250 nm, 730 nm and 1.6 µm) ont été réalisées par lithographie électronique et caractérisées. La réponse de ces dispositifs en fonction de l'irradiance est donnée en ***Figure 87***a. Tous ces dispositifs présentent une dépendance similaire avec une augmentation de la

réponse pour des faibles puissances optiques. De plus une tendance est clairement observée pour la réponse : plus les électrodes sont rapprochées, plus la réponse est grande.

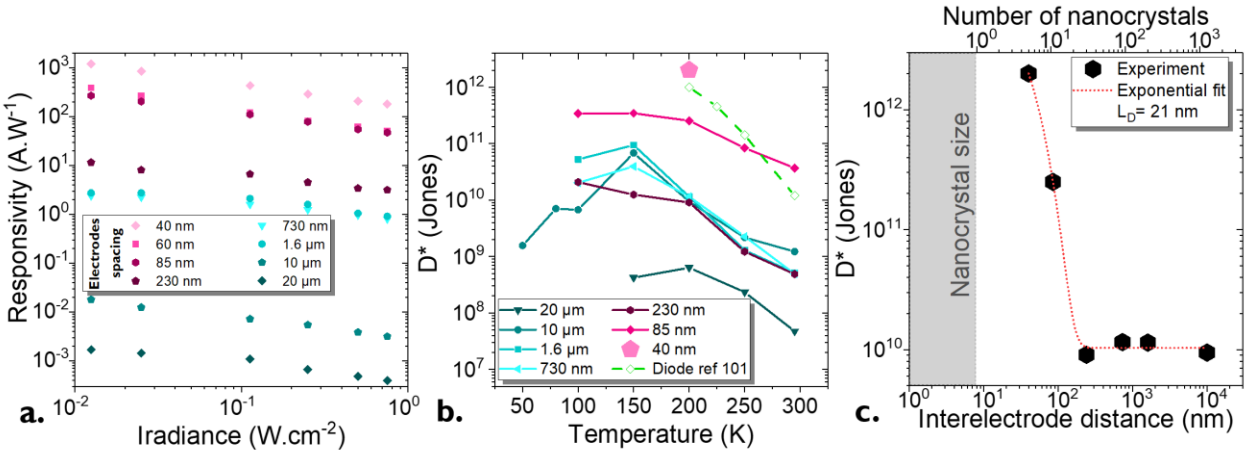

Figure 87 : Détectivité de ces nanotranchées. *a. Réponse en fonction de l'irradiance pour des électrodes dont l'espacement varie de 40 nm à 20 µm. b. Détectivité en fonction de la température pour des nanotranchées, des électrodes conventionnelles, des électrodes de tailles intermédiaires et pour la diode référence* [104]*. c. Détectivité spécifique à 200 K en fonction de l'espacement des électrodes. Les détails de ces structures sont donnés Annexe IV.*

Les dépendances de la détectivité en fonction de la température et de l'espacement inter-électrodes sont données ***Figure 87***b et c. Tous ces dispositifs présentent une dépendance en température similaire. Lorsque la température est réduite, la détectivité augmente car le bruit est réduit. Cette détectivité atteint un plateau et diminue si la température est encore réduite (T<150 K). Cette réduction vient de la diminution de la mobilité des porteurs à faible température. Pour comparaison, la dépendance en température de la diode de Ackermann et al.[104] est aussi donnée en ***Figure 87***b. Cette photodiode est celle de la littérature donnant les meilleures performances pour un détecteur à base de nanocristaux de HgTe à 2.5 µm.

Lorsque l'espacement inter-électrodes est réduit, la détectivité (à 200 K) est d'abord constante puis elle augmente pour les plus petites tailles (nanotranchées), voir ***Figure 87***c. Pour un film sur des nanotranchées espacées de 40 nm, à 200 K, 1 V de tension, et une illumination créneau 1.55 µm à 1 kHz et 0.2 mW, la détectivité atteint 2 x10^{12} Jones. La diminution de l'espacement inter-électrodes permet d'augmenter la détectivité de plus de 2 ordres de grandeur par rapport à des électrodes interdigitées conventionnelles, voir ***Figure 87***b. Cela correspond à la meilleure détectivité pour un détecteur à base de nanocristaux de HgTe avec un pic de détection à 2.5 µm. Ce résultat est particulièrement important car il montre que les photodiodes ne sont pas les seules géométries permettant d'obtenir des grands rapports signal sur bruit. Un *fit* exponentiel de la dépendance de la détectivité avec l'espacement des électrodes (***Figure 87***c) permet d'extraire une longueur caractéristique de 21 nm. Cela correspond à la longueur de diffusion des porteurs au sein du film de nanocristaux. Cette longueur de 21 nm, supérieure à la taille d'un nanocristal, confirme bien la délocalisation des charges sur plusieurs nanocristaux (≈2 – 4). En revanche elle reste encore relativement modeste, ce qui indique que des efforts doivent encore être consacrés à la chimie de

surface au sein de films de nanocristaux. La suite de ce chapitre est dédiée à la compréhension des mécanismes physiques de cette amélioration des performances.

II. Compréhension physique de cette réponse

a. Champ électrique, dissociation de charges à l'échelle de la particule unique ?

Ces nanotranchées permettent une augmentation de la réponse d'un facteur 10^5 – 10^6 et de la détectivité de deux ordres de grandeur par rapport à un film sur électrodes interdigitées « conventionnelles ». Une telle augmentation nécessite une compréhension des phénomènes physiques mis en jeux dans ce système. Dans un premier temps, l'amélioration des performances est due à l'augmentation du gain photoconducteur, à un meilleur transport et à une réduction du bruit. Ces trois propriétés étant celles que nous ciblions lors la réduction de tailles des électrodes. Cependant il faut se poser la question de l'existence d'autres mécanismes physiques pouvant expliquer de telles performances.

Une première question qui se pose est la surface effective de ces nanotranchées. En effet celle-ci pourrait être plus grande que la nanotranchée. Dans ce cas, le calcul de la réponse serait surestimé. Des simulations électrostatiques montrent que le champ électrique résultant de la tension appliquée entre les deux électrodes se situe en majorité dans la nanotranchée, voir ***Figure 88***. Le champ résultant au-dessus de la nanotranchée et des électrodes est considérablement réduit : la norme du champ électrique est réduite d'un ordre de grandeur 50 nm au-dessus de la nanotranchée. Le volume effectif du dispositif correspond donc aux nanocristaux au sein de la nanotranchée. Cela est confirmé expérimentalement par le fait que nous avons mesuré une modulation par effet de grille (***Figure 86***b). Cette modulation induite par la grille de LaF_3 ne peut se faire qu'au sein de la nanotranchée car les électrodes métalliques écrantent le champ dans le film les recouvrant, voir ***Figure 86***a. Ces observations numériques et expérimentales confirment que la partie active de ces dispositifs est le film de nanocristaux au sein de la nanotranchée.

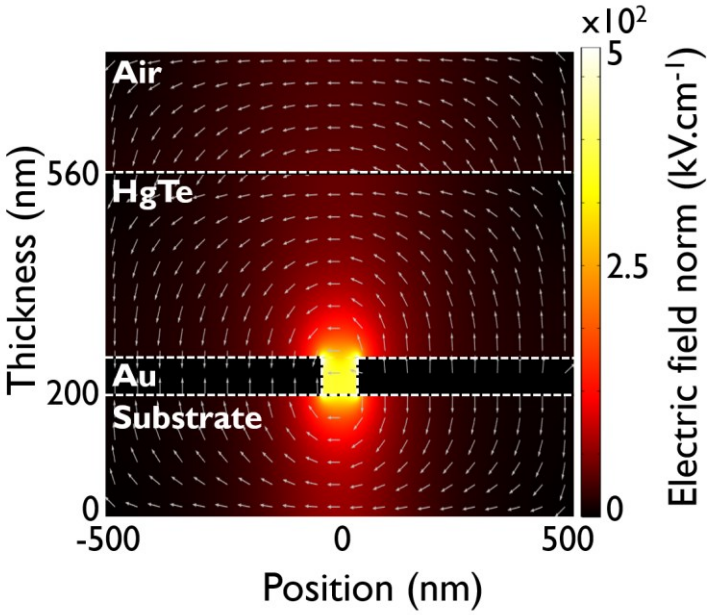

Figure 88 : Carte de champ électrique au sein des nanotranchées de 40 nm. *La tension appliquée est de 3 V. Les détails de cette structure sont donnés Annexe IV.*

Une seconde observation à la vue de cette carte de champ est l'amplitude de la norme de ce champ. Pour des électrodes interdigitées, le champ électrique est de l'ordre du kV.cm^{-1}. Au sein de la nanotranchée, la norme du champ peut atteindre quelques centaines de kV.cm^{-1}. Cela correspond à une chute de potentiel par nanocristal égale à la moitié du gap optique. De ce fait, des effets dus à des champs électriques forts et des effets de dissociation de charges deviennent envisageables. On pourrait donc s'attendre à observer un effet Stark : un décalage vers le rouge de l'absorption lorsque la tension est augmentée. Ce décalage peut être calculé via la théorie des perturbations et suit une dépendance quadratique avec le champ électrique[174] :

$$\Delta E = -\frac{2^9}{3^5\pi^6}\frac{e^2L^4(m_e^*+m_h^*)}{\hbar^2}F^2 \qquad (24)$$

Avec F le champ électrique et L la taille effective de confinement de l'exciton. Expérimentalement, aucun décalage du pic de photocourant n'est observé lorsque la tension entre les électrodes est augmentée et donc aucun effet Stark n'est observé, voir ***Figure 84***c.

Pour comprendre ce phénomène, une résolution de l'équation de Schrödinger (1D) indépendante du temps et en présence d'un champ électrique (F) est nécessaire. En géométrie sphérique celle-ci s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)+V(r)\right]\psi(r) = E\psi(r) \qquad (25)$$

Avec $\hbar$ la constante de Planck réduite, m^* le profil de masse effective, $V(r)$ le profil d'énergie, E l'énergie propre et $\psi(r)$ la fonction d'onde associée. Le profil d'énergie $V(r)$ est la somme d'une partie issue du confinement et d'une partie linéaire ($\Delta V(r) = eFr$) induite par la présence d'un champ électrique (voir ***Figure 89*** b – d). Les masses effectives des trous et des électrons sont prises égales à $m_h^* = 0.5\, m_0$ et $m_e^* = 0.035\, m_0$ respectivement.[11,175] L'équation est résolue en utilisant la *shooting method.*[176]

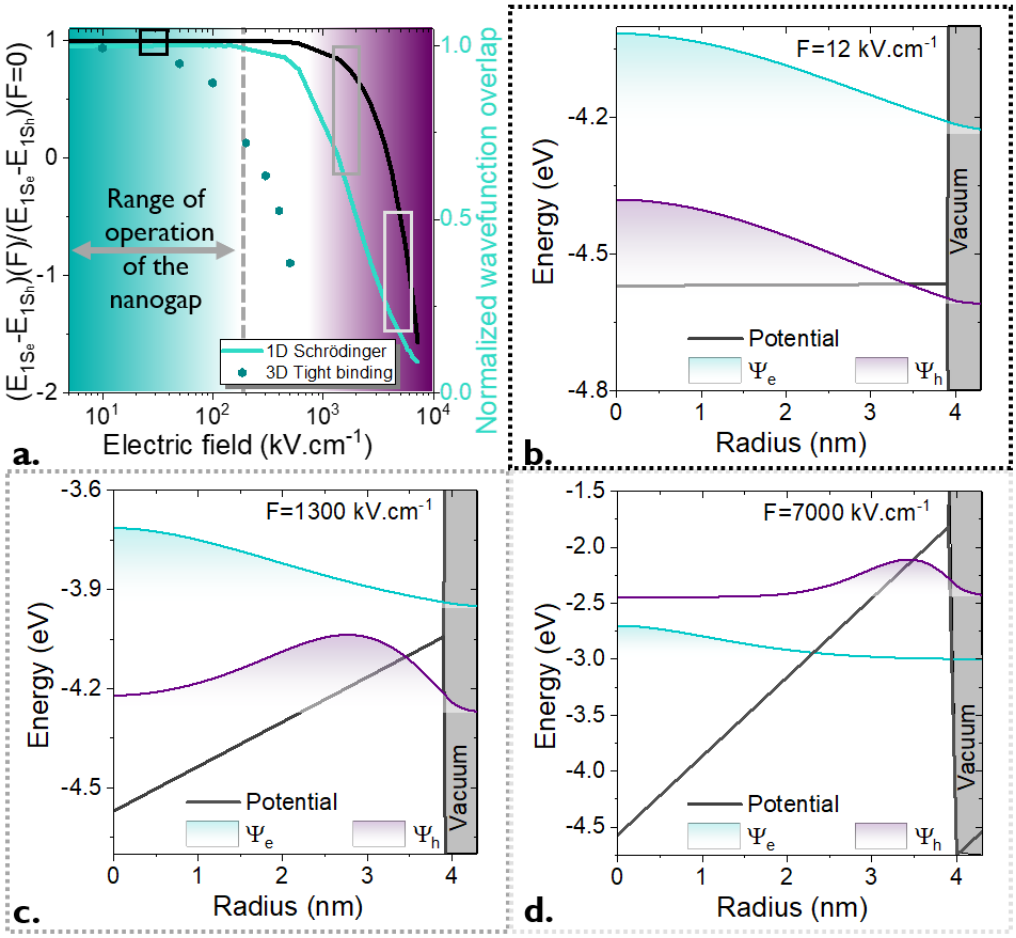

Figure 89 : Effet du champ électrique sur un nanocristal simulé par résolution de l'équation de Schrödinger en 1D. *a. Energie de gap et recouvrement des fonctions d'onde en fonction du champ électrique. Le recouvrement est aussi calculé avec la structure 3D des nanocristaux utilisant la méthode Tight Binding. b. (resp. c et d.) Profil d'énergie et fonction d'onde du trou et de l'électron sous un champ électrique de 12 kV.cm^{-1} (resp. 1300 kV.cm^{-1} and 7000 kV.cm^{-1}). L'énergie du vide est fixée à 0 eV. Les fonctions d'onde sont placées à leur énergie propre.*

Les résultats (énergie de la transition $E_{1S_e} - E_{1S_h}$, en noir, et recouvrement des fonctions d'onde, en vert) de cette résolution sont donnés ***Figure 89***a. Lorsque le champ électrique est augmenté, une diminution de l'énergie de transition est obtenue, comme attendu par l'effet Stark (voir **équation (25)**). En présence d'un champ électrique faible (12 kV.cm^{-1}), la réduction de l'énergie de transition est faible par rapport au gap et aucun effet de localisation est observé, voir ***Figure 89***b. Pour des champs plus importants (autour de 10^3 kV.cm^{-1}, voir carré gris sur ***Figure 89***a), l'énergie de transition est réduite (effet Stark) et le trou et l'électron sont dissociés au sein de la particule, voir ***Figure 89***c. Pour des champs encore plus grands (au-delà de 5 10^3 kV.cm^{-1}, voir carré gris clair sur ***Figure 89***a), l'état associé au trou est maintenant plus haut en énergie que celui de l'électron : cela correspond au régime de claquage des diodes, voir ***Figure 89***d.

Pour la gamme de tensions utilisée dans ce chapitre (<3 V), le champ électrique reste limité à 200 – 500 kV.cm^{-1}. Sur cette gamme, l'énergie de transition n'est pas affectée par le champ. Cela correspond bien à l'absence d'effet Stark observée sur les spectres de photocourant. Pour les mesures de réponse et détectivité réalisées à 1 V, le recouvrement des fonctions d'ondes n'est que peu altéré : il n'y a donc pas de dissociation de charges à l'échelle de la particule unique.

L'approximation sphérique réalisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger n'est valide que pour des champs électriques induisant une faible perturbation ($eFr \ll E_G$). Cela correspond bien à la gamme que nous étudions. Pour des champs plus grands, les résultats ne sont plus quantitatifs mais les phénomènes de localisation de charges restent valides. Afin de prendre en compte la structure 3D complexe des nanocristaux, des simulations de *Tight Binding* ont été réalisées par Christophe Delerue (à l'IEMN Lille) et les résultats sont donnés ***Figure 89***a. Pour des champs inférieurs à 100 kV.cm^{-1} les conclusions sont identiques. Pour les mesures de réponse réalisées à 1 V aucun effets sur l'énergie de transition ou sur la dissociation de charges ne sont observés. En revanche, à 3 V aucun effet n'est visible sur l'énergie de *gap* mais des effets de dissociation de charges pourraient commencer à apparaitre apparaître, voir ***Figure 89***a.

b. Effet optique

Un second mécanisme possible pouvant jouer un rôle dans l'augmentation des performances est un effet électromagnétique de focalisation de la lumière. Certaines configurations de nanotranchées ont montré des augmentations du champ électromagnétique d'un factor 10^9 au sein de la tranchée.[177]

Pour commencer l'étude électromagnétique, un film de 300 nm sur un miroir d'or est modélisé, voir ***Figure 90.*** L'idée est de vérifier s'il y a présence d'une résonance Fabry-Pérot. Le spectre simulé (en utilisant la méthode RCWA[145]) d'absorption ne présente pas de pic de résonance : la forme du spectre suit la forme d'un spectre d'un film de HgTe. De plus aucune augmentation de l'absorption n'est visible sur la carte d'absorption. Il n'y a donc pas de résonance Fabry-Pérot dans un film de 300 nm de HgTe sur un miroir d'or.

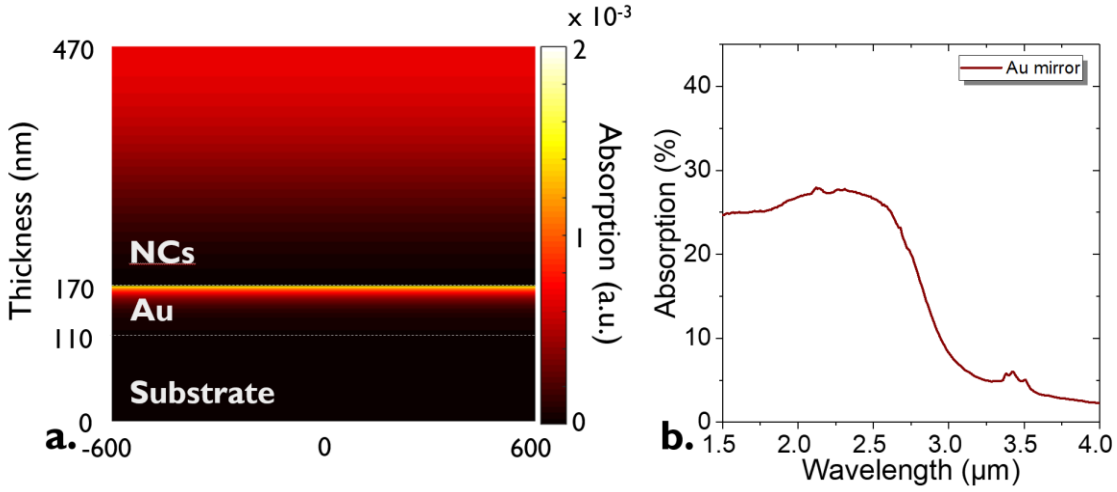

Figure 90 : Etude d'un film de 300 nm sur un miroir d'or. *a. Carte d'absorption à 2.5 µm. b. Spectre d'absorption simulé pour un film de 300 nm de NCs sur un miroir d'or.*

Dans un second temps une tranchée de 40 nm est ajoutée à la structure simulée. Cette fois il y a un clair effet de la polarisation, voir ***Figure 91***a et b. En polarisation TE, aucune absorption n'est visible au sein de la nanotranchée alors qu'en polarisation TM, une augmentation de l'absorption est visible dans la nanotranchée. Cette augmentation de l'absorption peut être calculée via les cartes de champ. Elle est environ d'un facteur 10 en polarisation TM pour une nanotranchée de 40 nm de large.

Les spectres d'absorption des différentes parties de la structure (les électrodes métalliques, les NCs dans la nanotranchée et le film au-dessus) sont donnés ***Figure 92***. Ces spectres sont simulés par Grégory Vincent en utilisant le logiciel COMSOL *Multiphysics* avec le module RF (*Electromagnetic Waves, Frequency Domain physics)*. L'absorption dans l'or n'a aucune dépendance spectrale et ne dépend pas de la polarisation. Le film au-dessus des électrodes et de la nanotranchée ne dépend pas non plus de la polarisation. Le spectre d'absorption suit le spectre des nanocristaux de HgTe. Au sein de la nanotranchée, il y a une grande dépendance en fonction de la polarisation. La composante TM au sein de la nanotranchée représente 0.2 % de l'absorption dans les nanocristaux à 2.5 µm. La composante TE au sein de la nanotranchée est 10 à 1000 fois moins intense que la composante TM. Il y a deux conclusions notables à retenir de ces spectres. (i) Les effets de polarisation sont uniquement issus de l'absorption au sein de la nanotranchée. (ii) L'absorption dans la nanotranchée ne correspond seulement qu'à 0.4 % de l'absorption totale des nanocristaux en polarisation TM, soit 0.2 % en lumière non polarisée à 2.5 µm. La nanotranchée n'absorbe donc que $0.3 \times 0.2\ \% = 0.02\ \%$ (le facteur 0.3 provenant de l'absorption de la structure ***Figure 90***b) de la lumière incidente.

Expérimentalement, cette dépendance en polarisation est visible sur le spectre de photocourant mesuré, ***Figure 91***c. Le spectre en polarisation TM est 50 % plus élevé que le spectre en polarisation TE. Cette augmentation de l'intensité en polarisation TM, est bien supérieure aux 0.2 % attendues si toute la structure participait activement au transport. Cela confirme, une fois de plus, que le volume actif de ce dispositif est le matériau au sein de la nanotranchée.

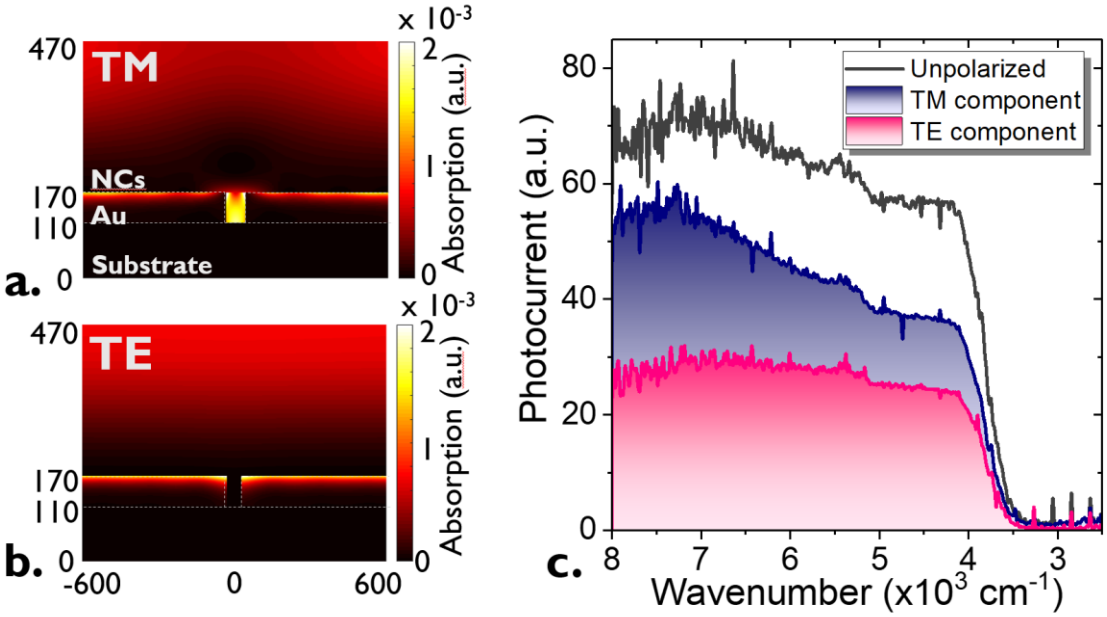

Figure 91 : Effet de la polarisation sur les nanotranchées. *a. (resp. b.) Carte d'absorption à 2.5 µm pour une polarisation TM (resp. TE) pour une nanotranchée de 40 nm. c. Spectres de photocourant d'une nanotranchée de 40 nm mesurés sous différentes polarisations. Les détails de cette structure sont donnés Annexe IV.*

En conclusion, en combinant des simulations d'électrostatique et d'électromagnétisme avec des mesures de transistors et de réponses en polarisation, nous avons confirmé que la zone active de ce dispositif est limitée aux nanocristaux au sein de la nanotranchée. *Via* la résolution de l'équation de Schrödinger, un effet de dissociation de charges à l'échelle de la particule unique peut être exclu. De plus l'effet d'augmentation du champ électromagnétique reste faible (un facteur ≈5 en lumière non polarisée soit un facteur 10 en polarisation TM uniquement). L'augmentation des performances de ces nanotranchées est donc principalement due à l'augmentation du gain photoconducteur ainsi qu'à un changement de processus de transport. Dans le cas des films de nanocristaux sur électrodes interdigitées, le transport est limité par les sauts inter-îlots faiblement couplés. Dans le cas des nanotranchées, le nombre d'îlots entre deux électrodes est largement réduit et le transport est délocalisé. Les performances de ce dispositif dépassent celles de la meilleure diode à base de HgTe à 2.5 µm, montrant qu'il est possible de réaliser des détecteurs de type photoconducteur performants. Enfin, il est nécessaire de développer de meilleures chimies de surface afin d'augmenter la taille de ces îlots (20 nm).

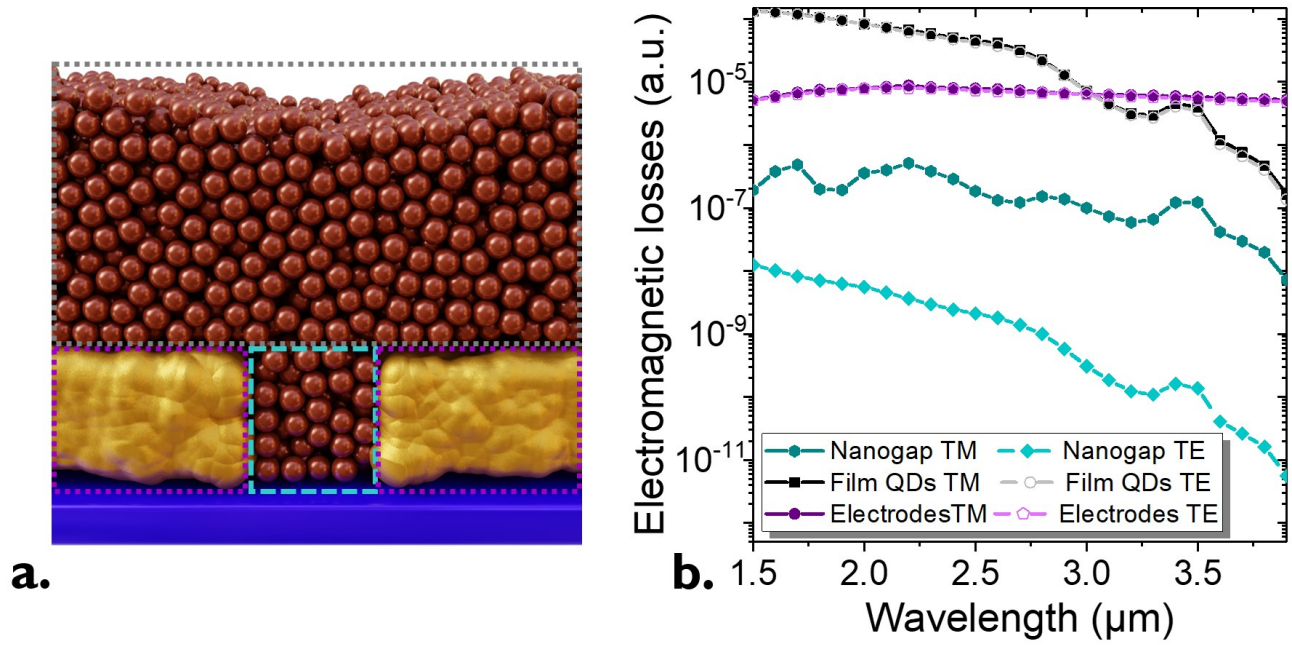

Figure 92 : Spectre d'absorption dans les différentes parties du dispositif. *a. Schéma d'une nanotranchée. b. Spectre d'absorption des différents composants d'une nanotranchée de 40 nm. Les détails de cette structure sont donnés Annexe IV.*

III. Conclusion et perspectives

- La fabrication de nanoélectrodes est réalisée avec deux lithographies optiques. La résolution nanométrique est obtenue avec une évaporation sous angle.
- La réduction de l'espacement inter-électrodes permet une augmentation des performances, d'un facteur 10^5 – 10^6 sur la réponse et 10^2 sur la détectivité par rapport à des électrodes interdigitées conventionnelles.
- Les performances maximales mesurées pour une nanotranchée de 40 nm sont de 10^3 $A.W^{-1}$ à 1.55 µm, 1 kHz et 0.2 mW pour la réponse et une détectivité maximale de 10^{12} Jones à 1 V et à 200 K. Cette détectivité est la plus élevée rapportée pour un détecteur à base de nanocristaux de HgTe dans le SWIR étendu (pic à 2.5 µm).

- Le volume actif de ce détecteur est limité aux nanocristaux au sein de la nanotranchée. Ce résultat est confirmé par des simulations d'électrostatique et d'électromagnétisme combinées avec des mesures de transistors et de réponses en polarisation.
- Il n'y a pas d'effet de dissociation de charges à l'échelle de la particule unique et l'augmentation du champ électromagnétique est limitée (un facteur ≈5).
- L'amélioration des performances est issue de l'augmentation du gain photoconducteur, d'une réduction du bruit et d'un meilleur transport. Il y a un changement de mécanisme de transport entre les électrodes interdigitées (sauts entre îlots) et les nanotranchées : en particulier il existe bien un effet de délocalisation de charges sur ≈3 nanocristaux (avec L_D=21 nm).

- Les hautes performances, en particulier la détectivité de ce dispositif, montrent qu'il n'est pas nécessaire de réaliser des photodiodes pour obtenir de bons rapports signal sur bruit pour des détecteurs à base de nanocristaux.
- Des progrès restent à faire sur la chimie de surface pour augmenter la taille des îlots et donc augmenter l'effet de délocalisation de charges.
- Pour aller plus loin, il serait intéressant de réaliser des dispositifs plus complexes mélangeant une faible aire électrique (maximisant le transport) et une grande aire optique (maximisant la réponse), par exemple en utilisant des nanoantennes.

Conclusion Générale

Mon travail de thèse a porté sur l'étude de détecteurs SWIR (1 – 2.5 µm) à base de nanocristaux colloïdaux. Le coût des détecteurs se divise en trois : la croissance du matériau actif, l'hybridation au ROIC et le conditionnement. L'utilisation d'un film de nanocristaux colloïdaux pourrait permettre de réduire ces coûts et d'atteindre des marchés grand public. Les nanocristaux de PbS et de HgTe sont particulièrement adaptés pour cette gamme de longueur d'onde. Au début de mon doctorat, les dispositifs sont passés d'une preuve de photoconduction sur pixel unique à la démonstration d'une imagerie passive SWIR en collaboration avec NIT. En revanche, les performances, et en particulier le rapport signal sur bruit, restait faibles par rapport aux détecteurs commerciaux. A titre de comparaison, la détectivité d'un détecteur InGaAs dans le SWIR présente une détectivité de $10^{12} - 10^{13}$ Jones. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit au sein de détecteurs à base de nanocristaux, deux stratégies sont possibles : augmenter la réponse ou réduire le bruit.

L'une des façons d'augmenter la réponse dans un film de nanocristaux est d'augmenter l'absorption à l'aide d'un couplage lumière-matière exalté par la nanostructuration des électrodes. En effet, afin d'obtenir des films compatibles avec le transport ($L_D \approx 10 - 100$ nm), l'épaisseur de ces derniers est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cela reste bien inférieur à l'épaisseur nécessaire (quelques µm) pour atteindre 100 % d'absorption de la lumière incidente. Ainsi afin d'augmenter l'absorption au sein de films fins de nanocristaux, j'ai conçu, à l'aide de simulations électromagnétiques, des résonateurs GMR. Ces simulations se base sur la résolution des équations de Maxwell et ne nécessitent que la géométrie de la structure ainsi que les indices de réfraction des matériaux considérés. Les résonateurs GMR permettent jusqu'à 100 % d'absorption selon une polarisation. La majeure partie de cette absorption est localisée dans le film de nanocristaux. Ces résonateurs sont composés d'un miroir, d'une couche isolante, d'électrodes jouant aussi le rôle de réseau de diffraction et d'un film de nanocristaux (qui joue le rôle de guide d'onde). La fabrication de ces résonateurs passe par une étape critique de lithographie électronique. Ces détecteurs présentent une réponse spectrale polarisée et une bonne corrélation est observée entre les simulations et les mesures expérimentales. Par rapport à un dispositif conventionnel sur électrodes interdigitées, la réponse est augmentée d'un facteur 230 – 1800, voir ***Tableau 10***. Ce facteur peut être décomposé en deux parties : un facteur 3 – 6 relatif à l'augmentation de l'absorption, et le reste relatif à une augmentation du gain photoconducteur. Enfin ces résonances constituent un nouvel outil pour contrôler post-synthèse la forme spectrale et notamment la longueur d'onde de coupure du détecteur. Après cette première preuve de concept, les résonances GMR sont utilisées pour augmenter l'absorption d'un matériau plus complexe, composé d'un film de mélange de PbS (contribuant à l'absorption à 1.55 µm) et de pérovskite (FAPI, réduisant le bruit). Dans ce matériau, le transport est réalisé par la matrice de pérovskite. Cela réduit le courant d'obscurité et donc le bruit associé au prix d'une réduction de la réponse due à la réduction du nombre d'absorbeurs. L'utilisation des

résonances GMR pour cette matrice faible bruit permet d'augmenter la détectivité spécifique de deux ordres de grandeur par rapport à un film de PbS sur électrodes interdigitées, voir ***Tableau 10***. Enfin lorsque ces résonateurs sont appliqués en 2D sur une photodiode de HgTe, une absorption large bande est réalisée. Pour ce dispositif les deux résonances sont dues à deux mécanismes différents : un GMR et probablement un Fabry-Pérot. Les performances sont augmentées d'un ordre de grandeur grâce à un effet optique (absorption) et électrique (modification du travail de sortie de l'électrode). Ce concept de couplage lumière-matière est versatile et peut-être appliqué à différents matériaux (PbS, HgTe, FAPI/PbS), à différentes longueurs d'onde (1.55 µm et 2.5 µm) et pour différentes géométries de dispositifs (photoconducteur, photodiode).

Un second moyen d'augmenter la réponse est d'améliorer le transport. Pour cela j'ai utilisé des nanotranchées. Les performances de ces dispositifs atteignent des réponses de 10^3 $A.W^{-1}$ et une efficacité quantique externe de 1000. La détectivité maximale est de 2 x 10^{12} Jones (à 1.55 µm, 1 kHz, 0.2 mW, 1 V et 200 K) ce qui correspond à une augmentation de 5 – 6 ordres de grandeur sur la réponse et 2 ordres de grandeur sur la détectivité, voir ***Tableau 10***. Cette détectivité est la plus élevée rapportée pour des détecteurs à base de nanocristaux de HgTe dans le SWIR étendu. Cette valeur devient comparable avec les détecteurs InGaAs. *Via* des simulations électriques, électromagnétiques et *via* résolution de l'équation de Schrödinger, nous déduisons que cette augmentation de la réponse est due à une augmentation du gain photoconducteur, une réduction du bruit et un meilleur transport. Dans ces nanotranchées le mécanisme de transport est modifié et les charges sont délocalisées. Les hautes performances de ces dispositifs photoconducteurs montrent qu'il n'est pas nécessaire de réaliser des photodiodes pour obtenir de grands rapports signal sur bruit.

Tableau 10 : Performances des différents dispositifs étudiés dans ce travail de thèse.

Longueur d'onde	**Dispositif**	**Réponse ($A.W^{-1}$)**	**Détectivité Spécifique (Jones)**
1.55 µm	***PbS interdigitées***	$3\ 10^{-3}$	10^8
	PbS GMR	$8\ 10^{-1}$	10^9
	FAPI/PbS interdigitées	$2\ 10^{-4}$	10^9
	FAPI/PbS GMR	$3\ 10^{-2}$	10^{10}
	Diode nanostructurée HgTe	10^{-1}	$2\ 10^{10}$
2.5 µm	***HgTe interdigitées***	10^{-3}	10^7 – 10^8 à TA 10^{10} à 200 K
	HgTe GMR	1.3	10^8 à TA
	HgTe nanotranchée	$1.3\ 10^3$	$2\ 10^{12}$ à 200 K

Perspectives

Le but final est d'appliquer et de combiner les concepts (couplage lumière-matière et effet de dissociation de charges) développés sur pixel unique au sein de matrices de plan focal. Voici quelques pistes de travail afin d'améliorer les détecteurs à base de nanocristaux :

- Les dispositifs petits permettent un meilleur transport mais l'absorption est faible. Il serait intéressant de développer un dispositif pour lequel les aires électrique et optique sont découplées en utilisant des effets de micro lentilles par exemple ou de nanoantennes.
- Le développement de matériaux dont la chimie de surface permet une plus grande mobilité (et longueur de diffusion) permettrait d'améliorer les propriétés de transport et d'augmenter la taille des îlots dans lesquels le transport est délocalisé.
- Afin d'appliquer le couplage lumière-matière à des matrices de plan focal, il est nécessaire de développer de nouveaux types de résonances qui ne demandant pas un large nombre de répétitions afin d'être applicables à des tailles de pixels de l'ordre de $2 - 5$ µm.
- Afin de réduire les coûts de production, on pourrait imaginer faire appel pour les électrodes nanostrucutrées à la technique de *nanoimprint*.
- Les simulations électromagnétiques sont maintenant bien développées. En revanche, les simulations électrostatiques et d'électrodynamiques donnant des informations sur le transport ne le sont pas. Pour ce genre de simulation, le nombre de paramètres d'entré est important (énergie d'activation, mobilité, couplage interparticules, dopage, ...). Afin de rationaliser le design des dispositifs d'un point de vue du transport, ces paramètres doivent être mesurés et ce genre d'études doit être développée.

Annexes

I. Synthèses

a. Précurseurs

Réactifs utilisés pour les synthèses et échanges de ligands

Chlorure de mercure ($HgCl_2$, Strem Chemicals, 99%), acétate de mercure ($Hg(OAc)_2$, Sigma-Aldrich), tellure (Te, Sigma-Aldrich, 99,99%), trioctylphosphine (TOP, Cytek, 90%), iodure de plomb (PbI_2, Alfa Aesar, 98.5%), acétate de formamidinium ($Fa(OAC)_2$, Alfa Aesar, 99%), chlorure de plomb ($PbCl_2$, Afla Aesar, 99%), poudre de soufre (S, Afla Aesar, 99.5%), oleylamine (OLA, Sigma-Aldrich, 80-90%), octadecene (ODE, Acros Organics, 90%), n-hexane (VWR, 99%), éthanol absolu anhydre (Carlo Erba, 99,9%), méthanol (Carlo Erba, 99,8%), chloroforme (Carlo Erba), acétone (Carlo Erba, 99,8%), n-octane (SDS, 99%), toluène (Carlo Erba, 99,3%), N,N-diméthylformamide (DMF, Sigma Aldrich), acide oléique (OA, Sigma Aldrich, 90%), oleylamine (OLA, Acros, 80-90%), trioctylphosphine (TOP, Sigma-Aldrich, 97%), dodécanethiol (DDT, Sigma-Aldrich, 98%), ethyl acetate ($Et(OAc)_2$, Carlo Erba), acétate de plomb ($Pb(OAc)_2.2Pb(OH)$, Alfa Aesar), mercaptoethanol (MpOH, Merck, >99 %),1,2-ethanedithiol (EDT, Fluka, 98%).

Tous les produits sont utilisés tels quels, à l'exception de l'oleylamine qui est centrifugée avant utilisation. **Les produits à base de mercure et de plomb sont toxiques. Il faut les manipuler avec soin.**

Préparation de la TOP:Te

Dans un ballon tricol, 2.54 g de poudre de Te et 20 mL de TOP sont mélangés. Le mélange est gardé sous vide à température ambiante pendant 5 minutes puis chauffé à 100 °C pour encore 20 min. Sous N_2, la température est augmentée à 275 °C. La solution est mélangée jusqu'à l'apparition d'une coloration orange. Le ballon est refroidi et la solution prend une coloration jaune. Le ballon est dégazé une seconde fois pendant 10 min. La solution est conservée en boîte à gant.

Préparation d'une solution d'oléate de formamidinium

Dans un ballon tricol de 50 mL, 392 mg d'acétate de formamidinium, 18 mL d'ODE et 12 mL d'OA sont mélangés. La solution est dégazée à 50 °C pour 30 min. Sous N_2 la température est augmentée à 30 min. Lorsque la solution devient claire, la réaction est terminée. La solution est refroidie et conservée.

b. Synthèse des nanocristaux

HgTe avec une coupure à 6000 cm^{-1}

Dans un ballon tricol de 100 mL, 543 g de $HgCl_2$ et 60 mL d'OLA sont dégazés de température ambiante à 110 °C pendant une heure. Sous N_2 la température est réduite à 58 °C. Une solution de 2 mL de TOP:Te et 10 mL d'OLA est injectée rapidement. Après trois minutes de réaction une solution de 2 mL de DDT et 10 mL de toluène est ajoutée pour stopper la réaction. Les nanocristaux sont précipités en utilisant de l'éthanol absolu puis redispersés dans du toluène. Les nanocristaux sont lavés une seconde fois en utilisant du méthanol et redispersés dans 5 mL de toluène. La solution est centrifugée telle quelle afin de retirer la phase lamellaire. Le culot est éliminé et le surnageant est lavé une dernière fois avec de l'éthanol. Les nanocristaux sont redispersés dans du toluène à une concentration de 50 $mg.mL^{-1}$ puis filtrés avec un filtre PTFE 0.2 µm.

HgTe avec une coupure à 4000 cm^{-1}

Le protocole est le même que pour les nanocristaux avec une coupure à 6000 cm^{-1} mais la température est de 82 °C.

PbS avec une coupure à 6000 cm^{-1}

Dans un ballon tricol, 300 mg de $PbCl_2$ et 4.5 mL d'OLA sont dégazés de température ambiante à 110 °C pendant 30 min. Pendant ce temps une solution de 30 mg de poudre de S et de 7.5 mL d'OLA est réalisée. Après dissolution totale du soufre, la solution est orange. Sous N_2 et à 160 °C cette solution est ajoutée au ballon. Après 15 min, la réaction est stoppée par ajout d'une solution de 1 mL d'OA et 10 mL d'hexane. Les nanocristaux sont précipités en utilisant de l'éthanol et redispersés dans du toluène. Cette étape de lavage est répétée. La solution est ensuite centrifugée afin de retirer la phase instable. Le surnageant est lavé une fois de plus en utilisant du méthanol. Enfin les nanocristaux sont dispersés dans du toluène à une concentration de 50 $mg.mL^{-1}$ et filtrés avec un filtre PTFE 0.2 µm.

FAPI

Dans un ballon tricol, 240 mg de PbI_2 et 18 mL d'ODE sont dégazés à 110 °C pendant 20 min. Toujours sous vide, 2 mL d'OLA sont ajoutés. Lorsque le vide est rétabli, 4 mL d'OLA. Le sel de Plomb est dissout et la solution est jaune clair. Sous N_2 et à 80 °C 20 mL de la solution d'oléate de formamidinium sont injectés. La solution devient rouge foncé. Après 15 s, la solution est refroidie en utilisant un bain d'eau glacée. La solution est centrifugée et les nanocristaux sont redispersés dans de l'hexane. Les nanocristaux sont lavés une seconde fois en utilisant de l'acétate d'éthyle et redispersés dans du toluène.

II. Fabrication des électrodes

a. Lithographie optique

Electrodes interdigitées sur Si/SiO_2 ou verre

Ces électrodes sont fabriquées par lithographie négative, voir ***Figure 93***.

Les substrats de Si/SiO_2 ou de verre sont rincés à l'acétone. Ils sont ensuite placés dans un bain à ultrasons dans de l'acétone pendant 5 min. Les substrats sont ensuite rincés avec de l'acétone, puis de l'isopropanol et séchés avec un jet de diazote. Ils sont ensuite nettoyés en utilisant un plasma d'oxygène pendant 5 min.

Un promoteur d'adhésion TI PRIME est déposé par *spin-coating* (4000 rpm, 30 s) et recuit 2 min à 120 °C. La résine photosensible AZ 5214 est ensuite déposée par *spin-coating* (4000 rpm, 30s) et recuite 90 s à 110 °C. Les substrats sont ensuite exposés pendant 1.5 s avec une lumière UV (utilisant un MJB4), à travers le masque sur lequel se trouvent les motifs. Cela permet d'initier la polymérisation de la résine. Les substrats sont ensuite recuits à 127 °C pendant 2 minutes, afin de poursuivre cette polymérisation. Cette étape est l'étape critique pour l'obtention des motifs. Une seconde étape d'illumination est réalisée sans masque pendant 40s.

La résine est ensuite développée pendant 25 s avec AZ 726 MIF puis rincée pendant 20 s avec de l'eau distillée. Les motifs sont ensuite nettoyés avec un plasma d'oxygène pendant 3 min.

5 nm de Cr et 80 nm d'Au sont évaporés (évaporateur VINCI). La résine est retirée en plongeant les électrodes dans un bain d'acétone pour la nuit. Les électrodes sont ensuite rincées à l'acétone et l'isopropanol et séchées avec un jet de N_2. Elles sont ensuite vérifiées au microscope optique et testées électriquement pour vérifier l'absence de court-circuit.

Les électrodes sont composées de 25 paires de digits (10 µm de large, espacés de 20 µm) de 2.5 mm de long.

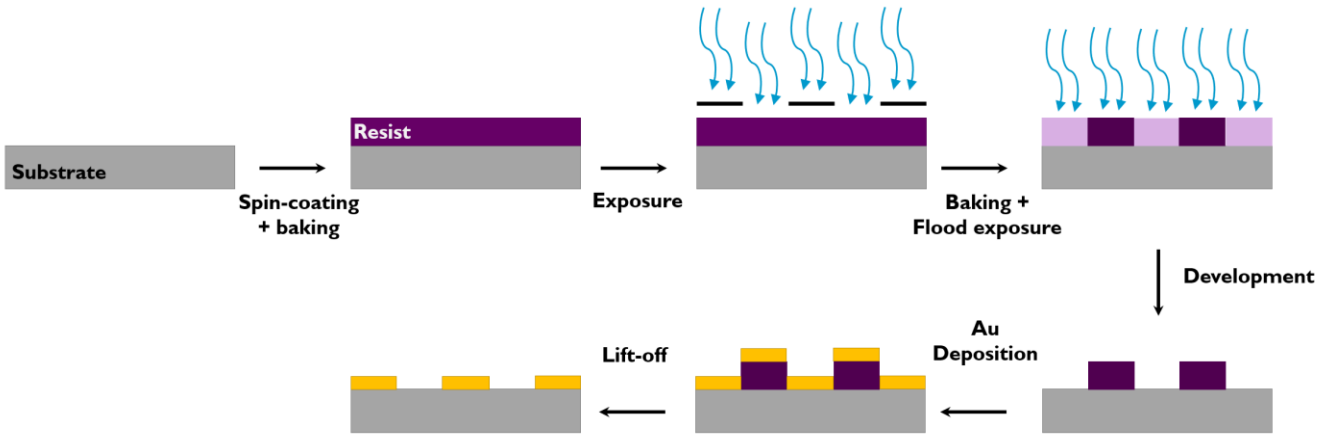

Figure 93 : Etapes d'une lithographie négative.

Electrode de FTO pour diodes

Ces substrats sont fabriqués par lithographie positive, voir ***Figure 94***.

Les substrats de verre, couverts d'une couche fine de FTO, sont rincés, lavés et la résine est déposée de la même façon que les substrats de Si/SiO_2 dans la partie précédente.

Les substrats sont ensuite exposés à travers un masque pendant 10 s. Les échantillons sont ensuite développés pendant 30 s AZ 726 MIF puis rincés pendant 20 s avec de l'eau. Les échantillons sont ensuite nettoyés avec un plasma a oxygène pendant 3 min.

Une poudre de Zn est placée sur les substrats et l'excès est retiré. Cette étape est répétée deux fois afin d'activer la gravure. Les substrats sont ensuite placés pendant 8 à 10 minutes dans un bain de HCl à 6 % puis rincés dans de l'eau distillée et un coton tige est utilisé pour retirer la poudre de Zn. Les électrodes sont ensuite testées électriquement. Si le FTO n'est pas entièrement gravé, cette étape est répétée avec un bain de seulement 2 min.

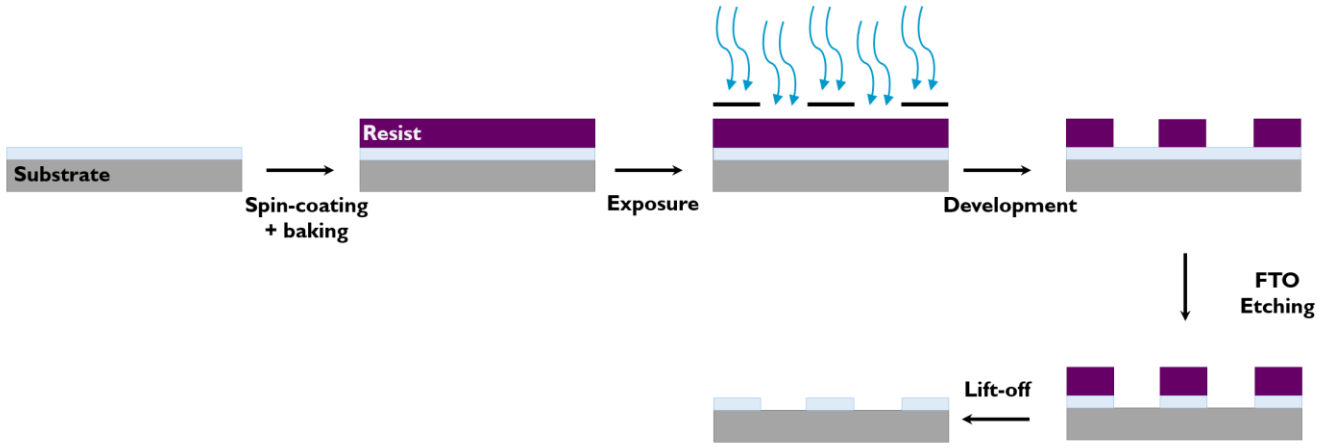

Figure 94 : Etapes pour réaliser une lithographie positive pour graver des électrodes de FTO.

b. Lithographie électronique

Electrodes interdigitées pour GMR planaire

Les substrats dont les étapes 1 – 3 ont été réalisées sont rincés à l'acétone et l'isopropanol. Une résine (A6 PMMA 950) est déposée par *spin-coating* (4000 rpm, 30 s) et recuite 15 min à 150 °C.

Le substrat est ensuite placé dans un microscope électronique à balayage Zeiss Supra 40 équipé d'un dispositif Raith Elphy Quantum pour la lithographie électronique. La tension d'accélération est réglée à 20 kV et l'ouverture à 15 µm. Le courant mesuré est de 70 pA. La dose est réglée à 220 $\mu C.cm^{-2}$. La lithographie est alignée en utilisant d'abord un alignement 3 points. Un alignement semi-automatique, plus précis est ensuite réalisé afin de permettre un alignement avec les contacts macroscopiques. Il est important de réaliser un *Writefield Alignement* précis et d'utiliser un MEB équipé d'une platine interférométrique afin d'avoir des raccords de champ parfaits pour éviter les courts-circuits.

Le PMMA est développé en plongeant le film dans une solution de MIBK:isopropanol (1:3) pendant 50 s puis en le rinçant dans l'isopropanol pour 20 s. Un dépôt de 5 nm de Cr et 50 nm d'Au est ensuite réalisé. Le PMMA est retiré en plongeant l'échantillon dans de l'acétone pour la nuit. Les électrodes sont ensuite rincées avec de l'acétone et de l'isopropanol et séchées avec un flux de diazote.

Réseau de plot d'Al dans la diode HgTe

Les substrats de verre/FTO gravés sont rincés à l'acétone et à l'isopropanol. Une résine (A6 PMMA 950) est déposée par *spin-coating* (4000 rpm, 30 s) et recuit 15 min à 150 °C. Une résine conductrice (ELECTRA 92) est ensuite déposée et recuite pendant 2 min à 90 °C.
Le substrat est ensuite placé dans un microscope électronique à balayage Zeiss Supra 40 équipé d'un dispositif Raith Elphy Quantum pour la lithographie électronique. La tension d'accélération est réglée à 20 kV et l'ouverture à 20 µm. Le courant mesuré est de 90 pA. La dose est réglée à 240 $\mu C.cm^{-2}$. La lithographie est alignée en utilisant d'abord un alignement 3 points. L'alignement est dans ce cas moins critique et il n'y a pas besoin de faire de raccord de champ. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser la lithographie dans un MEB équipé d'une platine interférométrique.
Le PMMA est développé en plongeant le film dans une solution de MIBK:isopropanol (1:3 en volume) pour 50 s puis rincé dans l'isopropanol pour 20 s. Un nettoyage par plasma d'oxygène de 5 min est ensuite réalisé. Un dépôt de 50 nm d'Al est ensuite réalisé. Le PMMA est retiré en plongeant l'échantillon dans de l'acétone pour la nuit. Les électrodes sont ensuite rincées avec de l'acétone et de l'isopropanol et séchées avec un flux de diazote.

c. Préparation de films de nanocristaux

Film par échange de ligands par voie solide

Les nanocristaux en solutions sont dilués à 30 $mg.mL^{-1}$ dans le toluène. Les nanocristaux sont ensuite déposés par *spin-coating* (2000 rpm, 45 s). Pour HgTe et PbS, l'échange vers l'EDT se fait en plongeant le film dans une solution à 0.1% (en volume) d'EDT dans l'acétonitrile (ACN) pendant 30 s puis en rinçant dans de l'ACN pur pour 10 s. Ces étapes répétées 10 fois permettent de construire un film de 200 nm.
Pour FAPI/PbS, les nanocristaux sont aussi déposés par *spin-coating* (1500 rpm, 1 min). Le film est ensuite plongé dans une solution saturée d'acétate de plomb dans l'acétate d'éthyle pendant 30s puis rincé dans l'acétate d'éthyle pur pendant 30 s. Ce process est répété autant de fois que nécessaire pour atteindre l'épaisseur désirée.

Film échangé par voie liquide (encre)

Dans un Falcon, 1 mL de solution d'échange (15 mg $HgCl_2$, 1 mL de mercaptoethanol, 9 mL de DMF), 5 mL d'hexane et 1 mL de la solution de HgTe (50 $mg.mL^{-1}$, toluène) sont introduits. Au début, les nanocristaux sont dans la phase apolaire (phase du dessus). Après mélange (à l'aide d'un vortex et d'un bain a ultrasons) les nanocristaux échangés en ligands sont dans la phase polaire. La phase apolaire et retirée. La solution est lavée deux fois avec 5 mL d'hexane. 500 µL de DMF sont ajoutés et la solution est lavée une fois de plus à l'hexane. Les nanocristaux sont précipités par ajout

de toluène. Après centrifugation, le culot est redispersé dans 100 µL de DMF. Le dépôt du film est réalisé à partir de cette encre par *spin-coating*. Les paramètres de dépôt sont très variables et doivent être ajustés pour chaque encre. Généralement, la vitesse de rotation varie entre 800 et 1500 rpm avec une accélération de 200 rpm/s.

Préparation de l'électrolyte pour FET

Sous atmosphère inerte (en boîte à gant), 500 mg de $LiClO_4$ et 2.3 g de PEG 6k sont mélangés à 170 °C, jusqu'à ce que le mélange soit transparent. L'électrolyte est ensuite conservé en boîte à gant à température ambiante.

Afin de préparer un FET, l'électrolyte est chauffé à 100 °C. Une goutte de ce gel est déposée sur le film de nanocristaux (lui-même déposé sur des électrodes). Lorsque l'électrolyte a refroidi et durci, une grille de cuivre est déposée sur la partie supérieure.

III. Caractérisation

a. Caractérisation des nanocristaux colloïdaux

Microscope électronique en transmission
Une goutte diluée de nanocristaux est déposée sur une grille en cuivre (recouverte d'une couche de carbone). Cette grille est mise à dégazer pour la nuit et est transférée dans un TEM Joel 2010F. Pour l'acquisition des images, la tension appliquée est de 200 kV.

FTIR
Le spectre des nanocristaux en solution est obtenu en utilisant un spectromètre IR à transformée de Fourier en configuration ATR (*Attenuated total reflection*). Une goutte de la solution est déposée sur la platine ATR. Lorsque le solvant est évaporé, le spectre est enregistré. Il est aussi possible de réaliser un spectre directement sur film en transmission. Le modèle de spectromètre utilisé est un thermo Fisher I550.

Spectroscopie de Rayons X à dispersion d'énergie (EDX)
Les analyses chimiques par EDX peuvent être réalisées à l'échelle du film ou de la particule unique. Dans le premier cas, un film est déposé par *spin-coating* sur un substrat de Si. Un Zeiss Supra 40 MEB équipé d'un analyseur Bruker Quantax EDX XFlash 6/30 est utilisé. Une faible tension est appliquée ($3-5$ kV) pour réduire le pic venant du substrat.

Photoémission
Les nanocristaux sont déposés sur un substrat conducteur (typiquement, un miroir d'or sur un substrat de Si). Les nanocristaux sont échangés en ligands par voie liquide ou solide. Le film doit être suffisamment épais pour être continu et pour que l'or ne soit pas visible sur les spectres mais suffisamment fin pour qu'il ne charge pas. Les mesures de photoémissions ont été réalisées sur la ligne Tempo du synchrotron SOLEIL. La source est soit directement le synchrotron soit une lampe à He.

b. Caractérisation des films de nanocristaux

Microscope électronique à balayage
Le microscope électronique à balayage utilisé pour imager les électrodes réalisées est un Zeiss Supra 40. La tension appliquée est de 5 kV et l'ouverture de 20 µm.

Caractéristique I(V)
Le film de nanocristaux est déposé sur les électrodes et échangé en ligand. Les deux électrodes sont connectées à un Keithley 2634b qui permet de balayer les tensions appliquées en mesurant le courant circulant dans l'échantillon.

Dépendance en température et énergie d'activation

L'échantillon est placé dans un cryostat à He et est connecté à un Keithley 2634b. Une tension est appliquée. Le courant d'obscurité est mesuré lorsque la température est réduite. Un *fit* exponentiel sur la partie haute température permet de revenir à l'énergie d'activation.

Mesure de courbes de transfert

L'échantillon est connecté aux deux canaux d'un Keithley 2634b. La tension drain-source appliquée est constante tandis que la tension grille-source varie. Les courants I_{DS} et I_{GS} sont mesurés pour chaque tension de grille.

Réponse à une fréquence donnée

Afin de mesurer la réponse d'un détecteur, ce dernier est illuminé soit par une diode laser à une puissance mesurée ou par un corps noir à une température donnée. La diode laser peut-être modulée électriquement entre 1 Hz et 10 kHz. L'illumination réalisée avec le corps noir est modulée mécaniquement entre 1 et 100 Hz.

Le détecteur est placé en face de la source. Le photocourant est amplifié et converti en tension à l'aide d'un amplificateur Femto DLPCA-200 et envoyé vers un oscilloscope, voir ***Figure 24.***

La puissance optique reçue par le détecteur et venant d'un corps noir se calcule de la façon suivante :

$$\boldsymbol{P_{op} = A\,\pi\cos(\theta)\sin^2(\alpha)\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{2hc^2}{\lambda^5}\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}d\lambda} \qquad (26)$$

Avec A l'aire du détecteur, θ l'angle entre la normale du détecteur et le corps noir ($\theta = 0$ pendant les mesures), α le demi-angle sous lequel le détecteur voit le corps noir, h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann et T la température du corps noir. λ_{min} est fixée par le filtre mis devant le corps noir (dans cette thèse j'utilise un filtre de Ge : $\lambda_{min} = 1.9\ \mu m$) et λ_{max} est fixée par la longueur d'onde de coupure des nanocristaux.

La puissance optique reçue par le détecteur et venant d'une diode laser est mesurée à l'aide d'un puissance-mètre. La taille de ce spot laser est de 1.6 mm^2. Lorsque l'aire du détecteur est inférieure à celle du spot laser, la puissance est calculée de la façon suivante :

$$\boldsymbol{\mathcal{R} = \frac{I_{Photo}}{P_{Op}^{Mesurée} * \frac{A_{Détecteur}}{A_{Spot}}}} \qquad (27)$$

Bruit

Le courant du détecteur est amplifié par un amplificateur Femto DLPCA-200 et analysé par un analyseur de spectre SRS SR780. Un schéma du montage est donné ***Figure 25.***

IV. Description des différents détecteurs présentés

a. Détecteurs présentés

Electrodes Interdigitées

Ces électrodes sont réalisées par lithographie optique. Elles sont composées de 50 fils (25 paires) de 10 µm de large et 2.5 mm de long et de 20 µm d'espacement. Une image de microscopie optique est donnée ***Figure 95***.

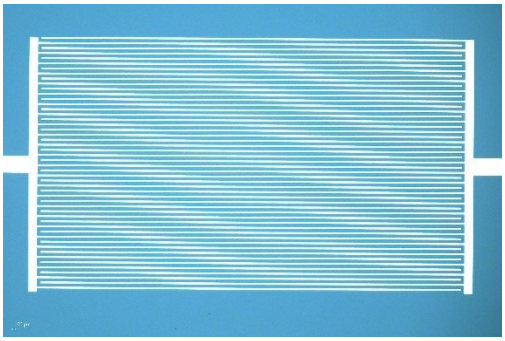

Figure 95 : Image de microscopie optique d'électrodes interdigitées.

Electrodes GMR résonant à 1.55 µm

La fabrication de ces électrodes est décrite en détail au chapitre 3.III.a et dans les ***Figure 54*** et ***Figure 55***. Celles-ci se composent :

- Un miroir d'or d'épaisseur 80 nm
- Une couche isolante de SiO_2 de 120 nm
- De nanoélectrode d'or de 50 nm de hauteur et de 350 nm de large et 1 µm de période
- Un film de PbS de 200 nm d'épaisseur.

Les nanoélectrodes font 500 µm de long et 40 périodes sont réalisées. Pour rappel les paramètres géométriques sont donnés dans le tableau ci-dessus.

Electrode	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
Epaisseur des nanocristaux (nm)	300	250	200	150	100
Période (µm)	0.90	0.95	1.0	1.05	1.1
w (nm)	315	333	350	368	385

De plus différentes nanostructurations ont été réalisées pour prendre en compte l'incertitude de l'épaisseur vis-à-vis du dépôt. Les paramètres géométriques de ces structures sont rappelés ci-dessus. L'épaisseur de nanocristaux indiquée est l'épaisseur nécessaire pour obtenir une résonance à 1.55 µm pour l'électrode associée. Enfin des images de microscopies optique et électronique sont données ***Figure 96.***

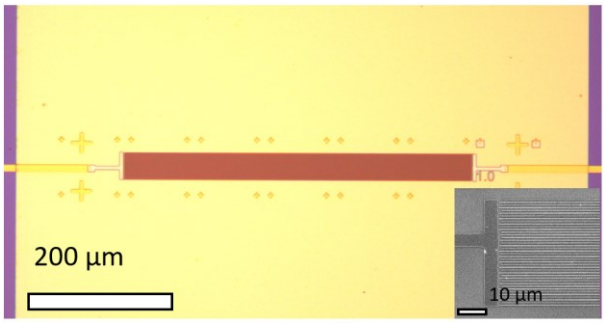

Figure 96 : Image de microscopie optique d'une électrode GMR. *En insert : une image de microscopie électronique.*

Electrodes GMR résonant à 2.5 µm

La fabrication de ces électrodes est décrite en détail au chapitre 3.III.a et dans les ***Figure 54*** et ***Figure 55***. Celles-ci se composent :

- Un miroir d'or d'épaisseur 80 nm
- Une couche isolante de SiO_2 de 120 nm
- De nanoélectrode d'or de 50 nm de hauteur et de 900 nm de large et 1.8 µm de période
- Un film de HgTe de 200 nm d'épaisseur.

Les nanoélectrodes font 500 µm de long et 40 périodes sont réalisées. Pour rappel les paramètres géométriques sont donnés dans le tableau ci-dessus.

Electrode	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
Epaisseur des nanocristaux (nm)	350	300	250	200	150
Période (µm)	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9
w (nm)	750	800	850	900	950

De plus différentes nanostructurations ont été réalisées pour prendre en compte l'incertitude de l'épaisseur vis-à-vis du dépôt. Les paramètres géométriques de ces structures sont rappelés ci-dessus. L'épaisseur de nanocristaux indiquée est l'épaisseur nécessaire pour obtenir une résonance à 1.55 µm pour l'électrode associée.

Electrodes GMR résonant à 1.55 µm pour FAPI/PbS

La fabrication de ces électrodes est décrite en détail au chapitre 3.III.a et dans les ***Figure 54*** et ***Figure 55***. Celles-ci se composent :

- Un miroir d'or d'épaisseur 80 nm
- Une couche isolante de SiO_2 de 120 nm
- De nanoélectrode d'or de 50 nm de hauteur et de 250 nm de large et 1.09 µm de période
- Un film de FAPI/PbS (35 %) de 200 nm d'épaisseur.

Les nanoélectrodes font 500 µm de long et 40 périodes sont réalisées. Pour rappel les paramètres géométriques sont donnés dans le tableau ci-dessus.

Photodiode sans résonateur

Les photodiodes étudiées sont basées sur l'empilement suivant :

- Substrat de verre
- Electrode transparente de FTO d'une épaisseur de 70 nm
- Une couche active de nanocristaux HgTe
- Une couche de transport de trou/ barrière d'électron d'environ (20 – 30 nm)
- Une seconde électrode d'or de 80 nm.

Dans le cas d'une photodiode absorbant à 1.55 µm (HgTe 6k) la couche de transport de trou est réalisée avec des nanocristaux de Ag_2Te échangés avec $HgCl_2$ puis avec EDT. Pour une photodiode absorbant à 2.5 µm (HgTe 4k) cette couche est réalisée avec des nanocristaux de HgTe plus petits et plus confinés absorbant à 1.55 µm (HgTe 6k). Un schéma de chacun de ces dispositifs est donné ***Figure 72***a et ***Figure 75***a.

Photodiode avec résonateurs

Les photodiodes avec résonateurs étudiées sont basées sur l'empilement suivant :

- Un substrat de verre
- Une électrode transparente de FTO d'une épaisseur de 70 nm
- Un réseau de plots carrés d'aluminium de 50 nm de hauteur de 350 nm de large et de 700 nm de période
- Une couche active de nanocristaux HgTe
- Une couche de transport de trou/ barrière d'électron d'environ de Ag_2Te (échangé avec $HgCl_2$ puis EDT) de 20 – 30 nm d'épaisseur
- Une seconde électrode d'or de 80 nm.

Un schéma ce dispositif est donné ***Figure 76***a.

Nanotranchées

Les nanotranchées sont des électrodes de quelques dizaine à quelques centaines de µm de long dont l'espacement est inférieur à 100 nm, voir ***Figure 96***. La fabrication de telles électrodes est donnée en détail chapitre 5.I.b et ***Figure 83***. Trois espacements de nanotranchée ont été étudiés :

- 85 nm d'espacement. Ces électrodes font 30 µm de long et sont déposées sur SiO_2
- 60 nm d'espacement. Ces électrodes font 30 µm de long et sont déposées sur SiO_2
- 40 nm d'espacement. Ces électrodes font 100 µm de long et sont déposées sur LaF_3.

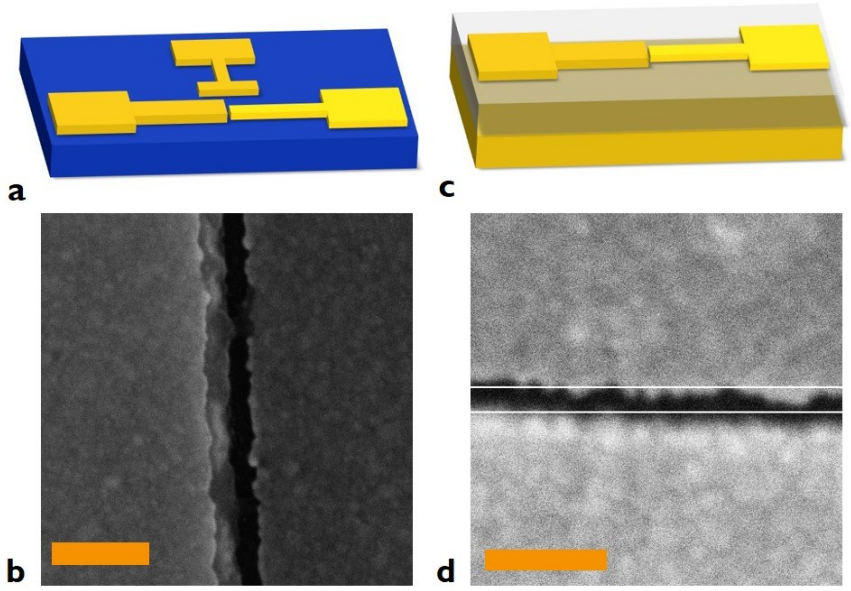

Figure 97 : Description des nanotranchées. a. (resp. c.) Schéma d'une nanotranchée sur un substrat de SiO_2 (resp. de LaF_3). b. (resp. d.) Image MEB d'une nanotranchée de 85 nm sur SiO_2 (resp. de 40 nm sur LaF_3). La barre d'échelle est de 200 nm.

Electrodes d'espacement inter-électrode intermédiaire (100 nm < L < 20 µm)

Quatre espacements de taille intermédiaires ont été réalisés : 10 µm, 1.6 µm, 730 nm et 230 nm. Les électrodes les plus grandes (10 µm) sont des électrodes interdigitées et la fabrication repose sur une lithographe optique. Elles sont composées de 50 fils (25 paires) de 10 µm de large et 2.5 mm de long et de 10 µm d'espacement.

Les trois autres électrodes reposent quant à elles sur une lithographie optique puis une lithographie électronique. La première permet de réaliser les contacts macroscopiques. La seconde permet de réaliser les électrodes de 30 µm de large pour un espacement de 1.6 µm à 230 nm. Toutes ces électrodes ont été réalisées sur des substrat de Si/SiO_2.

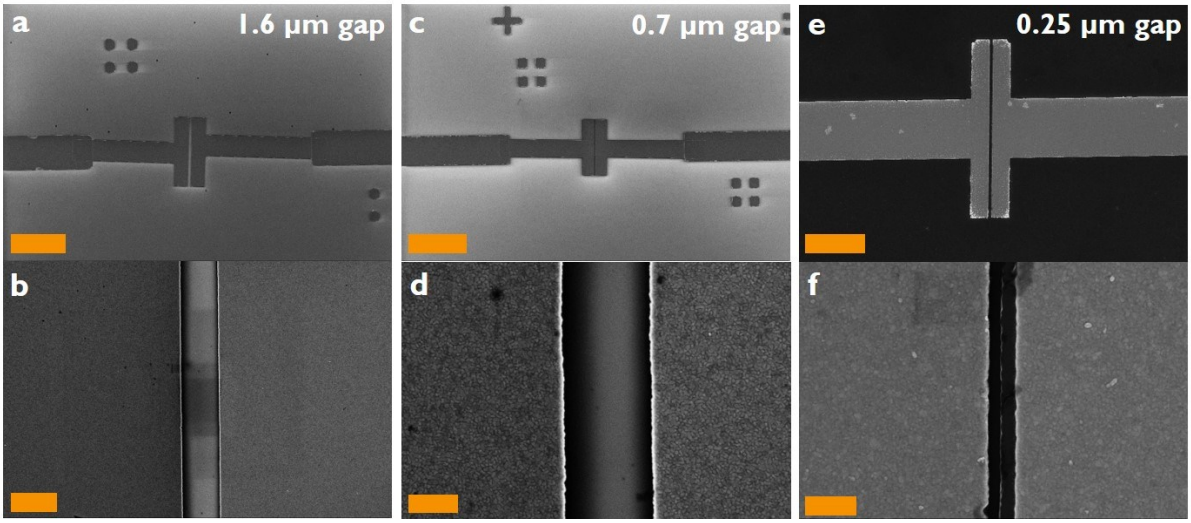

Figure 98 : Présentation des électrodes avec espacement de taille intermédiaire. Image par microscopie électronique d'électrodes espacée de 1.6 µm (a et b), 730 nm (c et d) et de 230 nm (e et f). Les barres d'échelles sont de 30 µm (a), 2 µm (b), 40 µm (c), 400 nm (d), 10 µm (e) and 400 nm (f).

b. Mesures associées à chaque détecteur

Le tableau ci-dessous reprends les structures décrites dans la partie précédente et les relient aux figures auxquelles elles sont associées dans le texte.

Structure	Nanocristaux	Epaisseur	Particularité	Figures associées	Expériences associées
Electrodes interdigitées	PbS (1.55 µm)	150 nm	-	34, 36, 37	FET, photoconduction
Electrodes interdigitées	HgTe (1.55 µm)	150 nm	-	34, 35, 36, 37	FET, photoconduction
GMR à 1.55 µm	PbS (1.55 µm)	200 nm	Electrode C : p=1.0 µm, w=350 nm	49, 50, 51, 56, 57, 70	Simulations, photoconduction
GMR à 1.55 µm	PbS (1.55 µm)	200 nm	Différentes électrodes (A, C, D) p= 0.9, 1.0, 1.0r µm	58	Photoconduction
GMR à 1.55 µm	PbS (1.55 µm)	200 nm	Electrode E : p=1.1 µm, w=385 nm	58	Simulations, photoconduction

Structure	Nanocristaux	Epaisseur	Particularité	Figures associées	Expériences associées
GMR à 2.5 µm	HgTe (2.5 µm)	300 nm	Electrode C : p=1.7 µm, w=850 nm	52	Etude de la conformité
GMR à 2.5 µm	HgTe (2.5 µm)	200 nm	Différentes électrodes (A, B, C, D, E)	53, 63	Effet de la période
GMR à 2.5 µm	HgTe (2.5 µm)	200 nm	Electrode D : p=1.8 µm, w=900 nm	60, 61, 62	Simulations, photoconduction
Electrodes interdigitées	PbS (1.55 µm)	200 nm	-	56, 57, 70	Comparaison GMR
Electrodes interdigitées	HgTe (2.5 µm)	200 nm	-	61, 62	Comparaison GMR
GMR à 1.55 µm pour FAPI/PbS	FAPI/PbS (1.55 µm)	200 nm	p=1.09 µm, w=250 nm	66, 67, 68, 69, 70	Simulations, photoconduction
Electrodes interdigitées	FAPI/PbS (1.55 µm)	200 nm	-	65, 70	Comparaison GMR
Photodiode 1.5 µm	HgTe (1.55 µm)	300 nm	Ag_2Te	72, 73, 80, 81	Comparison GMR
Photodiode 1.5 µm résonante	HgTe (1.55 µm)	125 nm	Ag_2Te	76, 77, 80, 81	Simulation et photoconduction
Photodiode 2.5 µm	HgTe (2.5 µm)	365 nm	-	75	Dépendance spectrale de n
Nanotranchée	HgTe (2.5 µm)	300 nm	85 nm x 30 µm	84, 85, 87	Photoconduction
Nanotranchée LaF_3	HgTe (2.5 µm)	300 nm	40 nm x 100 µm	86, 87, 88, 91, 92	Simulation et photoconduction
Electrode intermédiaire	HgTe (2.5 µm)	300 nm	-	87	Comparaison nanotranchée
Electrode interdigitée	HgTe (2.5 µm)	300 nm	-	85, 87	Comparaison nanotranchée

Références

(1) von Löwenstern, K. Utiles Observationes Sive Animadversiones de Salibus Fixis et Volatilibus, Auro et Argento Potabili, Spiritu Mundi, et Fimilibus.; Wilson, **1678**.

(2) Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. Philos Trans R Soc Lond **1857**, 147, 145–181.

(3) Mie, G. Beiträge Zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen. Ann. Phys. **1908**, 330, 377–445.

(4) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = Sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites. J. Am. Chem. Soc. **1993**, 115, 8706–8715.

(5) Li, X.-B.; Guo, P.; Zhang, Y.-N.; Peng, R.-F.; Zhang, H.; Liu, L.-M. High Carrier Mobility of Few-Layer PbX (X = S, Se, Te). J. Mater. Chem. C **2015**, 3, 6284–6290.

(6) Moghaddam, N.; Gréboval, C.; Qu, J.; Chu, A.; Rastogi, P.; Livache, C.; Khalili, A.; Xu, X. Z.; Baptiste, B.; Klotz, S.; et al. The Strong Confinement Regime in HgTe Two-Dimensional Nanoplatelets. J. Phys. Chem. C **2020**, 124, 23460–23468.

(7) Rempel', S. V.; Razvodov, A. A.; Nebogatikov, M. S.; Shishkina, E. V.; Shur, V. Ya.; Rempel', A. A. Sizes and Fluorescence of Cadmium Sulfide Quantum Dots. Phys. Solid State **2013**, 55, 624–628.

(8) Ithurria, S.; Tessier, M. D.; Mahler, B.; Lobo, R. P. S. M.; Dubertret, B.; Efros, A. L. Colloidal Nanoplatelets with Two-Dimensional Electronic Structure. Nat. Mater. **2011**, 10, 936–941.

(9) Chu, A.; Livache, C.; Ithurria, S.; Lhuillier, E. Electronic Structure Robustness and Design Rules for 2D Colloidal Heterostructures. J. Appl. Phys. **2018**, 123, 035701.

(10) Sargent, E. H. Colloidal Quantum Dot Solar Cells. Nat. Photonics **2012**, 6, 133–135.

(11) Dornhaus, R.; Nimtz, G. Narrow-Gap Semiconductors; Springer, 2006.

(12) Rinnerbauer, V.; Hingerl, K.; Kovalenko, M.; Heiss, W. Effect of Quantum Confinement on Higher Transitions in HgTe Nanocrystals. Appl. Phys. Lett. **2006**, 89, 193114.

(13) Pietryga, J. M.; Park, Y.-S.; Lim, J.; Fidler, A. F.; Bae, W. K.; Brovelli, S.; Klimov, V. I. Spectroscopic and Device Aspects of Nanocrystal Quantum Dots. Chem. Rev. **2016**, 116, 10513–10622.

(14) Brus, L. E. Electron–Electron and Electron-hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. J. Chem. Phys. **1984**, 80, 4403–4409.

(15) Esaki, L. Long Journey into Tunneling. Science **1974**, 183, 1149–1155.

(16) Reed, M. A.; Randall, J. N.; Aggarwal, R. J.; Matyi, R. J.; Moore, T. M.; Wetsel, A. E. Observation of Discrete Electronic States in a Zero-Dimensional Semiconductor Nanostructure. Phys. Rev. Lett. **1988**, 60, 535–537.

(17) Keuleyan, S.; Lhuillier, E.; Guyot-Sionnest, P. Synthesis of Colloidal HgTe Quantum Dots for Narrow Mid-IR Emission and Detection. J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 16422–16424.

(18) Moreels, I.; Lambert, K.; Smeets, D.; De Muynck, D.; Nollet, T.; Martins, J. C.; Vanhaecke, F.; Vantomme, A.; Delerue, C.; Allan, G.; et al. Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots. ACS Nano **2009**, 3, 3023–3030.

(19) Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Murray, C. B.; Kornowski, A.; Förster, S.; Weller, H. CdSe and CdSe/CdS Nanorod Solids. J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 12984–12988.

(20) Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. (CdSe)ZnS Core−Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. J. Phys. Chem. B **1997**, 101, 9463–9475.

(21) Schooss, D.; Mews, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. Quantum-Dot Quantum Well CdS/HgS/CdS: Theory and Experiment. Phys. Rev. B **1994**, 49, 17072–17078.

(22) Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. Small **2009**, 5, 154–168.

(23) Lewinski, N.; Colvin, V.; Drezek, R. Cytotoxicity of Nanoparticles. Small **2008**, 4, 26–49.

(24) Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H.-J.; Bawendi, M. Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures. J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 11466–11467.

(25) Jang, E.; Jun, S.; Jang, H.; Lim, J.; Kim, B.; Kim, Y. White-Light-Emitting Diodes with Quantum Dot Color Converters for Display Backlights. Adv. Mater. **2010**, 22, 3076–3080.

(26) Wood, V.; Bulović, V. Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Devices. Nano Rev. **2010**, 1, 5202.

(27) Gong, X.; Yang, Z.; Walters, G.; Comin, R.; Ning, Z.; Beauregard, E.; Adinolfi, V.; Voznyy, O.; Sargent, E. H. Highly Efficient Quantum Dot Near-Infrared Light-Emitting Diodes. Nat. Photonics **2016**, 10, 253–257.

(28) Liu, Y.; Gibbs, M.; Puthussery, J.; Gaik, S.; Ihly, R.; Hillhouse, H. W.; Law, M. Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids. Nano Lett. **2010**, 10, 1960–1969.

(29) Martinez, B.; Livache, C.; Notemgnou Mouafo, L. D.; Goubet, N.; Keuleyan, S.; Cruguel, H.; Ithurria, S.; Aubin, H.; Ouerghi, A.; Doudin, B.; et al. HgSe Self-Doped Nanocrystals as a Platform to Investigate the Effects of Vanishing Confinement. ACS Appl. Mater. Interfaces **2017**, 9, 36173–36180.

(30) Lhuillier, E.; Scarafagio, M.; Hease, P.; Nadal, B.; Aubin, H.; Xu, X. Z.; Lequeux, N.; Patriarche, G.; Ithurria, S.; Dubertret, B. Infrared Photodetection Based on Colloidal Quantum-Dot Films with High Mobility and Optical Absorption up to THz. Nano Lett. **2016**, 16, 1282–1286.

(31) Martinez, B.; Ramade, J.; Livache, C.; Goubet, N.; Chu, A.; Gréboval, C.; Qu, J.; Watkins, W. L.; Becerra, L.; Dandeu, E.; et al. HgTe Nanocrystal Inks for Extended Short-Wave Infrared Detection. Adv. Opt. Mater. **2019**, 7, 1900348.

(32) Nag, A.; Kovalenko, M. V.; Lee, J.-S.; Liu, W.; Spokoyny, B.; Talapin, D. V. Metal-Free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S2–, HS–, Se2–, HSe–, Te2–, HTe–, TeS32–, OH–, and NH2– as Surface Ligands. J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 10612–10620.

(33) Yu, D.; Wang, C.; Guyot-Sionnest, P. N-Type Conducting CdSe Nanocrystal Solids. Science **2003**, 300, 1277–1280.

(34) Kovalenko, M. V.; Scheele, M.; Talapin, D. V. Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands. Science **2009**, 324, 1417–1420.

(35) Guyot-Sionnest, P. Electrical Transport in Colloidal Quantum Dot Films. J. Phys. Chem. Lett. **2012**, 3, 1169–1175.

(36) Robin, A.; Livache, C.; Ithurria, S.; Lacaze, E.; Dubertret, B.; Lhuillier, E. Surface Control of Doping in Self-Doped Nanocrystals. ACS Appl. Mater. Interfaces **2016**, 8, 27122–27128.

(37) Livache, C.; Martinez, B.; Goubet, N.; Gréboval, C.; Qu, J.; Chu, A.; Royer, S.; Ithurria, S.; Silly, M. G.; Dubertret, B.; et al. A Colloidal Quantum Dot Infrared Photodetector and Its Use for Intraband Detection. Nat. Commun. **2019**, 10, 2125.

(38) Livache, C.; Izquierdo, E.; Martinez, B.; Dufour, M.; Pierucci, D.; Keuleyan, S.; Cruguel, H.; Becerra, L.; Fave, J. L.; Aubin, H.; et al. Charge Dynamics and Optolectronic Properties in HgTe Colloidal Quantum Wells. Nano Lett. **2017**, 17, 4067–4074.

(39) Gréboval, C.; Izquierdo, E.; Livache, C.; Martinez, B.; Dufour, M.; Goubet, N.; Moghaddam, N.; Qu, J.; Chu, A.; Ramade, J.; et al. Impact of Dimensionality and Confinement on the Electronic Properties of Mercury Chalcogenide Nanocrystals. Nanoscale **2019**, 11, 3905–3915.

(40) Tang, J.; Kemp, K. W.; Hoogland, S.; Jeong, K. S.; Liu, H.; Levina, L.; Furukawa, M.; Wang, X.; Debnath, R.; Cha, D.; et al. Colloidal-Quantum-Dot Photovoltaics Using Atomic-Ligand Passivation. Nat. Mater. **2011**, 10, 765–771.

(41) Lhuillier, E.; Keuleyan, S.; Zolotavin, P.; Guyot-Sionnest, P. Mid-Infrared HgTe/As2S3 Field Effect Transistors and Photodetectors. Adv. Mater. **2013**, 25, 137–141.

(42) Lan, X.; Chen, M.; Hudson, M. H.; Kamysbayev, V.; Wang, Y.; Guyot-Sionnest, P.; Talapin, D. V. Quantum Dot Solids Showing State-Resolved Band-like Transport. Nat. Mater. **2020**, 19, 323–329.

(43) Chen, M.; Lan, X.; Tang, X.; Wang, Y.; Hudson, M. H.; Talapin, D. V.; Guyot-Sionnest, P. High Carrier Mobility in HgTe Quantum Dot Solids Improves Mid-IR Photodetectors. ACS Photonics **2019**, 6, 2358–2365.

(44) Gray, P. R.; Hurst, P. J.; Lewis, S. H.; Meyer R. G. Analysis and Design of Analog Integrated Circuits, 5th Edition.; Wiley, **2009**.

(45) Harman, A. K.; Ninomiya, S.; Adachi, S. Optical Constants of Sapphire (A-Al2O3) Single Crystals. J. Appl. Phys. **1994**, 76, 8032–8036.

(46) Kim, H.; Cho, K.; Kim, D.-W.; Lee, H.-R.; Kim, S. Bottom- and Top-Gate Field-Effect Thin-Film Transistors with p Channels of Sintered HgTe Nanocrystals. Appl. Phys. Lett. **2006**, 89, 173107.

(47) Kim, D.-W.; Jang, J.; Kim, H.; Cho, K.; Kim, S. Electrical Characteristics of HgTe Nanocrystal-Based Thin Film Transistors Fabricated on Flexible Plastic Substrates. Thin Solid Films **2008**, 516, 7715–7719.

(48) Kang, M. S.; Sahu, A.; Norris, D. J.; Frisbie, C. D. Size-Dependent Electrical Transport in CdSe Nanocrystal Thin Films. Nano Lett. **2010**, 10, 3727–3732.

(49) Liu, H.; Keuleyan, S.; Guyot-Sionnest, P. N- and p-Type HgTe Quantum Dot Films. J. Phys. Chem. C **2012**, 116, 1344–1349.

(50) Goubet, N.; Jagtap, A.; Livache, C.; Martinez, B.; Portalès, H.; Xu, X. Z.; Lobo, R. P. S. M.; Dubertret, B.; Lhuillier, E. Terahertz HgTe Nanocrystals: Beyond Confinement. J. Am. Chem. Soc. **2018**, 140, 5033–5036.

(51) Goubet, N.; Thomas, M.; Greboval, C.; Chu, A.; Qu, J.; Rastogi, P.; Chee, S.-S.; Goyal, M.; Zhang, Y.; Xu, X. Z.; et al. Near to Long-Wave Infrared Mercury Chalcogenide Nanocrystals from Liquid Mercury. J. Phys. Chem. C **2020**.

(52) Martinez, B.; Livache, C.; Goubet, N.; Jagtap, A.; Cruguel, H.; Ouerghi, A.; Lacaze, E.; Silly, M. G.; Lhuillier, E. Probing Charge Carrier Dynamics to Unveil the Role of Surface Ligands in HgTe Narrow Band Gap Nanocrystals. J. Phys. Chem. C **2018**, 122, 859–865.

(53) Gréboval, C.; Noumbe, U.; Goubet, N.; Livache, C.; Ramade, J.; Qu, J.; Chu, A.; Martinez, B.; Prado, Y.; Ithurria, S.; et al. Field-Effect Transistor and Photo-Transistor of Narrow-Band-Gap Nanocrystal Arrays Using Ionic Glasses. Nano Lett. **2019**, 19, 3981–3986.

(54) Noumbé, U. N.; Gréboval, C.; Livache, C.; Chu, A.; Majjad, H.; Parra López, L. E.; Mouafo, L. D. N.; Doudin, B.; Berciaud, S.; Chaste, J.; et al. Reconfigurable 2D/0D p–n Graphene/HgTe Nanocrystal Heterostructure for Infrared Detection. ACS Nano **2020**, 14, 4567–4576.

(55) Gréboval, C.; Noumbé, U. N.; Chu, A.; Prado, Y.; Khalili, A.; Dabard, C.; Dang, T. H.; Colis, S.; Chaste, J.; Ouerghi, A.; et al. Gate Tunable Vertical Geometry Phototransistor Based on Infrared HgTe Nanocrystals. Appl. Phys. Lett. **2020**, 117, 251104.

(56) Gréboval, C.; Chu, A.; Magalhaes, D. V.; Ramade, J.; Qu, J.; Rastogi, P.; Khalili, A.; Chee, S.-S.; Aubin, H.; Vincent, G.; et al. Ferroelectric Gating of Narrow Band-Gap Nanocrystal Arrays with Enhanced Light–Matter Coupling. ACS Photonics **2021**, 8, 259–268.

(57) Deng, Z.; Jeong, K. S.; Guyot-Sionnest, P. Colloidal Quantum Dots Intraband Photodetectors. ACS Nano **2014**, 8, 11707–11714.

(58) Hudson, M. H.; Chen, M.; Kamysbayev, V.; Janke, E. M.; Lan, X.; Allan, G.; Delerue, C.; Lee, B.; Guyot-Sionnest, P.; Talapin, D. V. Conduction Band Fine Structure in Colloidal HgTe Quantum Dots. ACS Nano **2018**, 12, 9397–9404.

(59) Wang, C.; Shim, M.; Guyot-Sionnest, P. Electrochromic Nanocrystal Quantum Dots. Science **2001**, 291, 2390–2392.

(60) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp.; Eden Prairie: MN, 1992.

(61) Jagtap, A.; Martinez, B.; Goubet, N.; Chu, A.; Livache, C.; Gréboval, C.; Ramade, J.; Amelot, D.; Trousset, P.; Triboulin, A.; et al. Design of a Unipolar Barrier for a Nanocrystal-Based Short-Wave Infrared Photodiode. ACS Photonics **2018**, 5, 4569–4576.

(62) Brown, P. R.; Kim, D.; Lunt, R. R.; Zhao, N.; Bawendi, M. G.; Grossman, J. C.; Bulović, V. Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange. ACS Nano **2014**, 8, 5863–5872.

(63) Ganesan, A. A.; Houtepen, A. J.; Crisp, R. W. Quantum Dot Solar Cells: Small Beginnings Have Large Impacts. Appl. Sci. **2018**, 8, 1867.

(64) Kroupa, D. M.; Vörös, M.; Brawand, N. P.; McNichols, B. W.; Miller, E. M.; Gu, J.; Nozik, A. J.; Sellinger, A.; Galli, G.; Beard, M. C. Tuning Colloidal Quantum Dot Band Edge Positions through Solution-Phase Surface Chemistry Modification. Nat. Commun. **2017**, 8, 15257.

(65) Liu, H.; Lhuillier, E.; Guyot-Sionnest, P. 1/f Noise in Semiconductor and Metal Nanocrystal Solids. J. Appl. Phys. **2014**, 115, 154309.

(66) Lai, Y.; Li, H.; Kim, D. K.; Diroll, B. T.; Murray, C. B.; Kagan, C. R. Low-Frequency (1/f) Noise in Nanocrystal Field-Effect Transistors. ACS Nano **2014**, 8, 9664–9672.

(67) Hooge, F. N. The Relation between 1/f Noise and Number of Electrons. Phys. B Condens. Matter **1990**, 162, 344–352.

(68) Jagtap, A.; Goubet, N.; Livache, C.; Chu, A.; Martinez, B.; Gréboval, C.; Qu, J.; Dandeu, E.; Becerra, L.; Witkowski, N.; et al. Short Wave Infrared Devices Based on HgTe Nanocrystals with Air Stable Performances. J. Phys. Chem. C **2018**, 122, 14979–14985.

(69) Rogalski, A. Infrared Detectors: An Overview. Infrared Phys. Technol. **2002**, 43, 187–210.

(70) Rogalski, A. Recent Progress in Infrared Detector Technologies. Infrared Phys. Technol. **2011**, 54, 136–154.

(71) Rogalski, A. New Material Systems for Third Generation Infrared Photodetectors. Opto-Electron. Rev. **2008**, 16, 458–482.

(72) Ning, C.-Z.; Dou, L.; Yang, P. Bandgap Engineering in Semiconductor Alloy Nanomaterials with Widely Tunable Compositions. Nat. Rev. Mater. **2017**, 2, 1–14.

(73) Nguyen, B.-Y.; Sadaka, M.; Daval, N.; Schwarzenbach, W.; Aulnette, C.; Bourdelle, K.; Letertre, F.; Maleville, C.; Mazure, C. 10a.1 Advanced Semiconductor on Insulator Substrates for Low Power and High Performance Digital CMOS Applications **2011**.

(74) Rogalski, A. HgCdTe Infrared Detector Material: History, Status and Outlook. Rep. Prog. Phys. **2005**, 68, 2267–2336.

(75) Rogalski, A.; Martyniuk, P. InAs/GaInSb Superlattices as a Promising Material System for Third Generation Infrared Detectors. Infrared Phys. Technol. **2006**, 48, 39–52.

(76) Rogalski, A. Quantum Well Photoconductors in Infrared Detector Technology. J. Appl. Phys. **2003**, 93, 4355–4391.

(77) Livache, C.; Martinez, B.; Goubet, N.; Ramade, J.; Lhuillier, E. Road Map for Nanocrystal Based Infrared Photodetectors. Front. Chem. **2018**, 6:575.

(78) Gao, Y.; Aerts, M.; Sandeep, C. S. S.; Talgorn, E.; Savenije, T. J.; Kinge, S.; Siebbeles, L. D. A.; Houtepen, A. J. Photoconductivity of PbSe Quantum-Dot Solids: Dependence on Ligand Anchor Group and Length. ACS Nano **2012**, 6, 9606–9614.

(79) McDonald, S. A.; Konstantatos, G.; Zhang, S.; Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Levina, L.; Sargent, E. H. Solution-Processed PbS Quantum Dot Infrared Photodetectors and Photovoltaics. Nat. Mater. **2005**, 4, 138–142.

(80) Lhuillier, E.; Keuleyan, S.; Rekemeyer, P.; Guyot-Sionnest, P. Thermal Properties of Mid-Infrared Colloidal Quantum Dot Detectors. J. Appl. Phys. **2011**, 110, 033110.

(81) Keuleyan, S.; Lhuillier, E.; Brajuskovic, V.; Guyot-Sionnest, P. Mid-Infrared HgTe Colloidal Quantum Dot Photodetectors. Nat. Photonics **2011**, 5, 489–493.

(82) Chen, M.; Yu, H.; Kershaw, S. V.; Xu, H.; Gupta, S.; Hetsch, F.; Rogach, A. L.; Zhao, N. Fast, Air-Stable Infrared Photodetectors Based on Spray-Deposited Aqueous HgTe Quantum Dots. Adv. Funct. Mater. **2014**, 24, 53–59.

(83) Jagtap, A.; Livache, C.; Martinez, B.; Qu, J.; Chu, A.; Gréboval, C.; Goubet, N.; Lhuillier, E. Emergence of Intraband Transitions in Colloidal Nanocrystals [Invited]. Opt. Mater. Express **2018**, 8, 1174–1183.

(84) Law, M.; Beard, M. C.; Choi, S.; Luther, J. M.; Hanna, M. C.; Nozik, A. J. Determining the Internal Quantum Efficiency of PbSe Nanocrystal Solar Cells with the Aid of an Optical Model. Nano Lett. **2008**, 8, 3904–3910.

(85) Qu, J.; Goubet, N.; Livache, C.; Martinez, B.; Amelot, D.; Gréboval, C.; Chu, A.; Ramade, J.; Cruguel, H.; Ithurria, S.; et al. Intraband Mid-Infrared Transitions in Ag2Se Nanocrystals: Potential and Limitations for Hg-Free Low-Cost Photodetection. J. Phys. Chem. C **2018**, 122, 18161–18167.

(86) Sahu, A.; Khare, A.; Deng, D. D.; Norris, D. J. Quantum Confinement in Silver Selenide Semiconductor Nanocrystals. Chem. Commun. **2012**, 48, 5458–5460.

(87) Cryer, M. E.; Halpert, J. E. 300 Nm Spectral Resolution in the Mid-Infrared with Robust, High Responsivity Flexible Colloidal Quantum Dot Devices at Room Temperature. ACS Photonics **2018**, 5, 3009–3015.

(88) Lhuillier, E.; Dayen, J.-F.; Thomas, D. O.; Robin, A.; Doudin, B.; Dubertret, B. Nanoplatelets Bridging a Nanotrench: A New Architecture for Photodetectors with Increased Sensitivity. Nano Lett. **2015**, 15, 1736–1742.

(89) Wang, H.; Lhuillier, E.; Yu, Q.; Zimmers, A.; Dubertret, B.; Ulysse, C.; Aubin, H. Transport in a Single Self-Doped Nanocrystal. ACS Nano **2017**, 11, 1222–1229.

(90) Konstantatos, G.; Sargent, E. H. PbS Colloidal Quantum Dot Photoconductive Photodetectors: Transport, Traps, and Gain. Appl. Phys. Lett. **2007**, 91, 173505.

(91) Prins, F.; Buscema, M.; Seldenthuis, J. S.; Etaki, S.; Buchs, G.; Barkelid, M.; Zwiller, V.; Gao, Y.; Houtepen, A. J.; Siebbeles, L. D. A.; et al. Fast and Efficient Photodetection in Nanoscale Quantum-Dot Junctions. Nano Lett. **2012**, 12, 5740–5743.

(92) Böberl, M.; Kovalenko, M. V.; Gamerith, S.; List, E. J. W.; Heiss, W. Inkjet-Printed Nanocrystal Photodetectors Operating up to 3 Mm Wavelengths. Adv. Mater. **2007**, 19, 3574–3578.

(93) Hetsch, F.; Zhao, N.; Kershaw, S. V.; Rogach, A. L. Quantum Dot Field Effect Transistors. Mater. Today **2013**, 16, 312–325.

(94) Gréboval, C.; Noumbe, U.; Goubet, N.; Livache, C.; Ramade, J.; Qu, J.; Chu, A.; Martinez, B.; Prado, Y.; Ithurria, S.; et al. Field-Effect Transistor and Photo-Transistor of Narrow-Band-Gap Nanocrystal Arrays Using Ionic Glasses. Nano Lett. **2019**, 19, 3981–3986.

(95) Chen, M.; Lu, H.; Abdelazim, N. M.; Zhu, Y.; Wang, Z.; Ren, W.; Kershaw, S. V.; Rogach, A. L.; Zhao, N. Mercury Telluride Quantum Dot Based Phototransistor Enabling High-Sensitivity Room-Temperature Photodetection at 2000 nm. ACS Nano **2017**, 11, 5614–5622.

(96) Konstantatos, G.; Badioli, M.; Gaudreau, L.; Osmond, J.; Bernechea, M.; Arquer, F. P. G. de; Gatti, F.; Koppens, F. H. L. Hybrid Graphene–Quantum Dot Phototransistors with Ultrahigh Gain. Nat. Nanotechnol. **2012**, 7, 363–368.

(97) Dong, Y.; Chen, M.; Yiu, W. K.; Zhu, Q.; Zhou, G.; Kershaw, S. V.; Ke, N.; Wong, C. P.; Rogach, A. L.; Zhao, N. Solution Processed Hybrid Polymer: HgTe Quantum Dot Phototransistor with High Sensitivity and Fast Infrared Response up to 2400 Nm at Room Temperature. Adv. Sci. **2020**, 7, 2000068.

(98) Tang, X.; Ackerman, M. M.; Chen, M.; Guyot-Sionnest, P. Dual-Band Infrared Imaging Using Stacked Colloidal Quantum Dot Photodiodes. Nat. Photonics **2019**, 13, 277–282.

(99) Chuang, C.-H. M.; Brown, P. R.; Bulović, V.; Bawendi, M. G. Improved Performance and Stability in Quantum Dot Solar Cells through Band Alignment Engineering. Nat. Mater. **2014**, 13, 796–801.

(100) Ramade, J.; Qu, J.; Chu, A.; Gréboval, C.; Livache, C.; Goubet, N.; Martinez, B.; Vincent, G.; Lhuillier, E. Potential of Colloidal Quantum Dot Based Solar Cells for Near-Infrared Active Detection. ACS Photonics **2020**, 7, 272–278.

(101) Im, S. H.; Kim, H.; Kim, S. W.; Kim, S.-W.; Seok, S. I. Efficient HgTe Colloidal Quantum Dot-Sensitized near-Infrared Photovoltaic Cells. Nanoscale **2012**, 4, 1581–1584.

(102) Nam, M.; Kim, S.; Kim, S.; Jeong, S.; Kim, S.-W.; Lee, K. Near-Infrared-Sensitive Bulk Heterojunction Solar Cells Using Nanostructured Hybrid Composites of HgTe Quantum Dots and a Low-Bandgap Polymer. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **2014**, 126, 163–169.

(103) Tang, X.; Ackerman, M. M.; Shen, G.; Guyot-Sionnest, P. Towards Infrared Electronic Eyes: Flexible Colloidal Quantum Dot Photovoltaic Detectors Enhanced by Resonant Cavity. Small **2019**, 15, 1804920.

(104) Ackerman, M. M.; Chen, M.; Guyot-Sionnest, P. HgTe Colloidal Quantum Dot Photodiodes for Extended Short-Wave Infrared Detection. Appl. Phys. Lett. **2020**, 116, 083502.

(105) Tang, X.; Ackerman, M. M.; Guyot-Sionnest, P. Thermal Imaging with Plasmon Resonance Enhanced HgTe Colloidal Quantum Dot Photovoltaic Devices. ACS Nano **2018**, 12, 7362–7370.

(106) Buurma, C.; Pimpinella, R. E.; Ciani, A. J.; Feldman, J. S.; Grein, C. H.; Guyot-Sionnest, P. In MWIR imaging with low cost colloidal quantum dot films; Proc. SPIE 9933: San Diego, California, United States, **2016**; p 993303–993310.

(107) Ciani, A. J.; Pimpinella, R. E.; Grein, C. H.; Guyot-Sionnest, P. Colloidal Quantum Dots for Low-Cost MWIR Imaging; Andresen, B. F., Fulop, G. F., Hanson, C. M., Miller, J. L., Norton, P. R., Eds.; Baltimore, Maryland, United States, **2016**; p 981919.

(108) Chu, A.; Martinez, B.; Ferré, S.; Noguier, V.; Gréboval, C.; Livache, C.; Qu, J.; Prado, Y.; Casaretto, N.; Goubet, N.; et al. HgTe Nanocrystals for SWIR Detection and Their Integration up to the Focal Plane Array. ACS Appl. Mater. Interfaces **2019**, 11, 33116–33123.

(109) Greboval, C.; Ferre, S.; Noguier, V.; Chu, A.; Qu, J.; Chee, S.-S.; Vincent, G.; Lhuillier, E. Infrared Narrow Band Gap Nanocrystals: Recent Progresses Relative to Imaging and Active Detection. ArXiv200111554 Cond-Mat Physicsphysics **2020**.

(110) Kovalenko, M. V.; Kaufmann, E.; Pachinger, D.; Roither, J.; Huber, M.; Stangl, J.; Hesser, G.; Schäffler, F.; Heiss, W. Colloidal HgTe Nanocrystals with Widely Tunable Narrow Band Gap Energies: From Telecommunications to Molecular Vibrations. J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 3516–3517.

(111) Chee, S.-S.; Gréboval, C.; Magalhaes, D. V.; Ramade, J.; Chu, A.; Qu, J.; Rastogi, P.; Khalili, A.; Dang, T. H.; Dabard, C.; et al. Charge Dissociation in HgTe Quantum Dot Arrays. [SUBMITTED] **2021**.

(112) Lhuillier, E.; Keuleyan, S.; Guyot-Sionnest, P. Optical Properties of HgTe Colloidal Quantum Dots. Nanotechnology **2012**, 23, 175705.

(113) Heine, C.; Morf, R. H. Submicrometer Gratings for Solar Energy Applications. Appl. Opt. **1995**, 34, 2476–2482.

(114) Sai, H.; Fujiwara, H.; Kondo, M. Back Surface Reflectors with Periodic Textures Fabricated by Self-Ordering Process for Light Trapping in Thin-Film Microcrystalline Silicon Solar Cells. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **2009**, 93, 1087–1090.

(115) Zhu, J.; Yu, Z.; Burkhard, G. F.; Hsu, C.-M.; Connor, S. T.; Xu, Y.; Wang, Q.; McGehee, M.; Fan, S.; Cui, Y. Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays. Nano Lett. **2009**, 9, 279–282.

(116) Vanecek, M.; Babchenko, O.; Purkrt, A.; Holovsky, J.; Neykova, N.; Poruba, A.; Remes, Z.; Meier, J.; Kroll, U. Nanostructured Three-Dimensional Thin Film Silicon Solar Cells with Very High Efficiency Potential. Appl. Phys. Lett. **2011**, 98, 163503.

(117) Massiot, I.; Vandamme, N.; Bardou, N.; Dupuis, C.; Lemaître, A.; Guillemoles, J.-F.; Collin, S. Metal Nanogrid for Broadband Multiresonant Light-Harvesting in Ultrathin GaAs Layers. ACS Photonics **2014**, 1, 878–884.

(118) Verdun, M.; Portier, B.; Jaworowicz, K.; Jaeck, J.; Lelarge, F.; Guilet, S.; Dupuis, C.; Haïdar, R.; Pardo, F.; Pelouard, J.-L. Guided-Mode Resonator for Thin InGaAs P-i-N Short-Wave Infrared Photo-Diode. Appl. Phys. Lett. **2016**, 108, 053501.

(119) Derkacs, D.; Lim, S. H.; Matheu, P.; Mar, W.; Yu, E. T. Improved Performance of Amorphous Silicon Solar Cells via Scattering from Surface Plasmon Polaritons in Nearby Metallic Nanoparticles. Appl. Phys. Lett. **2006**, 89, 093103.

(120) Nakayama, K.; Tanabe, K.; Atwater, H. A. Plasmonic Nanoparticle Enhanced Light Absorption in GaAs Solar Cells. Appl. Phys. Lett. **2008**, 93, 121904.

(121) Ouyang, Z.; Pillai, S.; Beck, F.; Kunz, O.; Varlamov, S.; Catchpole, K. R.; Campbell, P.; Green, M. A. Effective Light Trapping in Polycrystalline Silicon Thin-Film Solar Cells by Means of Rear Localized Surface Plasmons. Appl. Phys. Lett. **2010**, 96, 261109.

(122) Wu, J.-L.; Chen, F.-C.; Hsiao, Y.-S.; Chien, F.-C.; Chen, P.; Kuo, C.-H.; Huang, M. H.; Hsu, C.-S. Surface Plasmonic Effects of Metallic Nanoparticles on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. ACS Nano **2011**, 5, 959–967.

(123) Beck, F. J.; Stavrinadis, A.; Diedenhofen, S. L.; Lasanta, T.; Konstantatos, G. Surface Plasmon Polariton Couplers for Light Trapping in Thin-Film Absorbers and Their Application to Colloidal Quantum Dot Optoelectronics. ACS Photonics **2014**, 1, 1197–1205.

(124) Diedenhofen, S. L.; Kufer, D.; Lasanta, T.; Konstantatos, G. Integrated Colloidal Quantum Dot Photodetectors with Color-Tunable Plasmonic Nanofocusing Lenses. Light Sci. Appl. **2015**, 4, e234–e234.

(125) Baek, S.-W.; Ouellette, O.; Jo, J. W.; Choi, J.; Seo, K.-W.; Kim, J.; Sun, B.; Lee, S.-H.; Choi, M.-J.; Nam, D.-H.; et al. Infrared Cavity-Enhanced Colloidal Quantum Dot Photovoltaics Employing Asymmetric Multilayer Electrodes. ACS Energy Lett. **2018**, 3, 2908–2913.

(126) Prins, F.; Kim, D. K.; Cui, J.; De Leo, E.; Spiegel, L. L.; McPeak, K. M.; Norris, D. J. Direct Patterning of Colloidal Quantum-Dot Thin Films for Enhanced and Spectrally Selective Out-Coupling of Emission. Nano Lett. **2017**, 17, 1319–1325.

(127) Le-Van, Q.; Le Roux, X.; Aassime, A.; Degiron, A. Electrically Driven Optical Metamaterials. Nat. Commun. **2016**, 7, 12017.

(128) Konstantatos, G.; Sargent, E. H. Nanostructured Materials for Photon Detection. Nat. Nanotechnol. **2010**, 5, 391–400.

(129) Schuller, J. A.; Barnard, E. S.; Cai, W.; Jun, Y. C.; White, J. S.; Brongersma, M. L. Plasmonics for Extreme Light Concentration and Manipulation. Nat. Mater. **2010**, 9, 193–204.

(130) Yifat, Y.; Ackerman, M.; Guyot-Sionnest, P. Mid-IR Colloidal Quantum Dot Detectors Enhanced by Optical Nano-Antennas. Appl. Phys. Lett. **2017**, 110, 041106.

(131) Chen, M.; Shao, L.; Kershaw, S. V.; Yu, H.; Wang, J.; Rogach, A. L.; Zhao, N. Photocurrent Enhancement of HgTe Quantum Dot Photodiodes by Plasmonic Gold Nanorod Structures. ACS Nano **2014**, 8, 8208–8216.

(132) Tang, X.; Wu, G. fu; Lai, K. W. C. Plasmon Resonance Enhanced Colloidal HgSe Quantum Dot Filterless Narrowband Photodetectors for Mid-Wave Infrared. J. Mater. Chem. C **2017**, 5, 362–369.

(133) Tang, X.; Ackerman, M. M.; Guyot-Sionnest, P. Thermal Imaging with Plasmon Resonance Enhanced HgTe Colloidal Quantum Dot Photovoltaic Devices. ACS Nano **2018**, 12, 7362–7370.

(134) Wood, R. W. XLII. On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum. Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. **1902**, 4, 396–402.

(135) Hessel, A.; Oliner, A. A. A New Theory of Wood's Anomalies on Optical Gratings. Appl. Opt. **1965**, 4, 1275–1297.

(136) Rayleigh, Lord. On the Dynamical Theory of Gratings. Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character **1907**, 79, 399–416.

(137) Collin, S.; Pardo, F.; Pelouard, J.-L. Waveguiding in Nanoscale Metallic Apertures. Opt. Express **2007**, 15, 4310–4320.

(138) Cattoni, A.; Ghenuche, P.; Haghiri-Gosnet, A.-M.; Decanini, D.; Chen, J.; Pelouard, J.-L.; Collin, S. $\Lambda 3/1000$ Plasmonic Nanocavities for Biosensing Fabricated by Soft UV Nanoimprint Lithography. Nano Lett. **2011**, 11, 3557–3563.

(139) Koechlin, C.; Bouchon, P.; Pardo, F.; Pelouard, J.-L.; Haïdar, R. Analytical Description of Subwavelength Plasmonic MIM Resonators and of Their Combination. Opt. Express **2013**, 21, 7025–7032.

(140) Bouchon, P.; Koechlin, C.; Pardo, F.; Haïdar, R.; Pelouard, J.-L. Wideband Omnidirectional Infrared Absorber with a Patchwork of Plasmonic Nanoantennas. Opt. Lett. **2012**, 37, 1038–1040.

(141) Chevalier, P.; Bouchon, P.; Haïdar, R.; Pardo, F. Optical Helmholtz Resonators. Appl. Phys. Lett. **2014**, 105, 071110.

(142) Chevalier, P.; Bouchon, P.; Greffet, J.-J.; Pelouard, J.-L.; Haïdar, R.; Pardo, F. Giant Field Enhancement in Electromagnetic Helmholtz Nanoantenna. Phys. Rev. B **2014**, 90, 195412.

(143) Sakat, E.; Vincent, G.; Ghenuche, P.; Bardou, N.; Dupuis, C.; Collin, S.; Pardo, F.; Haïdar, R.; Pelouard, J.-L. Free-Standing Guided-Mode Resonance Band-Pass Filters: From 1D to 2D Structures. Opt. Express **2012**, 20, 13082–13090.

(144) Sakat, E.; Héron, S.; Bouchon, P.; Vincent, G.; Pardo, F.; Collin, S.; Pelouard, J.-L.; Haïdar, R. Metal-Dielectric Bi-Atomic Structure for Angular-Tolerant Spectral Filtering. Opt. Lett. **2013**, 38, 425–427.

(145) Hugonin, J.-P.; Lalanne, P. Reticolo Software for Grating Analysis. Reticolo Softw. Grating Anal. Inst. Opt. Orsay Fr. **2005**.

(146) Olmon, R. L.; Slovick, B.; Johnson, T. W.; Shelton, D.; Oh, S.-H.; Boreman, G. D.; Raschke, M. B. Optical Dielectric Function of Gold. Phys. Rev. B **2012**, 86, 235147.

(147) Moharam, M. G.; Grann, E. B.; Pommet, D. A.; Gaylord, T. K. Formulation for Stable and Efficient Implementation of the Rigorous Coupled-Wave Analysis of Binary Gratings. JOSA A **1995**, 12, 1068–1076.

(148) Lalanne, P.; Morris, G. M. Highly Improved Convergence of the Coupled-Wave Method for TM Polarization. JOSA A **1996**, 13, 779–784.

(149) Moreels, I.; Lambert, K.; De Muynck, D.; Vanhaecke, F.; Poelman, D.; Martins, J. C.; Allan, G.; Hens, Z. Composition and Size-Dependent Extinction Coefficient of Colloidal PbSe Quantum Dots. Chem. Mater. **2007**, 19, 6101–6106.

(150) Rastogi, P.; Chu, A.; Dang, T.; Prado, Y.; Gréboval, C.; Qu, J.; Dabard, C.; Khalili, A.; Dandeu, E.; Fix, B.; et al. Complex Optical Index of HgTe Nanocrystal Infrared Thin Films and Its Use for Short Wave Infrared Photodiode Design. [SUBMETTED] **2020**.

(151) McPeak, K. M.; Jayanti, S. V.; Kress, S. J. P.; Meyer, S.; Iotti, S.; Rossinelli, A.; Norris, D. J. Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes. ACS Photonics **2015**, 2, 326–333.

(152) Olkhovets, A.; Hsu, R.-C.; Lipovskii, A.; Wise, F. W. Size-Dependent Temperature Variation of the Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots. Phys. Rev. Lett. **1998**, 81, 3539–3542.

(153) Suri, M.; Hazarika, A.; Larson, B. W.; Zhao, Q.; Vallés-Pelarda, M.; Siegler, T. D.; Abney, M. K.; Ferguson, A. J.; Korgel, B. A.; Luther, J. M. Enhanced Open-Circuit Voltage of Wide-Bandgap Perovskite Photovoltaics by Using Alloyed $(FA_{1-x}Cs_x)Pb(I_{1-x}Br_x)3$ Quantum Dots. ACS Energy Lett. **2019**, 4, 1954–1960.

(154) Masi, S.; Echeverría-Arrondo, C.; Salim, K. M. M.; Ngo, T. T.; Mendez, P. F.; López-Fraguas, E.; Macias-Pinilla, D. F.; Planelles, J.; Climente, J. I.; Mora-Seró, I. Chemi-Structural Stabilization of Formamidinium Lead Iodide Perovskite by Using Embedded Quantum Dots. ACS Energy Lett. **2020**, 5, 418–427.

(155) Ning, Z.; Gong, X.; Comin, R.; Walters, G.; Fan, F.; Voznyy, O.; Yassitepe, E.; Buin, A.; Hoogland, S.; Sargent, E. H. Quantum-Dot-in-Perovskite Solids. Nature **2015**, 523, 324–328.

(156) Yang, Z.; Janmohamed, A.; Lan, X.; García de Arquer, F. P.; Voznyy, O.; Yassitepe, E.; Kim, G.-H.; Ning, Z.; Gong, X.; Comin, R.; et al. Colloidal Quantum Dot Photovoltaics Enhanced by Perovskite Shelling. Nano Lett. **2015**, 15, 7539–7543.

(157) Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. Nano Lett. **2015**, 15, 3692–3696.

(158) Protesescu, L.; Yakunin, S.; Kumar, S.; Bär, J.; Bertolotti, F.; Masciocchi, N.; Guagliardi, A.; Grotevent, M.; Shorubalko, I.; Bodnarchuk, M. I.; et al. Dismantling the "Red Wall" of Colloidal Perovskites: Highly Luminescent Formamidinium and Formamidinium–Cesium Lead Iodide Nanocrystals. ACS Nano **2017**, 11, 3119–3134.

(159) Jellicoe, T. C.; Richter, J. M.; Glass, H. F. J.; Tabachnyk, M.; Brady, R.; Dutton, S. E.; Rao, A.; Friend, R. H.; Credgington, D.; Greenham, N. C.; et al. Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Nanocrystals. J. Am. Chem. Soc. **2016**, 138, 2941–2944.

(160) Sanehira, E. M.; Tremolet de Villers, B. J.; Schulz, P.; Reese, M. O.; Ferrere, S.; Zhu, K.; Lin, L. Y.; Berry, J. J.; Luther, J. M. Influence of Electrode Interfaces on the Stability of Perovskite Solar Cells: Reduced Degradation Using MoO_x/Al for Hole Collection. ACS Energy Lett. **2016**, 1, 38–45.

(161) Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The Emergence of Perovskite Solar Cells. Nat. Photonics **2014**, 8, 506–514.

(162) Chen, H.; Xiang, S.; Li, W.; Liu, H.; Zhu, L.; Yang, S. Inorganic Perovskite Solar Cells: A Rapidly Growing Field. Sol. RRL **2018**, 2, 1700188.

(163) Chang, L.-Y.; Lunt, R. R.; Brown, P. R.; Bulović, V.; Bawendi, M. G. Low-Temperature Solution-Processed Solar Cells Based on PbS Colloidal Quantum Dot/CdS Heterojunctions. Nano Lett. **2013**, 13, 994–999.

(164) Sargent, E. H. Solar Cells, Photodetectors, and Optical Sources from Infrared Colloidal Quantum Dots. Adv. Mater. **2008**, 20, 3958–3964.
(165) Guyot-Sionnest, P.; Roberts, J. A. Background Limited Mid-Infrared Photodetection with Photovoltaic HgTe Colloidal Quantum Dots. Appl. Phys. Lett. **2015**, 107, 253104.
(166) Ackerman, M. M.; Tang, X.; Guyot-Sionnest, P. Fast and Sensitive Colloidal Quantum Dot Mid-Wave Infrared Photodetectors. ACS Nano **2018**, 12, 7264–7271.
(167) Szuszkiewicz, W.; Witowski, A. M.; Grynberg, M. The Dynamic Dielectric Function in HgSe and HgTe. Phys. Status Solidi B **1978**, 87, 637–645.
(168) Moritani, A.; Sekiya, H.; Taniguchi, K.; Hamaguchi, C.; Nakai, J.; Makabe, R. Optical Constants of HgTe and HgSe. Jpn. J. Appl. Phys. **1971**, 10, 1410.
(169) Tompkins, H., G.; Irene, E., A. Hnadbook of Ellipsometry, William Andrew.; 2005.
(170) Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press/Taylor and Francis.; 2008.
(171) Chu, A.; Gréboval, C.; Goubet, N.; Martinez, B.; Livache, C.; Qu, J.; Rastogi, P.; Bresciani, F. A.; Prado, Y.; Suffit, S.; et al. Near Unity Absorption in Nanocrystal Based Short Wave Infrared Photodetectors Using Guided Mode Resonators. ACS Photonics **2019**, 6, 2553–2561.
(172) Rastogi, P.; Chu, A.; Gréboval, C.; Qu, J.; Noumbé, U. N.; Chee, S.-S.; Goyal, M.; Khalili, A.; Xu, X. Z.; Cruguel, H.; et al. Pushing Absorption of Perovskite Nanocrystals into the Infrared. Nano Lett. **2020**, 20, 3999–4006.
(173) Chen, M.; Shen, G.; Guyot-Sionnest, P. State-Resolved Mobility of 1 $cm_2/(Vs)$ with HgSe Quantum Dot Films. J. Phys. Chem. Lett. **2020**, 11, 2303–2307.
(174) Rosencher, E.; Vinter, B. Optoelectronis, 2nd edition.; Cambridge University Press, 2002.
(175) Śniadower, L.; Ivanov-Omsky, V. I.; Dziuba, Z. Determination of the Effective Mass of Electrons in HgTe. Phys. Status Solidi B **1965**, 8, K43–K45.
(176) Harrison, P. Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor, 2nd edition.; Wiley: Chichester, 2005.
(177) Im, H.; Bantz, K. C.; Lindquist, N. C.; Haynes, C. L.; Oh, S.-H. Vertically Oriented Sub-10-nm Plasmonic Nanogap Arrays. Nano Lett. **2010**, 10, 2231–2236.

Couplage lumière-matière au sein de détecteur infrarouge à base de nanocristaux colloïdaux

Résumé : Les nanocristaux colloïdaux sont des nanoparticules dont la croissance se fait en solution. Lorsque la taille de ceux-ci est suffisamment faible, des effets de confinement quantique apparaissent et leurs propriétés optiques deviennent ajustables avec leur taille. Ces nanocristaux sont en particulier utilisés pour leur luminescence dans le visible mais peuvent aussi être utilisés pour réaliser de la photodétection dans la gamme infrarouge.

Les nanocristaux de HgTe et PbS présentent des propriétés d'absorption dans l'infrarouge. Le mécanisme de transport au sein d'un film de nanocristaux induit leur utilisation sous forme de couches minces, réduisant l'absorption et conduisant à des performances modestes. L'objectif de mon doctorat est d'augmenter le couplage lumière-matière au sein de film de nanocristaux afin d'augmenter l'absorption et donc la réponse. En particulier je démontrerai la possibilité de nanostructurer les électrodes afin d'induire des résonances de modes guidés pour des films de nanocristaux. L'utilisation de ces nanoélectrodes induit une augmentation de la réponse de deux à trois ordres de grandeur grâce à une augmentation de l'absorption et du gain photoconducteur. L'utilisation de telles résonances est une méthode versatile puisqu'elle peut être appliquée à différents matériaux, à différentes longueurs d'onde et pour différentes géométries.

Enfin dans une dernière partie je présenterai un dispositif permettant d'exalter les propriétés de transport au sein d'un film de nanocristaux. Ce dispositif atteint une détectivité de 10^{12} Jones à 2.5 µm, 1 V et à 200 K, ce qui est comparable avec des détecteurs conventionnels.

Light-matter coupling in nanocrystal-based infrared photodetectors

Abstract: Colloidal nanocrystals are nanoparticles grown in solution. When their dimension is reduced below the Bohr radius, quantum confinement appears: optical properties depend on the size of the crystal. These nanocrystals are currently used for their visible emission properties but can also be applied for infrared photodetection.

Mercury and lead chalcogenide (and in particular HgTe and PbS) absorb in the infrared. The hopping transport associated with nanocrystal array induced the use of thin film. The absorption of such film remains low and so does their performance. My work consists in induce light-matter coupling within a nanocrystal array in order to boost the absorption and the responsivity. Using nanostructured electrodes, it is possible to induce guided mode resonances within nanocrystal thin films. The responsivity of such devices presents an increase of a factor 102 – 103 compared to a film on conventional electrodes due to an enlargement of the absorption and the photoconductive gain both. This method is versatile and can be used for different materials, at different wavelengths and for different device geometries.

In a last part, I will show a device that improve transport properties in a nanocrystal film. This device has a detectivity of 10^{12} Jones at 2.5 µm, 1 V and 200 K, which is comparable with commercial detectors.