



HAL
open science

Étude et contrôle de la densité de porteurs dans des nanocristaux à faible bande interdite : application à la détection infrarouge

Charlie Gréboval

► To cite this version:

Charlie Gréboval. Étude et contrôle de la densité de porteurs dans des nanocristaux à faible bande interdite : application à la détection infrarouge. Matériaux. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS221 . tel-03595012v2

HAL Id: tel-03595012

<https://theses.hal.science/tel-03595012v2>

Submitted on 3 Mar 2022

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.



THÈSE DE DOCTORAT DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique

École doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

réalisée

à l'Institut des Nanosciences de Paris (Sorbonne Université)

par

Charlie GRÉBOVAL

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse :

**Étude et contrôle de la densité de porteurs dans des nanocristaux
à faible bande interdite : application à la détection infrarouge**

Soutenue le 1^{er} octobre 2021

devant le jury composé de :

M. Philippe LAFARGE (MPQ, Paris)
M. Antonio TEJEDA (LPS, Orsay)
M. Abhay SHUKLA (IMPMC, Paris)
Mme. Juliette MANGENEY (LPENS, Paris)
M. Jean-Luc REVERCHON (Thales, Palaiseau)
M. Emmanuel LHUILLIER (INSP, Paris)

RAPPORTEUR
RAPPORTEUR
EXAMINATEUR
EXAMINATRICE
EXAMINATEUR
DIRECTEUR DE THESE

Table des matières

I	Nanocristaux à faible bande interdite pour la détection infrarouge.....	16
I.1	Les chalcogénures de mercure, des matériaux adaptés à la détection infrarouge ...	16
I.1.A	Détection infrarouge et applications.....	16
I.1.A.1	Les détecteurs infrarouges	16
I.1.A.1.a	Le spectre infrarouge.....	16
I.1.A.1.b	Les photodétecteurs infrarouges.....	18
I.1.A.1.c	Les détecteurs thermiques	20
I.1.A.2	Premières utilisations du tellure de mercure	21
I.1.A.2.a	Contexte historique.....	21
I.1.A.2.b	Structure électronique.....	21
I.1.B	Nanocristaux de HgTe	22
I.1.B.1	Structure électronique et confinement quantique.....	22
I.1.B.2	Boîtes quantiques de HgTe.....	24
I.1.B.3	Nanoplaquettes.....	26
I.1.C	Transport et chimies de surface.....	28
I.1.C.1	Transport par sauts dans un film de nanocristaux.....	28
I.1.C.2	Échange de ligands en phase solide.....	29
I.1.C.3	Formulation d'une encre	30
I.2	Des nanoparticules au dispositif.....	32
I.2.A	Fabrication en salle blanche.....	32
I.2.A.1	Lithographie UV.....	32
I.2.A.2	Lithographie électronique.....	33
I.2.B	Types de dispositifs existants	33
I.2.B.1	Photoconducteurs.....	33
I.2.B.2	Photodiodes	35
I.2.C	Caractérisation et figures de mérite.....	36
I.2.C.1	Mesures de transport	36
I.2.C.1.a	Caractéristique I-V.....	36
I.2.C.1.b	Courbe de transfert.....	38
I.2.C.1.c	Mesures en température et énergie d'activation	39
I.2.C.1.d	Réponse en fréquence ($A.W^{-1}$).....	40
I.2.C.1.e	Réponse spectrale	42
I.2.C.2	Figures de mérite pour la détection infrarouge.....	43
I.2.C.2.a	Bruit.....	43

1.2.C.2.b	Détektivité ($\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$).....	45
1.2.C.2.c	Autres figures de mérites pour la détection infrarouge.....	45
1.3	Dispositifs sur matrices à plan focal	46
1.3.A	Motivations et contexte.....	46
1.3.A.1	Caméras infrarouges à bas coût.....	46
1.3.A.2	Applications potentielles.....	48
1.3.A.3	État de l'art des imageurs à base de nanocristaux.....	48
1.3.B	Circuit de lecture photoconducteur, preuve de concept.....	49
1.3.B.1	Dépôt de la couche active	49
1.3.B.2	Premières images	51
1.3.B.3	Perspectives.....	52
2	Étude de la structure électronique par photoémission résolue en temps	54
2.1	Photoémission.....	56
2.1.A	Photoémission statique.....	56
2.1.B	Photoémission dynamique.....	58
2.1.B.1	Courbure de bande aux interfaces.....	58
2.1.B.2	Photoémission pompe-sonde.....	59
2.2	Effet du confinement sur la dynamique des porteurs majoritaires	62
2.2.A	Matériaux et structure électronique	62
2.2.B	Évolution de la dynamique en fonction du confinement et de la dimensionnalité... 63	
2.3	Un outil pour sonder les couplages aux interfaces.....	64
2.3.A	Alignement de bande d'une cellule solaire : photoémission statique.....	65
2.3.B	Étude par photoémission résolue en temps.....	67
2.3.B.1	Sondage in-situ de la nature de porteurs majoritaires.....	67
2.3.B.2	Étude du couplage entre les couches d'extraction de trous	68
2.3.C	Application aux pérovskites : FAPI.....	71
2.3.C.1	Alignement de bande d'un film de nanocristaux de pérovskite FAPI.....	71
2.3.C.2	Optimisation de l'alignement de bande : photodiodes à base de HgTe.....	74
2.4	Conclusion	75
3	Contrôle de la densité de porteurs par transistor à effet de champ.....	76
3.1	Le transistor à effet de champ pour mesurer le transport dans les films de NCs	77
3.1.A	Une technique particulièrement adaptée	77
3.1.B	Nature des porteurs.....	78
3.1.C	Mobilité.....	80
3.2	Développement de nouvelles grilles.....	81
3.2.A	Diélectrique.....	81

3.2.B	Électrolyte	82
3.2.C	Verre ionique : LaF ₃	83
3.2.C.1	Une grille pour les nanocristaux de HgTe	83
3.2.C.2	Application à d'autres matériaux	85
3.2.D	Ferroélectrique : STO.....	87
3.3	Comparaison et utilisations.....	90
3.3.A	Température de fonctionnement.....	91
3.3.B	Vitesse de balayage	92
3.3.C	Limites et conclusion	93
4	Phototransistors	96
4.1	Motivations.....	97
4.1.A	Contrôle du courant d'obscurité	97
4.1.B	Une réponse ajustable	98
4.1.C	Le diktat du transistor.....	99
4.1.D	Le produit gain-bande passante.....	101
4.2	Vers la formation d'une jonction p-n au sein du canal.....	102
4.2.A	Hétérostructures graphène/nanocristaux.....	103
4.2.B	Fabrication et caractérisation des différents éléments	104
4.2.C	Alignement de bande sous grille.....	108
4.2.D	Réponse sous illumination	111
4.3	Vers d'autres géométries de phototransistors	116
4.3.A	Phototransistor en géométrie verticale	116
4.3.B	Grilles localisées spatialement.....	119
4.3.C	Couplage à un résonateur	122
4.3.D	Conclusion.....	126
5	Conclusion et perspectives	128
6	Annexes	130
6.1	Synthèse de nanocristaux de HgTe	130
6.2	Formulation d'une encre à base de nanocristaux de HgTe	130
7	Références.....	132

Notations et Abréviations

Constantes

Symbole	Valeur	Description
e	$1.609 \times 10^{-19} \text{ C}$	Charge de l'électron
c	$299\,792\,485 \text{ m.s}^{-1}$	Vitesse de la lumière
h	$6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$	Constante de Planck
\hbar	$1.05 \times 10^{-34} \text{ J.s}$	Constante de Planck réduite
k_B	$1.38 \times 10^{23} \text{ J.K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
m_0	$9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$	Masse de l'électron
ϵ_0	$8.85 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3}.\text{kg}^{-1}.\text{s}^4.\text{A}^2$	Permittivité diélectrique du vide

Abréviations

Abréviation	Signification
NC	<i>Nanocrystal</i> , Nanocristal
CQD	<i>Colloidal Quantum Dot</i> , Boîte quantique colloïdale
NPL	<i>Nanoplatelet</i> , Nanoplaquette
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i> , Épitaxie par jet moléculaire
VB, CB	<i>Valence Band</i> , <i>Conduction Band</i> , Bande de valence, Bande de conduction
IR, NIR	<i>Infrared</i> , <i>Near Infrared</i> , Infrarouge, Proche Infrarouge
SWIR, eSWIR	<i>(extended) Short Wave Infrared</i> , Infrarouge à ondes courtes (étendu)
MWIR	<i>Mid Wave Infrared</i> , Moyen infrarouge
LWIR, FIR	<i>Long Wave Infrared</i> , <i>Far Infrared</i> , Infrarouge lointain
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
FPA	<i>Focal Plane Array</i> , Matrice à plan focal
FET	<i>Field Effect Transistor</i> , Transistor à effet de champ
XPS	<i>X-ray Photoemission Spectroscopy</i> , Spectroscopie de photoémission X
TRXPS	Spectroscopie de photoémission résolue en temps
SPV	<i>Surface PhotoVoltage</i> , Photo-charge de surface

EDT	Éthanedithiol
DDT	Dodécaneéthiol
MPOH	Mercaptoéthanol
TOP	Triocetylphosphine
PEG	Polyéthylène glycol
DMF	Diméthylformamide
DTGS	Sulfate de triglycérine deutéré

Notations

Notation	Description
T	Température
$h\nu$	Énergie de photon
k	Vecteur d'onde
λ	Longueur d'onde
R	Rayon d'un nanocristal
a_0	Rayon de Bohr de l'exciton
E_{bulk}	Énergie de bande interdite du matériau massif
E_g	Énergie de bande interdite du nanocristal
m_e^*, m_h^*	Masses effectives de l'électron et du trou
τ_{hop}	Temps caractéristique de saut
L_D	Longueur de diffusion
μ	Mobilité
V_{DS}	Tension drain-source
V_{GS}	Tension grille-source
I_{DS}	Courant drain-source
I_{GS}	Courant grille-source
E_F	Niveau de Fermi
KE	Énergie cinétique mesurée en XPS
BE	Énergie de liaison mesurée en XPS
$V_B - E_F$	Différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de valence
P_{opt}	Puissance optique incidente
B_λ	Radiance spectrale du corps noir
n	Indice optique
I_{dark}	Courant d'obscurité

I_{light}	Courant sous illumination
I_{photo}	Photocourant
V_{OC}	Tension de circuit ouvert
I_{SC}	Courant de court-circuit
E_A	Énergie d'activation thermique du courant d'obscurité
\mathcal{R}	Réponse d'un photodétecteur
S_I	Densité spectrale de bruit en courant
D^*	Déectivité spécifique

Remerciements

Ce travail de thèse a duré trois ans et n'aurait pas été possible sans l'aide d'un grand nombre de personnes que je souhaite remercier ici.

Tout d'abord je tiens à remercier mes deux rapporteurs Phillipe LAFARGE et Antonio TEJEDA qui ont accepté de lire attentivement mon manuscrit. Je remercie également les examinateurs Abhay Shukla, Juliette Mangeney et Jean-Luc Reverchon. J'aimerais remercier le jury dans son ensemble pour avoir pris le temps de lire mon manuscrit et permis un échange constructif lors de ma soutenance.

Je ne peux pas continuer cette liste de remerciements sans remercier Emmanuel Lhuillier sans qui cette thèse n'aurait pas été la même. Au-delà de ta solidité scientifique tu sais également être un très bon encadrant. Peu de doctorants ont la chance de pouvoir échanger plus que quotidiennement avec leur directeur de thèse et c'est pour moi une des principales clés de la réussite de cette thèse. Je ne compte plus les matins où, le couloir vide en général, tu arrives en disant : « tiens j'ai une idée pour toi, tu vas encore me détester ». Cela se traduisait souvent par un draft quelques mois plus tard. Pour toutes ces raisons, j'ai beaucoup apprécié travailler avec toi et ce n'est pas tout à fait fini on dirait. En plus de tout cela tu as réussi à créer un groupe de recherche avec un vrai esprit d'équipe et des thématiques variées (HgTe ne reste jamais loin) sans jamais dépasser la limite de 3 doctorants bien sûr.

Je souhaite remercier mes prédécesseurs du groupe OCN. Bertille Martinez, merci pour tous tes conseils pour faire des belles encres et tout le temps passé en salle blanche à faire des lithos à la chaîne. D'ailleurs depuis ton départ j'ai dû apprendre à ajouter 90 s sur le timer et ça n'a pas été facile ;). Merci à Clément Livache, à la fois pour ton aide sur les différents setups du labo mais aussi à l'atelier où l'on a passé plusieurs après-midis avec plus ou moins de succès je dois l'avouer. Du taraud au tour, en passant par la brasure je pense qu'on a fait le tour de l'atelier du deuxième au grand dam d'Emmanuel. Merci également à Junling Qu, tu as su t'approprier le sujet LED comme personne et fait briller les nanocristaux à 2 μm : congrats! Je suis sûr qu'avec ça tu trouveras un poste à Xian, sinon reviens nous voir.

Je remercie également les anciens et actuels post-doc du groupe à commencer par Nicolas Goubet pour tous les batchs fournis et les Chouffes partagées. Merci également à Julien Ramade pour tous les bons moments que l'on a passé ensemble et notamment ce 14 février où l'on visait le « WAI » avec la lampe de chasse. Merci à Prachi Rastogi et Amardeep Jagtap pour les conseils sur la fabrication des diodes et discussions nocturnes au synchrotron et également à Sang-Soo Chee, Claire Abadie et Stefano Piereni pour poursuivre le travail commencé.

Merci à Audrey Chu avec qui j'ai partagé ces trois années de thèse. C'était un plaisir de travailler avec toi, tu maîtrises Reticolo comme personne (même sans créer de fonction ;)). On a passé de bons moments à la fois devant les manips à tout débrancher pour mesurer le bruit mais aussi autour d'une (ou plus...) bière le vendredi soir. Bientôt tu seras maîtresse, je te souhaite beaucoup de patience !

Eva Izquierdo je peux te remercier deux fois, en tant qu'ancienne doctorante du LPEM lorsque je suis arrivé au laboratoire faire des synthèses de plaquette mais surtout en tant que binôme au cours de cette dernière année quand tu es revenue après une expérience humaine au nord de Paris. Ça a été un plaisir de travailler avec toi et on a fini par l'avoir cette encre stable ! Je suis sûr que tu maîtrises déjà l'art du stepper et que bientôt tu sortiras les meilleurs wafers du plateau.

Merci également à Marion Dufour pour tout le myristate de cadmium que je t'ai volé et pour tous les ragots partagés.

Au nouveaux (et moins nouveaux) doctorants, merci d'avoir rejoint le groupe et c'est maintenant sur vous que repose la suite. Adrien Khalili tu maîtrises le remplissage de Franck, le plus dur est donc passé, Tung Huu Dang *simulations don't have any secret for you anymore and you're the master of acquisition on the FTIR*, Huichen Zhang *you just arrived but already got the flavor of HgTe by preparing all those films*. Mariarosa maintenant que tu es presque doctorante tu auras la lourde tâche d'être responsable Blender du groupe.

Je dois également remercier l'équipe Physuf dans son ensemble et notamment Hervé Cruguel et Sébastien Royer. Hervé merci pour tous ces moments passés autour d'un café, d'une bière ou d'un synchrotron à discuter ragots et XPS. Sébastien tu as toujours répondu présent lorsque j'avais besoin d'aide ou d'un conseil en mécanique, merci. Cependant tu vas devoir me supporter un an de plus, mais promis je te rendrai tes outils à la fin.

Merci à Yoan Prado, pour toutes les synthèses que tu as faites ces deux dernières années, tu nous fais gagner un temps précieux. J'apprécie également toutes nos discussions autour de la chimie ou de la dernière série regardée. Pendant trois ans j'ai également passé un certain nombre de jours en salle blanche et je remercie Loïc Becerra et Erwan Dandeu pour leur aide. Après la chimie et la salle blanche je souhaite remercier Jean-Louis Fave qui a construit le cryostat que j'ai principalement utilisé pendant trois ans ainsi qu'un évaporateur maison qui, après plus de 20 ans, tient toujours ses promesses. Il permettrait même de gagner des paris...

La réussite de cette thèse est en partie due à une bonne collaboration avec Jean-François Dayen et Ulrich Noubé. Merci à tous les deux pour les échantillons fournis et à leur livraison assurée en personne par Ulrich. Tes quelques semaines de présence au labo ont été très prolifiques et cette collaboration ne devrait pas s'arrêter de sitôt.

Je remercie également Mathieu Silly pour nous avoir accueilli sur la ligne Tempo du synchrotron Soleil. Tu m'as beaucoup appris sur le fonctionnement de la ligne et de la machine, et as toujours répondu présent (même le weekend) lorsque quelque chose ne fonctionnait pas.

Merci à Pierre Potet, Simon Ferré, Victor Parahyba et Vincent Noguier de New Imaging Technologies sans qui nous n'aurions pas autant avancé du côté imagerie. L'année qui vient s'annonce prometteuse.

Je remercie tous les doctorants et post-docs de l'INSP et particulièrement Camille Lagoin, Ronan Delalande, Violette Steinmetz, Dylan Amelot, Sarah Vincent, Thomas Tran, Mathis Cameau, Kai Zhang et Angus Dunnett pour les bons moments partagés.

Cette liste de remerciement serait incomplète sans remercier le groupe SI2 du LPEM à l'ESPCI. Merci de m'avoir accueilli pour faire des synthèses de plaquettes au pendant mon stage de M2 puis au sein de l'équipe enseignante pour les TPs et les tutorats de MC. Un merci particulier à Sandrine Ithurria (dont le second prénom sera resté inconnu) pour tous tes conseils sur la synthèse des plaquettes et ton intuition très souvent juste mais aussi pour nos discussions sur la pâtisserie et les recettes de macarons. Je remercie également Thomas Pons pour ce que tu m'as appris sur les nanoparticules d'or et Nicolas Lequeux incollable en groupe d'espace. Le groupe SI2 ne serait pas complet sans ses doctorants, merci à Nicolas Moghaddam pour les plaquettes de HgTe et les mesures à SMIS, Subha Jana *thanks for the short discussions in the lab and good luck for your defense*, Alexandra Bogicevic tu es sur la dernière ligne droite. Po, Fanny, Sophia, Yuzhou, c'est à vous de prendre la relève, ça a l'air bien parti ! Pour finir je remercie Corentin Dabard avec qui on a passé de très bons moments à Soleil à chercher *Sidi Carbone* et je suis encore désolé pour la fin de la visite nocturne de Bagnaux.

J'arrive maintenant à la fin de ces remerciements, il me reste à remercier mes amis de l'ESPCI, Gaël, Lucile, JC, Julie, Romain, Lucas, Loïc, Ghid, Victor, Simon, Florence, Sandrine, Vincent, et toute la promotion I33. Un merci particulier à Caroline ma binôme pendant 3 ans avec qui j'ai découvert mon appétence pour les manips, ce qui m'a bien servi en thèse.

Je n'en serais pas arrivé là bien sûr sans mes parents qui m'ont toujours encouragé que ce soit petit ou quand j'ai quitté ma province pour la prépa. Vous avez toujours su combler ma curiosité, merci. Je souhaite une bonne saison à ma sœur Théa qui a trouvé un parfait équilibre entre la kiné et le football.

Enfin je ne pourrais pas terminer sans te remercier Marine. Après 8 ans tu me supportes toujours tous les jours, tu as la patience d'écouter mes histoires de branchement de câbles quand je rentre le soir et même après 3 ans à vendre des lubrifiants, les propriétés électroniques des matériaux ne sont pas un mystère pour toi.

Liste des publications

Articles

2021

1. Dabard, C.; Planelles, J.; Po, H.; Izquierdo, E.; Makke, L.; **Gréboval, C.**; Moghaddam, N.; Khalili, A.; Dang, T. H.; Chu, A.; et al. Optimized Cation Exchange for Mercury Chalcogenide 2D Nanoplatelets and Its Application for Alloys. *Chem. Mater.* 2021, 33, 9252–9261.
2. Qu, J.; Weis, M.; Izquierdo, E.; Mizrahi, S. G.; Chu, A.; Dabard, C.; **Gréboval, C.**; Bossavit, E.; Prado, Y.; Péronne, E.; Ithurria, S.; Patriarche, G.; Silly, M. G.; Vincent, G.; Boschetto, D.; Lhuillier, E. Electroluminescence from Nanocrystals above 2 μm . *Nat. Photon.* 2022, 16, 38–44.
3. Bossavit, E.; Qu, J.; Abadie, C.; Dabard, C.; Dang, T.; Izquierdo, E.; Khalili, A.; **Gréboval, C.**; Chu, A.; Pierini, S.; Cavallo, M.; Prado, Y.; Parahyba, V.; Xu, X. Z.; Decamps-Mandine, A.; Silly, M.; Ithurria, S.; Lhuillier, E. Optimized Infrared LED and Its Use in an All-HgTe Nanocrystal-Based Active Imaging Setup. *Adv. Opt. Mater.* 2021, 2101755.
4. **Gréboval, C.**; Dabard, C.; Konstantinov, N.; Cavallo, M.; Chee, S.-S.; Chu, A.; Dang, T. H.; Khalili, A.; Izquierdo, E.; Prado, Y.; Majjad, H.; Xu, X. Z.; Dayen, J.-F.; Lhuillier, E. Split-Gate Photodiode Based on Graphene/HgTe Heterostructures with a Few Nanosecond Photoresponse. *ACS Appl. Electron. Mater.* 2021
5. Apretna, T.; Massabeau, S.; **Gréboval, C.**; Goubet, N.; Tignon, J.; Dhillon, S.; Carosella, F.; Ferreira, R.; Lhuillier, E.; Mangeney, J. Few Picosecond Dynamics of Intraband Transitions in THz HgTe Nanocrystals. *Nanophotonics* 2021, 10, 2753–2763.
6. Dang, T. H.; Vasanelli, A.; Todorov, Y.; Sirtori, C.; Prado, Y.; Chu, A.; **Gréboval, C.**; Khalili, A.; Cruguel, H.; Delerue, C.; Vincent, G.; Lhuillier, E. Bias Tunable Spectral Response of Nanocrystal Array in a Plasmonic Cavity. *Nano Lett.* 2021, 21, 6671–6677.
7. Khalil, L.; Girard, J.-C.; Pierucci, D.; Bisti, F.; Chaste, J.; Oehler, F.; **Gréboval, C.**; Noubé, U. N.; Dayen, J.-F.; Logoteta, D.; others. Electronic Band Gap of van Der Waals α -As₂Te₃ Crystals. *Appl. Phys. Lett.* 2021, 119, 043103
8. Shahmanesh, A.; Romanin, D.; Dabard, C.; Chee, S.-S.; **Gréboval, C.**; Methivier, C.; Silly, M. G.; Chaste, J.; Bugnet, M.; Pierucci, D. 2D Monolayer of the IT'Phase of Alloyed WSSe from Colloidal Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C* 2021, 125, 20, 11058–11065.
9. Rastogi, P.; Chu, A.; Dang, T. H.; Prado, Y.; **Gréboval, C.**; Qu, J.; Dabard, C.; Khalili, A.; Dandeu, E.; Fix, B. Complex Optical Index of HgTe Nanocrystal Infrared Thin Films and Its Use for Short Wave Infrared Photodiode Design. *Advanced Optical Materials* 2021, 2002066.
10. Prado, Y.; Qu, J.; **Gréboval, C.**; Dabard, C.; Rastogi, P.; Chu, A.; Khalili, A.; Xu, X. Z.; Delerue, C.; Ithurria, S. Seeded Growth of HgTe Nanocrystals for Shape Control and Their Use in Narrow Infrared Electroluminescence. *Chemistry of Materials* 2021, 33, 2054–2061.
11. **Gréboval, C.**; Chu, A.; Magalhaes, D. V.; Ramade, J.; Qu, J.; Rastogi, P.; Khalili, A.; Chee, S.-S.; Aubin, H.; Vincent, G. Ferroelectric Gating of Narrow Band-Gap Nanocrystal Arrays with Enhanced Light–Matter Coupling. *ACS photonics* 2021, 8, 259–268.
12. **Gréboval, C.**; Chu, A.; Goubet, N.; Livache, C.; Ithurria, S.; Lhuillier, E. Mercury Chalcogenide Quantum Dots: Material Perspective for Device Integration. *Chemical Reviews* 2021, 121, 3627–3700.
13. Chu, A.; **Gréboval, C.**; Prado, Y.; Majjad, H.; Delerue, C.; Dayen, J.-F.; Vincent, G.; Lhuillier, E. Infrared Photoconduction at the Diffusion Length Limit in HgTe Nanocrystal Arrays. *Nature Communications* 2021, 12, 1794.

14. Chee, S.-S.; **Gréboval, C.**; Magalhaes, D. V.; Ramade, J.; Chu, A.; Qu, J.; Rastogi, P.; Khalili, A.; Dang, T. H.; Dabard, C. Correlating Structure and Detection Properties in HgTe Nanocrystal Films. *Nano Letters* 2021, 4145-4151.

2020

15. Rastogi, P.; Chu, A.; **Gréboval, C.**; Qu, J.; Noubé, U. N.; Chee, S.-S.; Goyal, M.; Khalili, A.; Xu, X. Z.; Cruguel, H. Pushing Absorption of Perovskite Nanocrystals into the Infrared. *Nano Letters* 2020, 20, 3999-4006.
16. Qu, J.; Rastogi, P.; **Gréboval, C.**; Livache, C.; Dufour, M.; Chu, A.; Chee, S.-S.; Ramade, J.; Xu, X. Z.; Ithurria, S. Nanoplatelet-Based Light-Emitting Diode and Its Use in All-Nanocrystal LiFi-like Communication. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020, 12, 22058-22065.
17. Qu, J.; Rastogi, P.; **Gréboval, C.**; Lagarde, D.; Chu, A.; Dabard, C.; Khalili, A.; Cruguel, H.; Robert, C.; Xu, X. Z. Electroluminescence from HgTe Nanocrystals and Its Use for Active Imaging. *Nano Letters* 2020, 20, 6185-6190.
18. Noubé, U. N.; **Gréboval, C.**; Livache, C.; Chu, A.; Majjad, H.; Parra López, L. E.; Mouafo, L. D. N.; Doudin, B.; Berciaud, S.; Chaste, J. Reconfigurable 2D/0D p-n Graphene/HgTe Nanocrystal Heterostructure for Infrared Detection. *ACS nano* 2020, 14, 4567-4576.
19. Moghaddam, N.; **Gréboval, C.**; Qu, J.; Chu, A.; Rastogi, P.; Livache, C.; Khalili, A.; Xu, X. Z.; Baptiste, B.; Klotz, S. The Strong Confinement Regime in HgTe Two-Dimensional Nanoplatelets. *The Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124, 23460-23468.
20. 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. *physica status solidi (a)* 2020, 217, 1900449.
21. **Gréboval, C.**; Rastogi, P.; Qu, J.; Chu, A.; Ramade, J.; Khalili, A.; Dabard, C.; Dang, T. H.; Cruguel, H.; Ouerghi, A. Time-Resolved Photoemission to Unveil Electronic Coupling between Absorbing and Transport Layers in a Quantum Dot-Based Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124, 23400-23409.
22. **Gréboval, C.**; Noubé, U. N.; Chu, A.; Prado, Y.; Khalili, A.; Dabard, C.; Dang, T. H.; Colis, S.; Chaste, J.; Ouerghi, A. Gate Tunable Vertical Geometry Phototransistor Based on Infrared HgTe Nanocrystals. *Applied Physics Letters* 2020, 117, 251104.
23. Goubet, N.; Thomas, M.; **Gréboval, C.**; Chu, A.; Qu, J.; Rastogi, P.; Chee, S.-S.; Goyal, M.; Zhang, Y.; Xu, X. Z. Near-to Long-Wave-Infrared Mercury Chalcogenide Nanocrystals from Liquid Mercury. *The Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124, 8423-8430.
24. Amelot, D.; Rastogi, P.; Martinez, B.; **Gréboval, C.**; Livache, C.; Bresciani, F. A.; Qu, J.; Chu, A.; Goyal, M.; Chee, S.-S. Revealing the Band Structure of FAPI Quantum Dot Film and Its Interfaces with Electron and Hole Transport Layer Using Time Resolved Photoemission. *The Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124, 3873-3880.

2019

25. 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* 2019, 7, 272-278.
26. Qu, J.; Livache, C.; Martinez, B.; **Gréboval, C.**; Chu, A.; Meriggio, E.; Ramade, J.; Cruguel, H.; Xu, X. Z.; Proust, A. Transport in ITO Nanocrystals with Short-to Long-Wave Infrared Absorption for Heavy-Metal-Free Infrared Photodetection. *ACS Applied Nano Materials* 2019, 2, 1621-1630.
27. Pierucci, D.; Zribi, J.; Livache, C.; **Gréboval, C.**; Silly, M. G.; Chaste, J.; Patriarche, G.; Montarnal, D.; Lhuillier, E.; Ouerghi, A. Evidence for a Narrow Band Gap Phase in IT' WS2 Nanosheet. *Applied Physics Letters* 2019, 115, 032102.

28. Noubé, U. N.; **Gréboval, C.**; Livache, C.; Brule, T.; Doudin, B.; Ouerghi, A.; Lhuillier, E.; Dayen, J.-F. Ionic Glass–Gated 2D Material–Based Phototransistor: MoSe₂ over LaF₃ as Case Study. *Advanced Functional Materials* 2019, 29, 1902723.
29. Martinez, B.; Ramade, J.; Livache, C.; Goubet, N.; Chu, A.; **Gréboval, C.**; Qu, J.; Watkins, W. L.; Becerra, L.; Dandeu, E. HgTe Nanocrystal Inks for Extended Short-Wave Infrared Detection. *Advanced Optical Materials* 2019, 7, 1900348.
30. Martinez, B.; Plamont, R.; **Gréboval, C.**; Rastogi, P.; Prado, Y.; Qu, J.; Chu, A.; Livache, C.; Xu, X. Z.; Cruguel, H. Azobenzenes as Light-Activable Carrier Density Switches in Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C* 2019, 123, 27257–27263.
31. Livache, C.; Ryan, B. J.; Ramesh, U.; Steinmetz, V.; **Gréboval, C.**; Chu, A.; Brulé, T.; Ithurria, S.; Prévot, G.; Barisien, T. Optoelectronic Properties of Methyl-Terminated Germanane. *Applied Physics Letters* 2019, 115, 052106.
32. Livache, C.; Martinez, B.; Goubet, N.; **Gréboval, C.**; Qu, J.; Chu, A.; Royer, S.; Ithurria, S.; Silly, M. G.; Dubertret, B. A Colloidal Quantum Dot Infrared Photodetector and Its Use for Intraband Detection. *Nature communications* 2019, 10, 2125.
33. Livache, C.; Goubet, N.; **Gréboval, C.**; Martinez, B.; Ramade, J.; Qu, J.; Triboulin, A.; Cruguel, H.; Baptiste, B.; Klotz, S. Effect of Pressure on Interband and Intraband Transition of Mercury Chalcogenide Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C* 2019, 123, 13122–13130.
34. **Gréboval, C.**; Noubé, U.; Goubet, N.; Livache, C.; Ramade, J.; Qu, J.; Chu, A.; Martinez, B.; Prado, Y.; Ithurria, S. Field-Effect Transistor and Photo-Transistor of Narrow-Band-Gap Nanocrystal Arrays Using Ionic Glasses. *Nano letters* 2019, 19, 3981–3986.
35. **Gréboval, C.**; Izquierdo, E.; Livache, C.; Martinez, B.; Dufour, M.; Goubet, N.; Moghaddam, N.; Qu, J.; Chu, A.; Ramade, J. Impact of Dimensionality and Confinement on the Electronic Properties of Mercury Chalcogenide Nanocrystals. *Nanoscale* 2019, 11, 3905–3915.
36. Dufour, M.; Qu, J.; **Gréboval, C.**; Méthivier, C.; Lhuillier, E.; Ithurria, S. Halide Ligands to Release Strain in Cadmium Chalcogenide Nanoplatelets and Achieve High Brightness. *ACS nano* 2019, 13, 5326–5334.
37. Chu, A.; Martinez, B.; Ferré, S.; Noguier, V.; **Gréboval, C.**; Livache, C.; Qu, J.; Prado, Y.; Casaretto, N.; Goubet, N. HgTe Nanocrystals for SWIR Detection and Their Integration up to the Focal Plane Array. *ACS applied materials & interfaces* 2019, 11, 33116–33123.
38. Chu, A.; **Gréboval, C.**; Goubet, N.; Martinez, B.; Livache, C.; Qu, J.; Rastogi, P.; Bresciani, F. A.; Prado, Y.; Suffit, S. Near Unity Absorption in Nanocrystal Based Short Wave Infrared Photodetectors Using Guided Mode Resonators. *ACS photonics* 2019, 6, 2553–2561.

2018

39. Qu, J.; Goubet, N.; Livache, C.; Martinez, B.; Amelot, D.; **Gréboval, C.**; Chu, A.; Ramade, J.; Cruguel, H.; Ithurria, S. Intraband Mid-Infrared Transitions in Ag₂Se Nanocrystals: Potential and Limitations for Hg-Free Low-Cost Photodetection. *The Journal of Physical Chemistry C* 2018, 122, 18161–18167.
40. Jagtap, A.; Martinez, B.; Goubet, N.; Chu, A.; Livache, C.; **Gréboval, C.**; Ramade, J.; Amelot, D.; Troussset, P.; Triboulin, A. Design of a Unipolar Barrier for a Nanocrystal-Based Short-Wave Infrared Photodiode. *ACS photonics* 2018, 5, 4569–4576.
41. Jagtap, A.; Livache, C.; Martinez, B.; Qu, J.; Chu, A.; **Gréboval, C.**; Goubet, N.; Lhuillier, E. Emergence of Intraband Transitions in Colloidal Nanocrystals. *Optical Materials Express* 2018, 8, 1174–1183.
42. Jagtap, A.; Goubet, N.; Livache, C.; Chu, A.; Martinez, B.; **Gréboval, C.**; Qu, J.; Dandeu, E.; Becerra, L.; Witkowski, N. Short Wave Infrared Devices Based on HgTe Nanocrystals with Air Stable Performances. *The Journal of Physical Chemistry C* 2018, 122, 14979–14985.

Proceedings

43. **Gréboval, C.**; Ferré, 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. arXiv preprint arXiv:2001.11554 2020.
44. Apretna, T.; Massabeau, S.; Goubet, N.; **Gréboval, C.**; Dhillon, S.; Lhuillier, E.; Mangeney, J. Picosecond Carrier Dynamics in THz HgTe Nanocrystals. In 2020 45th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz); IEEE, 2020; pp 1–2.
45. Livache, C.; Goubet, N.; Martinez, B.; Izquierdo, E.; **Gréboval, C.**; Ithurria, S.; Lhuillier, E. HgTe, the Most Tunable Colloidal Material: From the Strong Confinement Regime to THz Material. MRS Advances 2018, 1–9.

Introduction

La découverte de la photoconduction remonte à la fin du XIX^{ème} siècle lorsque Willoughby Smith remarque une chute de la résistance de barres de sélénium lorsqu'elles sont exposées à la lumière.¹ Ce phénomène incompris à l'époque est suffisamment surprenant pour qu'il soit rapporté par Smith. Par la suite, ce phénomène va être étudié plus précisément et mènera à l'invention du bolomètre par Samuel Pierpont Langley, considéré comme le premier détecteur infrarouge.² Ce n'est que près d'un siècle plus tard qu'Albert Rose, alors en charge de développer des tubes cathodiques pour les télévisions, décide d'utiliser des matériaux photoconducteurs dont l'efficacité quantique dépasse largement celle des photocathodes alors utilisées.³ Il propose ainsi un mécanisme pour la photoconduction en considérant pour la première fois les électrons mais aussi les trous comme porteurs de charges. Ses travaux vont permettre de grandes avancées dans le domaine des semiconducteurs au cours de la seconde moitié du XX^{ème} siècle et offrir pour la première fois une technologie compétitive face aux bolomètres.

À la fin de la seconde guerre mondiale et dans un contexte de guerre froide, la nécessité de développer des capacités à voir sans être vu se fait sentir, l'infrarouge semble être la gamme idéale pour cela. À la suite des travaux de Rose, de grandes avancées vont être faites sur le plan de la détection infrarouge et les premiers détecteurs « quantiques », par opposition aux bolomètres qui sont sensibles à une différence de température, à base de semiconducteurs à faible bande interdite tels que InSb ou HgCdTe, font leur apparition.

Dans les années 1970, l'invention de l'épithaxie par jet moléculaire donne une nouvelle dimension aux détecteurs infrarouges puisqu'il est maintenant possible de concevoir une structure à base de plusieurs puits quantiques, ou bien différents dopages sur différentes couches. Ce travail abouti aujourd'hui aux détecteurs à base de HgCdTe dans le moyen infrarouge ou d'InGaAs dans le proche infrarouge qui présentent de très bonnes performances. Cependant malgré 50 ans de développement, les coûts de ces technologies restent prohibitifs et elles sont donc réservées aux applications de défense ou à l'astronomie. Le processus de fabrication de ces détecteurs ne laisse pas entrevoir de baisse des coûts dans un futur proche, interdisant toute utilisation civile de la détection infrarouge (hors bolomètres), alors que les applications comme la conduite autonome ou le tri de déchets sont nombreuses.

Dans les années 1990, parallèlement aux travaux réalisés sur les semiconducteurs massifs à faible bande interdite, un autre champ de recherche est en plein essor, celui des nanocristaux de semiconducteurs. En 1993, Murray propose une synthèse de nanocristaux de chalcogénures de cadmium.⁴ La synthèse par voie chimique étant bien plus simple à mettre en place que l'épithaxie par jet moléculaire, ce champ va se développer rapidement tout en bénéficiant des travaux réalisés sur les matériaux massifs. La propriété la plus étonnante de ces nanocristaux est le changement de leurs propriétés optiques (couleur) en fonction de leur taille. La première application grand public des nanocristaux se fait dans le visible, avec leur utilisation comme sources de lumière rouge et verte dans les écrans (télévision QLED de Samsung). Dans la gamme infrarouge, les applications principales qui ont permis le plus d'avancées technologiques sont les cellules solaires. C'est, en effet, la possibilité de récolter également les photons issus du spectre solaire dans le proche infrarouge qui a poussé à étudier des matériaux à plus faible bande interdite et notamment PbS. Aujourd'hui d'autres champs applicatifs s'ouvrent aux nanocristaux infrarouges comme la reconnaissance faciale avec la société InVisage ou le développement de caméras dans le proche infrarouge avec l'IMEC ou SWIR Vision.

C'est dans ce contexte de développement de nanocristaux pour la détection infrarouge que s'est déroulée ma thèse. Je l'ai effectuée à l'Institut des NanoSciences de Paris à Sorbonne Université dans le groupe d'Emmanuel Lhuillier. C'est un groupe à l'interface entre la chimie et l'optoélectronique dans lequel j'ai pu caractériser des matériaux, de leur synthèse par voie chimique à leur intégration dans des photodétecteurs. Le fait de contrôler l'ensemble de la chaîne matériau-dispositif permet une itération rapide des nouveaux concepts introduits.

Ce temps passé au laboratoire est également ponctué de missions au synchrotron Soleil (2-3 fois par an) sur les lignes TEMPO et SMIS pour réaliser des mesures spécifiques permettant par la suite de mieux comprendre les matériaux synthétisés et intégrés au laboratoire.

Organisation du manuscrit

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le **premier chapitre** présente les concepts autour de l'infrarouge et des nanocristaux ainsi que les principales techniques expérimentales de caractérisation que j'ai utilisées au cours de ma thèse. Alors que les chapitres suivants concerneront des dispositifs monopixels permettant de mesurer des propriétés fondamentales des matériaux, la dernière partie du **premier chapitre** est focalisée sur les développements et les premiers résultats que j'ai pu obtenir au cours de ma thèse en partenariat avec l'entreprise New Imaging Technologies sur des détecteurs multipixels. J'y présente notamment les images avec la première caméra infrarouge que nous avons réalisée et dont la couche active est composée de nanocristaux de HgTe.

Afin de développer des dispositifs performants pouvant par la suite être intégrés dans des caméras, une compréhension précise de la structure électronique de matériaux est nécessaire. Dans le **second chapitre**, je présente des résultats de photoémission statique et dynamique obtenus lors de campagnes de mesures sur la ligne TEMPO du synchrotron Soleil. Ces campagnes de mesures ponctuelles sont à la fois nécessaires à la compréhension de résultats obtenus au laboratoire mais nous permettent également de réfléchir, en amont de la conception d'un dispositif, aux matériaux que l'on pourra utiliser (alignement de bande, nature des porteurs majoritaires, dynamiques, etc.).

Les deux derniers chapitres portent sur le cœur de mon travail de thèse à savoir la réalisation de transistors à effet de champ et leur utilisation en tant que photodétecteurs infrarouges à base de nanocristaux de HgTe. Le **troisième chapitre** se concentre sur la fabrication et la caractérisation de transistors à effet de champ dans le noir. Une attention particulière est portée sur la conception de nouvelles grilles pour les nanocristaux alliant une grande capacité et une meilleure robustesse que les grilles classiques.

Le **quatrième chapitre** est quant à lui dédié au fonctionnement des transistors à effet de champ décrits dans le chapitre 3 sous illumination infrarouge. Quatre résultats principaux sont présentés : (i) comment l'introduction d'électrodes en graphène permet d'induire une jonction $p-n$ planaire et d'outrepasser les limitations des transistors classiques, (ii) la réalisation d'une photodiode en géométrie verticale contrôlable par une grille, (iii) un transistor à double grille permettant un contrôle asymétrique du dopage dans le canal, (iv) l'introduction de résonateurs permettant d'améliorer le couplage lumière-matière dans un phototransistor afin de compenser la perte d'absorption de ces dispositifs liée à la finesse du film. Ces résultats néanmoins disjoints s'inscrivent dans une ligne conductrice générale : aller vers des dispositifs plus complexes permettant une extraction optimale des charges générées par l'absorption de photons.

Au cours de mes travaux de thèse, j'ai travaillé sur plusieurs projets différents. Plutôt que d'en donner une description exhaustive, je vais en présenter une vision globale et cohérente, sans me focaliser sur les détails mais principalement sur les résultats importants.

I Nanocristaux à faible bande interdite pour la détection infrarouge

I.1 Les chalcogénures de mercure, des matériaux adaptés à la détection infrarouge

I.1.A Détection infrarouge et applications

I.1.A.1 Les détecteurs infrarouges

Dans cette section je vais tout d'abord définir l'infrarouge ainsi que les différentes sous-régions qui le composent. Ensuite je présenterai les différents types de détecteurs infrarouges : les photodétecteurs dans un premier temps et les détecteurs thermiques ensuite.

I.1.A.1.a Le spectre infrarouge

La découverte de la radiation infrarouge est attribuée à l'astronome William Herschel qui, au début du XIX^{ème} siècle, place des thermomètres à mercure à la sortie d'un prisme, au-delà la lumière rouge du soleil, et note une augmentation de la température. Il appelle cette lumière « lumière calorifique ». Le nom infrarouge ne sera attribué qu'en 1867 par Edmond Becquerel. La gamme infrarouge désigne aujourd'hui la partie du spectre électromagnétique située après les longueurs d'onde visibles (800 nm, 1.5 eV, 12500 cm⁻¹) et s'étend jusqu'à la gamme terahertz (100 μm, 12 meV, 3 THz) qu'elle recouvre partiellement. Les applications majeures dans cette gamme de longueurs d'onde sont la défense, l'astronomie et les télécommunications. Pour la première, c'est au cours du XX^{ème} siècle que les puissances militaires ont commencé à utiliser la gamme infrarouge pour développer des technologies permettant de voir sans être vu, notamment l'imagerie thermique permettant de voir un corps chaud dans l'obscurité. C'est également dans l'infrarouge que l'on observe les vibrations des liaisons chimiques (3000 – 400 cm⁻¹) : cela permet aux astronomes d'étudier les compositions chimiques des corps célestes en plus de connaître leur température. Enfin, c'est vers 1550 nm que la silice présente le moins de pertes. C'est pour cette raison que cette longueur d'onde est très utilisée en télécommunication pour propager l'information dans des fibres optiques avec peu de pertes.

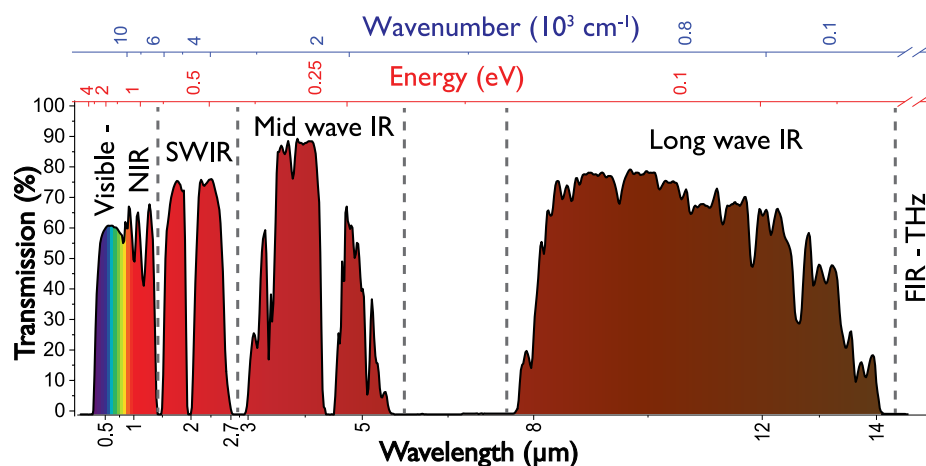


Figure 1 Découpage de la bande infrarouge. Spectre de transmission de l'atmosphère du visible à l'infrarouge lointain. Les différentes sous-bandes sont représentées : le proche infrarouge (NIR), l'infrarouge à ondes courtes (SWIR), le moyen infrarouge (Mid Wave IR) et le lointain infrarouge (Long Wave IR – THz).

L'infrarouge s'étendant sur trois ordres de grandeur en énergie, il convient de le subdiviser en sous-régions plus fines spectralement. Selon les applications, la gamme infrarouge peut être divisée de différentes façons. J'en donne ici une générale, basée à la fois sur les différents types de détecteurs et les fenêtres de transparence de l'atmosphère. Pour qu'un détecteur puisse recevoir un signal émis par une source, il faut que ce signal ne soit pas absorbé par l'atmosphère terrestre qui est composée de différents gaz dont notamment la vapeur d'eau et le CO₂. Sur la Figure 1, on peut voir que l'atmosphère présente

plusieurs bandes opaques au rayonnement infrarouge, comme entre 2.7 et 3 μm ou entre 5.5 et 8 μm . On peut donc classer les différentes sous-zones comme suit :

- **L'infrarouge proche** (*near infrared* ou *NIR* en anglais) est la région qui suit immédiatement le visible et s'étend de 800 nm à 1 μm . C'est une zone facilement accessible puisque qu'elle peut encore bénéficier des technologies développées pour le visible, le silicium notamment. C'est également une zone d'intérêt dans le domaine des cellules solaires, permettant de récolter une partie non négligeable du spectre solaire au-delà du visible. Il existe également dans cette gamme des sources lumineuses (diodes électroluminescentes ou lasers) peu coûteuses à base de GaAs vers 808 nm ou de Nd:YAG vers 1064 nm. Cela permet par exemple de faire de l'imagerie active pour de la surveillance de nuit ou de la reconnaissance faciale. L'infrarouge proche est également utilisé en biologie pour faire de l'imagerie sous-cutanée en raison de la transparence des tissus vers 1 μm . Cependant, à ces longueurs d'onde, la diffusion reste importante et l'imagerie ne peut être réalisée que près de la surface.
- **L'infrarouge à ondes courtes** (*short-wave infrared* ou *SWIR* en anglais) s'étend entre 1 et 1.7 μm . C'est la gamme dite « télécoms » puisque qu'elle correspond au minimum d'absorption de la silice couramment utilisée dans les fibres optiques. Cette application industrielle a facilité le développement de sources et de détecteurs très efficaces à base notamment d'InGaAs. Pour l'imagerie, c'est une zone comparable au visible dans laquelle les objets diffusent la lumière qu'ils reçoivent. On peut donc y faire de l'imagerie dite « active » en illuminant une scène avec une source adaptée et en collectant les photons rétrodiffusés. Une application particulière d'imagerie active est le LiDAR (*Light Detection And Ranging*). On utilise alors un laser comme source et, en mesurant le temps de vol des photons, on calcule la distance qui nous sépare de l'objet. Cette gamme spectrale y est particulièrement adaptée puisque l'œil humain n'absorbe pas la lumière à 1.55 μm . Cela permet de pouvoir utiliser des lasers dans des environnement non confinés sans risquer de créer des dommages oculaires. On parle également d'infrarouge à onde courtes étendu (eSWIR) lorsque l'on étend cette gamme jusqu'à 2.5 μm . Cette gamme est également la gamme d'intérêt de ma thèse : la plupart des résultats présentés par la suite concerne des nanocristaux dont la longueur d'onde de coupure se trouve à 2.5 μm .
- Le **moyen infrarouge** (*mid-wave infrared* ou *MWIR* en anglais) s'étend de 3 à 5 μm entre deux bandes d'absorption de l'atmosphère (voir Figure 1). C'est à partir de 3 μm que le rayonnement du corps noir des objets commence à prévaloir sur la rétrodiffusion provenant de sources secondaires. En effet, l'émissivité du corps noir à une température T est donnée par la loi de Planck :

$$B_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1} \quad (1)$$

Où $B_{\lambda}(\lambda, T)$ est la radiance spectrale en $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{sr}^{-1}$, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, λ la longueur d'onde, T la température et k_B la constante de Boltzmann. Le spectre d'émission du corps noir est donné pour différentes températures Figure 2. Dans cette gamme et au-delà, les objets deviennent des sources de lumière. Il est alors possible de faire de l'imagerie thermique, sans aucune autre source secondaire. Comme on le voit sur la Figure 2, le moyen infrarouge se prête facilement à l'imagerie d'objets « chauds », dont la température est au moins au-delà de 300 K. Cela en fait la gamme idéale pour des applications militaires telles que le suivi de cible par un avion ou un missile. Le MWIR est également utilisé pour détecter des gaz puisqu'on trouve dans cette gamme les raies d'absorption de plusieurs liaisons chimiques comme celles du CO_2 ou de la liaison C-H des hydrocarbures.

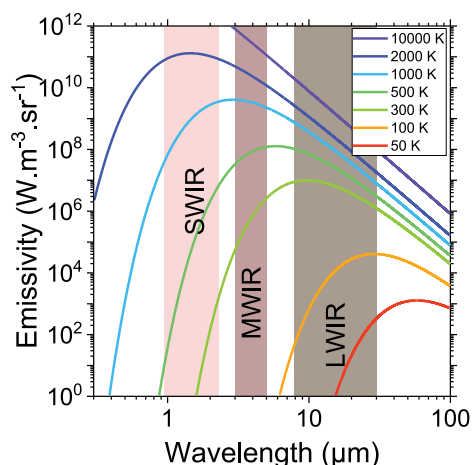


Figure 2 Spectre d'émission d'un corps noir à différentes températures. Les bandes d'intérêt de l'infrarouge sont représentées (SWIR, MWIR et LWIR).

- **L'infrarouge à ondes longues** (*long-wave infrared* ou *LWIR* en anglais) est la gamme entre 8 et 12 μm et correspond à la fenêtre atmosphérique suivant le MWIR. 10 μm correspond au maximum d'émission d'objets à 300 K. C'est pour cela que cette gamme est principalement utilisée pour imager des objets à température ambiante.
- **L'infrarouge lointain** et le **THz** (*Far infrared* ou *FIR* en anglais) s'étend au-delà de 15 μm jusqu'à 100 μm . Elle recouvre partiellement la gamme terahertz et la distinction entre les deux se fera surtout en fonction de l'application et la communauté. Pour l'imagerie, elle présente un intérêt dans le domaine de la sécurité. En effet, beaucoup de matériaux sont transparents dans cette gamme. Elle peut être une alternative aux techniques d'imagerie ionisantes, notamment à base de rayons X.

I.1.A.1.b Les photodétecteurs infrarouges

Les photodétecteurs sont des dispositifs permettant de convertir un flux de photon en signal électrique.⁵ Pour cela ils mettent à profit les différentes transitions électroniques des semiconducteurs. Lorsqu'un photon est absorbé, une paire électron-trou aussi appelée *exciton* est créée. Un champ électrique peut alors être appliqué pour séparer la paire électron-trou. L'électron et le trou sont alors collectés sur deux électrodes générant un photo-courant. La différence d'énergie entre les niveaux d'énergie du trou et de l'électron doit correspondre à l'énergie des photons que l'on souhaite détecter. Plusieurs types de transitions électroniques peuvent être utilisés pour obtenir la bonne énergie. Le plus courant est d'utiliser une transition interbande du matériau, c'est-à-dire entre un niveau de la bande de valence et celle de conduction. Son énergie correspond à l'énergie de bande interdite du semiconducteur. Lorsque l'on veut des transitions de plus petite énergie, on peut opter pour des transitions intrabandes. C'est alors une transition entre deux niveaux de la bande de conduction qui sera impliquée. Cela peut s'avérer utile notamment dans l'infrarouge où les énergies en jeu peuvent être petites ($< 250 \text{ meV}$) et les semiconducteurs dont l'énergie de bande interdite est dans cette gamme, ne sont pas très abondants.

Un autre aspect à prendre en compte dans la conception d'un photodétecteur infrarouge est la température d'opération. En effet, lorsque les énergies des transitions sont faibles, elles deviennent comparables à l'énergie thermique $k_B T$ (25 meV à l'ambiante) et des porteurs peuvent être activés thermiquement. Ces porteurs sont alors responsables du courant d'obscurité qui, venant s'ajouter au photo-courant, diminue le rapport signal-sur-bruit et donc les performances du détecteur. Dans les détecteurs infrarouges, il est commode d'utiliser la détectivité spécifique pour caractériser le rapport

signal-sur-bruit (voir section 1.2.C.2.b). Pour diminuer ce courant d'obscurité les détecteurs peuvent être refroidis, soit à l'aide de cellules Peltier, soit par des machines à froid de type Stirling.

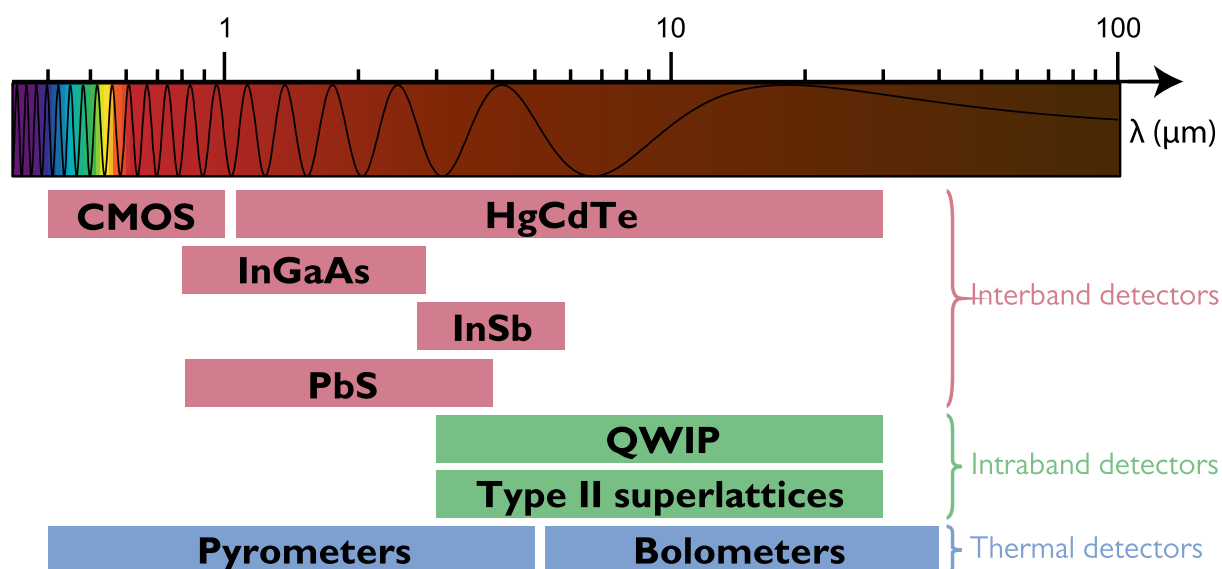


Figure 3 Différentes technologies en fonction de la longueur d'onde et du type de détecteur pour la détection infrarouge.

Dans le **proche infrarouge** (NIR), les détecteurs les plus utilisés sont basés sur la technologie CMOS, la même que celle utilisée dans le visible sur les caméras de téléphones ou d'appareils photo. En effet, les détecteurs CMOS sont sensibles jusqu'à 1 μm environ (longueur d'onde de coupure du silicium : 1.1 μm) si l'on retire le filtre proche infrarouge qui est souvent placé dessus pour restreindre la détection au visible. Cette technologie étant massivement utilisée, elle permet d'avoir des coûts très faibles (moins d'un euro par détecteur) et une production à grande échelle.

Dans le **SWIR**, le matériau le plus performant est l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Pour une longueur d'onde de coupure à 1.7 μm la composition typique est $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$. Cette composition est choisie également afin de correspondre au paramètre de maille du substrat de croissance, InP en l'occurrence. InGaAs présente un courant d'obscurité et un bruit associés inférieurs au germanium, un concurrent direct dans cette gamme. En augmentant la part d'indium jusqu'à 0.83, on peut décaler la fréquence de coupure jusqu'à 2.6 μm . La croissance de l'InGaAs se fait principalement par MOCVD sur un substrat d'InP avec lequel un accord du paramètre de maille est possible. La détectivité de ce type de détecteur peut atteindre 10^{13} (resp. 10^{11}) Jones pour une fréquence de coupure à 1.6 μm (resp. 2.6 μm). Elle est généralement inférieure pour les détecteurs commerciaux. L'intégration de ce matériau dans des matrices à plan focal est un processus aujourd'hui maîtrisé et des caméras jusqu'au format 1080p sont disponibles commercialement. Cependant, le couplage avec le circuit de lecture reste une opération complexe (voir section sur les matrices à plan focal, 1.3) ce qui maintient les coûts de ces détecteurs assez élevés (de l'ordre de 10 à 50 k€ pour une caméra complète). Des détecteurs moins performants et moins chers à base de PbS ou de PbSe existent également.

Dans le **moyen infrarouge**, deux matériaux se partagent le marché : InSb et HgCdTe. L'antimonure d'indium est un semiconducteur III-V à faible bande interdite directe (230 meV, 5.4 μm , à 80 K) utilisé pour la détection dans la gamme 1-5 μm . La fabrication de détecteurs peut se faire en partant de *wafers* dopés monocristallins ou par MOCVD. Cette facilité de fabrication ainsi que ses performances (détectivité de l'ordre de 10^{11} Jones à 5 μm à 77 K) font d'InSb un matériau de choix pour la détection dans le MWIR. Son principal défaut est le manque d'accordabilité spectrale dû à l'énergie de bande interdite fixe. C'est sur ce point que les alliages *mercure cadmium tellure* (MCT) ou HgCdTe ont un réel avantage. En ajustant la composition en cadmium, l'énergie de bande interdite peut être réduite de $E_g(\text{CdTe}) = 1.5 \text{ eV}$ à $E_g(\text{HgTe}) = 0 \text{ eV}$. En pratique HgCdTe permet de faire de la détection dans le moyen infrarouge et le lointain infrarouge entre 1 et 30 μm .⁶ La croissance de HgCdTe s'effectue par épitaxie par jet moléculaire en phase liquide (MBE) sur un substrat en CdZnTe qui permet un accord du

paramètre de maille avec HgCdTe. Les détecteurs MCT peuvent être des photoconducteurs, mais les détecteurs les plus récents sont basés sur des photodiodes. Leur détectivité atteint 10^{10} - 10^{11} Jones dans le MWIR et le LWIR et fait d'eux les candidats privilégiés pour les applications de défense et de surveillance passive.

Dans l'**infrarouge lointain**, la faible énergie des transitions mises en jeu réduit les matériaux candidats. Si l'on considère les transitions interbandes, le principal candidat est HgCdTe avec des faibles teneurs en cadmium (voir Figure 4a). Ces détecteurs fonctionnent avec un refroidissement actif vers 80 K (machine à froid ou azote liquide), voire moins (4 K) pour les détecteurs THz. Cependant, le développement de la MBE dans les années 1990 a permis le design de nouveaux photodétecteurs exploitant les transitions intrabandes et inter-sousbandes qui ont, de fait, une énergie plus faible que les transitions interbandes donnant ainsi accès au lointain infrarouge. Les principales technologies utilisant ce principe sont les photodétecteurs infrarouges à puits quantiques (*Quantum Wells Infrared Photodetectors* ou QWIP en anglais) et les super-réseaux de type II. Le fonctionnement d'un QWIP repose sur l'empilement couche par couche de matériaux à grande énergie de bande interdite (comparée à l'infrarouge). La structure est conçue de sorte que la différence d'énergie entre deux niveaux coïncide avec l'énergie devant être détectée. Comme présenté sur la Figure 4b, les puits de GaAs possèdent des niveaux discrets dans leur bande de conduction qui permettent l'absorption des photons infrarouges. L'électron généré passe dans le continuum qui se trouve au sommet du puits et, sous l'application d'un champ électrique, contribue au photo-courant. En ajustant la largeur des puits ainsi que la hauteur de la barrière, on peut modifier l'énergie des photons absorbés et donc la réponse spectrale du MWIR jusqu'au LWIR.

Bien qu'étant un très bel exemple d'ingénierie quantique et présentant de bonnes performances, le QWIP et les super-réseaux de type II, souffrent de deux défauts majeurs : leur utilisation n'est possible qu'à basse température sinon le courant d'obscurité devient trop important (plus important que sur un détecteur interbande) et le couplage lumière matière doit être adressé. En effet, en vertu des règles de sélection dans ce type de structure, l'absorption en incidence normale est interdite. Des réseaux ou des diffuseurs doivent alors être déposés à la surface de la structure : cela complexifie la fabrication et donc augmente le coût de production.

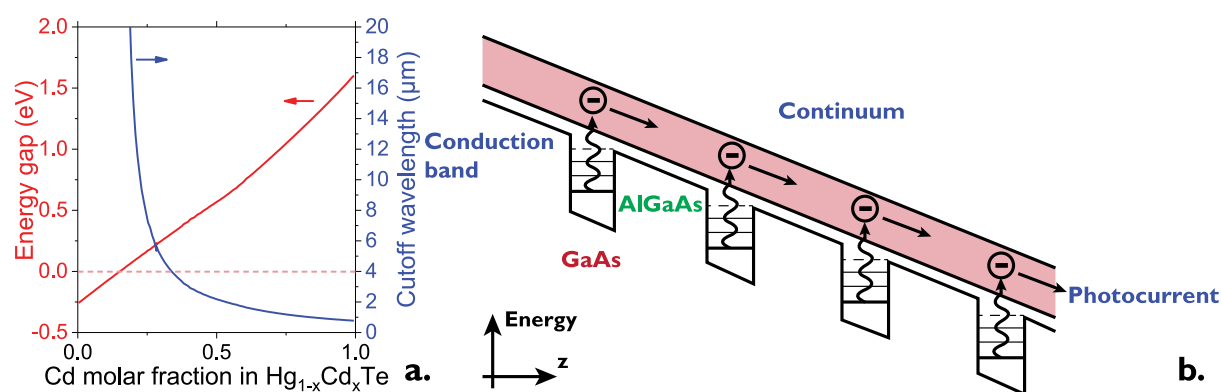


Figure 4 Photodétecteurs dans l'infrarouge lointain. a. Évolution de l'énergie de bande interdite et de la longueur d'onde de coupure associée pour différentes compositions en Cd dans HgCdTe. Adapté de la Réf. ⁶ b. Schéma illustrant le fonctionnement d'un photodétecteur à structure de puits quantiques (QWIP) AlGaAs/GaAs/AlGaAs. Adapté de la Réf. ⁷

I.1.A.1.c Les détecteurs thermiques

Parmi les détecteurs thermiques, on trouve les pyromètres qui fonctionnent dans le visible et le moyen infrarouge, et les bolomètres qui sont utilisés dans l'infrarouge lointain. Ces deux types de détecteurs fonctionnent sur le même principe. Un élément absorbant de haute capacité thermique C_{th} est placé sur un thermomètre relié à un thermostat (T_s) par une conductance thermique G_{th} . Lorsqu'une puissance incidente P illumine l'élément, la température T_B du détecteur augmente à la vitesse

$dT_B/dt = P/C_{th}$ s'approchant de la valeur limite $\Delta T = P/C_{th}$. Lorsque le flux incident cesse, la température revient à la valeur du thermostat T_s . Puisque ces détecteurs mesurent un flux énergétique et non un flux de photons, ils ont une réponse spectrale plate et très large. Cependant, ils ont une bande passante limitée excédant rarement 25 Hz à cause de la lenteur du phénomène d'échauffement/refroidissement. Ils peuvent être composés de métal, de semiconducteur ou encore de matériaux organiques. Les imageurs thermiques vendus pour le grand public sont souvent composés de micro-bolomètres en oxyde de vanadium V_2O_5 qui présente une faible capacité thermique. Le sulfure de triglycine deutéré (DTGS) est un autre exemple de pyromètre et est très utilisé dans les spectromètres à transformée de Fourier infrarouges (FTIR).

1.1.A.2 Premières utilisations du tellure de mercure

1.1.A.2.a Contexte historique

C'est au cours de la seconde guerre mondiale que la détection infrarouge a commencé à susciter un intérêt au sein des grandes puissances. Les premiers capteurs développés étaient à base de chalcogénures de plomb et étaient utilisés pour guider les missiles. Cependant, l'énergie de bande interdite de ces chalcogénures (0.3 – 0.4 eV) empêche l'imagerie thermique. Parmi les matériaux émergents, InSb possède une bande interdite directe de 0.17 eV à l'ambiante et une grande mobilité électronique ($78000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)⁸. C'est donc un matériau de choix pour la détection dans la gamme 3 – 5 μm (MWIR). Cependant, il ne pouvait pas répondre à l'objectif d'imagerie thermique dans la gamme 8 – 12 μm correspondant au maximum d'émission du corps noir à température ambiante. Pour cela il faut un matériau dont l'énergie de bande interdite est de l'ordre de 100 meV. D'autres matériaux étudiés tels que la phase α de l'étain, HgSe et HgTe présentent un comportement semi-métallique, c'est-à-dire une énergie de bande interdite de 0 eV. Le problème est alors qu'ils ne présentent pas de propriétés de photoconduction. C'est en 1959 que des premiers résultats sur des alliages HgCdTe⁹ montrent des propriétés de photoconduction et des performances semblables à celles d'InSb dans le moyen infrarouge. En variant la quantité de cadmium dans l'alliage, on peut faire varier la longueur d'onde de coupure du matériau. Avec une teneur en Cd entre 10 et 20% la longueur d'onde de coupure du matériau varie entre 8 et 12 μm .

Cependant, HgCdTe ne s'illustre pas seulement pour ses propriétés optiques. Dans les années 1980 les structures à puits quantiques HgTe/CdTe ont connu un regain d'intérêt parmi les théoriciens, en raison de leur structure électronique particulière leur permettant d'être des semiconducteurs ou des semiconducteur de bande interdite nulle.¹⁰ Dans les années 2000, donc bien après la mise au point de l'épitaxie par jet moléculaire, des structures à puits quantiques de HgTe se trouvent être des isolants topologiques.¹¹ Cette découverte a permis à HgTe de sortir pour la première fois de l'application infrarouge.

C'est pour ces raisons qu'aujourd'hui, HgCdTe est l'un des semiconducteurs les plus étudiés, même s'il reste loin derrière le silicium et l'arsénure de gallium. Aujourd'hui, parmi les semiconducteurs infrarouges (InGaAs, InSb, HgCdTe) et les hétérostructures (QWIP et les super-réseaux de type II), HgCdTe est le matériau le plus performant dans la gamme 3 – 12 μm en étant accordable spectralement du visible (CdTe) jusqu'à l'infrarouge lointain.

1.1.A.2.b Structure électronique

Comme mentionné dans la section précédente, HgTe doit une partie de ses propriétés à sa structure électronique particulière. En effet, contrairement à d'autres semiconducteurs, il présente une structure de bande inversée¹² : la bande Γ_6 , qui est la première bande de conduction dans CdTe se retrouve enfouie sous la première bande de valence Γ_8 , et la première bande de conduction se trouve être la Γ_8 qui correspond à la bande des trous légers dans CdTe, comme présenté sur la Figure 5. La bande Γ_7 se trouve encore plus bas sous le niveau de Fermi en raison du fort couplage spin-orbite induit par le tellure. L'énergie de bande interdite étant couramment définie comme étant $E_g = E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)$, on

trouve alors une valeur négative pour HgTe. C'est pour cela que l'on parle souvent de HgTe comme d'un matériau à énergie de bande interdite négative.

Il est aussi intéressant de noter qu'au centre de la zone de Brillouin, les bandes de valence et de conduction Γ_8 se touchent. Le matériau massif est donc un semi-métal avec une énergie de bande interdite de 0 eV.

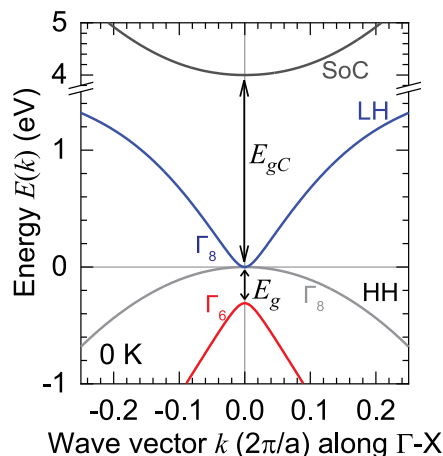


Figure 5 Structure de bande calculée avec un modèle $k \cdot p$ 3+1 bandes pour HgTe, adapté de Réf.¹² Les bandes Γ_8 et Γ_6 sont représentées ainsi que la deuxième bande de conduction due au couplage spin-orbite. L'échelle horizontale est en vecteur d'onde $2\pi/a$ avec $a = 6.465 \text{ \AA}$.

I.1.B Nanocristaux de HgTe

La plupart des technologies présentées dans la section précédente repose sur des techniques complexes de fabrication (MOCVD, MBE). Depuis les années 1990 et l'invention de l'injection à chaud,⁴ il est possible de synthétiser des nanoparticules cristallines de semiconducteurs de façon monodisperse. Nous allons voir dans un premier temps comment la taille de ces particules modifie leur structure électronique puis comment cela s'applique au tellure de mercure pour la détection infrarouge.

I.1.B.1 Structure électronique et confinement quantique

Les matériaux cristallins possèdent une structure électronique en bande. Elle décrit les niveaux énergétiques dans lesquels les électrons peuvent se trouver. Entre ces bandes, des niveaux ne sont pas accessibles et forment des bandes interdites. La théorie des bandes permet de décrire la position de ces bandes et d'expliquer les propriétés électroniques d'un matériau, voir Figure 6a pour le cas de HgTe. Parmi l'ensemble des bandes, la bande remplie de plus haute énergie est appelée bande de valence (VB) et la bande vide de plus basse énergie est dite bande de conduction (CB). L'énergie séparant ces deux bandes est appelée énergie de bande interdite (E_g). Si cette énergie est supérieure à quelques eV, le matériau est dit isolant, si elle est inférieure, c'est un semiconducteur. Il existe un cas limite : si l'énergie de bande interdite est nulle on parle de semi-métal.

Si l'on considère maintenant que la taille du cristal est finie, cela revient à placer une nanoparticule dans un puits de potentiel infini. On a alors pour les électrons et les trous une relation de dispersion parabolique qui décrit la bande de valence d'une part et la bande de conduction d'autre part. Pour un semiconducteur avec une bande interdite directe au point Γ , les deux bandes sont séparées par l'énergie E_{bulk} . Les relations de dispersion valent alors :

$$E_{CB}(k) = E_{bulk} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \text{ et } E_{VB}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (3)$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite, k le vecteur d'onde, m_e^* (resp. m_h^*) la masse effective de l'électron (resp. du trou).

Lorsqu'un photon est absorbé, un électron est promu de la bande de valence à la bande de conduction formant une paire électron-trou ou *exciton*. La distance moyenne sur laquelle cette paire électron-trou est délocalisée est donnée par le modèle de Bohr et appelée rayon de Bohr de l'exciton :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{m_0m_{eh}^*e^2} \quad (4)$$

Où ϵ_r est la permittivité diélectrique relative du matériau, et $m_{eh}^{*-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}$ la masse effective réduite et m_0 la masse de l'électron. Les valeurs du rayon de Bohr sont données en Tableau I pour quelques semiconducteurs II-VI.

Tableau I Paramètres de la structure électronique de quelques semiconducteurs II-VI.

Matériau	E_{bulk} (eV)	m_e^* ($\times m_0$)	m_h^* ($\times m_0$)	a_0 (nm)	Référence
CdS	2.4	0.37	0.41	3.2	13
CdSe	1.7	0.18	0.89	5.6	14
CdTe	1.5	0.12	0.96	7.3	15
HgTe	0	0.013	0.5-0.7	40	16

Si l'une des dimensions du cristal est inférieure au rayon de Bohr, le confinement quantique apparaît. Dans un modèle simplifié on le représente par un puits de potentiel infini qui vient s'ajouter aux fonctions de Bloch périodiques qui décrivent le potentiel ressenti par l'électron dans le cristal. La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas d'une particule de rayon $R < a_0$ donne les niveaux d'énergie discrets et leurs vecteurs d'onde associés¹⁷ :

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2\phi_{n,l}^2}{2mR^2}, k_{n,l} = \frac{\phi_{n,l}}{R} \quad (5)$$

Où n et l sont des nombres quantiques du problème. Ils décrivent les niveaux énergétiques solution avec $n = 0, 1, 2, \dots$ et $l = S, P, D, F, \dots$ m est la masse effective de l'électron ou du trou selon que l'on cherche un niveau dans la bande de valence ou de conduction. $\phi_{n,l}$ est la n -ième racine de la l -ième fonction de Bessel sphérique ; elle vaut successivement π ($\phi_{1,0}$), 4.49 ($\phi_{1,1}$), 5.76 ($\phi_{1,2}$), 2π ($\phi_{2,0}$), etc.

On peut noter que l'espacement entre les niveaux énergétiques dépend de la masse effective. Dans le cas des semiconducteurs II-VI et plus particulièrement de HgTe, il y a une forte asymétrie de masse effective entre les trous et les électrons.¹² Cela a pour conséquence que les niveaux seront bien plus espacés dans la bande de conduction (voir Figure 6b) que dans la bande de valence où l'on parle souvent de quasi-continuum. Sur la Figure 6b, on voit la discrétisation des niveaux énergétiques dans un nanocristal de semiconducteur en partant de la structure de bande simplifiée du matériau massif.

L'énergie de bande interdite est alors modifiée par le confinement quantique et vaut :

$$E_g^0 = E_{1S_e} - E_{1S_h} = E_{bulk} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2m_e^*} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2m_h^*} = E_{bulk} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2m_{eh}^*} \quad (6)$$

Dans le cadre de ce modèle on a négligé l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou car elle est souvent très faible devant l'énergie de confinement. L'extension spatiale de la paire électron-trou reste alors limitée par la taille de la particule et non par l'extension spatiale de l'interaction coulombienne.

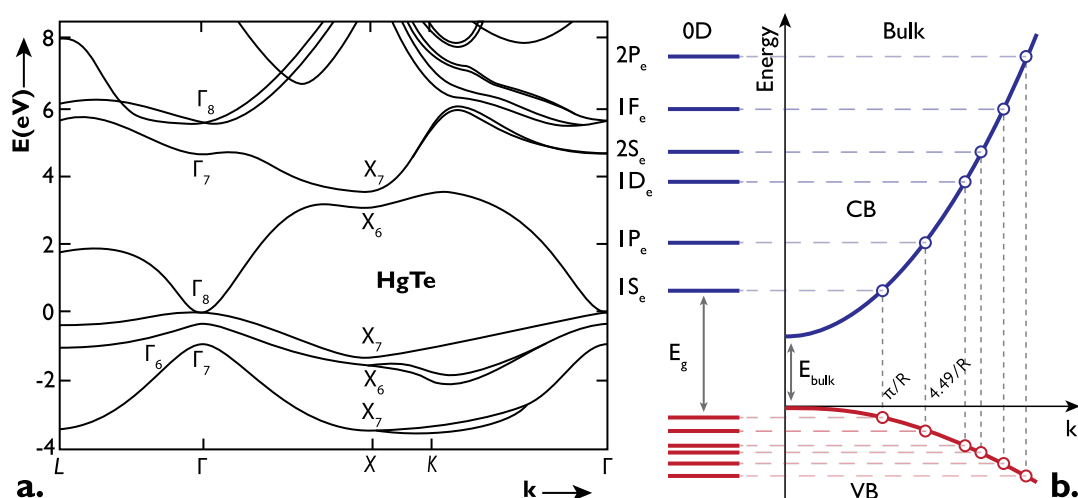


Figure 6 a. Structure de bande de HgTe massif calculée à l'aide de la méthode des pseudo-potentiels. L'énergie de bande interdite au point Γ est nulle, illustrant le caractère semi-métallique du matériau. Adapté de la Réf.¹⁸. b. Modèle simplifié des niveaux électroniques dans un semiconducteur massif à droite (bandes de valence et de conduction), niveaux électroniques discrets pour une nanoparticule sphérique de rayon R à gauche. Ce modèle utilise l'approximation parabolique de la relation de dispersion.

1.1.B.2 Boîtes quantiques de HgTe

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la réduction de la taille d'un cristal autour du rayon de Bohr de l'exciton discrétise les niveaux énergétiques et donne lieu à une énergie de bande interdite dépendant de la taille du cristal en $1/R^2$ dans l'hypothèse de bandes paraboliques. Ainsi, plus la nanoparticule est petite, plus son énergie de confinement, et donc son énergie de bande interdite, sera grande. Cela se traduit directement sur les propriétés d'absorption et d'émission du matériau. Si l'on prend l'exemple de CdSe dont l'énergie de bande interdite est 1.7 eV (730 nm), des particules de 8 nm de rayon émettent dans le rouge, alors que des particules de 2 nm de rayon émettent dans le bleu.

L'énergie de bande interdite peut être ajustée par la taille des particules. Cependant, sa valeur minimale est limitée par l'énergie de bande interdite du matériau massif. Pour adresser la gamme infrarouge, des matériaux de faible énergie de bande interdite sont donc nécessaires. Dans le cas du tellure de mercure, nous avons vu que l'énergie de bande interdite au point Γ est nulle, ce qui en fait un mauvais candidat en tant que matériau massif. Cependant en réduisant la taille du cristal, il est possible d'obtenir une énergie de bande interdite uniquement due au confinement et donc théoriquement de l'ajuster à l'énergie que l'on veut, et ce, aussi loin qu'on le souhaite dans l'infrarouge (vers de petites énergies). La Figure 7a. montre le spectre d'absorption infrarouge de nanocristaux de HgTe de différentes tailles. Les plus petites (quelques nanomètres de diamètre) ont un premier pic excitonique qui se trouve dans le proche infrarouge vers 9000 cm^{-1} ($1.1 \mu\text{m}$ appelé 9k par la suite). En augmentant la taille jusqu'à une vingtaine de nanomètres, ce pic excitonique est décalé vers le moyen infrarouge, vers 2000 cm^{-1} ($5 \mu\text{m}$ ou 2k). Même si l'on peut théoriquement obtenir une énergie de bande interdite aussi petite qu'on le souhaite, plusieurs difficultés apparaissent lorsque l'on souhaite aller plus loin que le moyen infrarouge. La première est d'ordre pratique puisqu'il est difficile d'obtenir de gros nanocristaux de HgTe colloïdalement stables (sans qu'ils s'agrègent). Cependant, même en travaillant sur la stabilité, on ne peut résoudre la seconde difficulté qui est liée au matériau en lui-même. Plus on augmente la taille des nanocristaux, plus le niveau de Fermi se trouve proche de la bande de conduction (renforcement du caractère n), jusqu'au point où le niveau de Fermi se trouve au-dessus du premier niveau de la bande de conduction. La transition interbande entre les niveaux $1S_h$ et $1S_e$ est rendu impossible à cause du remplissage du niveau $1S_e$ et l'on voit apparaître une transition intrabande entre les niveaux $1S_e$ et $1P_e$. Ce phénomène est appelé auto-dopage (ou *self-doping* en anglais) et n'est pas nécessairement un inconvénient. Il peut, en effet, être utilisé avec des nanocristaux de HgSe¹⁹ pour accéder à la gamme 5-10 μm ou avec des nanocristaux de HgTe pour adresser la gamme THz.²⁰ Les spectres d'absorption de ces différents nanocristaux sont rassemblés Figure 7b. En combinant HgTe et HgSe, ainsi qu'en tirant

profit de « l'auto-dopage », on peut adresser l'ensemble de la gamme infrarouge, ce qui fait des nanocristaux de chalcogénures de mercure, des matériaux privilégiés pour la détection infrarouge.

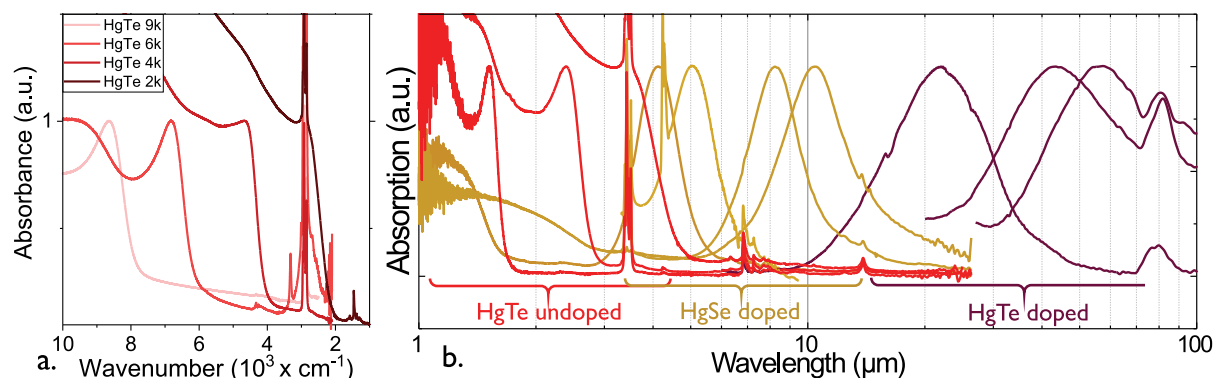


Figure 7 a. Spectre d'absorption de nanocristaux de HgTe dont l'énergie de bande interdite varie entre 1.3 et 5 μm . La fine raie vers 3000 cm^{-1} correspond à l'absorption de la liaison C-H des ligands. b. Gamme spectrale pouvant être atteinte à l'aide de nanocristaux de chalcogénures de mercure. Les spectres d'absorption de nanocristaux de HgTe non dopés, de HgSe dopés et de HgTe dopés sont représentés pour différentes tailles.

Synthèse des nanocristaux de HgTe

Les premières synthèses de nanocristaux de HgTe ont été faites dans des solvants polaires, notamment du méthanol dans lequel *Müllenborn et al.* ont mélangé des halogénures de mercure avec du tellure de sodium.²¹ Par la suite des synthèses dans l'eau ont été développées par *Rogach et al.* en faisant buller du H_2Te dans une solution de perchlorate de mercure.²² Cela permet d'obtenir des nanocristaux dont la longueur d'onde de coupure est autour de 1.2 μm . Cependant, l'utilisation de H_2Te est délicate puisqu'étant un gaz, il nécessite des montages expérimentaux bien plus complexes que pour des liquides ou des solides. Des synthèses en milieu organique ont alors été développées, notamment grâce aux travaux sur l'injection à chaud de *Murray et al.*⁴, qui, bien que centrés sur les chalcogénures de cadmium, font mention de la synthèse de chalcogénures de mercure par cette méthode dès 1993. L'injection à chaud consiste en l'injection rapide de précurseurs dans un solvant coordonnant chaud. Les premiers précurseurs de cadmium et de mercure utilisés sont des organo-métalliques et ont été abandonnés par la suite en raison de leur toxicité. Par la suite, la longueur d'onde de coupure a été poussée jusqu'à 3 μm par *Kovalenko et al.*²³ en ajoutant une étape de murissement d'Ostwald à la fin de la synthèse.

La synthèse classique utilisée actuellement pour la croissance de nanocristaux de HgTe a été développée par *Keuleyan et al.* en 2011.²⁴ Les principales étapes de la synthèse sont décrites sur la Figure 8a. Dans un premier temps, du tellure est dissout à chaud dans de la trioctylphosphine (TOP) pour former de la TOP:Te. En parallèle, du chlorure de mercure et de l'oléylamine sont dégazés à 110 °C dans un ballon tricol. La température est ensuite ajustée à la température de synthèse (60-120 °C) et le ballon est placé sous atmosphère inerte. La solution de TOP:Te est alors injectée rapidement dans le ballon sous agitation magnétique. Pour stopper la réaction, une solution de dodécaneéthiol dans du toluène est injectée après quelques minutes et la température est baissée jusqu'à l'ambiante. S'en suivent plusieurs étapes de précipitation-redispersion pour retirer les précurseurs qui n'ont pas réagi ainsi que l'oléylamine. Un solvant polaire (éthanol, méthanol) dit « mauvais solvant » permet de précipiter les nanocristaux alors que le toluène est utilisé pour les redisperser. Après plusieurs étapes de lavage, les nanocristaux sont stockés dans le toluène.

Pour contrôler la taille des nanocristaux, deux paramètres peuvent être ajustés principalement : la température et le temps de réaction. Plus la température est élevée, plus les nanocristaux seront gros. De même, un temps de réaction plus long donnera des particules plus grosses. La Figure 8b. montre une image de microscopie électronique en transmission de nanocristaux de HgTe avec une longueur d'onde de coupure à 2 μm . Les particules ne sont pas sphériques et ont une forme de tripodes. Les spectres d'absorption et de photoluminescence correspondant à ces particules sont donnés en Figure 8c.

L'absence de ligne de base au-delà du pic excitonique est le signe d'un matériau peu polydisperse et peu agrégé (pas de diffusion).

Le contrôle de la forme des nanocristaux est également possible mais reste plus compliqué que le contrôle de la taille. Comme nous l'avons vu, les petits nanocristaux de HgTe faits avec cette synthèse sont des tripodes. Lorsque l'on augmente la température de synthèse et donc la tailles des nanocristaux, ils deviennent tétraédriques. Contrairement à d'autres matériaux sous forme de nanoparticules pour lesquels la forme sphérique est la plus standard, la synthèse de nanocristaux de HgTe sphériques est plus délicate. Une façon d'y aboutir est de remplacer la TOP:Te par le bis-triméthylsilyl-tellure $(TMS)_2Te$, un précurseur de tellure plus réactif comme l'ont fait Shen *et al.*²⁵ Cependant, le $(TMS)_2Te$ étant un précurseur cher qui se dégrade rapidement, Prado *et al.*²⁶ ont choisi une approche différente en réalisant une synthèse de germes de HgTe puis en les faisant croître dans un second temps pour obtenir des nanocristaux de HgTe sphériques sans utiliser de $(TMS)_2Te$.

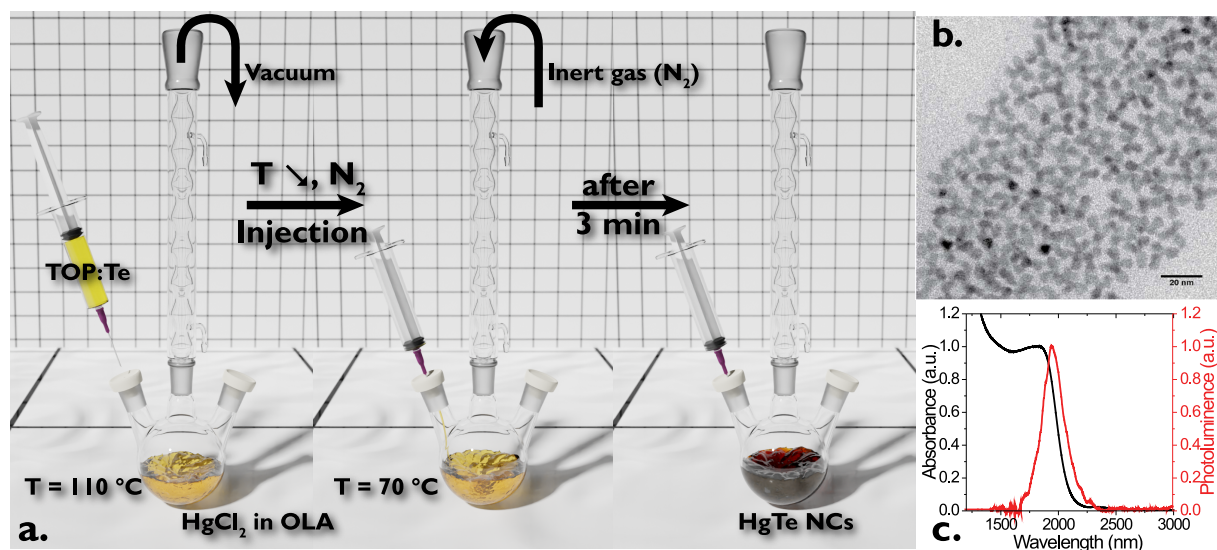


Figure 8 Synthèse de nanocristaux de HgTe. a. Schéma représentant les principales étapes de la synthèse de nanocristaux de HgTe, de gauche à droite : dégazage du solvant à chaud et dissolution du précurseur de mercure, ajustement de la température à la température de réaction et passage sous atmosphère inerte, suivi de l'injection du précurseur de tellure. Après 3 minutes, la solution est brune et des ligands sont ajoutés pour stopper la réaction. b. Image de microscopie électronique en transmission de nanocristaux de HgTe 5k après lavage. c. les spectres d'absorption et de photoluminescence correspondants.

1.1.B.3 Nanoplaquettes

Le contrôle de la forme des nanocristaux ne s'arrête pas aux formes sphériques et branchées. Ithurria *et al.*²⁷ sont parvenus en 2010 à synthétiser des nanocristaux de CdSe confinés dans une seule direction, appelés par la suite nanoplaquettes. Des germes de CdSe sphériques sont formés dans un premier temps, voir partie gauche de la Figure 9, puis un ligand court, l'acetate de cadmium, est introduit dans le milieu réactionnel et vient briser la symétrie de croissance. La croissance sur certaines facettes des cristaux est alors stoppée tandis qu'elle est favorisée pour d'autres. Cela permet la formation de nanocristaux dont l'épaisseur est contrôlée à la monocouche atomique près et dont l'extension latérale est très grande devant l'épaisseur, voir Figure 9 à droite. Le confinement n'a alors lieu que dans la direction perpendiculaire à la nanoplaquette : on parle de confinement à une dimension. Ces objets sont particulièrement intéressants parce qu'ils ne présentent pas d'élargissement de leur spectre dû à des variations de taille. En effet, toutes les nanoplaquettes ont la même épaisseur ce qui leur confère la plus grande finesse spectrale parmi les nanocristaux colloïdaux (10 nm de largeur à mi-hauteur). Cela est également rendu possible par la planéité de ces objets, qui, par rapport à leur équivalent sphérique, exposent moins de facettes. Ils sont moins sujets à présenter des défauts cristallins au sein de ces facettes, donc autant de pièges potentiels à l'intérieur de la bande interdite.

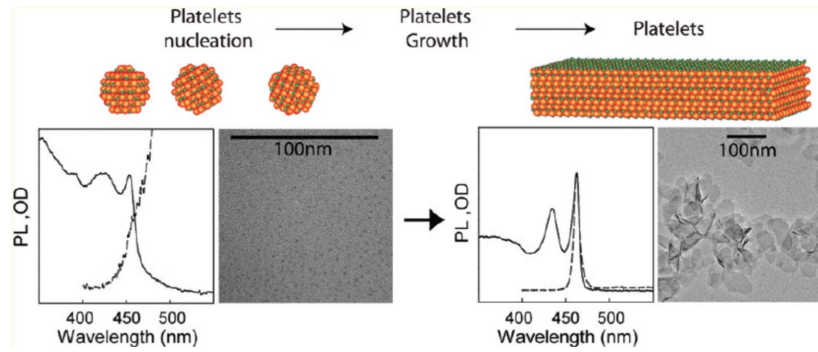


Figure 9. Schéma illustrant la croissance de nanoplaquettes de CdSe. Des germes sont d'abord formés. Leur spectre d'absorption, de photoluminescence ainsi qu'une image de microscopie électronique par transmission sont donnés à gauche. La symétrie de croissance est ensuite brisée et les nanoplaquettes croissent. Leur spectre d'absorption, de photoluminescence ainsi qu'une image de microscopie électronique par transmission sont donnés à droite. Figure de *Ithurria et al.*²⁸

Cette synthèse a ensuite été étendue à d'autres chalcogénures de cadmium (Te, S), et des méthodes ont été développées pour réaliser différents types d'hétérostructures, cœur-coque²⁹ ou cœur-couronne³⁰ par exemple. Cependant, tous ces matériaux sont à base de chalcogénures de cadmium et sont limités au visible par l'énergie de bande interdite du matériau massif ($E_g > 1.5$ eV). Pour aller vers l'infrarouge, il est naturel de choisir les chalcogénures de mercure. Jusqu'à présent, tous les essais de synthèse directe de nanoplaquettes de chalcogénures de mercure ont été infructueux. Pour contourner cette difficulté expérimentale, *Izquierdo et al.*³¹ ont réalisé une synthèse en deux étapes comme illustré Figure 10a. et b. Dans un premier temps, des nanoplaquettes de CdTe de 3 monocouches sont synthétisées³². Ensuite, un échange cationique est réalisé en exposant les nanoplaquettes de CdTe à de l'acétate de mercure. Les ions Hg^{2+} viennent alors remplacer les ions Cd^{2+} dans la maille cristalline en préservant la forme des nanoplaquettes, voir Figure 10b. Cet échange cationique se traduit par un décalage du spectre d'absorption dans le proche infrarouge tout en préservant les pics excitoniques des nanoplaquettes, voir Figure 10c. Les auteurs ont remarqué que cet échange ne se faisait que sur les deux plans extérieurs des plaquettes.³³ Il n'est donc pas possible, pour réduire l'énergie de confinement et permettre l'absorption plus loin dans l'infrarouge, d'utiliser des plaquettes plus épaisses que 3 monocouches. Pour pousser l'absorption de ces nanoplaquettes dans le SWIR, une stratégie possible est de faire croître une coque de CdS de quelques monocouches sur les plaquettes de HgTe. Cette croissance est réalisée par c-ALD³⁴ (*colloidal Atomic Layer Deposition*), en exposant les nanoplaquettes successivement à des solutions contenant des anions S^{2-} , puis des cations Cd^{2+} . Cela permet d'obtenir, en fonction du nombre de couches de CdS, un pic excitonique dans le SWIR entre 1.2 et 1.6 μm pour 1 et 3 couches de CdS respectivement.³⁵ On observe Figure 10b. qu'après la croissance de la coque en CdS la forme des nanoplaquettes est préservée même si l'on voit un enroulement des plaquettes dû aux contraintes induites par la différence de paramètre de maille entre HgTe et CdS (près de 10%).

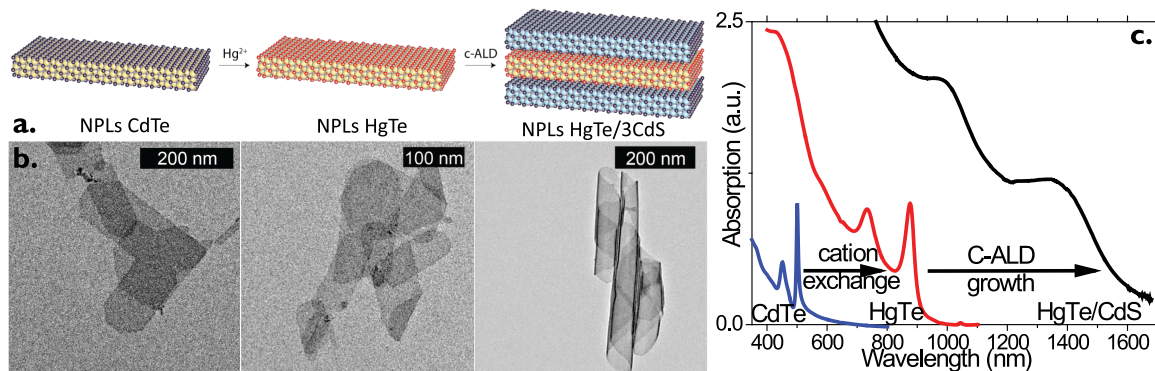


Figure 10 Nanoplaquettes de HgTe. a. Schémas représentant les différentes étapes de la synthèse des plaquettes de HgTe et de la croissance d'une coque de CdS. b. Images de microscopie électronique en transmission correspondant aux étapes de a. c. Spectres d'absorption correspondant aux nanoplaquettes décrites en a.

Nous verrons au chapitre 2 une comparaison de la dynamique des porteurs dans ces nanoplaquettes de HgTe par rapport à des nanocristaux de HgTe par des mesures de photoémission résolue en temps.

I.1.C Transport et chimies de surface

Après avoir présenté les différents nanocristaux d'intérêt pour cette thèse, nous allons voir comment ils peuvent être utilisés pour faire des mesures de transport. Le transport dans un film de nanocristaux est l'étape préalable nécessaire à la fabrication de photodétecteurs que nous verrons par la suite.

I.1.C.1 Transport par sauts dans un film de nanocristaux

Nous avons vu jusqu'à présent les propriétés optiques des nanocristaux de HgTe qui dépendent de leur taille. Ces propriétés apparaissent dès lors que l'on confine les fonctions d'onde électroniques dans un cristal dont l'extension est inférieure au rayon de Bohr de l'exciton. Chaque boîte quantique est alors indépendante des autres. Cette indépendance est assurée par la présence de ligands à la surface des nanocristaux qui empêchent leur agrégation. Cependant, ces ligands sont des chaînes organiques isolantes. Le transport dans un film de nanocristaux doit donc se faire par saut entre les différents nanocristaux.

Pour comprendre le transport dans un film de nanocristaux, on considère un agencement aléatoire de nanocristaux entre deux électrodes aux bornes desquelles on applique une différence de potentiel. Pour passer d'un nanocristal à un autre, un porteur doit franchir la barrière tunnel associée aux ligands de surface. Cette barrière tunnel est le paramètre principal limitant la mobilité dans un film de nanocristaux. On peut estimer le coefficient de transmission de cette barrière par³⁶ :

$$\mathcal{T} = e^{-2l\sqrt{\frac{2m^*V_B}{\hbar^2}}} = e^{-\beta l} \quad (7)$$

Où l est la longueur de la barrière, m^* la masse effective du porteur et V_B la hauteur de la barrière. β décrit l'extension spatiale de la fonction d'onde dans la barrière. On peut exprimer la mobilité électronique μ d'un film en utilisant les relations d'Einstein pour un modèle diffusif en trois dimensions :

$$\mu = \frac{ed^2}{6\tau_{hop}k_B T} \quad (8)$$

Où d est la taille d'un nanocristal et τ_{hop} est le temps caractéristique d'un saut. Si l'on considère que le transport par saut est activé exponentiellement, le temps de saut peut alors être exprimé en fonction de la transmission de la barrière :

$$\tau_{hop}^{-1} = \frac{2E_a}{h} \mathcal{T} e^{-E_a/k_B T} \quad (9)$$

Où E_a est l'énergie d'activation du processus de saut qui correspond à l'énergie associée à la barrière tunnel. En combinant (8) et (9), on arrive à l'expression de la mobilité électronique d'un canal dans un film de nanocristaux³⁶ :

$$\mu = \frac{ed^2 E_a}{3\hbar k_B T} e^{-\beta l - E_a/k_B T} \quad (10)$$

La mobilité dépend alors exponentiellement de la hauteur de la barrière ainsi que de la longueur de la barrière. Ces deux paramètres doivent donc être pris en compte dans la réalisation de dispositifs à base de nanocristaux. En effet, dans un film, ce n'est pas une seule barrière que les porteurs doivent franchir pour atteindre les électrodes mais, entre une dizaine et quelques milliers, selon l'espacement entre les électrodes comme illustré Figure 11a.

Si historiquement, pour augmenter la mobilité, une étape de frittage (par recuit à haute température) était réalisée après la déposition du film de nanocristaux, cette méthode, bien qu'efficace du point de vue du transport, dégrade les propriétés optiques et de photoconduction des films (augmentation du courant d'obscurité, élargissement du pic excitonique). La méthode qui lui est préférée aujourd'hui est l'échange de ligands. Le principe consiste à remplacer les ligands longs assurant la stabilité des nanocristaux en fin de synthèse (voir Figure 11b.) par des ligands plus courts réduisant drastiquement la largeur de la barrière tunnel et donc augmentant la transmission de celle-ci, voir Figure 11c. Dans cet exemple, on remplace des ligands organiques par d'autres ligands organiques et on ne modifie pas la hauteur de la barrière. On peut également choisir des ligands inorganiques tels que S^{2-} , pour lesquels, en plus d'une réduction de la longueur de la barrière, on observe une diminution de sa hauteur.

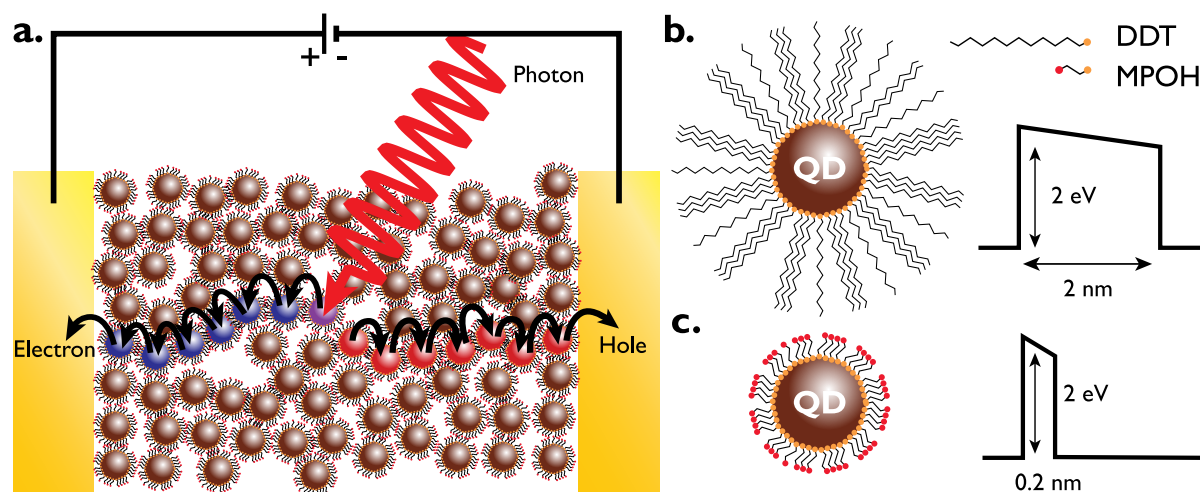


Figure 11 | Transport dans un film de nanocristaux. a. Schéma représentant le transport par sauts (hopping) pour les électrons et les trous entre deux électrodes sous un champ électrique. b. Schéma représentant les ligands longs présents à la fin de la synthèse à la surface des nanocristaux avec leur barrière tunnel associée. c. Schéma représentant les ligands courts après échange de ligands avec leur barrière tunnel associée.

Nous allons maintenant voir en quoi cet échange de ligands doit être intégré à la fabrication d'un dispositif et les limitations qu'il induit. Nous verrons d'abord l'échange de ligands dit en phase solide, puis celui en phase liquide.

1.1.C.2 Échange de ligands en phase solide

Les premières procédures d'échange de ligands étaient basées sur l'arrachage des ligands organiques à la surface des nanocristaux.³⁷ Cependant, bien qu'elles se soient avérées efficaces pour améliorer la conduction des films, elles faisaient perdre le rôle de passivation des défauts de surface des ligands. Par la suite, des procédures pour les remplacer se sont avérées bien plus efficaces pour conserver la passivation de surface.³⁸

Pour procéder à l'échange, un film de nanocristaux est d'abord déposé sur un substrat (*drop-casting*, *dip-coating*, *spin-coating*, etc.), comme présenté Figure 12a. Une fois le solvant évaporé, le substrat est plongé dans une solution contenant les ligands courts (typiquement de l'éthanedithiol, EDT à 1% en masse dans l'éthanol), voir Figure 12b. Le solvant de cette solution doit permettre une solubilité des ligands courts mais ne pas être un bon solvant des particules pour ne pas dissoudre le film. L'excès de ligands courts dans la solution va déplacer l'équilibre de l'échange vers les ligands courts et après quelques dizaines de secondes l'échange est complet, voir Figure 12c. Plusieurs indications permettent de conclure que l'échange a bien eu lieu : (i) le pic correspondant à la résonance de la liaison C-H sur le spectre d'absorption infrarouge est réduit, (ii) la résistance du film déposé sur des électrodes chute, (iii) une observation au microscope optique montre la présence de fissures dans le film. Le rapprochement des nanocristaux avec les ligands courts induit, en effet, à l'échelle mésoscopique, une contraction du film et

donc des fissures. Cet échange de ligands possède deux limitations majeures. D'une part, la diffusion des ligands courts ne se fait que sur les premières couches du film de nanocristaux : le film à échanger doit donc être fin pour que l'échange puisse être complet (30-40 nm d'épaisseur). D'autre part, la seconde limitation est la dégradation de la qualité macroscopique du film en raison des fissures. Pour tenter de remédier à ces deux limitations, la procédure dépôt-échange peut être répétée plusieurs fois pour construire un film épais couche par couche et où la couche N+1 vient remplir les fissures de la couche N. Cependant cette procédure est fastidieuse et est limitée dans l'épaisseur puisqu'au-delà d'un certain nombre de couches (>10), on observe la délamination du film.

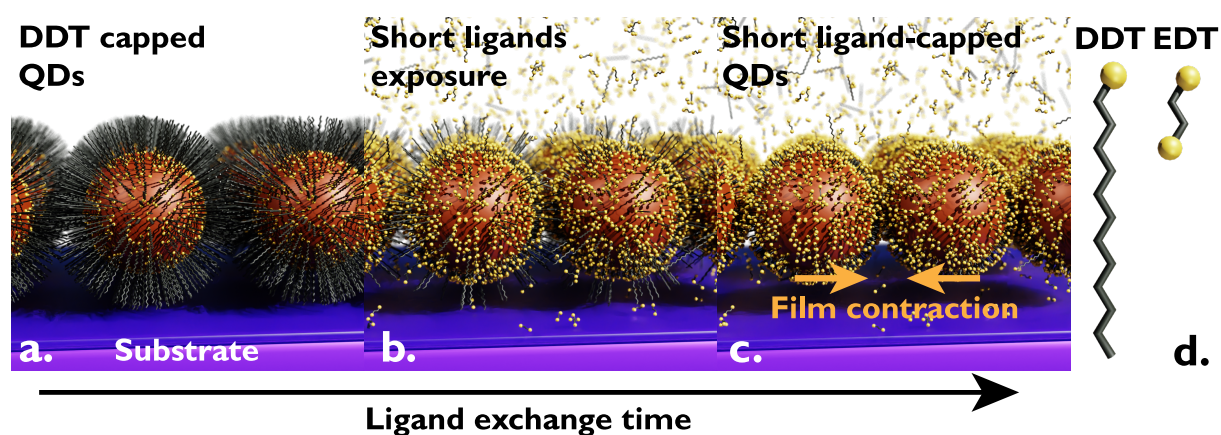


Figure 12 Échange de ligands en phase solide. a. Film de nanocristaux entourés de longs ligands (DDT) déposé sur un substrat. b. Même film qu'en a. lorsqu'on l'expose à une solution contenant des ligands courts en excès. Les longues chaînes sont arrachées progressivement et remplacées par les ligands courts. c. Film une fois que l'échange est complet. On note une contraction du film en volume. d. Agrandissement des deux ligands utilisés au cours de l'échange : le dodécane-thiol (DDT) et l'éthane-dithiol (EDT).

1.1.C.3 Formulation d'une encre

Pour pallier les défauts de l'échange de ligand en phase solide ainsi que pour utiliser des ligands plus courts possédant une plus faible barrière tunnel, des méthodes d'échange avec des ions ont été développées. Parmi ces ions, on trouve notamment les ions S^{2-} ³⁹ ou des halogénures (Cl^- , I^-)⁴⁰. Ces ligands étant chargés, ils ne sont pas solubles dans les solvants apolaires classiques des nanocristaux (hexane, toluène, etc.). Ils sont alors solubilisés dans un solvant polaire non miscible avec le solvant dans lequel se trouvent les nanocristaux, typiquement du diméthylformamide (DMF). Des nanocristaux en phase apolaire sont alors introduits dans un tube contenant des ligands courts et du DMF, voir Figure 13a. Pendant l'agitation, les deux phases se retrouvent en contact et l'échange de ligands se fait. Les nanocristaux couverts de ligands polaires se trouvent alors plus stables dans la phase polaire et y restent (voir Figure 13a. à droite). La phase apolaire peut alors être éliminée avec les ligands longs qu'elle contient. S'en suivent plusieurs étapes de lavage où l'on répète le processus. À la fin on obtient une solution concentrée de nanocristaux avec une chimie de surface compatible avec le transport. Cette solution est appelée encre. Cette encre peut alors être déposée sur un substrat muni d'électrodes.

L'échange de ligands en phase liquide possède plusieurs avantages. Le premier est que l'on peut utiliser plusieurs ligands pour mieux passer les différentes facettes des nanocristaux. Par exemple, pour des nanocristaux de HgTe, on utilise souvent une combinaison de mercaptoéthanol et de chlorure de mercure pour garantir une bonne stabilité colloïdale. Un autre avantage réside dans le dépôt du film. À la différence de l'échange en phase solide où l'on doit déposer les nanocristaux couche par couche, l'encre peut être déposée en une seule fois tout en donnant un film épais et lisse (voir Figure 13b. et c.). Cette déposition en une seule étape permet également de s'affranchir des fissures créées lors de la contraction du film après l'échange que l'on constatait en phase solide.

Tous ces avantages combinés permettent d'avoir de meilleures mobilités électroniques. Il a été montré récemment que l'on pouvait avoir des mobilités de l'ordre de $1 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ avec ce type d'échange⁴¹ alors que les valeurs de mobilités sont plutôt de l'ordre de 10^{-4} - $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ avec un échange en phase solide.⁴²

Expérimentalement, la formulation d'une encre est délicate et nécessite une optimisation de l'ensemble des paramètres de l'échange : quantité de ligands, choix du solvant polaire, concentration finale de l'encre, paramètres de *spin-coating*, etc. L'encre finale doit être suffisamment concentrée pour permettre le dépôt d'un film épais ($>400 \text{ nm}$) en une seule étape mais elle doit rester stable pour que les dépôts puissent être reproductibles. Ce travail est fastidieux mais nécessaire pour pouvoir accéder à d'autres techniques de dépôt comme l'impression jet d'encre.⁴³ L'impression jet d'encre est déjà utilisée pour l'électronique organique et permet des dépôts localisés et d'épaisseur contrôlée. Cela permet également de limiter les pertes dues au *spin-coating* pendant lequel une grande partie des nanocristaux est perdue.

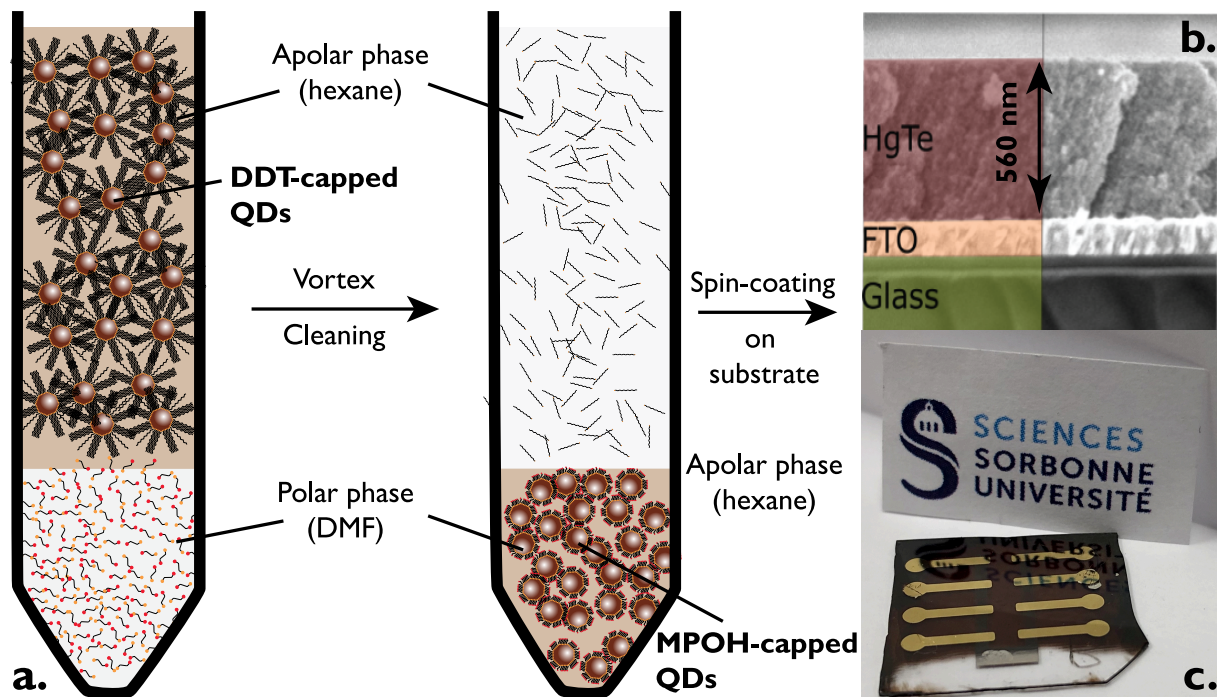


Figure 13 Échange de ligands en phase liquide. a. Schéma représentant l'échange de ligands avec le transfert de phase de nanocristaux de la phase apolaire vers la phase polaire. b. Image de microscopie électronique à balayage d'une encre de nanocristaux de HgTe déposée sur une électrode de FTO (Fluorine-doped Tin Oxide). c. Image d'une photodiode dont la couche active est un film fait à partir d'une encre de nanocristaux de HgTe.

1.2 Des nanoparticules au dispositif

Nous avons vu comment synthétiser des nanocristaux et comment rendre leur chimie de surface compatible avec le transport. Nous allons maintenant nous intéresser à la fabrication de photodétecteurs à base de ces nanocristaux. Dans un premier temps, nous verrons comment réaliser des électrodes métalliques qui servent de contacts pour les photodétecteurs. Ensuite, nous verrons les différents types de détecteurs existants puis les mesures qui peuvent être réalisées pour les caractériser.

1.2.A Fabrication en salle blanche

Plusieurs types de lithographie existent et permettent de réaliser toute sorte de motifs de tailles variées. Nous nous intéressons ici aux deux principales utilisées au cours de mes travaux de thèse : la lithographie UV et la lithographie électronique.

1.2.A.1 Lithographie UV

La lithographie UV est la plus répandue dans les laboratoires en raison de son faible coût et de son utilisation simple. De plus, elle permet de réaliser de grands motifs ou un grand nombre de petits motifs. Le principe est de déposer sur le substrat devant accueillir les électrodes une résine photosensible par *spin-coating*. Après un recuit de la résine pour évaporer les solvants, on place un masque au-dessus de la résine. On expose ensuite la résine non masquée à une lumière UV, voir Figure 14a. Selon le type de résine utilisé on peut réaliser une lithographie positive (resp. négative) où les zones masquées resteront présentes (resp. seront retirées) à la fin du processus. Une fois insolée, la résine est exposée à un développeur qui va solubiliser la résine ayant reçu une dose de rayonnement UV, voir Figure 14b. (cela dépend encore une fois du type de résine utilisé). On peut alors évaporer de l'or sur la résine comportant les motifs, Figure 14c. L'or déposé, on vient dissoudre la résine dans un bain d'acétone : la résine emporte l'or se trouvant au-dessus d'elle, ne laissant que l'or se trouvant directement en contact avec le substrat (Figure 14d.).

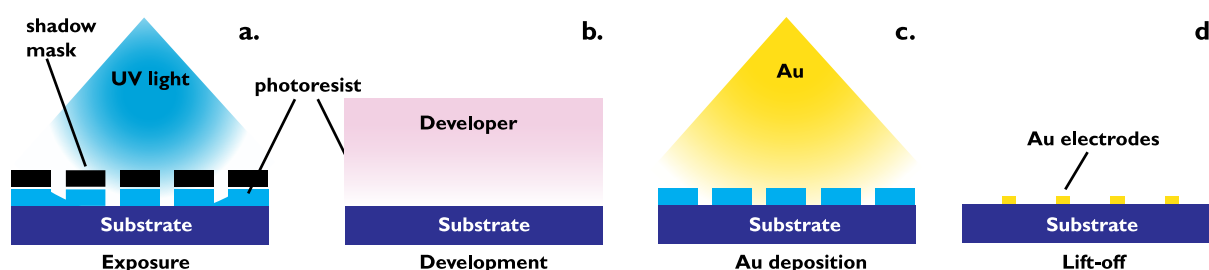


Figure 14 Lithographie UV. a. Alignement du masque d'un substrat enrésiné et exposition à la lumière UV. Seul le motif des électrodes est insolé. b. La résine insolée est développée, seuls les endroits non insolés restent couverts de résine. c. De l'or est déposé par évaporation thermique. d. Les substrats sont rincés à l'acétone, la résine est dissoute et seuls les motifs initialement insolés sont recouverts d'or.

En laboratoire, la lithographie UV a une résolution facilement accessible de $2\ \mu\text{m}$, et peut être abaissée à $1\ \mu\text{m}$ en optimisant l'épaisseur de la résine et les paramètres d'exposition. La résolution ultime étant la limite de diffraction pour la lumière UV ($365\ \text{nm}$), elle peut être améliorée en choisissant une source de plus petite longueur d'onde (UV profond). Cela s'accompagne d'une augmentation significative du coût des machines. C'est notamment la technique utilisée pour réaliser des circuits électroniques complexes comme les processeurs informatiques (CPU et GPU).

La seconde limitation de la lithographie UV est la nécessité de masque. Ces derniers nécessitent d'être fabriqués par une autre méthode, le plus souvent par lithographie laser. Le principe général est similaire mais au lieu d'insoler de façon uniforme à travers un masque, une tête laser est déplacée sur les différents endroits à insoler. La lithographie UV n'est pas adaptée à une fabrication itérative mais plutôt

pour une fabrication à grande échelle. Je l'ai utilisée tout au long de ce travail de thèse pour fabriquer des électrodes interdigitées afin de réaliser des dispositifs photoconducteurs et phototransistors.

1.2.A.2 Lithographie électronique

Lorsque les motifs à réaliser sont inférieurs à la résolution de la lithographie UV ou que les substrats sont trop petits, on peut utiliser la lithographie électronique. Elle est réalisée dans un microscope électronique à balayage. La source énergétique permettant d'insoler la résine n'est plus un rayonnement lumineux mais un courant d'électrons. La résolution est alors bien supérieure et peut atteindre 10 nm. Il faut cependant noter que le temps de fabrication est proportionnel à la surface à insoler et peut atteindre plusieurs heures. Cette technique n'est donc pas adaptée à la production d'un grand nombre d'échantillons.

À l'instar de la lithographie laser, la lithographie électronique ne nécessite pas de masque et permet une évolution du design des électrodes à chaque itération. C'est une technique particulièrement adaptée à la réalisation d'électrodes sur des matériaux 2D (graphène, MoS₂, etc.) dont le design des électrodes doit être adapté au morceau de matériau dont on ne contrôle ni la forme ni la position.

Cette technique de lithographie a notamment été utilisée par Audrey Chu, doctorante au laboratoire, pour réaliser des résonateurs permettant d'augmenter le couplage lumière matière et donc l'absorption sur des films fins. Dans ce cas la taille des motifs est de l'ordre de λ/n , où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente et n l'indice optique du film de nanocristaux. Dans notre cas la taille des motifs était autour d'un micron et l'on est en-dessous de la résolution atteignable en lithographie UV.

1.2.B Types de dispositifs existants

Nous allons maintenant nous intéresser aux différents photodétecteurs à base de nanocristaux existants pour la détection infrarouge. Une distinction est faite selon la géométrie utilisée : planaire ou verticale. Dans le premier cas, les deux électrodes (cathode et anode) sont dans le même plan et les nanocristaux sont déposés au-dessus. Dans le second cas, une électrode est déposée sur le substrat, une ou plusieurs couches de matériaux sont déposées par-dessus et la seconde électrode vient recouvrir l'empilement. Classiquement, la géométrie planaire donne des dispositifs dits photoconducteurs alors que la géométrie verticale est utilisée pour réaliser des dispositifs photovoltaïques. Une grille peut être ajoutée au design d'un photoconducteur ou d'une photodiode pour réaliser un phototransistor et permettre un contrôle de la densité de porteurs. Nous reviendrons en détail sur ces dispositifs dans les chapitres 3 et 4.

1.2.B.1 Photoconducteurs

La géométrie planaire est historiquement la première à avoir été développée pour des films à base de nanocristaux. Une raison évidente est sa simplicité de fabrication (les électrodes sont fabriquées indépendamment du film de nanocristaux), voir Figure 15a., mais aussi sa tolérance aux défauts présents dans le film de nanocristaux. Si la qualité du film n'est pas parfaite (présence de fissures ou de trous), le dispositif n'en sera que marginalement impacté tandis que dans une géométrie verticale cela peut induire un court-circuit entre l'anode et la cathode. La caractéristique intensité-potentiel (courbe I-V) typique de ce type de dispositif est présentée Figure 15b. On voit une modulation du courant lorsque l'on illumine l'échantillon avec de la lumière infrarouge par rapport à la même mesure dans le noir. De plus, pour avoir une réponse à un signal lumineux, une différence de potentiel doit être appliquée aux deux électrodes. Une limitation principale de ce type de dispositif est son faible rapport signal sur bruit (le bruit est proportionnel au courant d'obscurité). Une des raisons expliquant ce faible rapport signal sur bruit est intrinsèquement liée à la géométrie planaire. En effet, l'espacement entre les électrodes est souvent très grand devant la longueur de diffusion des porteurs (la longueur caractéristique sur laquelle un porteur peut diffuser avant de se recombiner ou d'être piégé) qui est inférieure à 200 nm.⁴⁴ Cela rend la collection des porteurs excités peu efficace et donc diminue le rapport signal sur bruit. Un autre aspect concerne

le courant d'obscurité. En utilisant une géométrie interdigitée on augmente l'aire optique du dispositif mais également le nombre de chemins de percolation. De cette façon on a souvent un très grand nombre de chemins de percolations qui vont être autant de voie de passage du courant d'obscurité et donc du bruit. Pour pallier ce problème *Böberl et al.* ont réalisé le dispositif présenté en Figure 15c.⁴⁵ Plutôt que de déposer un film sur l'ensemble des électrodes interdigitées, ils ont développé une méthode d'impression jet d'encre. Ils parviennent ainsi à déposer des nanorubans de nanocristaux sur des électrodes interdigitées. L'aire active du dispositif se trouve alors réduite aux seuls croisements entre les rubans et les électrodes. Cela leur permet d'avoir un courant d'obscurité bien plus faible que pour un dépôt sur l'ensemble du dispositif et donc un meilleur rapport signal sur bruit, voir Figure 15d. D'autres atouts de cette méthode de dépôt sont la grande reproductibilité des dépôts ainsi que l'absence de perte de matériau lors du dépôt par rapport à d'autres techniques classiques comme le *spin-coating*. Cela peut s'avérer très utile lorsque les nanocristaux utilisés contiennent des métaux lourds comme le mercure.

Nous avons vu que l'on pouvait améliorer le rapport signal sur bruit en diminuant le courant d'obscurité. *Chu et al.*⁴⁶ ont choisi une voie différente en augmentant le couplage lumière-matière et donc l'absorption du dispositif. Un problème récurrent dans les dispositifs à base de films fins de nanocristaux est en effet leur faible absorption de la lumière. L'épaisseur des films de nanocristaux de HgTe est faible devant la longueur caractéristique d'absorption. Un film de 200 nm d'épaisseur n'absorbe que 12% de la lumière incidente en considérant un coefficient d'absorption $\alpha = 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ⁴⁷. Ainsi près de 90% de la lumière incidente n'est pas absorbée et ne peut donc contribuer au photocourant. La stratégie adoptée par *Chu et al.*⁴⁶ est d'introduire des modes de résonances guidés pour permettre plusieurs passages de la lumière dans le film, comme illustré Figure 15e. Pour se faire la taille et la période des électrodes sont diminuées autour de la longueur d'onde de la lumière incidente. Les électrodes se comportent alors comme un réseau et vont transformer l'onde plane incidente en une onde guidée le long du film. De cette façon ils parviennent à augmenter l'absorption du film de 12 à 77%. La Figure 15f. montre une courbe de réponse spectrale du dispositif de la Figure e., on y voit clairement des pics correspondant aux résonances induites par le rapprochement des électrodes. Il faut noter que cela s'accompagne d'un deuxième effet bénéfique : la réduction de l'espacement des électrodes permet de se rapprocher de la longueur de diffusion des porteurs et donc la collection de ces derniers est plus efficace.

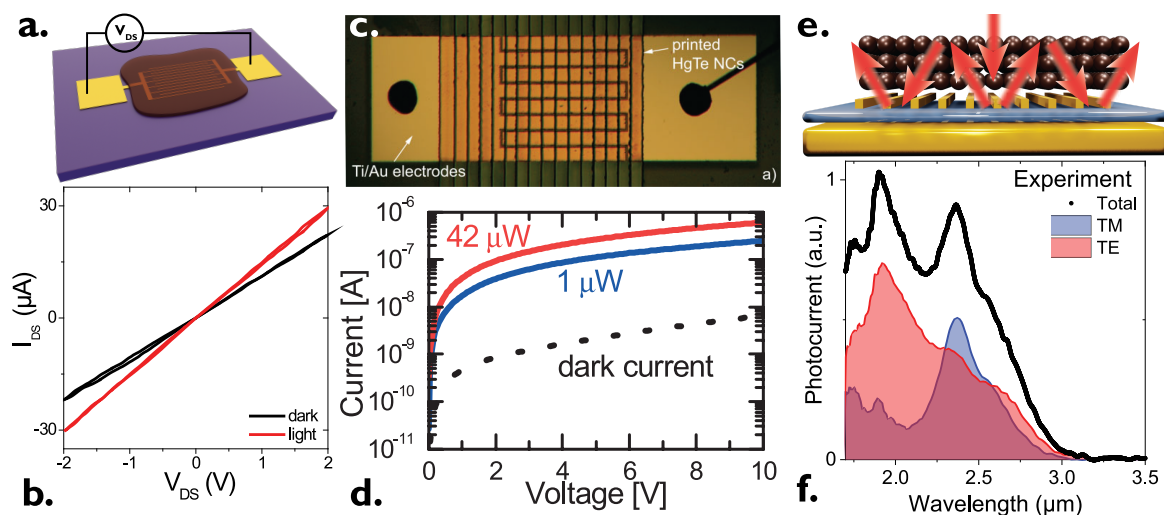


Figure 15 Dispositifs photoconducteurs. a. Schéma d'un dispositif photoconducteur simple : un film de nanocristaux est déposé sur des électrodes interdigitées et une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes. b. Courbes intensité-potential correspondant au dispositif a. dans le noir et sous illumination infrarouge. c. Vue du dessus d'un dispositif photoconducteur dans le SWIR. Des rubans de nanocristaux de HgTe ont été imprimés sur des électrodes interdigitées par impression jet d'encre. La largeur des rubans est d'environ 200 μm . d. Courbes intensité-potential dans le noir et sous illumination correspondant au dispositif c. Les figures c. et d. proviennent de la référence ⁴⁵. e. Schéma d'un dispositif photoconducteur dans le SWIR étendu pour lequel la période a été ajustée afin d'induire des résonances du champ électromagnétique et augmenter l'absorption. f. Courbes de réponse spectrale correspondant au dispositif e. La réponse

est mesurée pour deux polarisations linéaires (TE et TM) ainsi que pour une lumière non polarisée (TE+TM). Les figures e. et f. proviennent de la référence ⁴⁶.

Bien que souvent dépassés en termes de performances par les photodiodes, les dispositifs photoconducteurs sont toujours utilisés pour réaliser des photodétecteurs à base de nanocristaux. Leur tolérance aux défauts dus à la fabrication fait d'eux, très souvent, de bons candidats pour implémenter une nouvelle technologie dans un dispositif. Ensuite, cette technologie peut être transférée dans une photodiode.

1.2.B.2 Photodiodes

Nous avons vu quelles étaient les limitations des dispositifs photoconducteurs, à savoir leur important courant d'obscurité et la mauvaise collection des porteurs due à l'espacement des électrodes. Les dispositifs en géométrie verticale ou photodiodes, permettent d'adresser ces deux problèmes. Une photodiode est un empilement de plusieurs matériaux choisis pour que l'alignement de bande de la structure facilite la collection des porteurs, voir Figure 16a. Contrairement à la géométrie planaire, le dispositif n'est pas symétrique. Ainsi lorsqu'une paire électron-trou est générée, en vertu de l'alignement de bande, les électrons vont rejoindre une électrode (FTO dans l'exemple de la Figure 16a.) alors que les trous vont rejoindre l'autre (Au dans l'exemple de la Figure 16a.). Cet alignement de bande génère un champ électrique inhérent à la structure et donc la collection des porteurs peut se faire sans différence de potentiel extérieure. On le voit sur les courbes intensité-potentiel de la Figure 16b., dans le noir à 0 V le courant d'obscurité est nul, mais lorsque l'on illumine le dispositif, on mesure un photocourant ce photocourant est appelé courant de court-circuit (I_{sc}). À l'inverse si l'on mesure la tension aux bornes des deux électrodes sous illumination, on mesure une différence de potentiel, on parle de tension de circuit ouvert (V_{oc}). C'est ce type de géométrie de dispositif qui est utilisé dans les cellules solaires.

Les photodiodes sont plus complexes à réaliser que les photoconducteurs pour plusieurs raisons : (i) elles nécessitent des films de bonne qualité (sans trou ni fissure) sans quoi lors du dépôt de l'électrode supérieure, des courts-circuits peuvent apparaître ; (ii) les différents matériaux entourant la couche absorbant la lumière (dite couche active) doivent être choisis minutieusement afin que l'alignement de bande final induise un champ électrique au sein du dispositif pour permettre la dissociation des charges. La Figure 16c. montre une photodiode fonctionnant dans le moyen infrarouge.⁴⁸ Elle est composée d'une électrode d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) à faible travail de sortie ($W_F = 4.4$ eV) permettant la collecte des électrons, d'une couche de nanocristaux de HgTe absorbant dans le moyen infrarouge. Le niveau de Fermi de ces nanocristaux est plus proche de la bande de conduction que de la bande de valence, on dit qu'ils sont dopés *n*, ils facilitent alors la conduction des électrons (voir Figure 18e). Pour terminer l'empilement il faut une couche dopée *p* facilitant l'extraction des trous. Cette couche est composée de nanocristaux de Ag₂Te. En plus d'aider à l'extraction des trous, elle bloque le passage des électrons permettant de diminuer le courant d'obscurité. Enfin l'électrode supérieure en or permet d'extraire les trous ($W_F = 5.1$ eV). Cet empilement forme jonction entre un matériau *n* et un matériau *p* et induit une asymétrie dans la caractéristique courant-potentiel, voir Figure 16b. On parle de comportement rectificateur de la courbe I-V. Cela permet, lorsque l'on applique une tension négative (sens bloquant) sur la photodiode d'obtenir une grande modulation entre le courant d'obscurité et le photocourant. La détectivité de ce dispositif atteint 10^9 Jones à 230 K avec une longueur d'onde de coupure à 5 μ m.

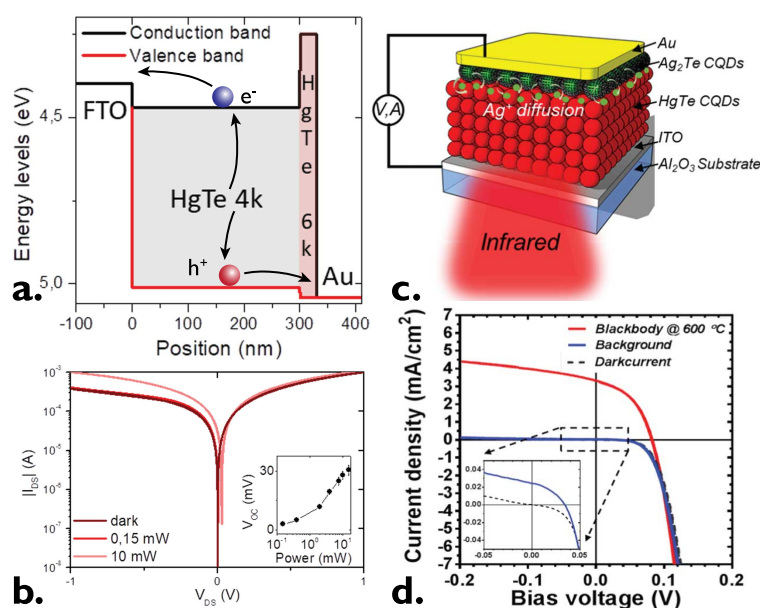


Figure 16 Photodétecteurs en géométrie verticale. a. Alignement de bande d'une photodiode opérant dans le SWIR étendu. Elle est composée de l'empilement suivant FTO/HgTe4k/HgTe6k/Au. Le trajet des électrons (resp. des trous) après l'absorption d'un photon est illustré en bleu (resp. en rouge) pour un fonctionnement en circuit ouvert. b. Courbes intensité-potential dans le noir et sous illumination pour la photodiode décrite en a. Insert : évolution de la tension de circuit ouvert avec la puissance lumineuse incidente. Les Figures a. et b. proviennent de la référence ⁴⁴. c. Schéma d'une photodiode opérant dans le moyen infrarouge composée de l'empilement $Al_2O_3/ITO/HgTe\ NCs/Ag_2Te/Au$. d. Courbes intensité-potential dans le noir et sous illumination par un corps noir à 600 °C associées à la photodiode décrite en c. Insert : Agrandissement de la courbe autour de 0 V. Les Figures c. et d. proviennent de la référence ⁴⁸.

1.2.C Caractérisation et figures de mérite

Après avoir présenté les différents dispositifs existants nous allons nous intéresser plus en détails aux différentes mesures qui peuvent être effectuées pour caractériser les photodétecteurs. Nous verrons dans un premier temps les mesures de transport permettant de caractériser un photodétecteur puis les figures de mérite propres à l'infrarouge.

1.2.C.1 Mesures de transport

1.2.C.1.a Caractéristique I-V

La mesure de la courbe courant-potential (I-V) est essentielle pour un photodétecteur. Pour un photoconducteur elle permet de connaître la résistance de l'échantillon et sa forme donne une indication sur la qualité du film. Pour une photodiode elle doit être asymétrique et elle renseigne sur la présence d'une bonne jonction *p-n* ou non.

Photodétecteur

Dans un film de nanocristaux nous avons vu que le transport de fait par saut tunnel entre les nanoparticules. Lorsque le couplage entre les nanocristaux est bon (après un échange de ligand par exemple), le transport des porteurs dans le film se fait avec un comportement ohmique. Le courant est proportionnel à la différence de potentiel appliquée aux bornes du film. Le coefficient de proportionnalité est la conductance du film. Lorsque le film est illuminé, des paires électron-trou sont générées par l'absorption des photons. Sous l'effet du champ électrique appliqué ces paires électron-trou sont

séparées et forment le photocourant, la conductance du film est alors augmentée comme on le voit sur les Figure 17b. et c. Si la caractéristique courant-tension n'est pas linéaire, cela signifie que le dispositif n'a plus un comportement ohmique. Cela peut être le signe que l'échange de ligand n'a pas permis d'avoir un bon couplage entre les nanocristaux.

Sur un photodétecteur, plus le flux incident est important, plus le photocourant est important comme on peut le voir sur la Figure 17a. En s'intéressant à la dépendance du photocourant avec la puissance d'illumination on peut déterminer les processus impliqués dans le photocourant, notamment la présence de pièges. On mesure le photocourant en fonction de la puissance lumineuse incidente P_{inc} et on modélise cette dépendance par une loi de puissance $I_{photo} = bP_{inc}^\alpha$ où b est un paramètre dépendant de la réponse du détecteur. Dans un photodétecteur à base de nanocristaux deux comportements peuvent être observés.⁴⁹ Si $\alpha = 1$, cela signifie que la densité de pièges est supérieure à la densité d'électrons. Dans ce cas la dynamique est de premier ordre et donc monomoléculaire. Cela se produit lorsque le matériau possède de nombreux centres de recombinaison comme des pièges profonds. À l'inverse lorsque le mécanisme de recombinaison est de seconde ordre, processus bimoléculaire on obtient une valeur de $\alpha = 0.5$. Il est cependant très fréquent d'observer des valeurs intermédiaires (entre 0.5 et 1) pour α . Ces valeurs peuvent s'expliquer par la présence de pièges qui sont partiellement passivés et conduisent à la coexistence des deux mécanismes de recombinaison.

Photodiode

Dans une photodiode, la mesure de la caractéristique courant-tension donne des informations sur la qualité de la jonction $p-n$. On ne s'attend plus à avoir un comportement linéaire puisque le dispositif est asymétrique et possède un champ électrique induit par la formation d'une jonction $p-n$. La densité de courant dans une photodiode peut alors s'écrire⁵⁰ :

$$J = J_{sat} \left(e^{qV/k_B T} - 1 \right) - J_{photo} \quad (11)$$

Où V est la tension appliquée, J_{sat} le courant de saturation qui dépend des matériaux utilisés et de l'alignement de bande de la structure. J_{photo} est la densité de photocourant.

Le courant d'obscurité a donc une dépendance exponentielle avec la tension appliquée comme on le voit sur la Figure 17d. courbe bleue. Dans une bonne photodiode, le courant d'obscurité doit rester le plus faible possible dans le sens bloquant de la diode (tensions négatives dans cet exemple). Si ce n'est pas le cas, cela signifie que des porteurs sont injectés et donc que l'empilement des différentes couches n'est pas optimal. Cette injection de porteurs se traduit par la suite en un courant d'obscurité plus élevé et donc un rapport signal-sur-bruit plus faible. Un autre indicateur de performance d'une photodiode est sa tension de circuit ouvert ou V_{OC} (tension aux bornes des électrodes lorsque le courant est nul). Elle peut s'exprimer à partir de l'équation (11) :

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{e} \log \left(1 + \frac{J_{photo}}{J_{sat}} \right) \quad (12)$$

Elle caractérise le champ électrique induit par la photodiode et donc sa capacité à séparer les paires électron-trou. La valeur maximale que l'on peut espérer pour la V_{OC} d'une photodiode est la valeur de l'énergie de bande interdite. En pratique on obtient plutôt des valeurs comprises entre 30 et 50% de l'énergie de bande interdite pour des photodiodes à base de nanocristaux.⁵¹

La caractéristique courant-tension est donc une mesure indispensable à la caractérisation d'un photodétecteur par les informations qu'elle fournit sur la qualité du dispositif. Cependant elle ne donne pas d'informations précises sur le matériau. Pour cela on peut réaliser un transistor à effet de champ comme nous allons le voir dans la section suivante.

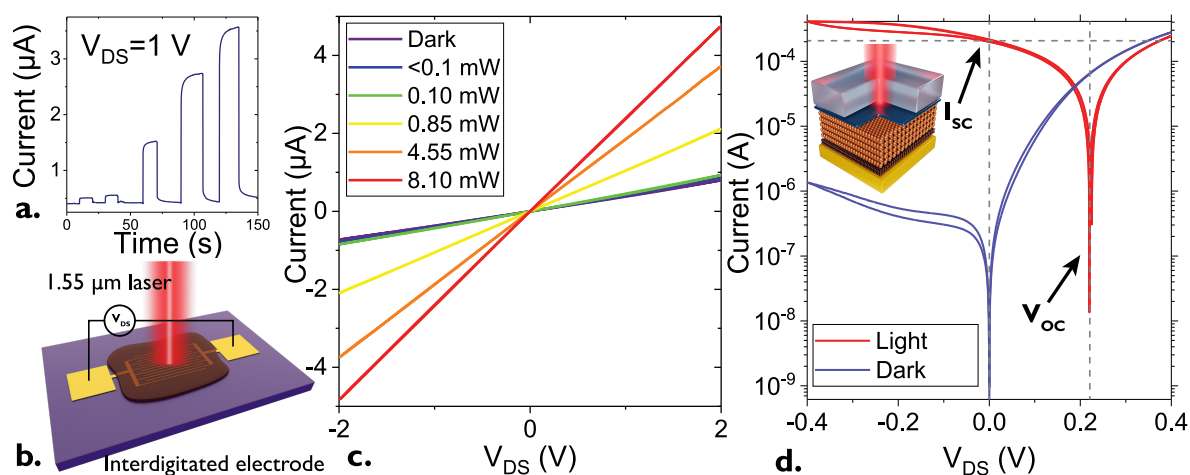


Figure 17 a. Courant en fonction du temps dans un dispositif photoconducteur à base de nanocristaux de HgTe sous différents flux d'illumination et sous une différence de potentiel de 1 V. b. Schéma d'un dispositif photoconducteur correspondant aux mesures réalisées en a. et c. Les figure a. et c. proviennent de la référence ⁵². c. Courbes intensité-potential pour un dispositif photoconducteur sous différentes puissances d'illumination à 1.55 μm . d. Courbes intensité-potential pour un dispositif photovoltaïque à base de HgTe dans le noir et sous illumination à 1.55 μm . Insert : Schéma représentant une photodiode.

I.2.C.1.b Courbe de transfert

En mesurant un spectre d'absorption, on peut déterminer l'énergie de bande interdite des nanocristaux. Cependant, on ne connaît pas la nature des porteurs majoritaires dans le film de nanocristaux. La seule information connue est, pour une transition interbande, que niveau de Fermi se trouve entre les bandes de valence et de conduction. La position du niveau de Fermi et donc la nature des porteurs majoritaires est une information importante pour l'intégration de nanocristaux infrarouges dans des détecteurs. En effet, dans l'infrarouge, l'énergie de bande interdite est plus faible que dans le visible et se rapproche de l'énergie thermique $k_B T = 25 \text{ meV}$ à température ambiante. Les porteurs peuvent alors être activés thermiquement, c'est une différence majeure avec le visible pour lequel les porteurs ne sont activés qu'optiquement. Ce phénomène est renforcé si les nanocristaux ne sont pas intrinsèques, c'est-à-dire que le niveau de Fermi n'est pas au milieu de la bande interdite. Dans ce cas les nanocristaux peuvent être dopés n (niveau de Fermi plus proche de la bande de conduction) ou p (niveau de Fermi plus proche de la bande de valence). Pour évaluer ce niveau de dopage, on utilise un transistor à effet de champ. On ajoute à un dispositif photoconducteur une troisième électrode séparée des nanocristaux par un isolant appelé grille, voir Figure 18a. En appliquant une tension aux bornes de la grille, des charges vont s'accumuler de part et d'autre. Pour compenser ces charges et respecter la neutralité, les bandes du matériau vont se courber comme schématisé sur la Figure 18b. Cela revient à déplacer la position relative du niveau de Fermi à l'intérieur de la bande interdite. En mesurant le courant dans le film en fonction de la tension de grille on détermine si les porteurs majoritaires sont des électrons ou des trous et donc le dopage dans les nanocristaux. Nous reviendrons au chapitre 3 plus en détail sur les matériaux utilisés pour les grilles.

Sur les Figure 18c-e. cette mesure a été effectuée pour des nanocristaux de différentes tailles. Pour les plus petites particules (c.), la conduction augmente lorsque l'on injecte des trous (tensions de grille négatives), le matériau a donc un caractère p . À l'inverse pour des particules plus grosses (d.), la conduction augmente lorsque l'on injecte des électrons (tensions de grille positives), le matériau a un caractère n . Pour les plus grosses particules (e.), le minimum de conduction est décalé vers les tensions négative, le matériau a alors un plus fort caractère n , le niveau de Fermi est plus proche de la bande de conduction que pour les nanocristaux de HgTe 4k.

Le transistor à effet de champ permet un contrôle fin de la densité de porteurs dans un film de nanocristaux. Ce n'est pas la seule méthode pour ajuster la densité de porteurs dans des nanocristaux,

mais c'est celle qui apporte le meilleur contrôle. *Chu et al.*⁵² ont montré qu'il était possible de contrôler la position du niveau de Fermi dans des nanocristaux de HgTe en changeant leur chimie de surface.^{53,54} Une même particule, peut avoir un caractère *p* si elle est recouverte de ligands propylamine alors qu'elle aura un caractère *n* si elle est recouverte de chlorure d'ammonium.⁵² Il permet également de mesurer la mobilité des porteurs dans un film mais nous reviendrons sur cette mesure dans le chapitre 3 consacré aux transistors.

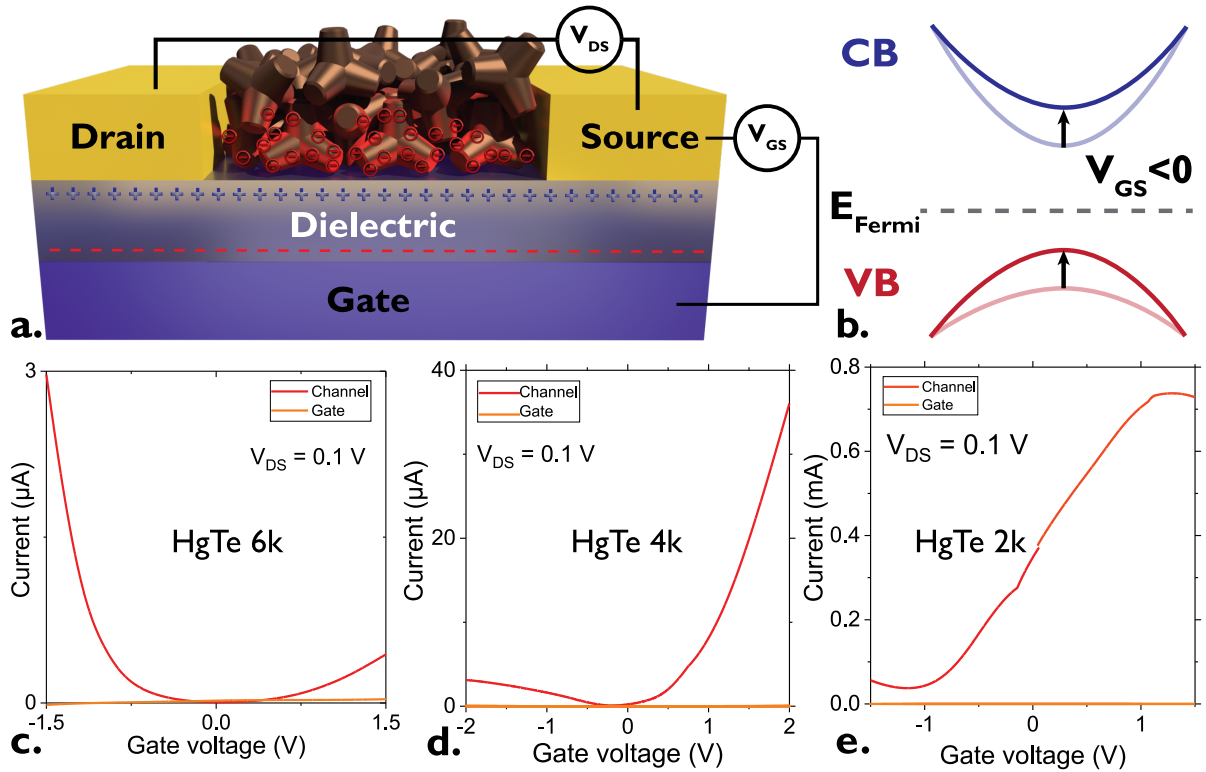


Figure 18 Transistor à effet de champ. a. Schéma d'un transistor à effet de champ à base de nanocristaux de HgTe et d'une grille en silice. b. Évolution de la structure de bande simplifiée (VB et CB) d'un semiconducteur lors de l'application d'une tension de grille négative dans un transistor à effet de champ. c. Courbe de transfert (courant d'obscurité en fonction de la tension appliquée sur la grille) d'un transistor électrolytique à base de nanocristaux de HgTe 6k (longueur d'onde de coupure 1.6 µm). Le courant de fuite à travers la grille est également mesuré (courbe orange). d. Courbe de transfert d'un transistor électrolytique à base de nanocristaux de HgTe 4k (longueur d'onde de coupure 2.5 µm). Le courant de fuite à travers la grille est également mesuré (courbe orange). e. Courbe de transfert d'un transistor électrolytique à base de nanocristaux de HgTe 2k (longueur d'onde de coupure 5 µm). Le courant de fuite à travers la grille est également mesuré (courbe orange).

1.2.C.1.c Mesures en température et énergie d'activation

Nous avons vu que les énergies des transitions dans l'infrarouge sont faibles et souvent de l'ordre de quelques fois l'énergie thermique. Cela se traduit par des porteurs thermiquement activés qui contribuent au courant d'obscurité. Un moyen de réduire le courant d'obscurité est donc de refroidir l'échantillon. La Figure 19 montre l'évolution du courant d'obscurité dans un film de nanocristaux de HgTe ayant une longueur d'onde de coupure à 2.5 µm en fonction de la température. On observe une décroissance rapide du courant (*I*) au début du refroidissement. Pour la quantifier on peut utiliser un modèle de type Arrhenius avec une décroissance exponentielle⁵⁵ :

$$I(T) = I(T = 300K) e^{\frac{-E_A}{k_B T}} \quad (13)$$

Où E_A est l'énergie d'activation thermique dont la valeur maximale est la moitié de l'énergie de bande interdite pour un semiconducteur intrinsèque. Plus l'énergie d'activation thermique est grande, plus le refroidissement de l'échantillon va réduire le courant d'obscurité. La mobilité électronique étant également thermiquement activée dans un film de nanocristaux,³⁶ un refroidissement trop important se traduit par une chute de la mobilité et donc du photocourant. L'énergie d'activation thermique doit donc être la plus grande possible afin de permettre une chute rapide du courant d'obscurité avec la température sans que la mobilité ne soit trop affectée. Il convient de préciser ici que bien que la mobilité électronique et la densité de porteurs soient toutes les deux thermiquement activées, la valeur de ces deux énergies d'activation n'est pas la même : $E_A(n) \neq E_A(\mu)$, avec en général $E_A(n) \simeq 10 E_A(\mu)$.

Dans le cas de l'exemple de la Figure 19 les nanocristaux ont une énergie de bande interdite de 500 meV et on mesure une énergie d'activation thermique de 210 meV.

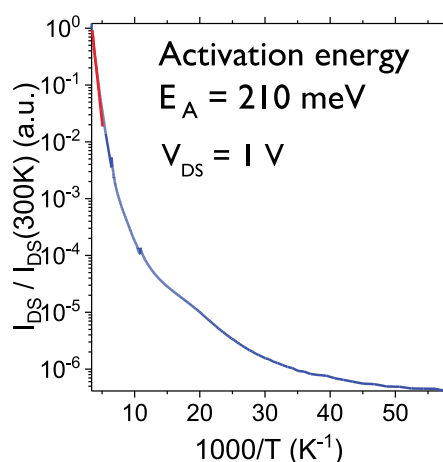


Figure 19 Évolution du courant en fonction de la température dans un film de nanocristaux de HgTe avec une longueur d'onde de coupure à 2.5 μ m. Un modèle exponentiel est ajusté aux données pour en extraire l'énergie d'activation.

I.2.C.1.d Réponse en fréquence ($A.W^{-1}$)

Pour caractériser un photodétecteur nous avons vu que l'on pouvait mesurer le courant en fonction de la tension appliquée à ses bornes. Cependant, c'est une mesure à basse fréquence (DC) et elle ne correspond pas à l'utilisation final d'un détecteur. Dans la plupart des applications (caméra, LiDAR, etc.) le détecteur est soumis à un signal lumineux d'intensité variable dans le temps. Pour retranscrire fidèlement le signal lumineux en courant, il doit avoir un temps de réponse inférieur au temps associé à la plus haute fréquence du signal à détecter. Pour mesurer ce temps de réponse on réalise un montage comme celui décrit dans la Figure 20a. et on place l'échantillon dans un cryostat permettant d'ajuster sa température entre l'ambiante et 7 K. Une différence de potentiel est appliquée aux bornes de l'échantillon par un source-mètre et le courant résultant est amplifié par un amplificateur à transimpédance. L'échantillon est ensuite illuminé par une source pouvant être un laser ou un corps noir. La lumière issue de la source est modulée soit électriquement lorsqu'il s'agit d'un laser, soit par une roue perforée placée devant. Le photocourant peut être mesuré à l'aide d'un oscilloscope et l'on obtient alors une courbe comme celle présentée dans le rectangle orange de la Figure 20a. de laquelle on peut extraire les temps de montée et de descente du photocourant. Cela permet d'obtenir la fréquence de coupure de notre détecteur, c'est-à-dire la fréquence maximale pour laquelle on a au moins 50% de la réponse à basse fréquence. C'est une figure de mérite importante notamment pour les applications rapides mentionnées au-dessus.

Si le rapport signal-sur-bruit est trop faible, la mesure décrite précédemment peut s'avérer délicate, le signal se distinguant à peine du bruit. Dans ce cas une détection synchrone à l'aide d'une boucle à verrouillage de phase est réalisée. Elle consiste à multiplier le signal issu du détecteur par un signal de référence à la même fréquence et de ne récupérer que la composante continue (fréquence

nulle) du signal produit. On a dans ce cas une mesure de l'amplitude du photocourant à la fréquence d'excitation. Cette mesure n'est cependant équivalente à celle avec l'oscilloscope que dans le cas où l'excitation est sinusoïdale (une seule fréquence). Dans le cas d'un créneau par exemple, on ne récupère que l'amplitude de la première harmonique.

En plus du temps de réponse de l'échantillon ce montage permet de mesurer la réponse du photodétecteur. Elle est définie par :

$$\mathcal{R}(A.W^{-1}) = \frac{I_{photo}}{P_{opt}} \quad (14)$$

Où \mathcal{R} est la réponse en $A.W^{-1}$, I_{photo} le photocourant et P_{opt} la puissance optique incidente. Le rendement quantique est une autre figure de mérite qui en découle. Il correspond au rapport entre le nombre d'électron photo-générés par photon reçu. Dans le cas d'un rayonnement monochromatique, il s'écrit :

$$EQE(\%) = \frac{N_e}{N_{photon}} = \frac{I_{photo}/e}{P_{opt}/h\nu} = \mathcal{R} \frac{h\nu}{e} \quad (15)$$

Où EQE est le rendement quantique externe, N_e et N_{photon} le nombre d'électrons et de photons respectivement. On peut également définir le rendement quantique interne (IQE) en ne considérant que les photons absorbés : $N_{abs} = \alpha l N_{photon}$ où α est le coefficient d'absorption et l l'épaisseur du film.

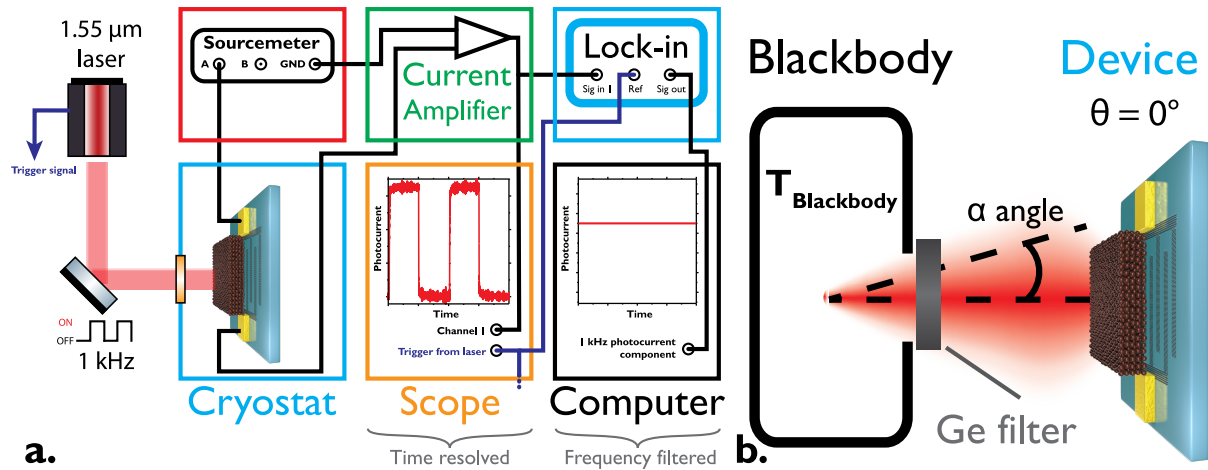


Figure 20 Mesure de la réponse d'un échantillon. a. Schéma du montage expérimental permettant de mesurer la réponse d'un échantillon sous excitation laser pour différentes fréquences. b. Schéma d'un échantillon éclairé par un corps noir.

La mesure de la réponse d'un échantillon peut également se faire en utilisant un éclairage polychromatique. Dans l'infrarouge la source polychromatique la plus accessible est un corps noir. Cela a plusieurs avantages par rapport au laser : (i) pour certaines applications comme l'imagerie, il correspond plus à un éclairage réel auquel sera soumis le détecteur, (ii) le corps noir permet d'utiliser des puissances d'éclairage plus faibles qu'avec un laser et donc le flux peut être calculé plus précisément qu'en utilisant des densités optiques. La puissance optique reçue par un détecteur sous éclairage par un corps noir s'écrit :

$$P(W) = A_d \pi \cdot \cos(\theta) \cdot \sin^2(\alpha) \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} d\lambda \quad (16)$$

Où A_d est l'aire du détecteur, θ l'angle d'incidence du rayonnement souvent pris nul, α le demi-angle de vue sous lequel est vu le corps noir ($\alpha = \tan^{-1}(d_{BB}/l)$ avec d_{BB} le diamètre de l'ouverture du corps noir et l la distance de l'échantillon par rapport au corps noir) et T la température du corps noir. Si un filtre (en germanium par exemple) est utilisé pour couper les basses longueurs d'ondes comme sur la Figure 20b., l'intégration se fait entre la longueur d'onde de coupure du filtre et la longueur d'onde de coupure du détecteur.

Comme nous l'avons vu précédemment, le photocourant est rarement linéaire avec la puissance en raison des différents mécanismes de recombinaison en jeu (mono ou bimoléculaires). Cela se traduit donc dans la réponse qui, elle non plus n'est pas linéaire et augmente lorsque l'on diminue le flux incident. Il est donc important d'utiliser une puissance pas trop élevée qui est représentative des conditions de fonctionnement réelles du détecteur pour mesurer la réponse. Le corps noir y est donc particulièrement adapté.

1.2.C.1.e Réponse spectrale

Nous avons vu comment mesurer la réponse d'un détecteur avec un source monochromatique et un corps noir. Dans le second cas, nous avons un éclairage polychromatique mais la réponse obtenue n'est pas résolue spectralement. Pour obtenir cette résolution spectrale, on peut utiliser un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR). Les FTIR sont couramment utilisés pour des mesures d'absorption ou de transmission dans l'infrarouge mais il est également possible de les utiliser pour mesurer une réponse spectrale. La Figure 21e. montre le montage réalisé pour mesurer cette réponse spectrale. On utilise la source du FTIR ainsi que l'interféromètre et on envoie la lumière en sortie de l'interféromètre sur le photodétecteur (qui peut être placé dans un cryostat). Le courant le traversant correspondant à l'interférogramme est ensuite envoyé dans l'électronique du FTIR pour réaliser la transformée de Fourier. On obtient alors un spectre qui est le produit du spectre de la source, de la fonction de transfert de l'instrument ainsi que de la réponse du détecteur. Pour obtenir la réponse du détecteur uniquement, il faut déconvoluer l'ensemble de ces composantes. Le spectre de la source peut être mesuré en utilisant un détecteur intégré au FTIR. Il faut cependant veiller à ce que ce détecteur n'ait pas, lui aussi, une réponse dépendant de la longueur d'onde. Pour ce faire on peut utiliser un détecteur DTGS (Sulfate de Triglycine Deutééré), ce dernier a l'avantage d'être de type bolométrique et donc d'avoir une réponse plate sur toute sa gamme spectrale. En divisant le spectre obtenu précédemment par le spectre de la source mesuré de cette façon on obtient un spectre de photocourant, comme présenté Figure 21e.

Cependant, ce spectre de photocourant n'est pas proportionnel à une réponse en $A.W^{-1}$. En effet en normalisant par le spectre de la source on ne tient pas compte de la fonction de transfert de l'instrument et donc de la réponse lente du détecteur DTGS. Les Figure 21a. et b. montrent des spectres de la source pour différentes fréquences d'acquisition (différentes vitesses de balayage du miroir de l'interféromètre). Non seulement l'amplitude des spectres change (Figure 21a.) mais également leur forme, ce que l'on voit en normalisant les spectres (Figure 21b.). *Gravrand et al.*⁵⁶ proposent de corriger cette réponse lente du DTGS en utilisant la fonction de transfert de l'instrument qui dépend de la fréquence temporelle $f = RR \times f_e \times \sigma$, avec RR le taux de retard qui dépend du laser utilisé pour mesurer la position du miroir, f_e la fréquence d'échantillonnage et σ le nombre d'onde⁵⁶ :

$$M(\sigma) = H(f) \times S(\sigma) \quad (17)$$

Où $M(\sigma)$ est le signal mesuré après la transformée de Fourier, $H(f)$ la fonction de transfert de l'instrument dépendant de la fréquence temporelle f et $S(\sigma)$ le spectre de la source. Pour évaluer la fonction de transfert $H(f)$, on peut prendre un modèle polynomial :

$$H(f) = \frac{1}{a + bf + cf^2 + df^3} \quad (18)$$

Où a, b, c et d sont les paramètres du modèle. On voit sur la figure Figure 21c. que la réponse du DTGS varie en fonction de la fréquence f et que le modèle décrit en (18) est bien ajusté aux données

(courbe bleue). Il est alors possible d'utiliser cette fonction de transfert pour corriger les spectres bruts de la Figure 21a. Les spectres ainsi corrigés sont présentés Figure 21d. Ils ne dépendent plus de la fréquence d'acquisition du FTIR et peuvent être utilisés pour normaliser les spectres de photocourant obtenus avec un détecteur à base de nanocristaux. Avec cette correction les spectres de photocourant sont donc proportionnels à une réponse en $A.W^{-1}$, il ne reste qu'à mesurer la réponse à une longueur d'onde (à l'aide d'un laser par exemple) pour obtenir une courbe de réponse spectrale absolue.

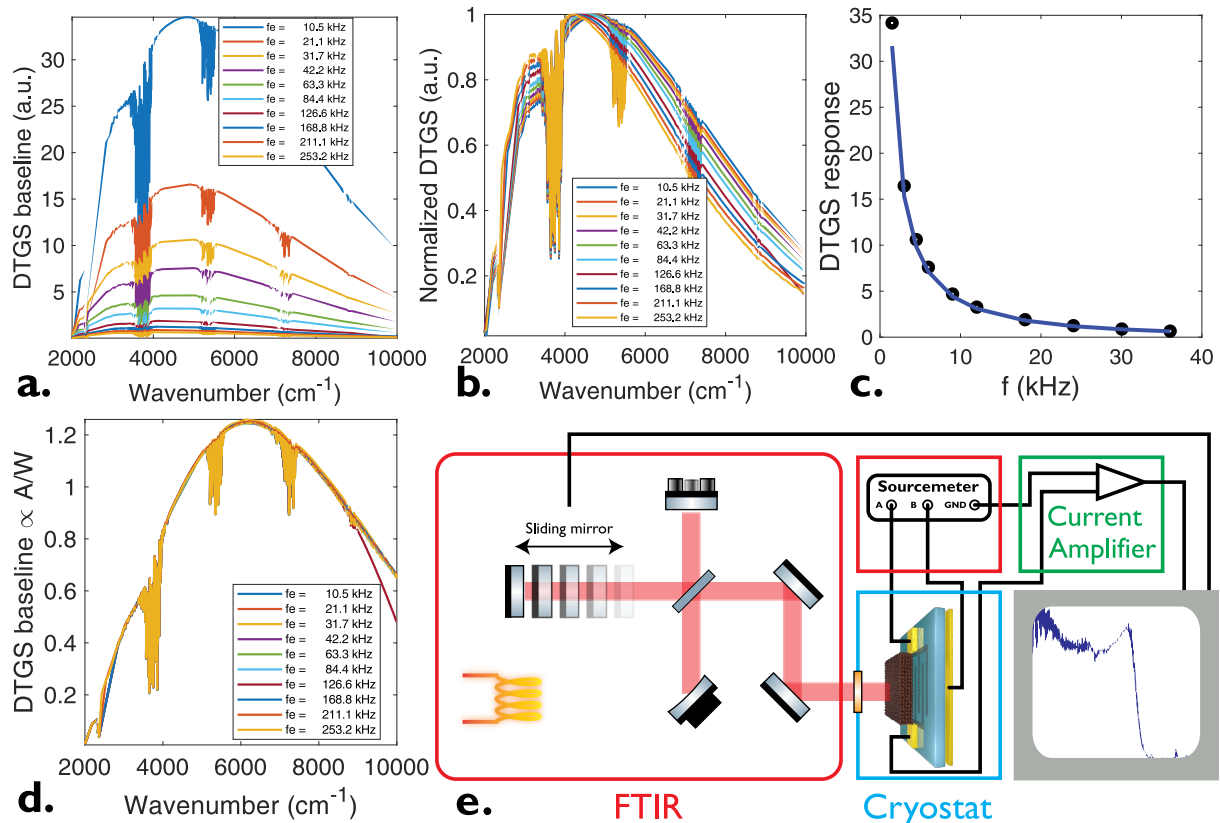


Figure 21 Réponse spectrale d'un photodétecteur à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). a. Spectre de la source proche infrarouge d'un FTIR acquis avec un détecteur DTGS pour différentes fréquences d'acquisition. b. Spectres de a. normalisés à 1. c. Fonction de transfert du FTIR à 4300 cm^{-1} et son fit polynomial. d. Spectres de b. après renormalisation par la fonction de transfert du FTIR. e. Schéma représentant un FTIR en configuration mesure de spectre de photocourant d'un détecteur infrarouge. Le spectre est présenté en bas à droite.

1.2.C.2 Figures de mérite pour la détection infrarouge

Nous avons vu quelques figures de mérite associées aux photodétecteurs (fréquence de coupure, réponse, rapport signal-sur-bruit). Nous allons maintenant nous intéresser aux figures de mérite propres à l'infrarouge. Nous verrons d'abord, comment mesurer le bruit d'un échantillon puis, comment ce bruit permet de calculer une bonne figure de mérite pour l'infrarouge, la détectivité.

1.2.C.2.a Bruit

Dans un détecteur infrarouge, en raison des faibles énergies de bande interdite mises en jeu, l'excitation optique est souvent en compétition avec l'excitation thermique. Cela réduit considérablement le rapport signal-sur-bruit par rapport à des détecteurs visibles ou UV pour lesquels très peu de porteurs sont thermiquement activés. Ces porteurs thermiquement activés sont directement liés au bruit de l'échantillon. Plusieurs types de bruit sont en compétition dans un photodétecteur infrarouge : (i) le bruit thermique ou de Johnson, (ii) le bruit de grenaille (*shot noise* en anglais) et (iii) le bruit de scintillation (*flicker noise* en anglais) en $1/f$.

Bruit thermique

Le bruit thermique δI_{th} provient de la fluctuation de la densité de porteurs dans un objet en raison de l'agitation thermique. C'est un bruit très commun qui ne concerne pas uniquement les matériaux photoconducteurs. Si on considère un échantillon de résistance R_0 , fonctionnant avec une bande passante $\Delta\nu$ (avec un temps d'intégration de $1/2\Delta\nu$) à une température T , il est donné par⁵⁰ :

$$\delta I_{th}^2 = \frac{4k_B T}{R_0} \Delta\nu \quad (19)$$

Bruit de grenaille

Le bruit de grenaille δI_{GR} est un bruit blanc (indépendant de la fréquence) relié aux fluctuations de charges dues au courant traversant l'échantillon. Pour un photoconducteur fonctionnant avec une bande passante $\Delta\nu$, ce bruit dépend du courant moyen d'obscurité I_{dark} et du gain photoconducteur g par la relation :

$$\delta I_{GR}^2 = 2egI_{dark}$$

Bruit de scintillation

Dans les nanocristaux ces deux bruits sont rarement dominants. La contribution principale au bruit de l'échantillon provient du bruit de scintillation en $1/f$.^{55,57} Ce bruit est attribué au désordre présent dans la matrice de nanocristaux. Contrairement aux bruits précédents, il n'existe pas d'expression analytique utilisant des paramètres simples comme la résistance ou le courant pour ce bruit. La loi de Hooge⁵⁸ donne une expression empirique du bruit en $1/f$:

$$\delta I_{1/f}^2 = \frac{\alpha I^2}{Nf} \quad (20)$$

Où N est le nombre total de porteurs impliqués dans le transport, I le courant, f la fréquence, et α la constante de Hooge qui est constante sur une grande gamme de concentrations. Cependant dans les films de nanocristaux, la constante de Hooge semble bien plus grande (environ 1) que la valeur rapportée par Hooge pour des films métalliques ($\alpha < 10^{-3}$). Dans les films de nanocristaux, α est indépendante de la nature du matériau (métal, semiconducteur à large ou faible bande interdite) ainsi que de la taille des particules.⁵⁷ Elle est cependant affectée par la qualité du film ainsi que par le couplage des particules. Des particules mieux couplées auront une valeur de α plus faible. En plus de l'incertitude sur α , il faut également noter que, contrairement à un matériau massif épitaxié, la valeur de N dans un film de nanocristaux est en grande partie inconnue.

Les valeurs de α et de N n'étant pas les mêmes pour tous les films de nanocristaux, une mesure de la densité spectrale de bruit s'avère nécessaire afin d'évaluer correctement le bruit dans un photodétecteur à base de nanocristaux. Un schéma du montage de cette mesure de la densité spectrale de bruit est présenté en Figure 22a. Une différence de potentiel est appliquée aux bornes de l'échantillon à l'aide d'une pile ou ici d'un sourcemètre. Le courant est ensuite amplifié par un amplificateur à transimpédance bas bruit et le signal est envoyé dans un analyseur de spectre. La Figure 22b. présente des courbes de densité spectrale de bruit limitée par le bruit en $1/f$ pour un film de nanocristaux de HgTe donc la longueur d'onde de coupure est 2.5 μm pour différentes valeurs de tension. La pente de ces courbes suit bien une décroissance en $1/f^{0.5}$, c'est donc bien le bruit en $1/f$ qui domine dans l'échantillon et ce dernier provient notamment du bruit de scintillation.

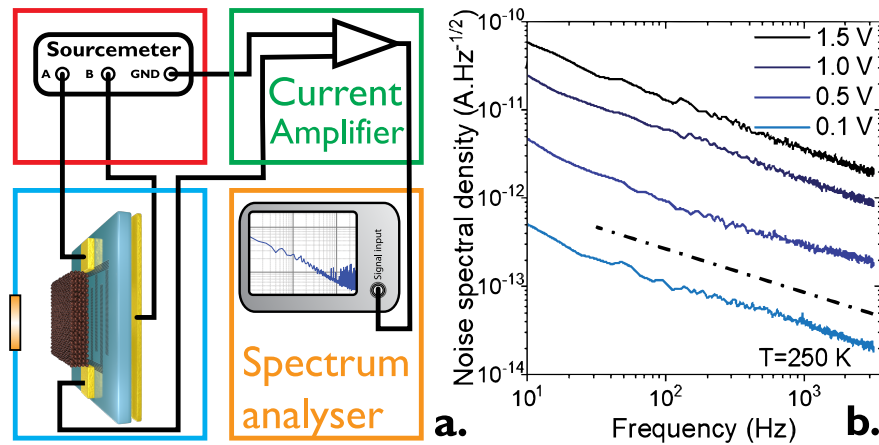


Figure 22 a. Schéma du montage expérimental permettant de mesurer la densité spectrale de bruit dans un film de nanocristaux. b. Densité spectrale de bruit pour différentes valeurs de tension dans un film de nanocristaux de HgTe à 250 K. La courbe en pointillés représente la pente en $1/f^{0.5}$.

1.2.C.2.b Détection ($\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$)

La réponse ($\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$) permet de quantifier l'efficacité d'un détecteur à convertir les photons en électrons. Ce n'est cependant, pas une bonne figure de mérite pour un détecteur puisqu'elle peut être artificiellement augmentée en augmentant la tension appliquée aux bornes du détecteur. Cependant, comme on le voit sur la Figure 22b., lorsque l'on augmente la tension aux bornes de l'échantillon, on augmente également le bruit. On peut alors utiliser la détectivité spécifique pour estimer le rapport signal-sur-bruit d'un détecteur. Elle est définie par :

$$D^*(\text{cm} \cdot \text{Hz}^{0.5} \text{W}^{-1}) = \frac{\mathcal{R}A^{0.5}}{\delta I_n} \quad (21)$$

Où D^* est la détectivité spécifique en $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{0.5} \text{W}^{-1}$ ou Jones, \mathcal{R} la réponse du détecteur, A l'aire de l'échantillon en cm^2 et δI_n la densité spectrale de bruit. La présence de l'aire de l'échantillon permet de comparer la détectivité entre des dispositifs de tailles différentes. La densité spectrale de bruit ainsi que la réponse doivent être prises à la même fréquence. Il paraît judicieux de prendre la fréquence la plus grande possible pour avoir un bruit en $1/f$ le plus petit possible, il faut cependant faire attention à ce que cette fréquence ne soit pas au-dessus de la fréquence de coupure de l'échantillon. La détectivité doit donc toujours être donnée avec ses paramètres de mesure : fréquence, tension appliquée, température et longueur d'onde de coupure du détecteur.

1.2.C.2.c Autres figures de mérites pour la détection infrarouge.

La détectivité est une bonne figure de mérite pour la détection infrarouge puisqu'elle permet la comparaison des performances de différents détecteurs. Il en existe d'autres que nous allons présenter maintenant.

Puissance équivalente au bruit (NEP)

C'est l'expression directe du rapport signal-sur-bruit, elle correspond à la puissance optique nécessaire pour que le photocourant soit égal au bruit (rapport signal-sur-bruit de 1) pour une mesure à 1 Hz. Elle s'écrit :

$$NEP(\text{W} \cdot \text{Hz}^{-0.5}) = \frac{\delta I_n}{\mathcal{R}} \quad (22)$$

Où δI_n est la densité spectrale de bruit et \mathcal{R} la réponse du détecteur. Cette valeur permet d'estimer la puissance optique minimale détectable par l'échantillon. Plus elle est faible, meilleur est le détecteur.

Différence de température équivalente au bruit (NETD)

La différence de température équivalente au bruit est un paramètre important pour évaluer les performances d'un détecteur infrarouge lorsqu'il s'agit de détection thermique (MWIR, LWIR). Cette grandeur est très utilisée dans les détecteurs à plan focal (FPA en anglais) où elle exprime la différence de température minimale qui peut être vue sur une image. Elle s'écrit⁵⁹ :

$$NETD(mK) = \delta I_n \frac{h\nu P_{in}}{k_B T_{BB}^2} \quad (23)$$

Où δI_n est la densité spectrale de bruit, P_{in} la puissance incidente, h la constante de Planck, ν la fréquence de la lumière, k_B la constante de Boltzmann et T_{BB} la température du corps noir. Les meilleurs détecteurs peuvent atteindre des NETDs de l'ordre de 10 mK, alors que les détecteurs thermiques (bolomètres) sont autour de 50-100 mK.

1.3 Dispositifs sur matrices à plan focal

Dans cette section nous allons voir comment les concepts décrits précédemment peuvent être utilisés pour réaliser des caméras infrarouges. Les dispositifs que nous avons vus sont des photodétecteurs (photoconducteurs ou photodiodes) à un seul élément. L'objectif est de voir quelles sont les techniques permettant de réaliser des images dans l'infrarouge à partir de nanocristaux de HgTe. Nous verrons dans un premier temps quels sont les dispositifs déjà existants à base de nanocristaux et leur intérêt en termes de détection infrarouge à bas coût, puis les imageurs que nous développons au laboratoire en partenariat avec l'entreprise New Imaging Technologies, qui fournit les circuits de lecture (ROICs) et David Darson du LPENS.

1.3.A Motivations et contexte

Les caméras infrarouges disponibles sur le marché aujourd'hui sont de deux types dont les applications sont très distinctes : les μ -bolomètres et les photodétecteurs épitaxiés. Les μ -bolomètres sont les plus répandus dans les applications civiles (mesures de pertes thermiques des bâtiments, détection de foyers d'incendie, etc.). Ils présentent l'avantage d'un coût limité (<1000 €) par caméra permis par la compatibilité de la technologie avec les circuits CMOS. Leurs principales limitations sont la faible fréquence d'acquisition limitée par la thermalisation des éléments (<30 images par seconde) et une moins bonne sensibilité (NETD > 50 mK) que leur équivalents photodétecteurs. Ils ne peuvent donc pas être utilisés pour des applications nécessitant des temps de réponse courts (détection de missile, auto-guidage, LiDAR, etc.). Les photodétecteurs épitaxiés répondent quant à eux aux critères de temps de réponse et de sensibilité mais pas à celui du coût faible (10-100 k€ par caméra), ils sont donc réservés à des applications pour lesquelles le coût n'est pas limitant (défense, astronomie).

1.3.A.1 Caméras infrarouges à bas coût

La principale motivation pour développer des caméras à base de nanocristaux est une diminution des coûts. Les technologies à base de semiconducteurs épitaxiés sont aujourd'hui matures et les perspectives de baisse de coût sont limitées. À titre d'exemple on estime que sur une caméra InGaAs, 30% du coût est imputable à la fabrication du capteur. Cela ne prend pas en compte ni les coûts de recherche et développement ni les coûts liés au packaging (boîtier, électronique, optiques, etc.). Les Figure 23 a. et b. présentent les environnements typiques de fabrication de caméras à base de semiconducteurs épitaxiés. La Figure 23a. montre un bâti d'épitaxie par jet moléculaire. C'est une méthode de dépôt qui donne des matériaux de grande qualité mais qui nécessite un environnement ultra vide couteux ainsi qu'une flexibilité limitée en termes de matériaux (les cibles ne peuvent pas être changées facilement sans éviter les contaminations). Il y a donc un réel besoin de réaliser des matériaux infrarouges ne nécessitant pas ce type d'environnement pour espérer faire diminuer les coûts.

Les nanocristaux peuvent permettre d'atteindre cet objectif. Leur synthèse est bien moins couteuse notamment parce que le montage nécessaire et beaucoup plus simple, ne nécessitant pas de

vide poussé, comme illustré Figure 23c. Elle est également beaucoup plus flexible en termes de matériaux. Un montage peut, par exemple, être utilisé dans la même journée pour synthétiser deux matériaux différents. Les substrats utilisés pour déposer les nanocristaux sont également moins chers que pour les matériaux épitaxiés. En effet des substrats de type silicium peuvent être utilisés lors du dépôt alors que dans le cas d'une épitaxie, un substrat plus cher, dont le paramètre de maille est très proche de celui du matériau est nécessaire (CdZnTe pour HgCdTe ou InP pour InGaAs par exemple).

Un autre avantage des nanocristaux se trouve à l'étape d'hybridation avec un circuit de lecture (ROIC). Dans une caméra classique, les charges collectées sur chaque pixel doivent être « lues » pour pouvoir construire une image. Cette étape est réalisée par un circuit de lecture à base de silicium. Le matériau nécessitant une croissance sur un substrat spécifique ne peut pas y être intégré directement. Le circuit de lecture et la matrice de détecteurs doivent donc être hybridés afin que les charges puissent être collectées et lues. Cette hybridation entre le matériau actif et le circuit de lecture se fait généralement à l'aide de billes d'indium qui sont déposées à la surface du circuit de lecture. La matrice de détecteurs doit alors être alignée dessus et y être hybridée, comme illustré Figure 23d. Cette étape est délicate d'autant plus que le nombre de pixel est important. Son mauvais rendement est responsable d'une partie des coûts de fabrication. Dans le cas des nanocristaux, un circuit de lecture est également nécessaire mais l'hybridation est simplifiée, puisqu'il n'y a pas de contrainte sur le substrat de dépôt, les nanocristaux peuvent être déposés directement sur le circuit de lecture, voir Figure 23d.

Un autre avantage des nanocristaux couplés à des circuits de lecture est la réduction de la taille des pixels. Contrairement au visible où la taille des pixels est proche de la limite de diffraction, dans l'infrarouge, elle est limitée par l'étape d'hybridation avec les billes d'indium. D'une part la croissance de billes plus petites devient délicate lorsque l'on souhaite descendre sous la barre des 10 μm et d'autre part, plus les pixels sont petits, plus l'alignement des pixels lors de l'hybridation est délicate, ce qui diminue son rendement.

Une synthèse simple et peu coûteuse, une réduction du pas pixel ainsi qu'une hybridation simplifiée sont les principales motivations à développer des caméras infrarouges à base de nanocristaux, et ce d'autant plus que les nanocristaux ont, dans le visible, déjà montré leur compatibilité avec le monde industriel avec les écrans à base de *Quantum dots*, dans lesquels ils sont utilisés comme sources rouges et vertes. Le marché des nanocristaux pour les écrans représente aujourd'hui plus d'un milliard de dollars par an.

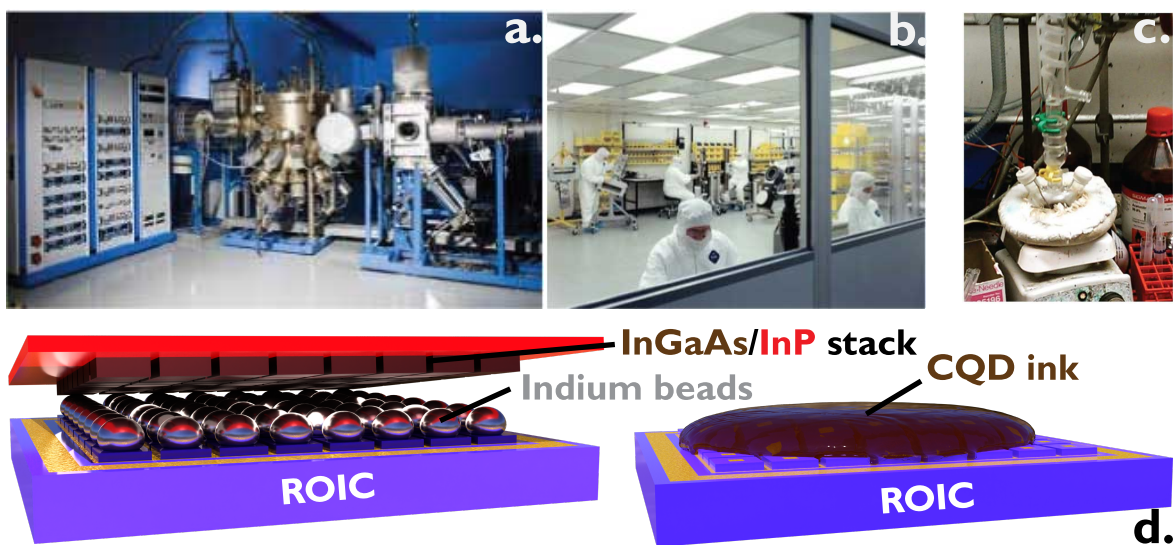


Figure 23 Comparaison détecteurs épitaxiés et à base de nanocristaux. a. Photographie d'une machine d'épitaxie par jet moléculaire. b. Photographie d'une salle blanche nécessaire à la réalisation de photodétecteurs épitaxiés. c. Photographie d'un montage au sein duquel se fait la synthèse de nanocristaux de HgTe. d. Schéma représentant la matrice à plan focal

d'un détecteur épitaxié à base d'InGaAs au moment de l'hybridation avec le circuit de lecture. d. Schéma représentant le dépôt d'une encre de nanocristaux sur un circuit de lecture.

1.3.A.2 Applications potentielles

Les nanocristaux sont prometteurs quant au développement de caméras infrarouges à bas coût. Ils n'ont cependant pas la maturité des semiconducteurs épitaxiés qui bénéficient de 60 ans de développements technologiques. Même si les meilleurs détecteurs à pixel unique à base de nanocristaux⁶⁰, s'approchent des performances des matériaux épitaxiés, ces derniers restent plus performants lorsqu'ils sont intégrés dans des caméras. Les premières applications visées par les nanocristaux ne sont donc pas celles nécessitant les meilleures performances mais celles dont le coût est plus important que la performance. Par exemple, ils pourraient être utilisés sur des chaînes de tri pour distinguer des matériaux en fonction de leur composition. Dans ce genre d'application, le courant d'obscurité du détecteur n'est pas la principale contrainte puisque le détecteur peut fonctionner en imagerie active : une source lumineuse infrarouge peut être placée à proximité afin d'illuminer la scène à imager. De la même façon, les détecteurs à base de nanocristaux pourraient être utilisés pour imager des spots laser. C'est une application qui ne nécessite pas une grande sensibilité puisque les flux de photons en jeu ne sont pas limitants et sont assez élevés. Le coût, quant à lui, doit être limité.

Un des défis technologiques majeurs auquel vont devoir faire face les nanocristaux pour l'infrarouge (HgTe notamment) est la tenue en température. Ils sont souvent synthétisés à basse température ($T < 100$ °C) et toute étape de recuit après la synthèse est source d'agrégation, d'augmentation du courant d'obscurité et de dégradation des performances optiques. Cela pose des contraintes fortes sur la fabrication de détecteurs. Notamment, les étapes de lithographie doivent être faites avant le dépôt de la couche active. Des synthèses de particules cœur-coques avec des coques résistant mieux à la température pourraient être imaginées. Pour se passer de lithographie, l'impression jet d'encre héritée de l'électronique organique (OLEDs par exemple), peut être une solution. Il faut alors développer des encres de nanocristaux de HgTe compatibles avec cette technique de dépôt.

1.3.A.3 État de l'art des imageurs à base de nanocristaux

Dans l'infrarouge, les nanocristaux ayant atteint une maturité suffisante pour être intégrés dans des dispositifs multipixels ne sont pas nombreux, les principaux étant PbS et HgTe. PbS est cependant limité au proche infrarouge en raison de son énergie de bande interdite (0.41 eV). HgTe, grâce à sa grande accordabilité spectrale, permet d'adresser l'ensemble de la gamme infrarouge. L'accès à des circuits de lecture n'étant pas toujours aisé, des premiers dispositifs ont été développés afin de réaliser des images sans circuit de lecture. Parmi eux, figure celui réalisé par *Tang et al.*⁶¹ dont le schéma de fonctionnement est présenté en Figure 24a. Plutôt que de réaliser un dispositif multipixel, les auteurs ont utilisé un seul pixel et une lentille mobile. L'image est alors obtenue en déplaçant la lentille selon les axes x et y du plan focal et en mesurant le photocourant en chaque point. Ils peuvent ainsi reconstruire l'image complète à posteriori. La Figure 24b montre une image thermique dans le MWIR obtenue à partir de ce dispositif. Malgré de bons résultats ce dispositif reste limité à des images fixes car le temps d'acquisition est de quelques secondes. Cela est incompatible avec de l'imagerie temps réel où au moins 24 images par secondes sont nécessaires. Ils ont par la suite amélioré le dispositif pour corriger les aberrations dues à la lentille en utilisant un détecteur courbe reproduisant la forme de l'œil humain afin que l'ensemble des points soient focalisés malgré le déplacement de la lentille.⁶²

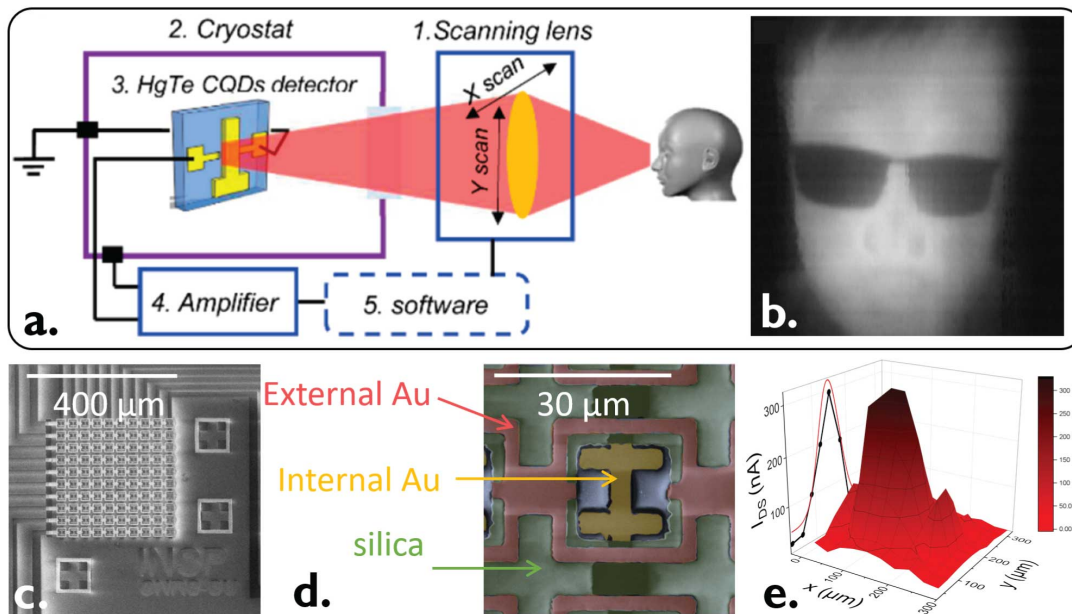


Figure 24 Imageurs à base de nanocristaux de HgTe. a. Schéma d'un dispositif d'imagerie thermique à base de nanocristaux de HgTe. b. Image thermique dans le MWIR issue d'un détecteur à base de nanocristaux de HgTe. L'acquisition est faite à l'aide du montage présenté en a. et à une température de 90 K. a. et b. proviennent de la référence ⁶¹. c. Image de microscopie électronique à balayage d'un détecteur 10×10 pixels à base de nanocristaux de HgTe. d. Agrandissement de l'image c. autour d'un seul pixel où les différentes couches sont représentées en différentes couleurs : jaune pour l'électrode d'or inférieure, vert pour la couche de silice isolante et rouge pour l'électrode d'or supérieure. e. Intensité des 97 pixels du dispositif c. imageant un faisceau laser à $1.55 \mu\text{m}$ focalisé sur la matrice. Le profil gaussien du faisceau avec un largeur à mi-hauteur de $75 \mu\text{m}$ est représenté par la courbe rouge en arrière-plan. Les figures c-e proviennent de la référence ⁴⁴.

Sur les Figure 24c-d. on peut voir le premier dispositif multipixel à base de nanocristaux de HgTe dans le SWIR réalisé par *Martinez et al.*⁴⁴ Il s'agit d'un détecteur photoconducteur comprenant 100 pixels. Chaque pixel est composé de deux électrodes en or disposées en lignes et en colonnes et séparées par une couche de silice (isolante). Un pixel peut être adressé en connectant la ligne et la colonne qui lui correspondent. Sur la Figure 24e. on peut voir le profil d'intensité de 97 des 100 pixels viables de ce dispositif, utilisés pour mesurer le spot d'un laser à $1.55 \mu\text{m}$. Ce dispositif est une preuve de concept mais ne peut pas être appliqué à de l'imagerie de scènes en raison du trop faible nombre de pixels.

Les premières images infrarouges à base de nanocristaux de HgTe déposés sur des circuits de lecture ont été réalisées dans le MWIR^{63,64}. Des nanocristaux de HgTe avec une longueur d'onde de coupure à $5 \mu\text{m}$ ont été déposés sur des circuits de lecture avant de procéder à un échange de ligands en phase solide. Cela a permis de réaliser des images thermiques présentant une NETD de 100 mK. Dans le proche infrarouge, l'IMEC développe des matrices à plan focal à base de nanocristaux de PbS et visent des pas pixels inférieurs à $2 \mu\text{m}$, la gamme visée reste cependant le proche infrarouge ($\lambda < 1.4 \mu\text{m}$).

1.3.B Circuit de lecture photoconducteur, preuve de concept

Dans cette section je vais discuter des développements que nous avons réalisés au laboratoire en partenariat avec l'entreprise New Imaging Technologies (NIT) afin de réaliser un imageur dans le SWIR à base de nanocristaux de HgTe. Je ne peux pas tout dire sur le fonctionnement de ce détecteur pour des raisons de confidentialité mais je vais présenter ici quelques résultats.

1.3.B.1 Dépôt de la couche active

Dans le but de développer un imageur bas coût, nous nous sommes focalisés sur une géométrie simple et une gamme de détection facilement accessible. En effet nous avons choisi de travailler dans le proche infrarouge, l'énergie de bande interdite y étant trois fois plus faible que dans le MWIR. Cela

permet de limiter le nombre de porteurs thermiquement activés. La seconde motivation à travailler dans le proche infrarouge est d'éviter d'introduire une machine à froid dans notre système, qui serait dramatique pour le coût. Les nanocristaux utilisés sont des nanocristaux de HgTe dont la longueur d'onde de coupure est, après échange de ligands, autour de 1.6 μm , leur spectre d'absorption infrarouge est présenté Figure 25a. Une encre concentrée (250 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) est ensuite réalisée à partir de ces nanocristaux. L'encre doit être suffisamment concentrée pour permettre un dépôt d'au moins 200 nm en une seule étape de *spin-coating* mais doit rester stable colloïdalement. Des encres plus concentrées (jusqu'à 500 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) ont été réalisées mais on tendance à former un gel très rapidement ce qui nuit à la reproductibilité des dépôts. L'encre est déposée directement sur les circuits de lecture fournis par NIT. Ces circuits de lecture ont un pas de 15 μm et un format VGA soit 640 x 512 pixels.

Grâce à NIT, qui développe ses propres circuits de lectures, nous avons pu déterminer quels étaient les bons points de fonctionnement à utiliser pour réaliser des images avec les nanocristaux. Cette aide a été d'autant plus précieuse que le pilotage d'un circuit de lecture fait appel à des connaissances en électronique bien différentes de celles avec lesquelles nous sommes familiers au laboratoire ; le passage d'un à 300 000 pixels ne se fait pas linéairement.

Les Figure 25b-c. montrent l'effet de sensibilisation du circuit de lecture dans l'infrarouge. Des nanocristaux ont été déposés sur le circuit de lecture à l'exception d'une zone en bas à gauche sur l'image. On voit clairement que ces pixels ne sont pas sensibles dans l'infrarouge. Cela est également visible sur l'image de microscopie optique en b. où le bas de l'image ne comporte pas de nanocristaux (jaune) alors que le haut est couvert (bleu). Une grande partie du travail s'est concentrée sur la formulation d'une encre stable permettant un dépôt homogène et sans fissures.

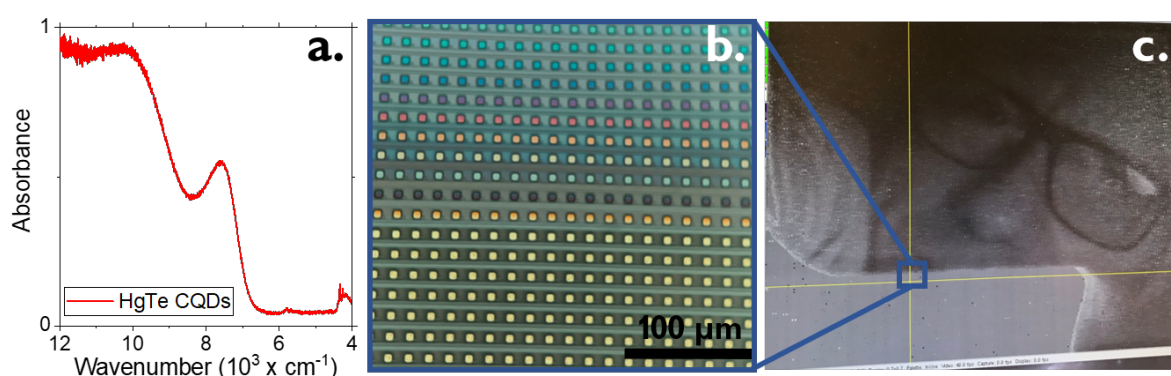


Figure 25 a. Spectre d'absorption FTIR des nanocristaux HgTe utilisés pour le dépôt sur le circuit de lecture. b. Image de microscopie optique d'un circuit de lecture sur lequel des nanocristaux ont été déposés (partie supérieure de l'image) et sans nanocristaux (partie inférieure de l'image). c. Image réalisée avec le capteur b. sur laquelle on voit clairement la zone sur laquelle les nanocristaux ont été déposés. Un filtre passe haut à 900 nm est utilisé ainsi qu'un éclairage par une lampe à filament.

J'ai alors étudié l'impact de l'épaisseur du film sur sa morphologie. Les circuits de lecture n'étant pas plats (présence de marches entre les lignes et de surépaisseurs au niveau du centre des pixels), des fissures peuvent se former lorsque l'encre sèche. Lorsque le film est suffisamment fin (<200 nm), voir Figure 26a. le dépôt est homogène (en image de microscopie optique) et ne présente pas de fissures entre les pixels. J'ai cependant remarqué que, lorsque le film de nanocristaux est trop épais (>300 nm), les fissures se forment de façon plus systématique entre les pixels, voir Figure 26b. Ces fissures diminuent drastiquement les chemins de percolation dans le film et donc la probabilité de collecter des porteurs photo-excités. La présence de fissures dans le film au niveau microscopique se traduit au niveau macroscopique (sur l'image) par une réponse non linéaire de certains pixels. Ces derniers apparaissent alors plus clairs ou plus foncés que le reste de l'image.

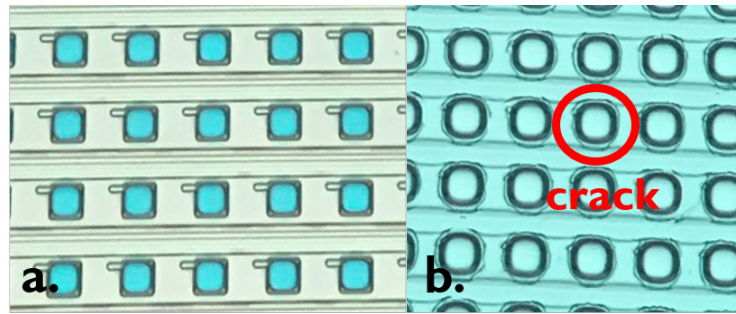


Figure 26 Effet de l'épaisseur du film sur la qualité du dépôt. a. Image de microscopie optique d'un film fin (100 nm). b. Image de microscopie optique d'un film plus épais (>300 nm) avec la présence de fissures autour des pixels.

1.3.B.2 Premières images

La Figure 27 montre deux images réalisées avec des nanocristaux de HgTe déposés sur les circuits de lecture de NIT. On voit clairement que, sur ces premiers essais, la qualité du dépôt n'est pas homogène. Le dépôt est plus épais sur les bords, ce qui induit la présence de fissures lors du séchage de l'encre pendant le dépôt comme discuté plus haut. On voit cependant, sur la partie centrale où le film est plus fin, que l'image comporte peu de pixels morts. Les deux images sont réalisées avec des filtres passe-haut qui ne laissent passer que les longueurs d'onde supérieures à 1100nm pour a. et 1500 nm pour b. La scène est éclairée par un projecteur halogène. Ces deux images permettent de confirmer que le détecteur est bien sensible au rayonnement infrarouge jusqu'à 1.5 μm et que l'on ne voit pas juste un résidu de l'absorption du silicium (dont est composé le circuit de lecture).

Par ailleurs, on note une différence de contraste dans les deux images. La peau apparaît plus foncée sur l'image à 1.5 μm que sur celle à 1.1 μm . Cela est dû à l'absorption de l'eau au-delà de 1.4 μm .

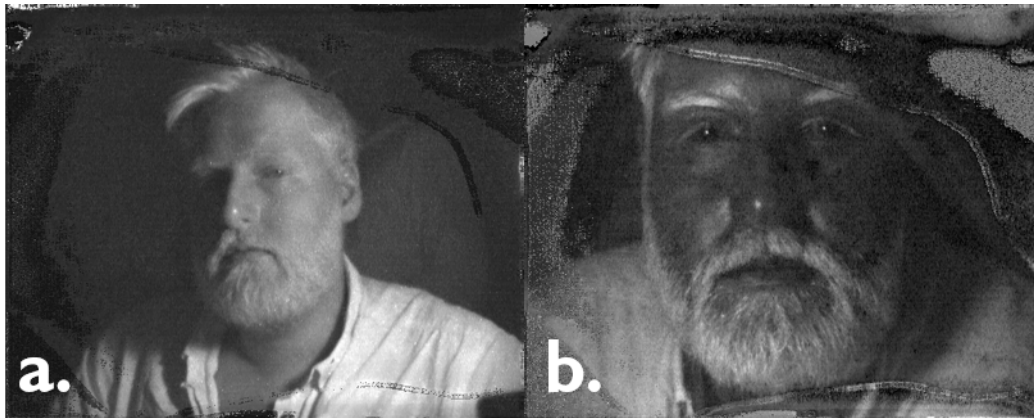


Figure 27 Images infrarouges sous illumination d'une lampe halogène. a. Avec un filtre passe haut de longueur d'onde de coupure 1100 nm. b. Avec un filtre passe haut de longueur d'onde de coupure 1500 nm.

Ces deux premières images démontrent la faisabilité d'un imageur SWIR dans le proche infrarouge. Par la suite, nous avons continué de travailler sur le dépôt de l'encre de nanocristaux. Une étape de nettoyage plasma s'avère être d'une grande utilité pour favoriser la mouillabilité de l'encre sur le circuit et donc l'homogénéité du dépôt. La concentration de l'encre a également été diminuée pour permettre des dépôts plus fins, sans les effets de bord présents sur la figure Figure 27.

La Figure 28 montre des images réalisées avec le même type de nanocristaux (HgTe 1.6 μm) après amélioration de l'homogénéité du dépôt. La Figure 28a. montre l'image du spot d'un pointeur laser à 1.55 μm directement sur le capteur, sans objectif. On peut y voir les différents ordres de diffraction du laser ainsi que des fines raies sur les bords du spot. Nous n'avons pas observé de rémanence sur les

images, y compris lors de cette illumination laser directe. La Figure 28b. montre cette fois ci, qu'il est possible de réaliser de l'imagerie passive dans le SWIR. La scène est naturellement illuminée par la lumière du Soleil et la caméra est équipée d'un filtre passe-haut de longueur d'onde de coupure 1100 nm. On note le nombre très limité de pixels morts sur ce détecteur. Le coin inférieur gauche de l'image apparaît de moins bonne qualité mais cela provient d'un problème de régulation thermique de la carte électronique sur laquelle est monté le circuit de lecture.

La Figure 28c. a été réalisée en collaboration avec David Darson du LPENS, qui a développé une électronique bas bruit compatible avec les circuits de lecture que nous utilisons. L'électronique qu'il a développée, est couplée à une enceinte sous vide et un refroidissement Peletier double étage qui permet un refroidissement du détecteur jusqu'à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cela permet de diminuer significativement le courant d'obscurité mais également de limiter la chauffe du circuit lors de son fonctionnement.

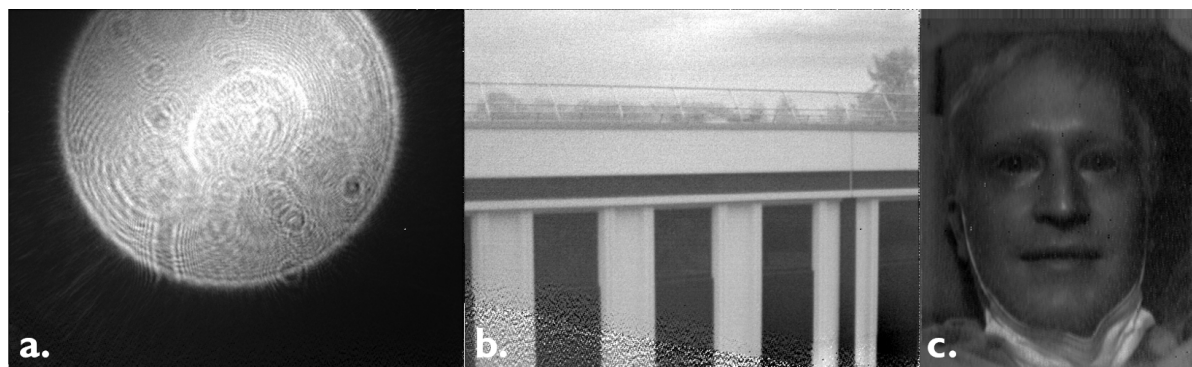


Figure 28 Images après amélioration de l'homogénéité du dépôt à partir de détecteurs à base de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure à 1600 nm. a. Image directe (sans optique) du spot d'un pointeur laser à 1550 nm. b. Imagerie passive avec un filtre passe haut à 1100 nm s'une scène extérieure. c. Image sous éclairage par une lampe à incandescence avec un filtre passe haut de longueur d'onde de coupure à 1100 nm à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.3.B.3 Perspectives

Les sections précédentes ont pour but de présenter des résultats préliminaires que j'ai obtenus au cours de mes travaux de thèse. Ce travail est toujours en cours, afin pouvoir caractériser plus précisément ces différents détecteurs. Notamment, pour évaluer leur réponse, l'évolution du courant d'obscurité avec le temps de pose ou encore l'effet du vieillissement du film sur les images.

Par ailleurs, l'évolution suivante serait de se diriger vers une géométrie permettant de diminuer le courant d'obscurité et éviter la saturation trop rapide des pixels avec le temps d'exposition mais aussi d'augmenter la réponse. Mais avant cela, il faut développer la structure de la photodiode sur des dispositifs mono pixels en premier lieu, avant de l'intégrer à un imageur. Un autre axe d'évolution serait d'aller vers de plus grandes longueurs d'onde, là où PbS ne peut plus fonctionner (e-SWIR, MWIR). Cela devra être testé d'abord sur des pixels uniques mais nécessitera très probablement, lors de l'intégration sur un circuit de lecture, un refroidissement par machine à froid et pas seulement par Peletier.

Nous avons, pendant ma thèse, réalisé une preuve de concept, démontrant qu'il est possible d'intégrer des nanocristaux de HgTe sur des circuits de lecture CMOS afin de réaliser une caméra SWIR. Les prochaines étapes seront la caractérisation des détecteurs existants de façon plus quantitative et surtout de proposer une nouvelle géométrie de détecteurs pour de nouvelles générations d'imageurs à plan focal à base de nanocristaux. Pour cela il est nécessaire de mieux connaître la structure électronique des matériaux (nature et dynamique des porteurs, travail de sortie, etc.) mais aussi de développer de nouveaux types de dispositifs permettant d'identifier où se trouvent les limitations. Ces deux axes seront discutés dans les chapitres 2 et 4 de cette thèse.

2 Étude de la structure électronique par photoémission résolue en temps

Mots-clés : nanocristaux, photoémission, pompe-sonde, structure électronique

Ce chapitre présente des résultats de photoémission réalisés au cours de ma thèse. Il s'agit de mesures effectuées au Synchrotron Soleil sur la ligne TEMPO. Ils ont été réalisés en parallèle de mes travaux sur le contrôle de la densité de porteur dans les nanocristaux de HgTe, au cours de plusieurs runs synchrotron. Le but de ce chapitre, est de présenter les différents usages que l'on fait de la photoémission pour les nanocristaux. La photoémission statique permet de reconstruire le spectre électronique d'un matériau (travail de sortie, position de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi). Cela s'avère très utile pour concevoir des photodiodes (alignement de bandes) mais permet également de consolider des données obtenues par des mesures de transistor à effet de champ (niveau de dopage du matériau). L'électrochimie est une autre technique permettant de déterminer la structure électronique cependant la mesure se fait dans un électrolyte qui ne représente pas les conditions rencontrées dans un dispositif. De plus, l'électrochimie ne permet pas de sonder d'interfaces contrairement à la photoémission. Ces deux raisons principales ont motivé notre choix d'utiliser la photoémission.

La valeur ajoutée de ces mesures en synchrotron est la possibilité de faire de la spectroscopie résolue en temps. Elle permet d'accéder aux dynamiques des porteurs dans un matériau à des temps plus longs que ceux atteignables avec des montages pompe-sonde optiques (limités par la longueur de la ligne à retard). On obtient ainsi des informations sur la dynamique et le couplage à l'échelle du dispositif et pas seulement du matériau. Les mesures optiques donnent des informations au niveau intraparticulaire alors que la photoémission résolue en temps donne des informations au niveau interparticulaire voir inter-couches lorsque l'on sonde des interfaces.

Alors que l'ensemble de ma thèse porte sur les nanocristaux de HgTe dans le SWIR, dans ce chapitre je ne me suis pas limité à des nanocristaux HgTe et j'ai également étudié d'autres matériaux absorbant dans l'infrarouge (nanoplaquettes de HgTe, nanocristaux de PbS et de pérovskite). La première raison à cela concerne la photoémission résolue en temps elle-même. Cette technique a été développée par Matthieu Sully sur la ligne TEMPO du synchrotron Soleil et a montré des premiers résultats sur des échantillons de silicium dont l'énergie de bande interdite est de 1.1 eV. Lors des premières campagnes de mesure sur nanocristaux que nous avons faites, c'est en effet dans ces gammes d'énergies (1-1.5 eV) que nous avons obtenus les meilleurs résultats. Pour des énergies plus grandes les échantillons ont tendance à charger (voir section sur la photoémission statique) et pour des énergies plus petites le signal est plus difficile à obtenir. Cela peut provenir de la longueur d'onde d'excitation (trop loin de l'énergie de bande interdite) mais aussi de la puissance optique qui fait chauffer les échantillons. Une autre explication est que lorsque l'énergie de bande interdite, la courbure de bande (que l'on sonde), est également faible. Pour ces raisons, nous avons sélectionné, dans un premier temps, des matériaux dans la gamme 1-1.5 eV pour les études résolues en temps. Une autre raison, qui nous a poussé vers l'étude du couplage aux interfaces avec PbS et des nanocristaux de pérovskite, est que ce sont des matériaux plus étudiés que HgTe, notamment grâce à leur utilisation dans les cellules solaires. Afin de se familiariser avec la photoémission, il était donc, plus facile, de commencer par des matériaux pour lesquels des structures de diodes étaient déjà bien établies. L'application de la photoémission résolue en temps aux nanocristaux de HgTe (sphériques), pour aider à la conception de photodiodes, n'en reste pas moins très intéressante et j'en présenterai en perspective les premiers résultats.

Nous verrons donc plusieurs exemples de l'utilisation de la photoémission résolue en temps, appliquée à des nanoplaquettes de HgTe dans un premier temps, puis à d'autres matériaux pour illustrer son potentiel dans le design de structures verticales, notamment dans l'étude du transfert de charges entre les différentes couches.

Liste des publications associées :

- Gréboval, C.; Izquierdo, E.; Livache, C.; Martinez, B.; Dufour, M.; Goubet, N.; Moghaddam, N.; Qu, J.; Chu, A.; Ramade, J.; Aubin, H.; Cruguel, H.; Silly, M.; Lhuillier, E.; Ithurria, S. *Impact of Dimensionality and Confinement on the Electronic Properties of Mercury Chalcogenide Nanocrystals*. *Nanoscale* **2019**, *11*, 4061–4066.
- Gréboval, C.; Rastogi, P.; Qu, J.; Chu, A.; Ramade, J.; Khalili, A.; Dabard, C.; Dang, T. H.; Cruguel, H.; Ouerghi, A.; Witkowski, N.; Silly, M. G.; Lhuillier, E. *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.
- Amelot, D.; Rastogi, P.; Martinez, B.; Gréboval, C.; Livache, C.; Bresciani, F. A.; Qu, J.; Chu, A.; Goyal, M.; Chee, S.-S.; Casaretto, N.; Xu, X. Z.; Méthivier, C.; Cruguel, H.; Ouerghi, A.; Nag, A.; Silly, M. G.; Witkowski, N.; Lhuillier, E. *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.

Ce chapitre rassemble des résultats obtenus pendant une dizaine de sessions synchrotron à Soleil sur la ligne TEMPO auxquelles j'ai participé au cours de ma thèse en complément de mes travaux au laboratoire. J'ai participé à l'ensemble des mesures sur la ligne et réalisé le traitement des données résolues en temps. Mathieu Silly a préparé la ligne (alignement laser, etc.) et nous a aidé à la faire fonctionner. Les échantillons ont été préparés par différents membres du groupe, notamment Eva Izquierdo pour la synthèse des nanoplaquettes de HgTe, Julien Ramade et Prachi Rastogi pour les échantillons de PbS et de FAPI.

2.1 Photoémission

2.1.A Photoémission statique

Nous avons vu que la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier permet de mesurer l'énergie de bande interdite d'un matériau infrarouge (Figure 30d.), voire celle de transitions de plus haute énergie, à condition que le matériau ne soit pas trop polydisperse. Cependant, cette technique ne donne pas d'information sur la densité d'états dans les différentes bandes du matériau ni sur la position du niveau de Fermi dans la bande interdite. Ces informations sont pourtant essentielles dans le design de structures verticales, notamment pour réduire la barrière Schottky entre un métal et un semiconducteur ou pour trouver le bon matériau pour filtrer les électrons ou les trous. Pour cela on doit reconstruire les spectre électronique (Figure 30) de chaque matériau utilisé. Deux techniques expérimentales peuvent être utilisées à cette fin : l'électrochimie⁶⁵ et la photoémission^{19,66,67}. Les deux méthodes ont été utilisées avec des nanocristaux et notamment des nanocristaux de HgTe. Chacune de ces techniques à ses propres limitations : l'électrolyte utilisé pour l'électrochimie n'est pas représentatif de l'environnement réel d'un détecteur de même que l'ultravide dans lequel est réalisé la photoémission. Les deux méthodes sont complémentaires et dans le cadre de cette thèse de me suis intéressé à la photoémission, notamment parce qu'elle permet de réaliser des mesures résolues en temps (voir section suivante).

Le principe de la photoémission repose sur l'effet photoélectrique : si un matériau est illuminé avec des photons suffisamment énergétiques, des électrons peuvent en être arrachés comme illustré Figure 29a. L'échantillon est placé sous ultravide et est illuminé par des photons UV ou X mous (20-1500 eV et en pratique 150-600 eV à TEMPO). Les électrons sont alors arrachés du matériau et peuvent être collectés par un analyseur comme illustré Figure 29b. L'analyseur permet de discriminer les électrons en fonction de leur énergie cinétique. On peut alors remonter à l'énergie de liaison (BE) des électrons par conservation de l'énergie : $BE = h\nu - KE - W_{FA}$ où $h\nu$ est l'énergie de photon, KE l'énergie cinétique des électrons et W_{FA} le travail de sortie de l'analyseur. En faisant varier l'énergie cinétique des électrons atteignant le détecteur, on peut mesurer des spectres de photoémission. La Figure 29 montre le spectre des niveaux 4f (4f 5/2 et 4f 7/2) du mercure dans des nanoplaquettes de HgTe avec une coque en CdS. L'analyse de ce spectre montre la présence de deux contributions qui sont attribuées aux atomes de mercure du cœur des nanoplaquettes (rouge) et aux atomes à la surface en contact avec la coque de CdS (bleue). Dans toutes les mesures présentées dans la suite de ce travail, on choisit de négliger l'énergie de liaison de l'exciton. Ce choix est justifié pour les boîtes quantiques pour lesquelles l'énergie de liaison de l'exciton est de l'ordre de 20-30 meV ce qui est de l'ordre de la résolution de la mesure.^{19,68,69} Dans le cas des nanoplaquettes, ce choix est plus discutable car l'énergie de liaison de l'exciton est plus grande. *Shin et al* ont récemment montré qu'elle pouvait être de l'ordre de 100-300 meV.⁷⁰

Lors d'une mesure de photoémission, des électrons sont arrachés de l'échantillon et augmentent la charge des nanocristaux auxquels ils appartenaient (excès de trous). Si cet excès de charges n'est pas évacué (bon couplage entre les nanocristaux et la masse du système) par le substrat et le porte échantillon, l'accumulation de charges va rendre plus difficile l'arrachage des électrons suivants. Cela se traduit par une augmentation de leur énergie de liaison. Un indicateur expérimental de ce phénomène de chargement est le décalage d'un pic de photoémission vers les plus basses énergies cinétiques au cours du temps. Pour éviter cela il faut réduire la barrière tunnel entre le substrat d'or et les nanocristaux. Cela se fait généralement en réalisant un échange de ligands vers des ligands courts. Après échange, les nanocristaux ont la même chimie de surface que celle utilisée pour des mesures de transport. Il y a donc un double bénéfice à effectuer un échange de ligands avant des mesures de photoémission : on limite l'effet de chargement et on se place dans des conditions très proches de celles utilisée pour le transport et les dispositifs.

Selon l'énergie cinétique que l'on choisit de regarder avec l'analyseur, on peut sonder plusieurs types d'électrons :

- Les électrons de plus basses énergies cinétiques correspondent aux électrons secondaires qui sortent du matériau après avoir subi plusieurs collisions comme on peut le voir Figure

30a. Le seuil que l'on voit sur le graphe correspond à l'énergie cinétique minimale qu'il faut fournir à ces électrons pour atteindre le niveau du vide : c'est le travail de sortie du matériau W_F . Il correspond à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le vide (voir Figure 30c.). En pratique, pour collecter ces électrons de faible énergie cinétique, on applique une tension entre l'échantillon et l'analyseur de l'ordre de 18 V.

- Les électrons d'énergie cinétique moyenne correspondent aux électrons des différents niveaux de cœur des éléments présents dans l'échantillon comme discuté dans le paragraphe précédent. Ils donnent des informations sur l'environnement électrostatique des atomes ainsi que les différents degrés d'oxydation présents dans l'échantillon.
- Les électrons de plus haute énergie cinétique correspondent quant à eux aux électrons les moins liés et donc ceux les plus proches du niveau de Fermi. Dans le cas d'un semiconducteur, ce sont les électrons de la bande de valence. En mesurant l'énergie de coupure de ces électrons, on en déduit la position de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi : $V_B - E_F$, comme illustré Figure 30b. Pour extraire la valeur de $V_B - E_F$, on trace le spectre en échelle logarithmique sur l'axe des ordonnées et on prend la valeur à l'intersection des pentes (voir lignes en pointillés rouges sur la Figure 30b.). Cette méthode est empirique mais permet d'éviter une surestimation systématique de $V_B - E_F$ qui s'avère particulièrement problématique dans le cas de matériaux à faible bande interdite.

En combinant les mesures de l'énergie de bande interdite par spectroscopie infrarouge, du travail de sortie ainsi que de la position de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi par photoémission, on peut reconstruire le spectre électronique d'un matériau comme présenté Figure 30c. Les données présentées dans cette figure proviennent d'un échantillon de nanocristaux de pérovskite FAPI qui sont présentés plus loin dans le chapitre, ici c'est surtout la méthode de reconstruction du spectre qui est mise en avant. L'échelle en énergie étant absolue (par rapport au vide), on peut ensuite utiliser ces spectres pour déterminer l'alignement de bande dans une structure verticale ou évaluer l'effet de la chimie de surface sur le dopage des nanocristaux.^{19,52,69}

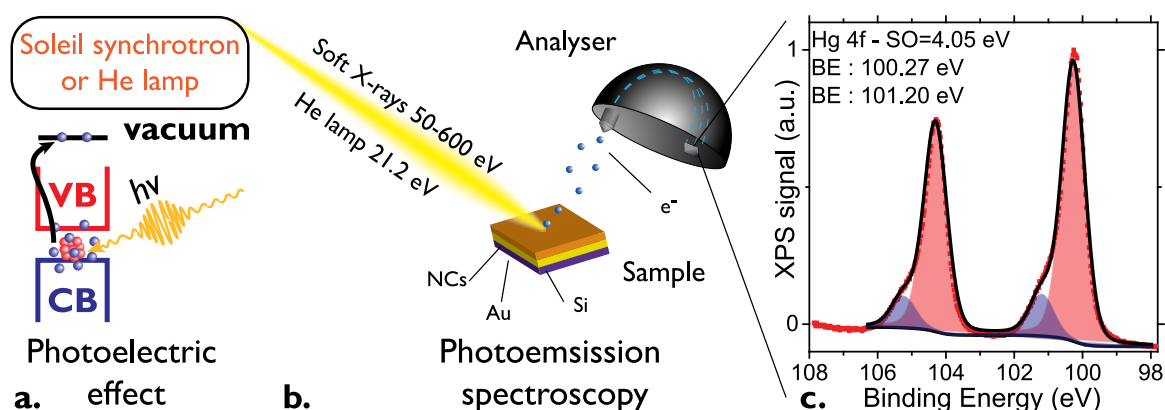


Figure 29 Spectroscopie de photoémission. a. Schéma illustrant l'effet photoélectrique. b. Schéma du montage expérimental de la spectroscopie de photoémission. Le rayonnement synchrotron ou une lampe hélium peuvent être utilisés comme sources. c. Spectre des niveaux de cœur du mercure d'un échantillon de nanoplaquettes de HgTe avec une coque de CdS.

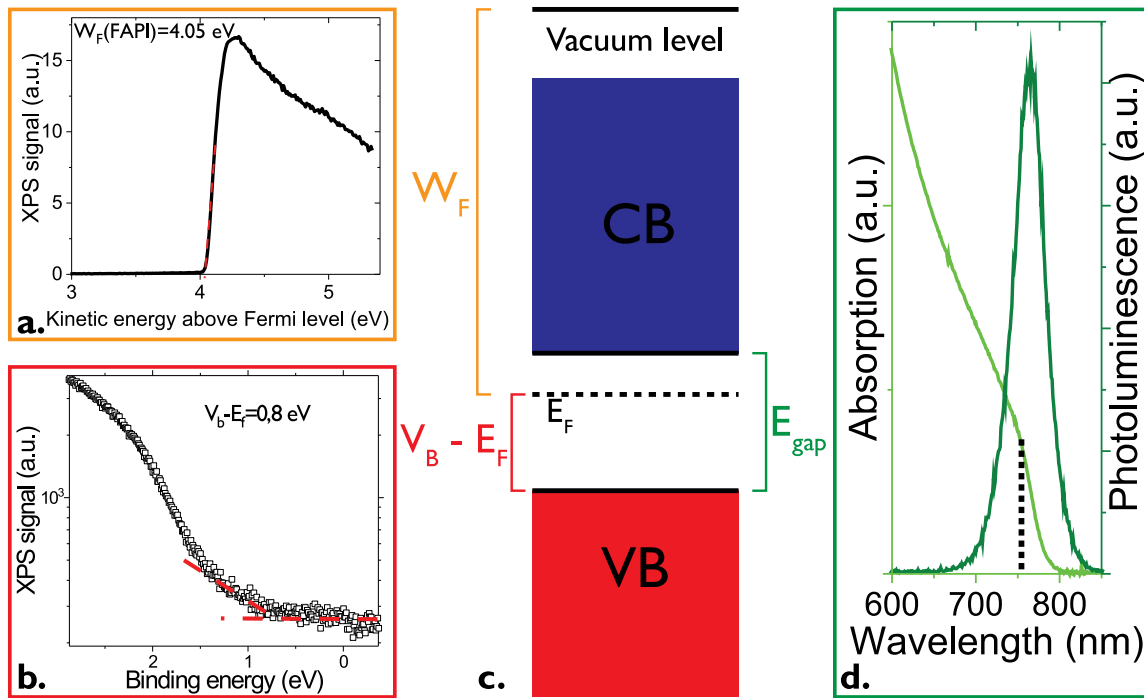


Figure 30 Reconstruction du spectre électronique en énergie absolue pour des nanocristaux de Formamidinium Lead Iodide (FAPL). a. Coupure des électrons secondaires dans un film de nanocristaux de FAPL. b. Position de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi dans des nanocristaux de FAPL. c. Schéma d'un spectre électronique reconstruit à partir des mesures de photoémission et d'absorption. d. Spectres d'absorption et de photoluminescence de nanocristaux de FAPL.

2.1.B Photoémission dynamique

Les techniques classiques pour mesurer la dynamique des porteurs dans un semiconducteur sont souvent optiques comme la photoluminescence résolue en temps ou l'absorption transitoire. Cependant, ces techniques permettent surtout de sonder les temps courts (de quelques ps à 100 ns) ce qui correspond des mécanismes de relaxation intra particulaires. Ces temps sont plus courts que le temps de saut entre les particules qui est donné par $\tau_{hop} = \frac{ea^2}{6\mu k_B T}$ (voir I.I.C.1) et qui est de l'ordre de 50-100 ps. Pour accéder aux dynamiques de relaxation à l'échelle d'un film de nanocristaux, et obtenir des informations sur la dynamique inter particulaire, il faut regarder des temps plus longs (de la μs à la s). Les méthodes optiques décrites précédemment n'y sont pas particulièrement adaptées car le décalage entre la pompe et la sonde est induit par une ligne à retard dont la longueur devient trop longue aux temps longs. Une autre limitation de ces techniques est le faible rendement quantique de luminescence dans l'infrarouge^{71,72} qui rend difficile la photoluminescence résolue en temps. Concernant l'absorption transitoire dans l'infrarouge, le nombre de montages expérimentaux permettant d'accéder à cette gamme de longueur d'onde est faible. La photoémission dynamique est une autre méthode expérimentale permettant de mesurer les temps de relaxation des porteurs majoritaires et minoritaires dans un semiconducteur. Dans ce cas la pompe est un laser dont la longueur d'onde est inférieure à la longueur d'onde de coupure du matériau. La sonde quant à elle est un rayonnement synchrotron de longueur d'onde ajustable. On mesure alors des spectres de photoémission à différents instants de l'illumination par la pompe. Cela permet d'accéder à des dynamiques plus lentes, à l'échelle du film ou du dispositif, qui ne sont cependant pas parfaitement comprises.

2.1.B.1 Courbure de bande aux interfaces

Dans un semiconducteur, des charges de surface (*space charge layer, SCL*) peuvent être présentes aux interfaces. En effet à la surface du matériau des états de piège peuvent se trouver à l'intérieur de la bande interdite, ce qui, pour respecter la neutralité des charges, induit une zone chargée proche de la surface. Cela se traduit par une courbure des bandes de valence et de conduction vers un caractère plus intrinsèque comme illustré sur le graphe de gauche de la Figure 31. Un matériau *p* a une courbure de

bande vers le bas alors qu'un matériau n a une courbure de bande vers le haut. L'extension spatiale de la SCL dépend du dopage mais est typiquement de l'ordre de 1 nm à 100 nm en fonction du dopage du matériau.

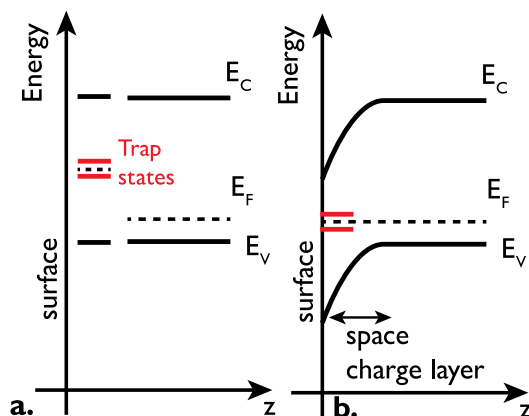


Figure 31 Courbure de bande à l'interface. a. Diagramme de bande d'un semiconducteur dopé p avec des états de pièges en surface. Diagramme du même semiconducteur qu'en a. lorsque les états de piège sont remplis par les porteurs majoritaires (trous).

La photoémission est une technique expérimentale de surface. En effet pour être collectés par l'analyseur, les photoélectrons doivent pouvoir sortir du matériau sans interagir avec la matière et donc perdre de l'énergie (formation d'une paire électron-trou, excitation plasmonique). Le libre parcours inélastique moyen d'un électron dans un matériau correspond donc à la distance moyenne qu'un électron peut parcourir sans perdre d'énergie. Il dépend de l'énergie cinétique mais peu du matériau. Dans le cadre des énergies cinétiques utilisées en photoémission (20 eV – 600 eV) il varie entre 4 Å et 13 Å.⁷³ Lors d'une mesure de photoémission c'est la surface et donc principalement la SCL qui est sondée. On mesure donc le travail de sortie et la position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction dans la SCL comme indiqué Figure 31 b., mais la courbure se répercute de façon rigide sur l'ensemble des niveaux de cœur des atomes. C'est à la position de ces niveaux de cœurs que l'on va s'intéresser lors des mesures pompe-sonde.

2.1.B.2 Photoémission pompe-sonde

Nous avons vu que la photoémission permet de sonder un matériau très proche de sa surface dans la région (SCL) où le transfert de charge induit une courbure des bandes. Le sens de la courbure de bande dépend de la nature des porteurs majoritaires. L'amplitude de la courbure de bande peut être diminuée en valeur absolue lorsqu'un photon d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite est absorbé. L'absorption résulte en la création d'une paire électron trou. Dans le matériau massif, l'absence de champ électrique se traduit par une égalité des concentrations en électrons et en trous. Cependant, près de la surface, le champ électrique résultant de la courbure de bande induit une séparation des charges, voir Figure 32a., à gauche. Les porteurs minoritaires, ici les électrons pour un matériau p sont attirés par le champ électrique vers la surface alors que les trous sont attirés vers le cœur du matériau. C'est l'inverse pour un matériau n , les trous sont attirés vers la surface. Les porteurs minoritaires vont s'accumuler à la surface alors que les porteurs majoritaires vont en être éloignés. Cela se traduit par l'apparition d'une différence de potentiel à la surface sous illumination appelée photo-tension de surface⁷⁴ (*surface photo-voltage*, *SPV* en anglais), qui réduit la courbure de bande, voir Figure 32a. au centre. Ce processus hors équilibre peut continuer jusqu'à ce que les bandes soient complètement plates comme sur la Figure 32b. à droite. Lorsque l'excitation lumineuse cesse, les porteurs majoritaires diffusent vers la surface et se recombinent avec les porteurs minoritaires et les bandes retrouvent leur courbure initiale, Figure 32b.

La photo-charge de surface (SPV) induit un décalage rigide des bandes, donc aussi bien pour les bandes de valence et de conduction que pour les niveaux de cœur. Pour mesurer la SPV, il suffit de

mesurer des spectres de photoémission des niveaux de cœur (Hg 4f par exemple dans le cas de HgTe) sous illumination et dans le noir. Pour l'illumination, plusieurs sources laser ont été utilisées. Pour mesurer des dynamiques rapides (ps - μ s) un laser titane saphir à 800 nm est utilisé, pour les dynamiques plus lentes une diode laser pulsée à 405 ou 635 nm a été utilisée. Le laser est aligné sur le faisceau synchrotron à l'aide d'une diode silicium. Il faut en effet qu'il y ait colocalisation des faisceaux laser (pompe) et synchrotron (sonde).

L'acquisition de spectres de photoémission à différents délais par rapport à la pompe se fait grâce à la ligne à retard de l'analyseur. Le détecteur est un détecteur 2D composé d'un empilement de trois *micro channel plate* (MCP) dont l'objectif est d'amplifier les électrons qui arrivent dessus. À l'arrière du MCP se trouve une double ligne à retard (horizontale et verticale). Lorsque des charges sont produites en sortie du MCP, elles produisent un pic de charge sur les lignes à retard. En mesurant le temps que ce pic met pour se propager jusqu'à la sortie de la ligne, on peut en déduire sa position initiale. Cette technologie a une résolution de 5 ns, l'ensemble du détecteur a une résolution temporelle de 30 ns. Le faisceau de photoélectrons arrachés à l'échantillon est envoyé sur le détecteur et les électrons sont dispersés sur le détecteur en fonction de leur énergie cinétique sur les 1400 colonnes du détecteur, cela correspond à un pas en énergie cinétique de 16.61 meV. La fréquence d'acquisition de la ligne à retard est alors fixée à un multiple de la fréquence de la pompe afin d'acquérir des spectres tout au long de l'excitation et de la relaxation mais en étant synchronisés avec l'excitation suivante.

Un schéma simplifié du montage expérimental est donné Figure 33. Dans cet exemple l'échantillon utilisé est composé de nanoplaquettes de HgTe, pour les mesures résolues en temps on suit l'évolution de la position du pic du mercure 4f. Pour chaque spectre acquis à un retard donné par rapport à l'excitation on évalue la position des deux pics par un modèle à 2 gaussiennes et une ligne de base affine. On trace ensuite la position du centre des gaussiennes en énergie de liaison en fonction du temps pour obtenir les dynamiques d'excitation et de relaxation des porteurs.

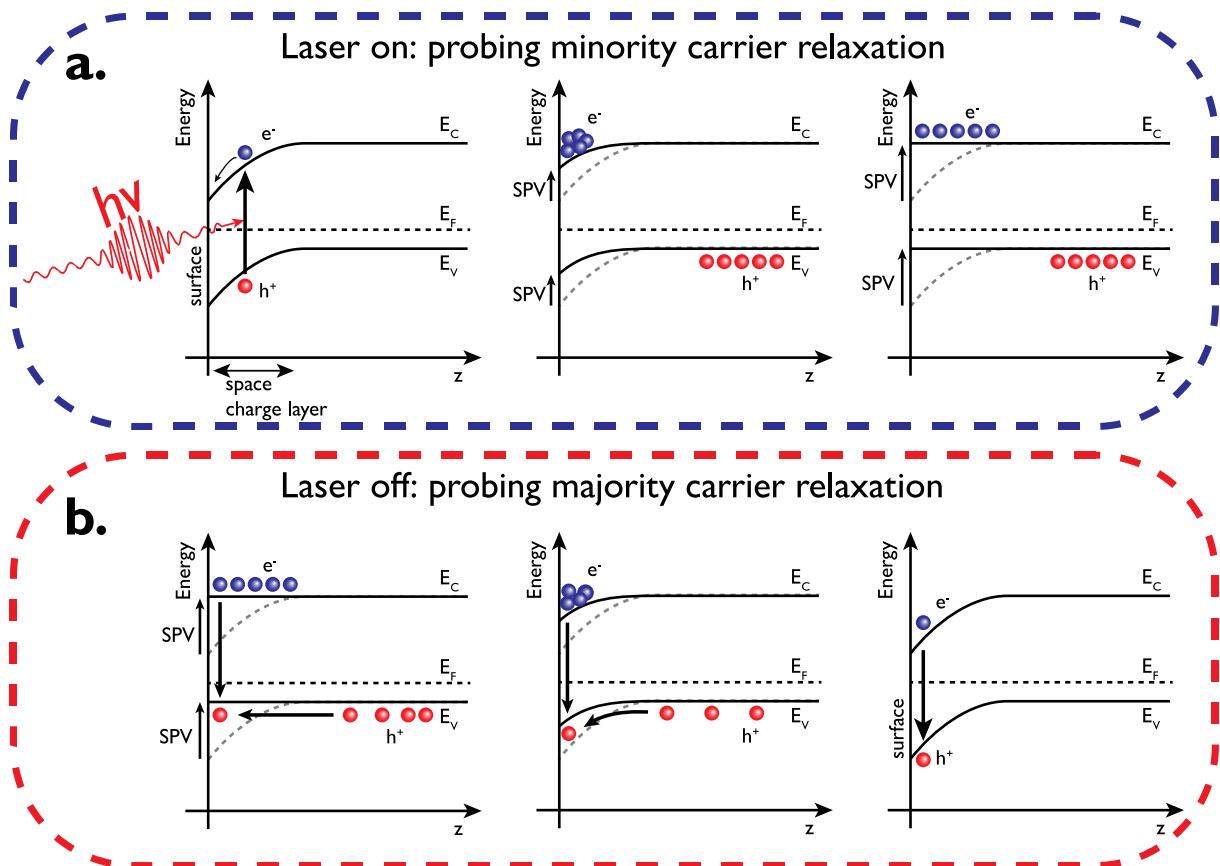


Figure 32 Principe de la mesure de la photocharge de surface (Surface photovoltage). a. Schéma décrivant l'applatissage des bandes sous l'effet de l'absorption de photons. Les porteurs minoritaires s'accumulent à la surface réduisant la courbure

de bande lors de l'excitation laser. b. Lorsque le laser est éteint, les porteurs majoritaires diffusent vers la surface et se recombinent avec les porteurs minoritaires, la courbure de bande à l'interface est retrouvée.

Lorsqu'un laser femtoseconde (Ti:Saph) est utilisé, la durée du pulse (80 fs) est inférieure à la résolution du détecteur (30 ns). Dans ce cas (comme présenté Figure 33) l'aplatissement des bandes et donc la dynamique des porteurs minoritaires ne peut être résolue, on mesure uniquement la relaxation et donc la dynamique des porteurs majoritaires. Si une diode pulsée est utilisée, la durée du pulse peut être ajustée. Si elle est supérieure à la résolution temporelle du détecteur, les dynamiques de l'excitation et de la relaxation peuvent être mesurées. Dans les deux cas, le signe de la variation d'énergie de liaison sous illumination permet de déterminer la nature des porteurs majoritaires du matériau. Une diminution de l'énergie de liaison sous illumination correspond à un matériau p alors qu'une augmentation correspond à un matériau n .

Dans la configuration décrite précédemment, la résolution temporelle maximale est de 30 ns et est limitée par l'analyseur. Dans cette configuration, l'acquisition se fait de façon synchrone par rapport à la pompe mais asynchrone par rapport à la sonde (faisceau synchrotron). Il est cependant possible d'accéder à des temps plus courts en utilisant des modes particuliers du synchrotron. Dans l'anneau du synchrotron, les électrons sont regroupés par paquets qui peuvent être distribués de plusieurs façon le long de l'orbite. Certains modes permettent d'avoir un ou plusieurs paquets isolés. Le mode le plus courant est le mode hybride dans lequel $\frac{3}{4}$ de l'anneau sont remplis par des paquets séparés de 2.84 ns et le quart restant est rempli d'un seul paquet en son milieu. Ce paquet dit isolé, est séparé des autres de 140 ns et a une extension temporelle de 50 ps. Ainsi puisque la résolution de l'analyseur est de 30 ns (< 140 ns) il est possible d'acquérir les photoélectrons issus des photons du paquet isolé. La résolution descend alors à 50 ps. Il faut ensuite déphaser le laser par rapport au synchrotron afin d'acquérir des points à différents délais. Cette technique a été utilisée sur du silicium par *Silly et al.*⁷⁵ et a montré un temps d'excitation de 150 ps et un temps de relaxation de 560 ns. Ce résultat est prometteur et pourrait être appliqué à des nanocristaux. Cependant cela nécessite une bonne compréhension du comportement de l'échantillon sous le faisceau. Dans le cas de la mesure sur le silicium, l'acquisition a duré 12 h. Il faut donc s'assurer au préalable qu'il n'y a pas de dégradation de l'échantillon, ni d'échauffement sur de telles durées d'acquisition. Nous avons fait un run dans ce mode de temps « courts » mais ce dernier c'est soldé par un endommagement de l'échantillon. Afin de comprendre d'où vient cet endommagement, une étude en fonction de l'irradiance du laser est nécessaire.

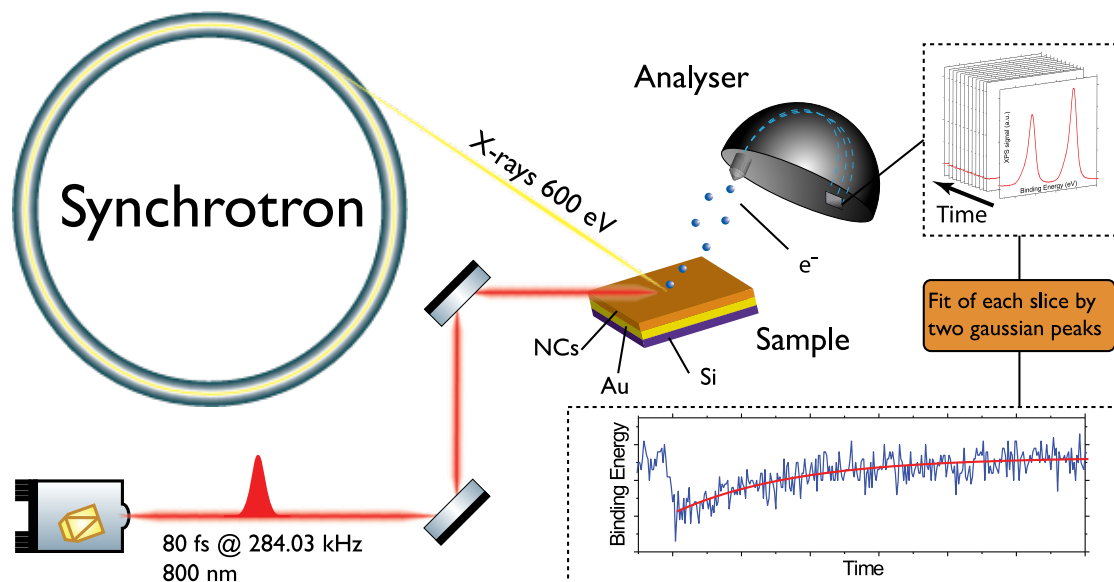


Figure 33 Principe expérimental de la mesure de la SPV. Le faisceau synchrotron et le faisceau laser sont colocalisés sur l'échantillon. Des spectres de photoémission sont acquis à différents instants de l'excitation et de la relaxation puis la position des pics est déterminée par un modèle de double gaussienne. L'énergie de liaison du niveau de cœur étudié est alors tracée en fonction du temps.

2.2 Effet du confinement sur la dynamique des porteurs majoritaires

Le premier exemple d'utilisation des techniques de photoémission statiques et dynamiques que je vais présenter, dans cette section, est une comparaison entre des nanocristaux de HgTe dont la longueur d'onde de coupure est à 1.5 μm et des nanoplaquettes de HgTe. Les nanoplaquettes de HgTe sont des matériaux prometteurs pour l'optoélectronique dans le SWIR. Afin de faciliter leur intégration dans de futurs dispositifs il est important de connaître leur structure électronique ainsi que leur dynamique par rapport à des matériaux existants dans cette gamme de longueur d'onde comme les nanocristaux de HgTe 0D.

2.2.A Matériaux et structure électronique

Comme discuté dans le premier chapitre (section 1.1.B.3) les nanoplaquettes sont des nanocristaux bidimensionnels dont l'épaisseur est contrôlée à la monocouche atomique près. Le confinement n'a lieu que selon l'épaisseur et leur extension spatiale peut atteindre la centaine de nm. La synthèse des nanoplaquettes est faite par un échange de cation Cd^{2+} par Hg^{2+} , afin que l'échange soit complet l'épaisseur des nanoplaquettes ne doit pas dépasser 3 monocouches.³³ Cela conduit à un confinement très important et une énergie de bande interdite de 1.4 eV. Afin de réduire l'énergie de bande interdite pour atteindre le proche infrarouge (0.8 eV), la stratégie choisie est de faire croître une coque de CdS à la surface des nanoplaquettes par c-ALD. À la fin de cette croissance, les nanoplaquettes possèdent 3 monocouches de CdS à leur surface, comme illustré sur le schéma de la Figure 34a. L'énergie de bande interdite de CdS étant grande (2.4 eV) il forme avec HgTe une hétérostructure de type I,⁷⁶ comme illustré Figure 34c. On pourrait s'attendre à ce que cette grande barrière énergétique empêche la délocalisation des fonctions d'onde dans la coque. Cependant, le confinement (quantique et diélectrique) dans les nanoplaquettes de HgTe est tellement fort que les fonctions d'onde se délocalisent partiellement dans la coque ce qui résulte en un abaissement de l'énergie de bande interdite.

La Figure 34a. présente les spectres d'absorption des trois matériaux qui seront comparés par la suite : des nanoplaquettes de HgTe sans coque, des nanoplaquettes de HgTe avec une coque en CdS et des nanocristaux de HgTe. Ces trois matériaux ont été choisis car ils permettent de comparer à la fois l'impact du confinement sur les propriétés du matériau mais aussi celui de la dimensionalité. Les nanoplaquettes cœurs et cœurs-coques sont des objets 2D alors que les nanocristaux de HgTe sont des objets 0D. Les nanocristaux de HgTe et les nanoplaquettes cœur-coque ont la même énergie de bande interdite alors que les nanoplaquettes sans coques sont plus confinées.

Les spectres électroniques de ces matériaux sont reconstruits en combinant les spectres d'absorption et des mesures de photoémission comme décrit dans la section (2.1.A). Les résultats sont présentés Figure 34b. Les trois matériaux possèdent un travail de sortie similaire autour de 4.7 ± 0.1 eV, ce qui est en accord avec des valeurs rapportées précédemment dans la littérature.^{67,77} La mesure de $V_B - E_F$ est inférieure à la moitié de l'énergie de bande interdite pour les trois matériaux, ils sont donc dopés p . Ce caractère p a été confirmé par des mesures de transistor à effet de champ.³⁵ Afin de reconstruire entièrement le spectre électronique, on évalue la densité d'états de piège l'intérieur de la bande interdite. Cette densité d'états de pièges est représentée par l'aire en gris dans la bande interdite Figure 34b. Elle a été estimée par une mesure de photocourant transitoire comme décrit par *Martinez et al.*⁷⁸ Après l'excitation par un pulse laser le photocourant est mesuré dans l'échantillon. Après un régime de recombinaison et de piégage aux temps courts (< 10 ns) l'évolution du photocourant suit une décroissance en loi de puissance qui traduit le dépiégeage lent des porteurs par l'énergie thermique. L'exposant (b) de cette loi de puissance est directement lié à l'énergie d'Urbach (E_U) qui décrit la distribution des pièges à l'intérieur de la bande interdite selon la relation :

$$b = -1 + \frac{k_B T}{E_U} \quad (24)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann et T la température de l'échantillon lors de la mesure. *Martinez et al.*⁷⁸ ont montré que l'énergie d'Urbach était très dépendante de la chimie de surface des matériaux. Elle est en revanche beaucoup moins dépendante de la forme des particules et de la présence

d'une barrière de CdS. En effet pour les trois matériaux étudiés ici avec la même chimie de surface (EDT), l'énergie d'Urbach mesurée vaut 44 ± 3 meV.

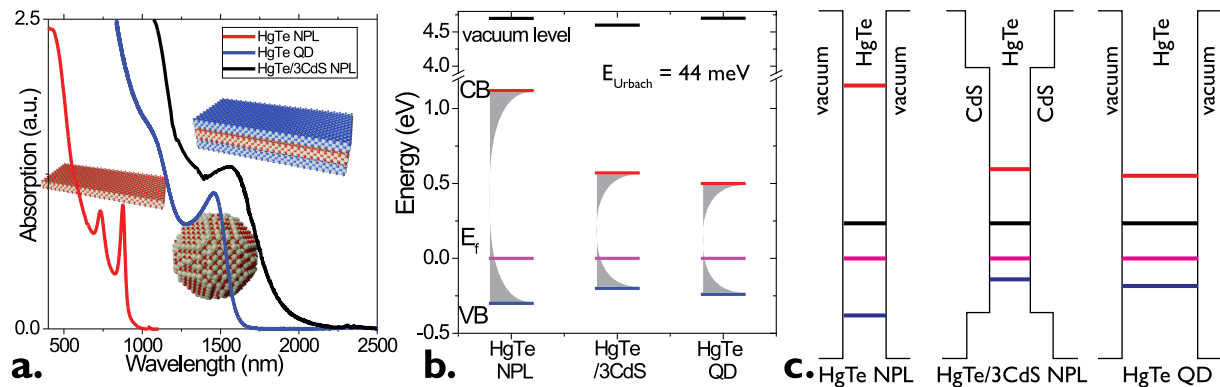


Figure 34 a. Spectre d'absorption des nanoplaquettes de HgTe (rouge), des nanocristaux de HgTe (bleu) et des nanoplaquettes HgTe/3CdS NPLs (noir) avec leur schéma respectif en arrière-plan. b. Spectres en énergie absolue (par rapport au vide) des trois matériaux de la figure a. avec les niveaux de la bande de valence, la bande de conduction et le vide. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. c. Schéma des profils énergétiques de la bande de valence et de conduction pour les trois matériaux présentés en a.

Du point de vue de leur structure électronique ces trois matériaux sont assez similaires, tous les trois ont un niveau de Fermi plus proche de la bande de valence, leur travail de sortie est identique et ils possèdent la même distribution de pièges au sein de leur bande interdite, malgré de grandes différences dans leur forme et dans leur énergie de confinement. Dans la section suivante, je vais présenter des résultats sur la dynamique des porteurs majoritaires dans ces matériaux.

2.2.B Évolution de la dynamique en fonction du confinement et de la dimensionnalité

Pour sonder la nature et la dynamique des porteurs majoritaires dans ces trois matériaux, j'ai utilisé la photoémission pompe-sonde résolue en temps. Le schéma du montage expérimental est celui décrit Figure 33. Les matériaux sont déposés sur des substrats de silicium recouverts d'or et échangés en ligands EDT (pour permettre une bonne extraction des charges). Un laser Ti:Saphir est ensuite aligné sur l'échantillon et le faisceau synchrotron. Son taux de répétition est de 284.03 kHz et la durée du pulse de 80 fs. La fréquence d'acquisition de l'analyseur est fixée à 100 MHz ce qui permet d'avoir un peu plus de 3000 points par courbe. La durée du pulse étant plus courte que la résolution de l'analyseur l'excitation n'est pas résolue et on ne s'intéresse qu'à la relaxation des porteurs majoritaires. La Figure 35 présente les variations en énergie de liaison de l'état $4f\ 7/2$ du mercure pour les trois matériaux : nanoplaquettes de HgTe/3CdS, nanoplaquettes de HgTe et nanocristaux de HgTe. Sous illumination les trois échantillons présentent une diminution de l'énergie de liaison ce qui signifie que les porteurs majoritaires sont des trous (semiconducteur de type p), cela confirme les mesures de $V_B - E_F < E_g/2$ réalisées en photoémission statique.

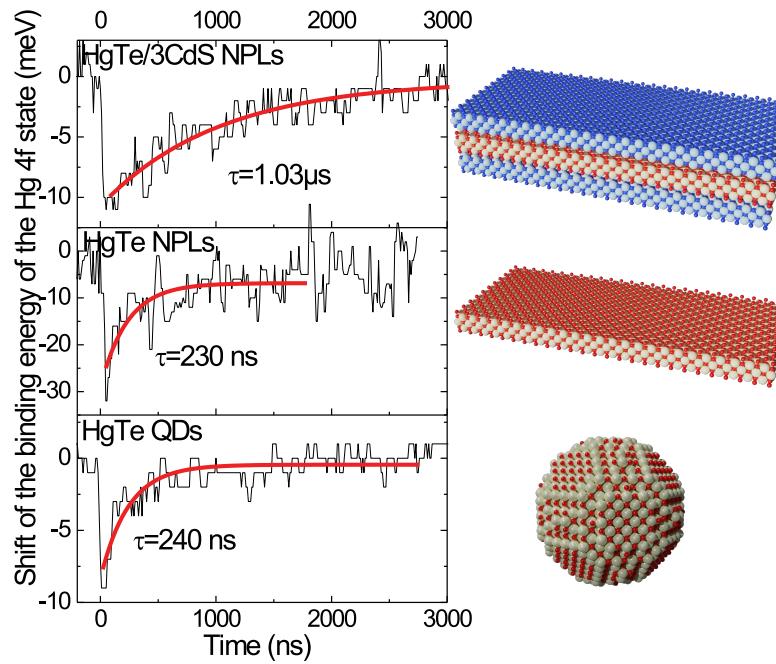


Figure 35 Variation de l'énergie de liaison des électrons du niveau 4f 7/2 du mercure dans des nanoplaquettes cœur-coque de HgTe/3CdS (en haut), des nanoplaquettes de HgTe cœur seulement (au milieu) et dans des nanocristaux de HgTe ayant la même énergie de bande interdite que les nanoplaquettes cœur-coque. La position des pics est ajustée à l'aide d'un modèle à deux gaussiennes et est tracée en fonction du temps. À droite se trouvent les schémas correspondants aux différentes particules utilisées. Hg en rouge, Te en beige, Cd en bleu foncé et S en bleu clair.

Pour ce qui est de la dynamique, le temps de relaxation est lié au temps de diffusion des porteurs majoritaires dans le matériau. Le temps de vie des trous est de l'ordre de 230-240 ns pour les nanoplaquettes de HgTe sans coque de CdS et pour les nanocristaux de HgTe, voir Figure 35. Il est donc peu dépendant de la forme du matériau ni de son énergie de bande interdite. Cependant il est beaucoup plus long (1 μ s) lorsqu'une coque de CdS est ajoutée sur les nanoplaquettes. Comme discuté dans la section précédente, CdS présente un alignement de bande de type I avec HgTe. La coque ajoute donc une barrière en plus de celle due aux ligands. Cette barrière ralentit le temps de saut d'une nanoparticule à l'autre. En effet le temps de saut peut être évalué avec les équations d'Einstein par (voir Section sur le transport I.I.C.1) :

$$\tau_{hop} = \frac{ed^2}{6\mu k_B T} \quad (25)$$

Où d est la distance du saut, μ la mobilité électronique dépendant du matériau mais surtout de la chimie de surface et $k_B T$ l'énergie thermique. La barrière ajoutée par la coque de CdS augmente donc la distance de saut et donc le temps caractéristique de saut τ_{hop} .

La dynamique des porteurs majoritaires dépend donc principalement de la barrière de confinement plutôt que de la forme et de l'énergie de bande interdite du matériau.

2.3 Un outil pour sonder les couplages aux interfaces

Après avoir vu comment le couplage entre photoémission statique et dynamique pouvait être utilisé pour sonder les propriétés électroniques d'un matériau, je vais maintenant présenter l'utilisation de ces techniques à l'échelle du dispositif notamment pour sonder le transfert de charge aux interfaces. Dans un premier temps, je présenterai leur application à l'étude du couplage électronique dans une cellule solaire à base de nanocristaux de PbS, puis dans un film de nanocristaux de pérovskites absorbant dans le proche infrarouge (FAPI). Ces différents matériaux reflètent la versatilité de la photoémission qui peut

s'appliquer un grand nombre de nanocristaux et pas seulement à HgTe. D'autant plus que pour sonder les coulages aux interfaces, il est plus facile de commencer par des matériaux dont les structures de diodes sont bien établies ce qui n'est pas le cas de HgTe, c'est pourquoi nous avons commencé par étudier une cellule solaire à base de PbS puis à base de nanocristaux de pérovskite FAPI.

2.3.A Alignement de bande d'une cellule solaire : photoémission statique

Le faible coût et la grande accordabilité spectrale des nanocristaux en a fait des candidats prometteurs pour le développement de cellules solaires.⁷⁹ En effet, en synthétisant des nanocristaux dont l'énergie de bande interdite se trouve dans le proche infrarouge, il est possible de collecter les photons infrarouges du spectre solaire qui, dans une cellule solaire classique en silicium, sont généralement perdus (car non absorbés). Parmi les matériaux possibles celui qui a reçu le plus d'attention est PbS qui, avec une énergie de bande interdite pour le matériau pouvant descendre à 0.6 eV (2.1 μm) sous forme de nanocristaux, permet d'adresser le proche infrarouge.⁸⁰ La Figure 36a. montre le spectre d'absorption dans le visible-proche infrarouge de nanocristaux de PbS avec un pic excitonique à 920 nm. L'image de microscopie électronique en transmission en arrière-plan montre que le matériau est peu polydisperse et non agrégé. La taille moyenne de ces nanocristaux est de 3-4 nm.

Une cellule solaire est une photodiode car elle doit fonctionner à 0 V (sans appliquer de différence de potentiel externe). La Figure 36b. montre une image de microscopie électronique à balayage d'une cellule solaire, réalisée au laboratoire, dont la structure a été précédemment rapportée dans la littérature.⁸¹ Elle est composée d'une électrode transparente conductrice en ITO permettant la collecte des électrons, d'une couche de transport d'électron en TiO_2 , de la couche active de nanocristaux de PbS et d'une électrode supérieure permettant la collecte des trous en MoO_3/Au . La couche active de PbS est elle-même composée de deux sous couches de PbS de chimies de surface différentes. Afin d'améliorer la séparation des charges au sein de l'empilement, une première couche de chimie de surface NH_4I est déposée sous forme d'encre de nanocristaux. Cette chimie de surface donne un caractère n aux nanocristaux. Elle est ensuite recouverte d'une seconde couche de nanocristaux qui sont échangés en ligands avec de l'EDT. Ce dernier confère un caractère p aux nanocristaux. Le choix de ces chimies de surface n'est pas anodin, il est conforté par des mesures de photoémission qui permettent de reconstruire le spectre électronique en énergie absolue des matériaux, voir Figure 37c. Deux échantillons des mêmes nanocristaux de PbS avec des chimies de surface NH_4I et EDT sont mesurés en photoémission sur la ligne TEMPO du synchrotron Soleil. Ces mesures confirment que la chimie de surface influe sur le dopage des nanocristaux (n pour NH_4I et p pour EDT). Les mesures de photoémission permettent également de vérifier la composition de l'échantillon notamment de s'assurer de la présence des ligands après l'échange. La Figure 37a. montre un spectre de photoémission sur une large gamme d'énergies de liaison pour des nanocristaux de $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$, on peut y voir la présence de pics du plomb (Pb 4f, Pb 4d ainsi qu'un Auger du Pb), de pics du soufre (S 2s et S 2p) mais également les pics de l'iode (I 4d et I 5d) provenant des ligands. Sur la Figure 37b. on peut voir un agrandissement du spectre de photoémission autour des niveaux 4f 5/2 et 7/2 du plomb. Sur ce spectre sont présentes deux contributions pour le plomb, l'une correspondant aux atomes de plomb du « cœur » liés à des atomes de soufre tandis que l'autre correspond aux atomes de plomb liés à l'iode en surface.

La caractéristique courant-tension de cette photodiode est donnée Figure 36c. Dans le noir, la diode a un comportement rectificateur, le courant dans le sens passant est deux ordres de grandeur supérieur au courant dans le sens bloquant. Sous illumination à 940 nm avec une densité de puissance optique de $56 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, le photocourant à 0 V est 6 ordres de grandeur supérieur au courant d'obscurité et la tension de circuit ouvert est de 600 mV proche de la valeur de $E_g/2$ qui est l'ordre de grandeur des meilleures photodiodes à base de PbS.

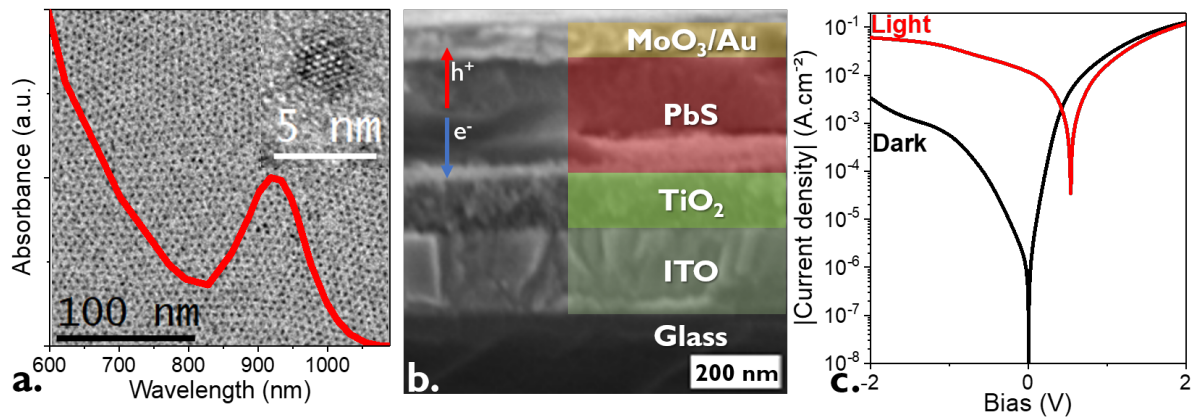


Figure 36 Cellule solaire à base de nanocristaux de PbS. a. Spectre d'absorption dans le proche infrarouge de nanocristaux de PbS. En arrière-plan : image de microscopie électronique en transmission des nanocristaux. Insert : agrandissement de l'image de microscopie électronique en transmission sur un nanocristal. b. Image de microscopie électronique à balayage de l'empilement des différentes couches composant la cellule solaire. L'image est prise sur la tranche de l'échantillon et les différentes couches sont représentées en fausses couleurs : l'électrode transparente en ITO, la couche de transport d'électron en TiO_2 , la couche active à base de nanocristaux de PbS et le contact supérieur en MoO_3/Au . Des flèches indiquent la séparation des charges sous l'effet du champ électrique induit dans la jonction. c. Caractéristiques courant-tension dans le noir et sous illumination à 940 nm (56 mW.cm^{-2}) de la cellule solaire. On distingue une modulation du courant sur 6 ordres de grandeur à 0 V ainsi qu'une tension de circuit ouvert de 600 mV.

Afin d'étudier plus en détail cet empilement, je me suis concentré sur l'extraction des trous. Avant d'étudier la dynamique des porteurs à l'interface PbS/ MoO_3 , je me suis intéressé à l'effet de la couche de MoO_3 sur la couche de nanocristaux de PbS (EDT). Pour ce faire un film de nanocristaux de PbS est déposé sur un substrat Si/Au puis échangé en ligands avec de l'EDT dans une boîte à gants. L'échantillon est ensuite transféré dans un évaporateur thermique directement depuis la boîte à gants. Une fine couche (10 nm) de MoO_3 est alors déposée sur le film de nanocristaux. L'échantillon est analysé en photoémission sur la ligne TEMPO du synchrotron Soleil pour reconstruire son spectre électronique. Il est important de noter la présence de Pb et de S sur les spectres de photoémission ce qui signifie que la couche de MoO_3 ainsi déposée n'est pas continue. On peut donc à la fois sonder les états du Mo mais aussi ceux du Pb ce qui n'aurait pas été possible avec une couche continue de 10 nm qui est bien au-dessus du libre parcours moyen des électrons à 600 eV ($< 1 \text{ nm}$). Sur la Figure 37c. à droite, on peut voir le spectre électronique reconstruit de l'hétérostructure PbS/ MoO_3 . On note une diminution de $V_B - E_F$ ce qui renforce le caractère p du matériau. Les mesures de photoémission résolues en temps, présentées dans la section suivante, confirment le caractère p de cet échantillon.

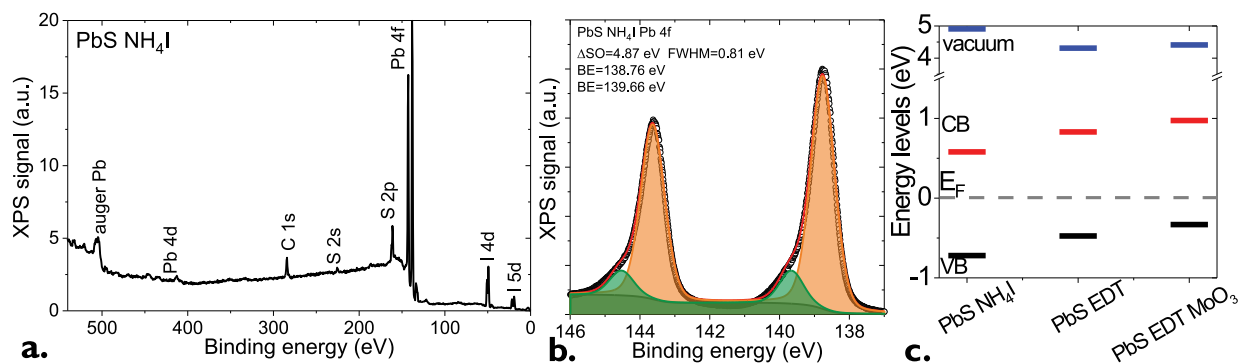


Figure 37 a. Spectre de photoémission large d'un film de nanocristaux de $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$. Les pics correspondants aux différents niveaux de cœurs ainsi qu'à l'Auger du Pb sont indiqués. b. Agrandissement du spectre a. autour du doublet des niveaux 4f du plomb. Les deux contributions orange et vertes correspondent aux atomes de plomb liés à des atomes de soufre et d'iode respectivement. c. Alignement de bande reconstruit par photoémission de différents matériaux constituant la cellule solaire : les nanocristaux de PbS dopés n avec une chimie de surface NH_4I , les nanocristaux de PbS dopés p avec une chimie de surface EDT et les mêmes nanocristaux avec une couche de 10 nm de MoO_3 extractrice de trous.

2.3.B Étude par photoémission résolue en temps

Dans cette section, je vais présenter les résultats obtenus en photoémission résolue en temps pour deux chimies de surface de nanocristaux de PbS. Ensuite, je me focaliserai sur l'interface PbS/MoO₃ responsable de l'extraction de trous car le couplage entre des couches de PbS et des couches extractrices d'électrons a déjà été étudié,^{82,83} y compris par photoémission résolue en temps.⁸⁴

2.3.B.1 Sondage *in-situ* de la nature de porteurs majoritaires

Afin de confirmer la nature des porteurs majoritaires dans les films de PbS avec les deux chimies de surface mentionnées précédemment (NH₄I et EDT) et mesurées en photoémission statique, j'ai utilisé deux méthodes complémentaires : la photoémission pompe-sonde résolue en temps et des mesures de transistor à effet de champ. Pour la mesure de photoémission pompe-sonde résolue en temps, une diode laser à 635 nm est utilisée avec une densité de puissance (I) de 14 W.cm⁻². Cette densité de puissance optique permet de limiter les effets coulombiques qui résulteraient de la formation de multi-excites. En effet, la densité de porteurs induite par l'illumination vaut $n_{light} = \frac{I\lambda\sigma\tau}{hc}$ avec λ la longueur d'onde d'excitation (635 nm), σ la section efficace d'absorption (de l'ordre de $2 - 6 \cdot 10^{-15}$ cm² d'après la littérature^{85,86}), τ le temps de vie des porteurs de 2 μ s pour des nanocristaux de PbS,⁸⁷ h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière. Cela donne $n_{light} \sim 0.04 \ll 1$ porteur par nanocristal.

Les Figure 38a. et c. montrent l'évolution de l'énergie de liaison des états 4f du Pb en fonction du temps et de l'illumination pour les deux chimies de surface NH₄I et EDT. Le signe de la variation est positif (resp. négatif) pour la chimie de surface NH₄I (resp. EDT) ce qui confirme son caractère n (resp. p). Cela est confirmé par des mesures de transistor à effet de champ électrolytiques, Figure 38b. et d. Lorsque le canal est constitué de PbS(NH₄I) il y a une augmentation de la conductance sous injection d'électrons (tensions de grille positives) alors que pour un canal de PbS(EDT) il y a une augmentation de la conductance sous injection de trous (tensions de grille négatives). Un schéma du transistor est donné en arrière-plan de la Figure 38b. mais je reviendrai plus en détail sur le fonctionnement de ce type de transistor dans le Chapitre 3.

Concernant les dynamiques des porteurs majoritaires mesurées sur les Figure 38a. et c., le temps de relaxation est plus long dans le cas de la chimie de surface EDT (deux composantes 120 μ s et 7 ms) par rapport à la chimie de surface NH₄I (80 μ s). Cette différence peut être attribuée à une différence de mobilité entre les trous et les électrons. En effet la dynamique de relaxation sondée lorsque les bandes retrouvent leur courbure initiale est limitée par la diffusion des porteurs majoritaires. Ces derniers étant de natures différentes (électrons vs. trous) dans les deux échantillons, le temps de relaxation mesuré pour PbS(NH₄I) correspond à la dynamique des électrons alors qu'il correspond à celle des trous pour PbS(EDT).

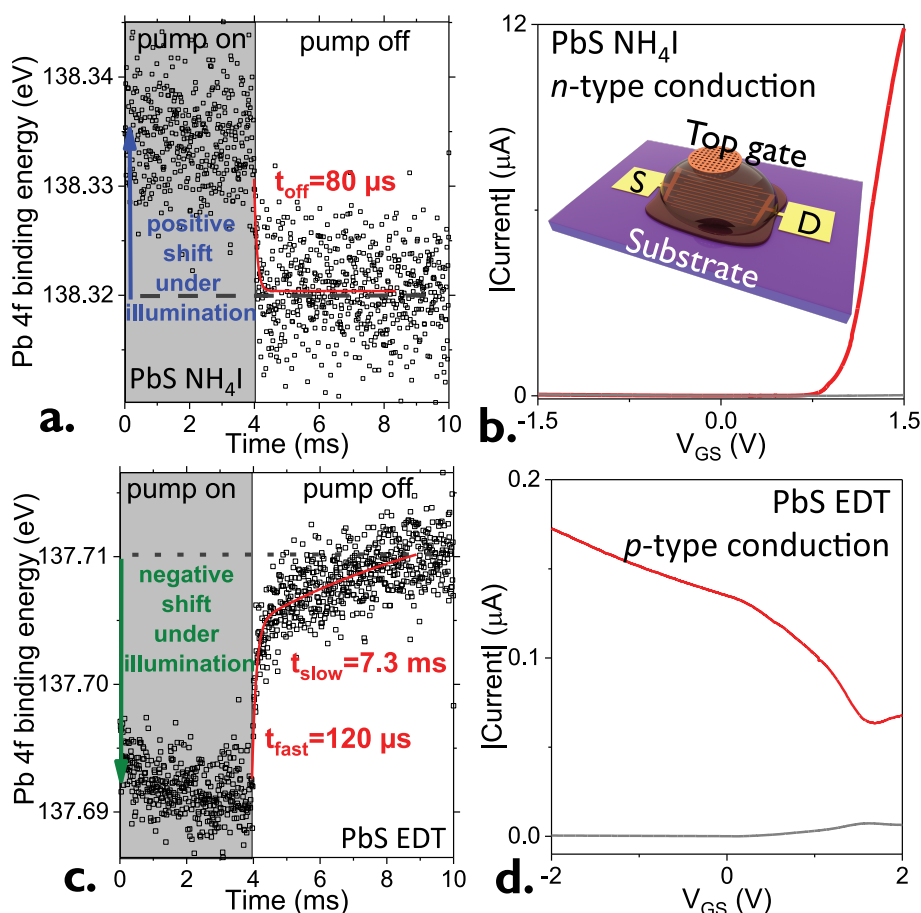


Figure 38 a. (resp. c.) Variation de l'énergie de liaison des électrons du niveau 4f du Pb dans un échantillon de PbS avec une chimie de surface NH₄I (resp. EDT). b. Courbe de transfert d'un transistor électrolytique dont le canal est composé de nanocristaux de PbS (NH₄I) et la grille de PEG:LiClO₄. Un schéma du transistor est donné en arrière-plan. d. Courbe de transfert d'un transistor électrolytique dont le canal est composé de nanocristaux de PbS (EDT) et la grille de PEG:LiClO₄.

2.3.B.2 Étude du couplage entre les couches d'extraction de trous

La sélectivité atomique de la photoémission permet d'étudier le couplage de deux matériaux à une interface. Je l'ai utilisée pour regarder le couplage entre la couche *p* de PbS(EDT) et la couche extractrice de trou MoO₃. Nous avons vu dans la section précédente que l'ajout d'une couche de MoO₃ renforçait le caractère *p* de la couche de PbS(EDT). À l'aide de la photoémission résolue en temps, on peut étudier plus en détail le couplage à l'interface. Le MoO₃ ayant une énergie de bande interdite de 3.5 eV, il n'absorbe pas les photons issus de la pompe et donc ne donne pas de variation du signal en photoémission résolue en temps⁸⁸ lorsqu'il est seul, voir Figure 39. On répète l'expérience avec un échantillon de PbS(EDT) sur lequel on a déposé une couche de MoO₃ par évaporation thermique, voir Figure 40a-b. La couche de MoO₃ est fine (10 nm) et discontinue, ce qui permet de continuer à suivre les niveaux 4f du Pb en photoémission. On observe une variation de l'énergie de liaison dans le même sens et d'amplitude similaire (25 meV contre 20 meV) par rapport à l'échantillon de PbS(EDT) sans MoO₃, voir Figure 40c-d. Lorsque l'on regarde les niveaux 3d du Mo, on note également une variation de l'énergie de liaison sous illumination dans le même sens (vers le niveau de Fermi) d'amplitude 35 meV, voir Figure 40e. On ne remarque pas de différence notable sur la dynamique des deux variations (de l'ordre de 100 μs à la résolution de la mesure), cela suggère un couplage électrostatique entre les deux couches.

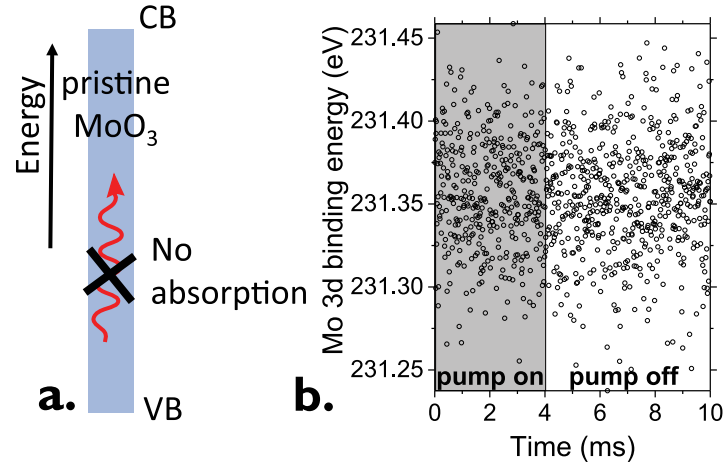


Figure 39 a. Schéma du spectre électronique de MoO_3 excité par un laser à 635 nm (ie sous l'énergie de bande interdite), il n'y a pas d'absorption. b. Évolution de l'énergie de liaison de niveau Mo 3d en fonction du temps et de l'illumination par le laser à 635 nm.

Plusieurs mécanismes permettent d'expliquer ces résultats. D'abord, on observe une variation négative de l'énergie de liaison sous illumination à la fois pour les niveaux de cœur du Pb et du Mo. Cela est consistant avec le fait que dans les deux matériaux les porteurs majoritaires sont des trous. La variation de l'énergie de liaison du Mo 3d étant constante dans le temps et vers le niveau de Fermi, elle exclue un transfert de charge positive entre les nanocristaux et le MoO_3 .⁸⁹ Il est plus probable que cela provienne d'une accumulation de charges dans l'oxyde à l'interface avec les nanocristaux. Cette accumulation est le résultat de la courbure de bande vers le bas observée pour les deux matériaux mesurés séparément. La courbure de bande entraîne la formation d'une barrière Schottky à l'interface.⁹⁰ La longueur de déplétion L_D à l'interface est donnée par :

$$L_D = \sqrt{\frac{2\epsilon\Delta V}{ep}} \quad (26)$$

Où ϵ est la constante diélectrique, ΔV la hauteur de la barrière (20-35 meV selon la mesure de photoémission résolue en temps), e la charge élémentaire et p la densité de porteurs. La densité de porteurs peut être estimée à partir de la mesure de $V_B - E_F$. Pour l'échantillon PbS(EDT)/ MoO_3 elle vaut 0.33 eV. Cela correspond à une densité de porteurs de $p = 8 \cdot N \exp(-0.33e/k_B T)$ où N est la densité de nanocristaux et 8 correspond à la dégénérescence de bande dans PbS. En considérant un empilement compact des particules dans le film on a $N = 0.64/(4/3\pi R^3) = 3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Cela donne une densité de porteurs de $p = 6.6 \times 10^{14} \text{trous.cm}^{-3}$ et finalement $L_D = 0.2 \mu\text{m}$. Cette valeur est un ordre de grandeur au-dessus de l'épaisseur du film de PbS (environ 20 nm). On peut alors raisonnablement dire que la courbure de bande affecte l'ensemble de la couche. Les trous photo-générés s'accumulent alors dans la couche de PbS au lieu d'être collectés par l'électrode d'or sur laquelle elle repose. Même si la barrière se trouve réduite sous illumination par l'aplatissement des bandes, cela reste moins favorable qu'un cas où la courbure de bande à l'interface serait opposée pour les deux matériaux. Ce sera le cas dans la section suivante, avec des nanocristaux de pérovskites, où les courbures de bande opposées sont favorables à l'extraction des trous photo-générés. Cette courbure de bande défavorable explique donc en partie la perte de tension de circuit ouvert observée dans les cellules solaires PbS.⁹¹ La couche de PbS(EDT) est donc très favorable à la formation de la jonction p - n pour la séparation des charges mais l'est moins pour leur extraction.

Pour concevoir de futures photodiodes, il sera alors important de réduire cette barrière pour les trous photo-générés, cela pourrait se faire en ajoutant une monocouche auto-assemblée induisant un moment dipolaire⁹² ou par une couche de nanocristaux présentant un gradient d'énergie de bande interdite.⁹³

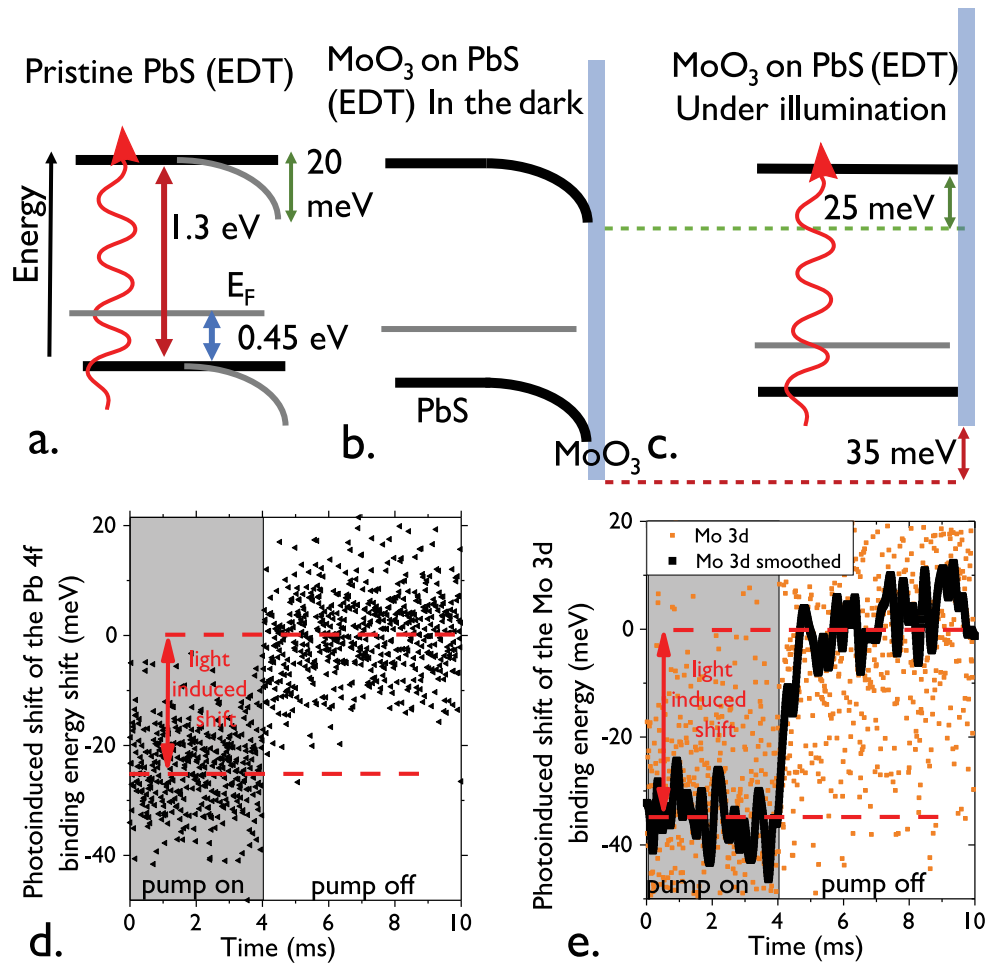


Figure 40 a. Schéma de la structure de bande de nanocristaux de PbS(EDT) dont la bande interdite peut être excitée par un photon à 635 nm. Les courbes grises montrent la courbure de bande présente lorsque l'échantillon n'est pas illuminé. b. Schéma de la structure électronique d'une couche de MoO₃ à la surface d'une couche de PbS(EDT) dans le noir. c. Schéma de la structure électronique d'une couche de MoO₃ à la surface d'une couche de PbS(EDT) sous illumination à 635 nm. d. Variation de l'énergie de liaison des électrons du niveau 4f du Pb dans un échantillon de PbS(EDT) recouvert d'une couche de MoO₃ en fonction du temps lorsqu'un laser à 635 nm est allumé et éteint. Les courbes en pointillés rouges des parties d. et e. représentent les états moyens bas et hauts pour une meilleure lecture. e. Variation de l'énergie de liaison des électrons du niveau 3d du Mo dans un échantillon de PbS(EDT) recouvert d'une couche de MoO₃ en fonction du temps lorsqu'un laser à 635 nm est allumé et éteint. La courbe est lissée grâce à un filtre passe-bas à transformée de Fourier.

La combinaison de deux méthodes de photoémission a permis d'étudier la dynamique des porteurs majoritaires des deux couches actives (Pbs(NH₄I) et PbS(EDT)) en montrant que la dynamique des trous était plus lente que celle des électrons mais elle a également permis de voir que les performances de la cellule solaire sont actuellement limitées par la couche d'extraction des trous en raison d'une accumulation de charges à l'interface due à une courbure de bande dans le même sens entre la couche de PbS(EDT) et celle extractrice de trous MoO₃.

2.3.C Application aux pérovskites : FAPI

L'accès à ces techniques expérimentales (photoémission statique et dynamique) sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL m'a permis, au cours de mes travaux de thèse, de les appliquer à d'autres matériaux que PbS, démontrant ainsi leur large spectre d'application en termes de matériaux.

2.3.C.1 Alignement de bande d'un film de nanocristaux de pérovskite FAPI

Les nanocristaux de pérovskite à base d'halogénures de plomb sont devenus des candidats très prometteurs dans le domaine des nanocristaux en moins de 10 ans.^{94,95} Grâce à eux il est possible d'obtenir des nanocristaux brillants⁹⁶ sans utiliser d'hétérostructures cœurs-coques comme il est d'usage avec des semiconducteurs II-VI. Les domaines dans lesquels ils ont suscité le plus d'intérêt sont les cellules solaires⁹⁷ et les diodes électroluminescentes (LEDs) sous forme de couches minces.⁹⁸ Leur principal avantage est leur structure électronique tolérante aux défauts.⁹⁹ En effet, contrairement à d'autres matériaux, les états de piège induits à la surface ne se trouvent pas dans la bande interdite. Parmi les pérovskites étudiées sous la forme de nanocristaux de formule générale ABX_3 , $CsPbI_3$ est le plus étudié et intégré dans les cellules solaires.¹⁰⁰ Cependant son énergie de bande interdite de 1.8 eV (700 nm) laisse passer une partie significative du spectre solaire sans l'absorber. Des matériaux d'énergie de bande interdite plus faible seraient de meilleurs candidats. Parmi les matériaux possibles, l'iodure de plomb Formamidinium (*Formamidinium Lead Iodide*, FAPI) offre un bon compromis entre faible énergie de bande interdite et stabilité (qui est un des défauts majeurs des pérovskites).¹⁰¹ Je me suis intéressé à la structure électronique des nanocristaux de FAPI à l'aide de mesures de photoémission et également à leur couplage avec des couches extractrices de trous et d'électrons. C'est un travail préliminaire nécessaire au futur design de photodétecteurs à base de nanocristaux de FAPI.

Les nanocristaux de FAPI sont tout d'abord synthétisés selon une méthode déjà rapportée.¹⁰² Ils sont de forme cubique, voir l'image de microscopie électronique en transmission Figure 41 b. Cette forme rappelle leur structure cristalllographique pérovskite cubique dont un schéma est présenté Figure 41 c. Le matériau est constitué de plans d'octaèdres dont les sommets sont les ions iodure et le centre, les ions Pb^{2+} . Entre ces plans d'octaèdres se trouvent des plans de cations formamidinium. L'énergie de bande interdite est déterminée à partir des spectres d'absorption et de photoluminescence, voir Figure 41 a., elle vaut 1.65 eV. Le manque de structures sur le spectre d'absorption suggère que le confinement est faible dans le matériau.

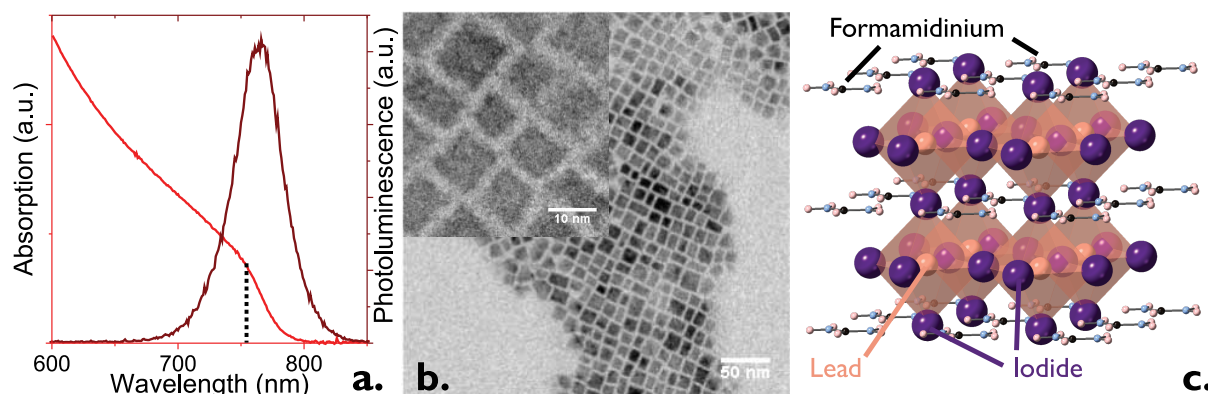


Figure 41 Nanocristaux de Iodure de Plomb Formamidinium (FAPI). a. Spectre d'absorption et de photoluminescence de nanocristaux de FAPI. La ligne verticale en pointillés correspond à l'énergie de bande interdite (1.65 eV). b. Image de microscopie électronique en transmission de nanocristaux de FAPI. L'insert est une image à un plus fort grossissement. c. Schéma de la structure cristalline cubique de la pérovskite FAPI. Les atomes d'iode forment des octaèdres autour des atomes de plomb. Le formamidinium vient se placer entre les plans d'octaèdres.

Le spectre électronique des nanocristaux de FAPI est reconstitué à l'aide du spectre d'absorption et des mesures de photoémission, comme décrit précédemment. Le travail de sortie mesuré est de 4.05 eV (voir Figure 30a.), cette valeur est proche de celle trouvée pour $CsPbI_3$ (4.1 eV \pm 0.05 eV), un autre matériau pérovskite à base d'iodure de plomb. Cette proximité provient du fait que dans les pérovskites

à base d'halogénures de plomb, les états proches du niveau de Fermi proviennent principalement des orbitales du plomb.¹⁰³ Le cation A de la structure ABX_3 joue alors un rôle secondaire. La mesure de $V_B - E_F$ pour déterminer la position exacte du niveau de Fermi donne une valeur de 0.8 eV, cette valeur est proche de $E_g/2$ ce qui signifie que le matériau est quasi-intrinsèque. La précision de la mesure (de l'ordre de 50-100 meV) rend difficile la détermination exacte de la nature des porteurs majoritaires, d'autant plus que la valeur obtenue peut varier légèrement avec l'énergie de photon utilisée.

Pour déterminer de façon précise la nature des porteurs majoritaires, nous avons utilisé la photoémission résolue en temps. Une diode laser à 640 nm pour la pompe et le faisceau synchrotron monochromaté à 600 eV ont été utilisés. L'énergie de liaison du niveau 4f du Pb a ensuite été mesurée en fonction du temps et de l'illumination du laser, voir Figure 42. On observe une diminution de l'énergie de liaison de 25 meV sous illumination, qui est la signature d'une courbure de bande vers le bas caractéristique d'un semiconducteur de type *p*. Dans cette configuration nous avons accès à la dynamique des porteurs minoritaires (électrons) qui ont un temps caractéristique de 150 μ s. Cela correspond au temps nécessaire pour atteindre un nouvel équilibre lors de leur déplacement vers la surface pour aplatir les bandes. Lorsque l'illumination cesse, les porteurs majoritaires (trous) diffusent à nouveau vers la surface où ils se recombinaient. Le temps nécessaire à ce processus est de 1.4 ms. À titre de comparaison le même temps mesuré pour les nanocristaux de PbS (voir section précédente) est de 80-120 μ s. Une explication possible serait une plus faible mobilité électronique dans le film de nanocristaux de FAPI par rapport au film de PbS.

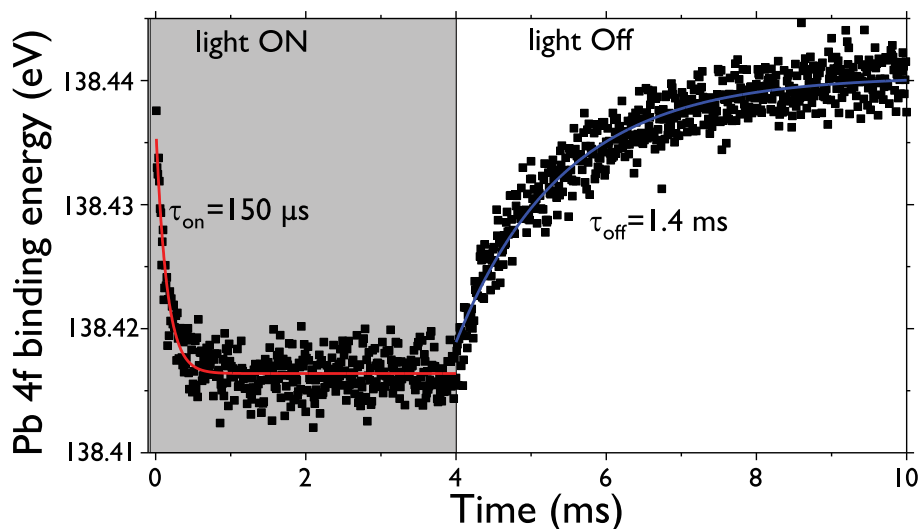


Figure 42 Variation de l'énergie de liaison des états 4f du Pb dans un film de nanocristaux de FAPI sous illumination par un laser à 640 nm en fonction du temps. Les courbes rouges et bleues correspondent à des modèles exponentiels ajustés aux données pour extraire les temps d'excitation (150 μ s) et de relaxation (1.4 ms).

Dans l'optique de l'intégration de nanocristaux de FAPI dans une photodiode ou une cellule solaire, nous nous sommes intéressés aux interfaces avec des couches d'extraction de trous et d'électrons. Nos choix se sont portés sur TiO_2 pour la couche d'extraction d'électrons et MoO_3 pour l'extraction des trous. Ces couches sont conventionnellement utilisées dans des diodes à base de pérovskites d'halogénures de plomb¹⁰⁴ même si une couche de spiro-MeOTAD est généralement placée entre la pérovskite et le MoO_3 . Nous ne l'avons pas incluse dans cette étude car son caractère continu aurait empêché l'extraction des photoélectrons de FAPI. Le TiO_x est déposé depuis une solution commerciale de nanoparticules sous le film de nanocristaux de FAPI et le MoO_x est évaporé thermiquement sur la couche de FAPI. L'analyse des niveaux de cœur du Ti 2p et Mo 3d (voir Figure 43a-c) montre que les deux composés ne sont pas parfaitement stœchiométriques (présence de plusieurs niveaux d'oxydation), cela n'est pas surprenant puisqu'aucune étape de recuit à haute température (<300 °C) n'a été effectuée alors qu'elle est d'usage avec les oxydes. Ici, un tel recuit aurait détruit la couche de FAPI.

Nous avons pu ensuite suivre l'évolution de l'énergie de liaison des niveaux de cœur du Pb dans FAPI en fonction du temps et de l'illumination, voir Figure 44. Lorsque FAPI est en contact avec la couche d'extraction d'électrons (TiO_x), la photoémission résolue en temps montre une diminution de l'énergie de liaison des niveaux 4f du plomb (50 meV) sous illumination signifiant une courbure de bande vers le bas à l'interface, voir Figure 44a. Cette courbure de bande est caractéristique d'un matériau de type *n* facilitant ainsi l'extraction d'électron. En photoémission statique on observe la disparition de la composante correspondant à l'état d'oxydation +III et seule la composante correspondant à l'état +II est présente, voir Figure 43a-b. Cela suggère un transfert d'électrons de FAPI vers le TiO_x .

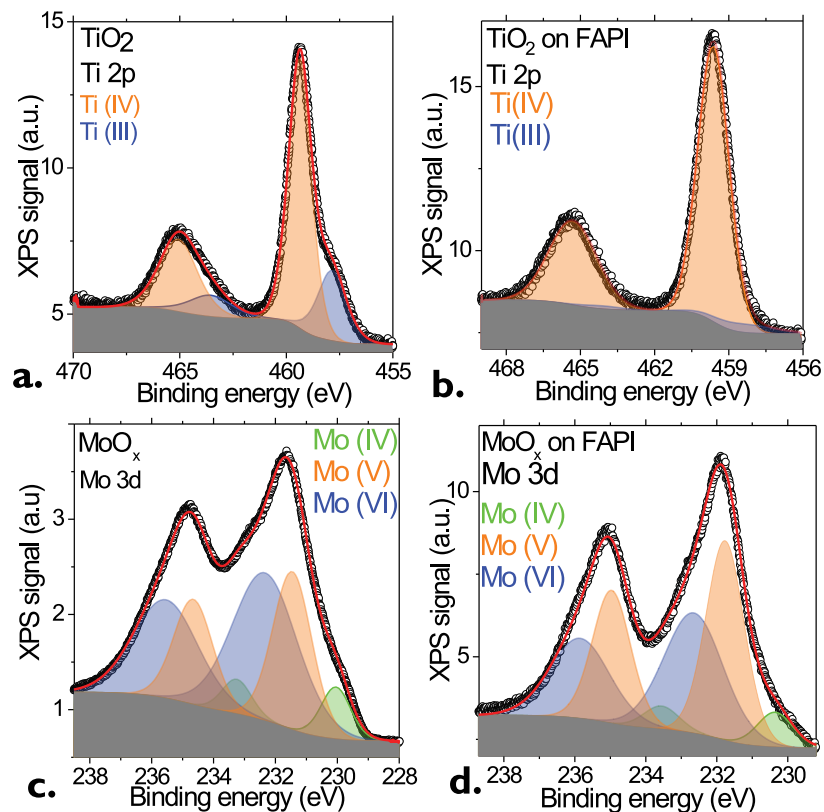


Figure 43 Spectres de photoémission des niveaux de cœur Ti 2p dans un échantillon de TiO_x (a.) et de FAPI/ TiO_x (b) avec les composantes correspondant aux états d'oxydation +III et +IV du titane. Spectres de photoémission des niveaux de cœur Mo 3d dans un échantillon de MoO_x (a.) et de FAPI/ MoO_x (b) avec les composantes correspondant aux états d'oxydation +IV, +V et +VI du molybdène.

L'effet inverse est observé à l'interface avec la couche de transport de trous (MoO_x), Figure 44c. On observe en effet une augmentation de l'énergie de liaison des niveaux 4f du plomb sous illumination signifiant une courbure de bande vers le haut à l'interface entre FAPI et le MoO_x . L'amplitude de la variation est similaire (50 meV) à celle observée avec le TiO_x . Cette courbure de bande correspond à un matériau de type *p* favorisant l'extraction des trous.

Ces mesures nous permettent de donner une image complète de la structure électronique des nanocristaux de FAPI, y compris aux interfaces avec des couches de transport de trous et d'électrons. Le matériau est intrinsèque (à la résolution de la mesure ± 0.1 eV) lorsqu'il est seul mais gagne un caractère *n* à l'interface avec le TiO_x et un caractère *p* à l'interface avec le MoO_x , les deux favorisant l'extraction de charge. L'extraction de charge est d'autant plus facilitée que lorsqu'on regarde l'alignement de bande des trois matériaux (Figure 44b.), la barrière Schottky aux deux interfaces est réduite sous illumination, ce qui n'était pas le cas à l'interface PbS(EDT)/ MoO_x .

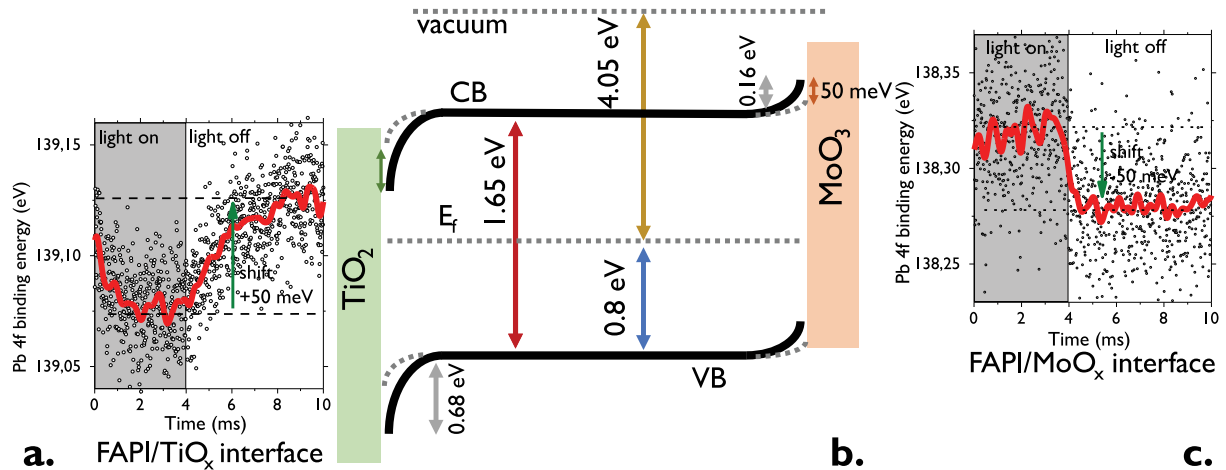


Figure 44 Variation de l'énergie de liaison des états 4f du Pb dans un film de nanocristaux de FAPI recouverts de a. TiO_x (resp. c. MoO_x) en fonction du temps lorsque l'échantillon est illuminé et dans le noir. Les courbes rouges de a. et c. correspondent à un moyennage des données expérimentales. b. Structure électronique des nanocristaux de FAPI et son alignement aux interfaces avec TiO_x et MoO_x . Les courbes noires correspondent à l'alignement de bande dans le noir et les grises en pointillé correspondent à l'aplatissement des bandes sous illumination.

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent sous plusieurs aspects, comment la photoémission peut permettre d'investiguer la structure électronique de nanocristaux de semiconducteurs. Elle permet de déterminer la structure électronique de nouveaux matériaux (nanoplaquettes cœur-coque de HgTe) ainsi que la dynamique de leurs porteurs majoritaires mais elle peut aussi être utilisée sur des matériaux mieux connus (PbS, FAPI) comme outil permettant de comprendre les couplages aux interfaces (courbure de bande, transfert de charge) pour designer des photodétecteurs de façon rationnelle plutôt qu'empirique comme c'est souvent le cas.

2.3.C.2 Optimisation de l'alignement de bande : photodiodes à base de HgTe

Nous avons vu dans les sections précédentes l'utilité de la photoémission résolue en temps pour étudier les couplages aux interfaces dans des dispositifs en géométrie verticale. Dans l'optique de réaliser des photodétecteurs infrarouges sur des matrices à plan focal (caméras), si l'on souhaite aller vers des dispositifs plus complexes que ce que nous avons réalisés jusqu'à présent, leur développement passera par des dispositifs optimisés monopixels. La structure qui donne les meilleures performances actuellement est composée d'une électrode transparente conductrice en ITO, de nanocristaux de HgTe, d'une couche de nanocristaux d' Ag_2Te permettant l'extraction des trous et une électrode en or pour les collecter, voir schéma Figure 45a.⁴⁸ Cette structure est optimisée pour fonctionner dans le moyen infrarouge. La gamme spectrale que nous visons pour le développement de matrices à plan focal est le SWIR ou le SWIR étendu. Dans ces gammes, les nanocristaux de HgTe présente un dopage différent de ceux utilisés dans le moyen infrarouge, ils ont un caractère plus p . Nous avons donc utilisé la photoémission résolue en temps pour sonder l'effet de l'ajout d'une couche de nanocristaux de Ag_2Te sur des nanocristaux de HgTe dans le SWIR (HgTe 6k) et dans le SWIR étendu (HgTe 4k). La Figure 45b. présente les résultats obtenus. Dans tous les cas on observe une diminution de l'énergie de liaison des niveaux 4f du mercure sous illumination ce qui correspond à une courbure de bande vers le bas caractéristique de matériaux de type p . L'ajout d'une couche de Ag_2Te renforce ce caractère p : l'amplitude de la variation augmente d'un facteur 4 ce qui signifie que la courbure de bande est plus prononcée. Cela confirme l'intérêt d'utiliser les nanocristaux de Ag_2Te comme couche extractrice de trous. Cependant cela souligne une imperfection dans la structure : dans le moyen infrarouge, les nanocristaux de HgTe sont de type n (voir FET HgTe 2k page 38) ce qui, combinés à la couche p de Ag_2Te , permet la formation d'une jonction p - n favorisant l'extraction de charge et bloquant le courant d'obscurité. Cependant dans le SWIR les porteurs majoritaires sont les trous et l'ajout de la couche d' Ag_2Te conduit à la formation d'une jonction p - p^+ moins efficace pour l'extraction des électrons et la

séparation des charges. Cela suggère donc qu'il serait judicieux d'ajouter une couche extractrice d'électrons sous la couche de HgTe. Plusieurs candidats sont possibles comme le TiO_2 par exemple. Cependant, il s'est déjà montré efficace dans le filtrage du courant d'obscurité mais conduisait également au filtrage du photocourant en raison de la trop grande barrière avec le matériau actif.⁷⁷ Le travail futur, préalable au développement de matrices à plan focal dans le SWIR, passera donc nécessairement par le design d'une couche extractrice d'électrons efficace, ne filtrant pas le photocourant et favorisant l'extraction de charges.

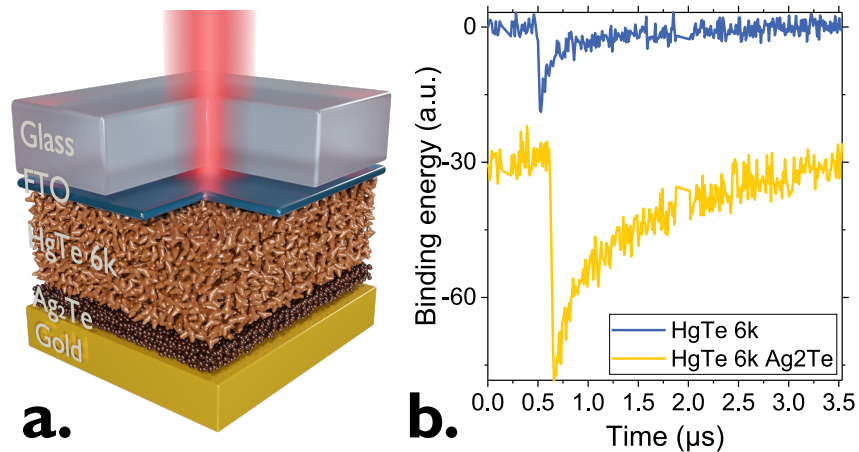


Figure 45 a. Schéma d'une photodiode à base de HgTe dont la couche d'extraction de trous est constituée de nanocristaux de Ag_2Te . b. Variation de l'énergie de liaison de niveaux 4f du mercure en fonction du temps et de l'illumination par un laser Ti:Saphir à 800 nm pour des nanocristaux de HgTe 6k (longueur d'onde de coupure 1.6 μm) et de HgTe 4k (longueur d'onde de coupure 2.5 μm) avec et sans Ag_2Te à la surface.

2.4 Conclusion

La photoémission résolue en temps est une technique prometteuse qui permet à la fois de sonder sans contact la nature des porteurs majoritaires et minoritaires dans un matériau non intrinsèque mais aussi d'obtenir des informations sur les dynamiques de ces porteurs. Ces dynamiques sont complémentaires aux dynamiques que l'on peut obtenir par des mesures optiques (photoluminescence résolue en temps ou absorption transitoire) d'autant plus que ces mesures nécessitent des montages compliqués dans l'infrarouge. Du travail reste cependant à faire afin de mieux comprendre ces dynamiques à cheval entre transport et optique. Cela nécessiterait sans doute un instrument dédié à l'étude des nanocristaux notamment pour contrôler plus finement les longueurs d'ondes et puissances d'excitation qui peuvent être critiques pour les nanocristaux. Les prochaines étapes concernent l'utilisation de cette technique avec des nanocristaux de HgTe dans le SWIR afin d'optimiser le couplage entre la couche active et les couches d'extraction de trous et d'électrons. Cela sera facilité par le travail préliminaire mené sur PbS qui est mieux connu et plus étudié que HgTe.

Un autre axe vers lequel on pourrait se diriger, serait de faire de la photoémission inverse afin de pouvoir sonder, en plus des états pleins de la bande de valence, les états vides de la bande de conduction.

Dans la suite de ce manuscrit, je vais présenter une technique complémentaire pour sonder la nature des porteurs majoritaires et minoritaires dans des films de nanocristaux : le transistor à effet de champ. Il permet en plus de confirmer des résultats obtenus en photoémission mais également de faire varier le niveau de dopage dans un film et donc d'en faire varier la densité de porteurs.

3 Contrôle de la densité de porteurs par transistor à effet de champ

Mots-clés : transistor à effet de champ, grilles, électrolyte, verre ionique, ferroélectrique.

Dans le chapitre précédent j'ai présenté la photoémission résolue en temps, une technique permettant de sonder la nature et la dynamique des porteurs majoritaires dans un film de nanocristaux. Cette technique ne permet cependant pas de contrôler la densité de porteurs mais simplement de la mesurer. Dans ce chapitre, je vais présenter le transistor à effet de champ. Il permet, à la fois, de sonder la densité de porteurs, mais également de la contrôler à l'aide de l'application d'une tension de grille. Cela permettra par la suite de réaliser des photodétecteurs dans lesquels il est possible d'ajuster la densité de porteurs afin d'en moduler la réponse. Une grande partie de mon travail a été dédiée à l'étude des technologies de grilles existantes et au développement de nouvelles grilles pour les nanocristaux. Après avoir évalué les limitations des grilles existantes (diélectrique et électrolyte), je vais présenter le développement d'une grille à base de verre ionique dont la capacité est trois ordres de grandeur au-dessus de celle de SiO_2 ainsi que le développement d'une grille ferroélectrique à base de SrTiO_3 optimisée pour un fonctionnement à froid qui s'avère particulièrement robuste au claquage.

Ce chapitre rassemble des résultats de différents projets autour du développement de grilles pour des transistors à effet de champ à base de nanocristaux de HgTe. Les nanocristaux utilisés ont été synthétisés par Yoan Prado (INSP) pour la plupart des nanocristaux de HgTe ayant une longueur d'onde de coupure à $2.5 \mu\text{m}$ et par moi-même pour ceux à $5 \mu\text{m}$. Les électrodes interdigitées sur LaF_3 ont été réalisées par Ulrich Noumbé et Jean François Dayen de l'IPCMS à Strasbourg qui ont participé à la campagne de mesures sur LaF_3 . J'ai réalisé les autres électrodes ainsi que l'ensemble des mesures de transport.

Liste des publications associées :

- [Gréboval, C.](#); Noumbe, U.; Goubet, N.; Livache, C.; Ramade, J.; Qu, J.; Chu, A.; Martinez, B.; Prado, Y.; Ithurria, S.; Ouerghi, A.; Aubin, H.; Dayen, J.-F.; Lhuillier, E. Field-Effect Transistor and Photo-Transistor of Narrow-Band-Gap Nanocrystal Arrays Using Ionic Glasses. *Nano Lett.* **2019**, 19, 3981–3986.
- Noumbé, U. N.; [Gréboval, C.](#); Livache, C.; Brule, T.; Doudin, B.; Ouerghi, A.; Lhuillier, E.; Dayen, J.-F. Ionic Glass-Gated 2D Material-Based Phototransistor: MoSe_2 over LaF_3 as Case Study. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1907462.
- [Gréboval, C.](#); Chu, A.; Magalhaes, D. V.; Ramade, J.; Qu, J.; Rastogi, P.; Khalili, A.; Chee, S.-S.; Aubin, H.; Vincent, G.; Bals, S.; Delerue, C.; Lhuillier, E. Ferroelectric Gating of Narrow Band-Gap Nanocrystal Arrays with Enhanced Light-Matter Coupling. *ACS Photonics* **2021**, 8, 259–268.

3.1 Le transistor à effet de champ pour mesurer le transport dans les films de NCs

3.1.A Une technique particulièrement adaptée

Lorsque l'on étudie le transport dans un film de nanocristaux, la conductivité du film à elle seule ne permet pas de quantifier le couplage électronique entre les particules. Pour se faire on peut mesurer la mobilité μ des porteurs. Elle représente la constante de proportionnalité existant entre la vitesse de déplacement des électrons v_d et le champ électrique appliqué E :

$$v_d = \mu E \quad (27)$$

La mobilité s'exprime en $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Ainsi, plus la mobilité est grande, plus les électrons vont se déplacer rapidement sous l'effet d'un champ électrique et cela signifie que le couplage électronique entre les nanocristaux est bon.

Pour la mesurer, deux techniques classiques existent : on peut utiliser l'effet Hall ou un transistor à effet de champ.¹⁰⁵ Le principe de la mesure par effet Hall consiste à appliquer un champ magnétique perpendiculaire à un canal composé du matériau à étudier, voir Figure 46b. On applique alors une différence de potentiel V_x entre les deux extrémités du canal afin d'y faire circuler un courant. En présence d'un champ magnétique perpendiculaire (B_z sur le schéma) les électrons sont déviés par la force de Lorentz vers un bord du canal. L'accumulation de porteurs d'un côté va faire apparaître une différence de potentiel V_H entre les deux côtés du canal. En mesurant cette différence de potentiel on peut remonter à la mobilité de Hall μ_H par l'équation¹⁰⁶ :

$$\mu_H = \frac{h\sigma}{BI} |V_H| \quad (28)$$

Où I est le courant, B le champ magnétique, σ la conductivité et h l'épaisseur du film. Cette technique n'est cependant pas adaptée aux matériaux ayant une faible mobilité, ce qui est souvent le cas dans les films de nanocristaux. Récemment, *Lan et al.*¹⁰⁶ ont réalisé des films de nanocristaux de HgTe présentant une grande mobilité et ont pu la mesurer par effet Hall. Hormis cet exemple, la plupart des mobilités rapportées dans des films de nanocristaux de semiconducteurs sont mesurées à l'aide de transistors à effet de champ car, lorsque la mobilité est faible, V_H l'est également et est à peine mesurable.

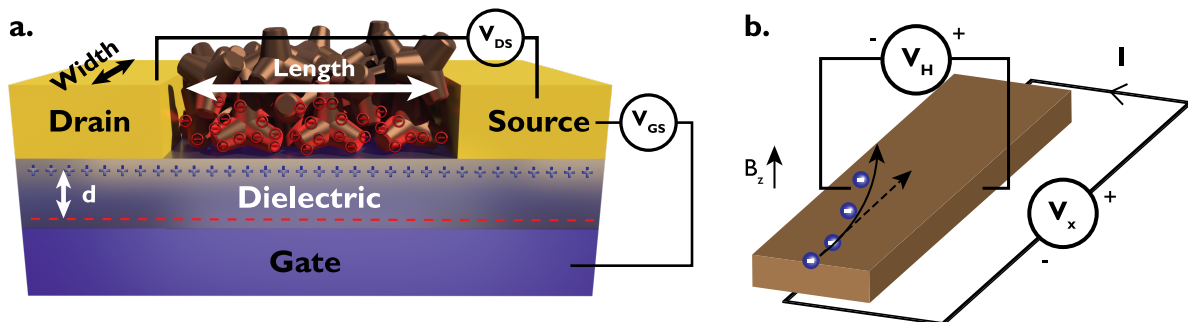


Figure 46 a. Schéma d'un transistor à effet de champ à base de nanocristaux de HgTe et d'une grille en SiO₂. b. Schéma d'une sonde à effet Hall. Sous l'effet du champ magnétique les porteurs (ici des électrons) sont déviés et leur accumulation sur un bord du canal crée une différence de potentiel V_H .

Le transistor à effet de champ, voir schéma Figure 46a. est un dispositif permettant d'injecter des porteurs (trous ou électrons) dans un canal de semiconducteur, par l'intermédiaire d'une grille isolante. En appliquant une tension aux bornes de la grille, des charges s'accumulent à la surface de celle-ci, en contact avec le canal notamment. Pour respecter la neutralité, des charges (de signe opposé) vont être injectées dans le canal par les électrodes, ici des électrons sur le schéma. Les bandes du semiconducteur vont alors se courber (vers le bas dans le cas de l'injection d'électrons) et cela revient à moduler la position du niveau de Fermi dans la bande interdite. Lorsque le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction (injection d'électrons), on observe une augmentation de la conductance du canal. La mesure de la conductance (ou du courant) en fonction de la tension de grille est appelée courbe de

transfert. Dans un film de nanocristaux de semiconducteur, la densité de courant j est la somme des densités de courant de trous et d'électrons. Elle s'écrit $j = e(n_e\mu_e + n_p\mu_p)E$, où n_e (resp. n_p) est la densité d'électrons (resp. de trous), μ_e et μ_p les mobilités associées.

Le principal avantage du transistor à effet de champ comme sonde des propriétés de transport d'un matériau est sa diversité. En effet la grille, principal élément du transistor peut être de différents types : diélectrique,⁴¹ électrolytique,¹⁰⁷ ferroélectrique¹⁰⁸ ou encore un verre ionique^{109,110} comme je le présenterai par la suite. Selon le type de grille choisi, on peut viser différentes conditions de fonctionnement du transistor (température, rapidité d'opération ou encore possibilité d'illumination du canal). De plus, c'est un dispositif simple qui peut être réalisé facilement en salle blanche par lithographie optique.

3.1.B Nature des porteurs

La première propriété qui peut être sondée par un transistor est la nature des porteurs dans le semiconducteur. Pour ce faire on réalise un film de nanocristaux que l'on dépose sur des électrodes munies d'une grille et on réalise une courbe de transfert. Selon la nature du semiconducteur plusieurs scénarii sont possibles :

- La conductance augmente lorsque l'on applique des tensions de grilles négatives, les porteurs majoritaires sont des trous. Le semiconducteur est de type p .
- La conductance augmente lorsque l'on applique des tensions de grilles positives, les porteurs majoritaires sont des électrons. Le semiconducteur est de type n ,
- La conductance augmente à la fois pour des tensions de grille positives et négatives, la conduction est assurée par les électrons et les trous. Le semiconducteur est dit ambipolaire.

La dernière situation est assez fréquente dans les nanocristaux infrarouges. En effet leur énergie de bande interdite est faible et il est souvent possible d'induire de la conduction avec les deux types de porteurs. En d'autres termes, l'énergie de bande interdite E_g est proche de la gamme d'énergie sur laquelle le niveau de Fermi E_f peut être modulé.

La première mention de l'utilisation d'un transistor à effet de champ pour sonder la nature des porteurs dans un film de nanocristaux a été faite par *Talapin et al.*³⁸ Les auteurs ont réalisé des transistors à effet de champ avec des nanocristaux de PbSe, Figure 47b. Ces nanocristaux sont sphériques et tendent à s'autoassembler pour former des réseaux hexagonaux lorsqu'ils sont déposés sous forme de films. Après synthèse, les nanocristaux sont isolants et un traitement à l'hydrazine est nécessaire pour les rendre conducteurs. Après ce traitement les nanocristaux présentent un caractère n , voir courbe de transfert Figure 47c. Les auteurs ont ensuite étudié l'effet d'un recuit sur les propriétés de transport du film. Lors du recuit à 100 °C, l'hydrazine se désorbe et le film devient ambipolaire (Figure 47d.) dans un premier temps puis p dans un second temps Figure 47e. Cet exemple permet d'illustrer à la fois l'effet de la chimie de surface sur les propriétés de transport d'un matériau mais également de voir comment un transistor à effet de champ permet de sonder ces propriétés.

Un autre exemple illustrant les capacités d'un transistor à effet de champ est présenté Figure 47a. Dans cet exemple, *Lhuillier et al.*¹⁰⁷ utilisent un transistor à effet de champ composé de deux grilles différentes (une grille sous le canal en SiO₂ et une grille électrolytique au-dessus) et d'un canal de nanocristaux de HgSe avec une chimie de surface As₂S₃. Ces nanocristaux présentent une absorption intra-bande dans le moyen infrarouge cela signifie qu'ils sont suffisamment dopés pour que le premier niveau de la bande de conduction soit au moins partiellement rempli pour que l'on voit la transition ISe-ISe. Cette hypothèse est confirmée par la courbe de transfert qui montre que le minimum de conductance se trouve pour des tensions de grilles négatives. Lorsque l'on va vers les tensions positives la conductance augmente à mesure que l'on peuple le niveau ISe. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la conductance ralentit voire s'arrête vers 10 V (grille SiO₂) et 1.5 V (grille

électrolytique) avant d'augmenter à nouveau. Ce phénomène est attribué à la saturation du niveau $1S_e$ qui, à ce moment-là, est rempli de deux électrons et donc un nouvel ajout de charge dans le système par la grille ne permet pas d'augmenter la conductance, c'est le blocage de Pauli. Une fois que suffisamment de charges ont été injectées, le peuplement du niveau $1P_e$ commence et la conductance augmente à nouveau.

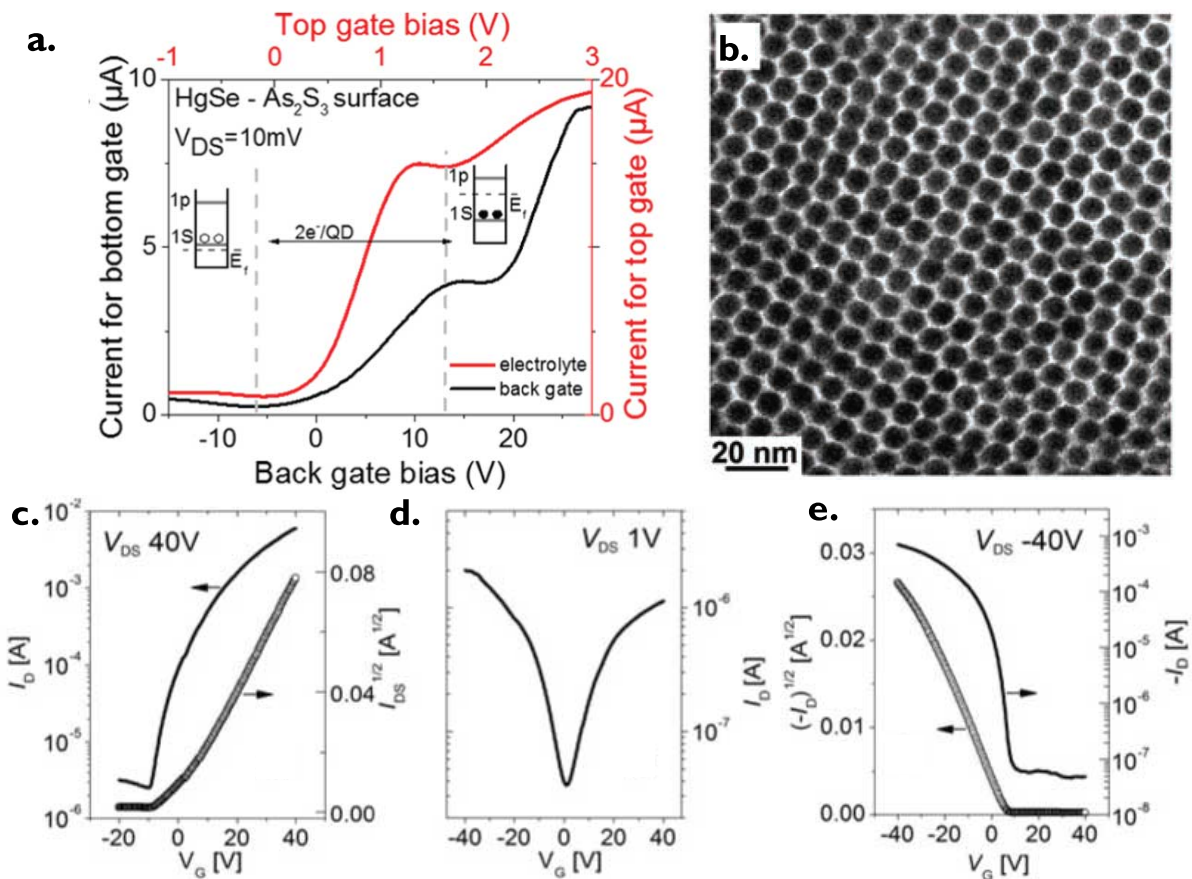


Figure 47 Nature des porteurs, transistors à effet de champ. a. Courbes de transfert de nanocristaux de HgSe avec une chimie de surface As_2S_3 , obtenue avec de grilles différentes : une grille SiO_2 sous le canal et une grille électrolytique sur le canal. Figure issue de la réf.¹¹¹ b. Image de microscopie électronique en transmission de nanocristaux de PbSe de 8.1 nm de diamètre. c. Courbe de transfert de nanocristaux de PbSe de 8.1 nm de diamètre traités avec de l'hydrazine présentant un caractère n. d. Courbe de transfert nanocristaux de PbSe de 8.1 nm de diamètre traités avec de l'hydrazine et un recuit à 100 °C présentant un caractère ambipolaire. e. Courbe de transfert nanocristaux de PbSe de 8.2 nm de diamètre traités avec de l'hydrazine et un recuit plus long à 100 °C présentant un caractère p. Les figures b-e proviennent de la réf.³⁸.

À travers ces deux exemples, j'ai présenté l'utilisation du transistor à effet de champ pour sonder la nature des porteurs dans des films de nanocristaux. Au chapitre précédent, j'ai montré que la photoémission résolue en temps pouvait être utilisée à cette même fin. Le principal inconvénient du transistor par rapport à la photoémission est que la mesure n'est pas sans contact et nécessite la fabrication d'un dispositif dédié. Cependant, le transistor à effet de champ est beaucoup moins capricieux en termes de gamme d'énergie de bande interdite utilisable, permettant ainsi d'étudier des nanocristaux allant du visible à l'infrarouge lointain là où la photoémission résolue en temps préfère des énergies de bande interdite dans le proche infrarouge.

3.1.C Mobilité

J'ai présenté la mobilité comme étant un paramètre permettant de quantifier le couplage électronique dans un film de nanocristaux. Elle peut être extraite de courbes de transfert réalisées avec des transistors à effet de champ. Si l'on considère un canal de longueur l et de largeur w sous une différence de potentiel V_{DS} la mobilité des porteurs s'écrit :

$$\mu = \frac{1}{C V_{DS}} \frac{l}{w} \frac{dI}{dV_{GS}} \quad (29)$$

Où $\frac{dI}{dV_{GS}}$ est la pente de la courbe de transfert et C la capacité de la grille. La Figure 48a. présente une courbe de transfert pour un film de nanocristaux de HgTe dont la longueur d'onde de coupure est 2.5 μm et la chimie de surface est MPOH. La grille est composée d'une couche de SiO_2 de 400 nm d'épaisseur et a une capacité $C = \frac{\epsilon}{d}$ de 11 nF.cm⁻². Le matériau présente un caractère ambipolaire mais est légèrement dopé n car son minimum de conduction se trouve pour des tensions de grilles négatives. En réalisant la mesure de la courbe de transfert à différentes températures, j'ai pu en extraire les mobilités des électrons et des trous (Figure 48b.) ainsi que les rapports ON/OFF correspondant au rapport entre le minimum de conduction et le maximum, voir Figure 48c. Alors qu'on note que le rapport ON/OFF augmente de près d'un facteur 10 lorsque l'on refroidit l'échantillon, on note dans le même temps une diminution de la mobilité des électrons et des trous lors du refroidissement. Cette diminution de la mobilité est caractéristique du transport par sauts tunnel qui est thermiquement activé : moins il y a de porteurs thermiquement activés, moins le processus de saut est efficace. C'est un paramètre important qu'il faudra considérer lors de la conception d'un détecteur. En effet, refroidir permet de diminuer le courant d'obscurité et d'augmenter le rapport signal-sur-bruit, mais si le refroidissement entraîne une chute trop grande de la mobilité, il devient inefficace. La mesure de la mobilité des trous et des électrons, permet également de confirmer le caractère légèrement n du matériau : la mobilité des électrons est environ trois fois supérieure à celle des trous.

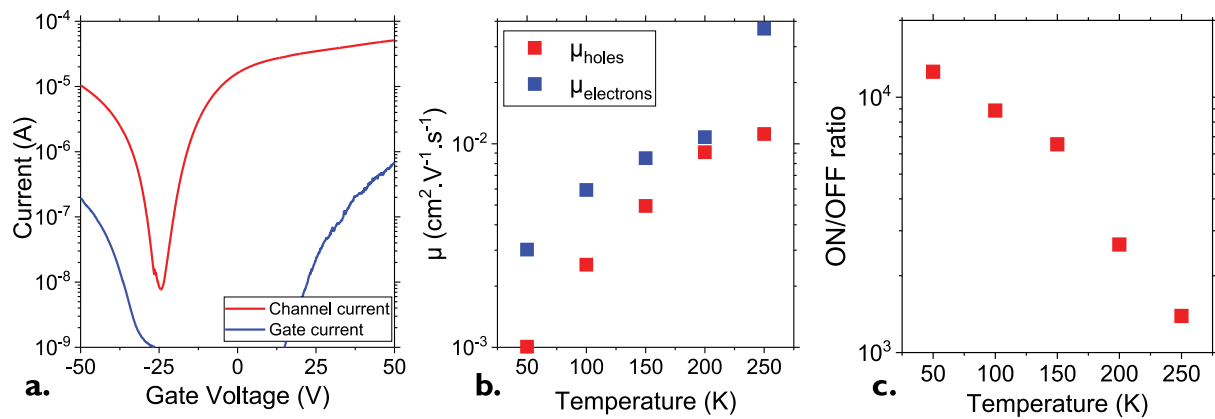


Figure 48 Mobilité électronique. a. Courbe de transfert d'un film de nanocristaux de HgTe 4k avec une chimie de surface MPOH. La grille est en SiO_2 et la mesure effectuée à 150 K. b. Mobilités des trous et des électrons extraites à différentes températures pour d'un film de nanocristaux de HgTe 4k avec une chimie de surface MPOH. c. Évolution du rapport ON/OFF en fonction de la température d'un film de nanocristaux de HgTe 4k avec une chimie de surface MPOH.

3.2 Développement de nouvelles grilles

Dans l'optique d'utiliser le transistor non pas uniquement comme sonde de la densité de porteurs mais comme photodétecteur (phototransistor) j'ai, dans un premier temps, étudié des grilles utilisées de façon classique avec les nanocristaux (diélectrique, électrolytique) puis, j'ai mis au point des transistors à base de nouvelles grilles permettant la réalisation de phototransistors qui seront présentés au chapitre quatre. La première grille que j'ai étudiée est constituée d'un verre ionique de LaF_3 , qui, par sa grande capacité permet d'obtenir un effet de grille en appliquant des tensions plus faibles qu'avec une grille diélectrique, en plus d'être transparent dans l'infrarouge. La seconde est une grille ferroélectrique constituée de SrTiO_3 . C'est un ferroélectrique dit « frustré » dont la température de Curie est négative. Sa constante diélectrique diverge à basse température ce qui permet d'avoir une capacité équivalente à une grille de 300 nm de SiO_2 avec un substrat de 500 μm d'épaisseur. Dans la suite de ce chapitre, je vais présenter ces différentes grilles ainsi que leurs avantages et leurs limites.

3.2.A Diélectrique

La grille diélectrique est la technologie historique dans le domaine des semiconducteurs massifs mais aussi dans celui des nanocristaux. Elle est à la base des premiers transistors et a été imaginée en 1926 par *J. E. Lilienfeld*¹¹² comme moyen de contrôler le courant dans un dispositif électronique. Elle a ensuite été largement utilisée au cours du XX^{ème} siècle et a permis le développement des puces silicium qui sont à la base de tous les dispositifs électroniques modernes. Dans le domaine des nanocristaux, le premier transistor à effet de champ a été réalisé par *Talapin et al.*³⁸ et est constitué d'un canal en nanocristaux de PbSe et d'une grille diélectrique en SiO_2 .

La grille diélectrique consiste, comme représenté Figure 49a., en une couche d'un matériau diélectrique séparant le canal de l'électrode de grille. Lorsqu'un champ électrique est appliqué à travers le diélectrique, des charges s'accumulent à la surface (charges positives sur le schéma) et en réponse à ces charges, des charges opposées (ici des électrons) sont injectées dans le canal par les électrodes de drain et de source afin de respecter la neutralité. Cette grille fonctionne comme un condensateur et sa capacité surfacique vaut $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d}$, ce qui donne, pour une couche de 300 nm d'oxide, une capacité surfacique de 11 nF.cm⁻². Cette valeur peut être mesurée expérimentalement comme présenté Figure 49b. Pour réaliser cette mesure, on dépose une électrode d'or sur une surface définie de SiO_2 . L'électrode d'or (supérieure) et l'électrode en silicium (inférieure) sont connectées à un amplificateur de type détection synchrone (*Lock-in amplifier*). Une tension sinusoïdale de fréquence f est appliquée aux bornes de la couche de SiO_2 et en mesurant le déphasage entre la tension appliquée et le courant traversant la grille on en déduit la capacité. On note que la capacité ne dépend pas de la fréquence (dans la gamme 1 Hz – 100 kHz). Le bruit sur la mesure est plus important à basse fréquence car le caractère isolant de la grille rend difficile la mesure du courant à basse fréquence où la capacité se comporte comme un circuit ouvert.

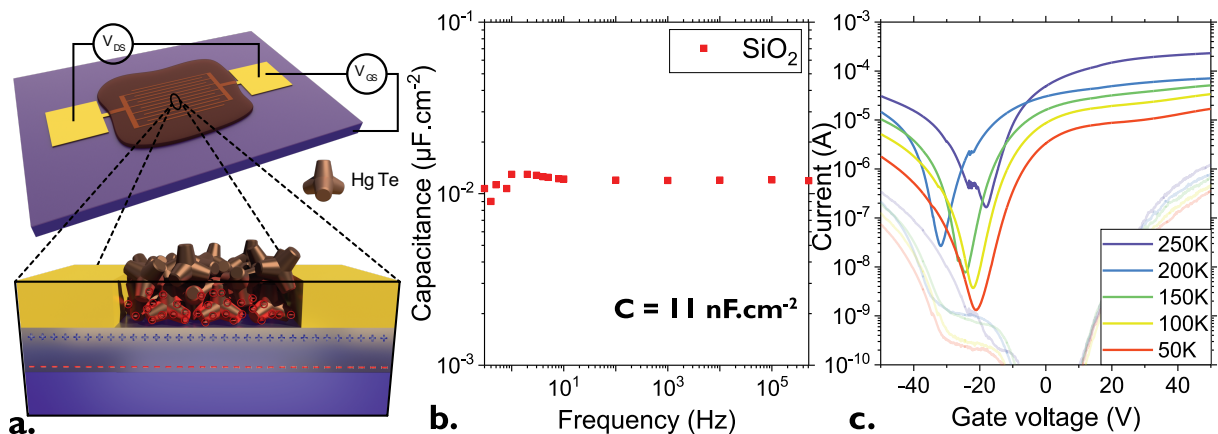


Figure 49 Transistor avec une grille en SiO_2 . a. Schéma d'un transistor avec une grille SiO_2 lors de l'application d'une tension de grille positive (injection d'électrons). b. Mesure de la capacité en fonction de la fréquence pour une couche de 300 nm

de SiO₂. c. Courbes de transfert d'un film de nanocristaux de HgTe avec une longueur d'onde de coupure à 2.5 μm à différentes températures. Les courbes en couleurs atténuées représentent les courants de fuite associés.

La Figure 49c. présente des courbes de transfert réalisées sur un échantillon composé d'un canal de nanocristaux de HgTe dont la longueur d'onde de coupure est 2.5 μm et d'une grille de 300 nm de SiO₂. On remarque, comme discuté dans la section précédente, une augmentation du rapport ON/OFF lorsque la température diminue. Cette grille fonctionne correctement dans la gamme de température 50 – 250 K avec des courants de fuite toujours inférieurs d'au moins un ordre de grandeur par rapport aux courants dans le canal. L'effet de grille étant obtenu par effet miroir des charges en surface de la silice, il ne se propage dans le film que sur une longueur caractéristique de Debye qui est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Afin que l'ensemble du canal soit sensible au champ induit par la grille il faut que le film soit fin (<100 nm) sinon la partie supérieure du film risque de ne pas être affectée par la grille, ce qui a pour conséquence de diminuer le rapport ON/OFF.

Le principal défaut de cette grille est sa propension au claquage. En effet le champ de claquage de la silice est de 470-670 MV.m⁻¹ pour de la silice fondue.¹¹³ Pour une épaisseur de silice de 300 nm, cela correspond à des tensions entre 150 et 200 V et cela dépend de la qualité de l'oxyde. Pour réaliser une courbe de transfert avec une grille en SiO₂ il faut généralement appliquer au moins 50 V pour arriver à la saturation du transistor (voir Figure 49c.). On est alors proche des champs de claquage rapportés pour la silice fondue. Expérimentalement cela se traduit par un taux de claquage élevé des transistors à base de SiO₂, notamment lorsque l'on souhaite changer rapidement la tension de grille (induit un courant élevé transitoire dans la grille favorisant le claquage). Ce phénomène est d'autant plus dramatique si l'on utilise de la silice déposée par *sputtering*, pour réaliser des grilles localisées spatialement par exemple.

D'autres diélectriques peuvent être utilisés en tant que grille ; l'alumine (Al₂O₃) par exemple présente une constante diélectrique plus élevée que la silice : 9 contre 3.9 pour la silice.¹¹⁴ L'oxyde d'hafnium est également un matériaux possédant une grande constante diélectrique (25). On fait souvent référence à ces matériaux comme des matériaux *high-k*, pour leur grande constante diélectrique. Ils sont souvent déposés par ALD (*atomic layer deposition*), une technique permettant d'obtenir un oxyde de meilleure qualité que le *sputtering*.

3.2.B Électrolyte

Pour pallier les principaux problèmes de la grille diélectrique, à savoir une faible tension de claquage, une capacité surfacique limitée et un effet de grille localisé à l'interface, on peut utiliser une grille électrolytique. Ce type de grille est hérité de l'électrochimie, un canal semiconducteur est immergé dans un électrolyte (voir schéma Figure 50) et joue le rôle d'électrode de travail.¹¹⁵ La tension appliquée sur la grille permet d'injecter ou de retirer des électrons au système. En pratique, il se forme une double couche électrolytique à l'interface entre l'électrolyte et les nanocristaux comme représenté sur l'agrandissement Figure 50a. Cette couche est composée d'ions qui viennent se placer à la surface des nanocristaux sous l'effet de la tension de grille et dont la charge est compensée par le film de nanocristaux. Cela revient à créer une capacité dont la distance d séparant les charges est de quelques Angströms seulement, cela correspond à la longueur des ligands. La capacité surfacique s'en trouve alors grandement augmentée, comme montré Figure 50b. où l'on voit qu'à basse fréquence on peut atteindre la dizaine de μF.cm⁻² ce qui est 3 ordres de grandeur au-dessus de la silice (11 nF.cm⁻²). Cela permet de réaliser des courbes de transfert à température ambiante, voir Figure 50c., sur une gamme de tensions de grille réduite par rapport à la grille diélectrique. À l'inverse, à plus haute fréquence la capacité s'effondre car les ions n'ont plus le temps de migrer au sein de la matrice.

Dans le cadre de cette thèse l'électrolyte utilisé est une matrice de polyéthylène glycol dans laquelle sont incorporés des ions de perchlorate de lithium (LiClO₄). L'effet de grille est donc obtenu par la diffusion des ions Li⁺ dans la matrice d'électrolyte vers les nanocristaux sous l'effet de la tension de grille. La diffusion des ions Li⁺ dans le film est à la fois responsable de l'efficacité remarquable de cette grille mais également de ses principales limitations. D'une part la matrice d'électrolyte entoure les nanocristaux

donc les ions peuvent diffuser dans le film en volume et produire un effet de grille sur des films plus épais que dans le cas de la grille diélectrique (effet surfacique). D'autre part, tout l'effet étant basé sur la diffusion d'ions, c'est un processus lent et qui doit se faire à une température suffisamment élevée pour permettre la diffusion des ions dans la matrice. Comme on peut le voir Figure 50c., dès lors qu'on diminue la température de l'échantillon et donc celle de la matrice de PEG, on perd la modulation du courant sur la courbe de transfert en raison du gel des ions dans la matrice. De la même façon, les courbes de transfert doivent être acquises avec une vitesse de balayage suffisamment lente ($1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en général pour un électrolyte de type gel), pour laisser le temps aux ions de diffuser. Si tel n'est pas le cas, des effets d'hystérésis apparaissent sur les courbes de transfert et la mesure perd en précision.

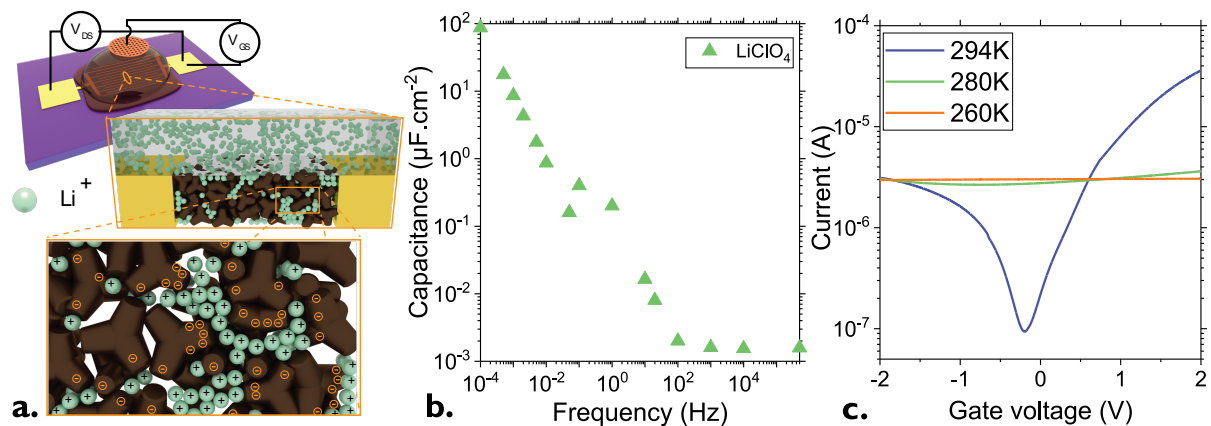


Figure 50 Transistor avec une grille en électrolyte. a. Schéma d'un transistor avec une grille électrolytique lors de l'application d'une tension de grille positive (injection d'électrons). b. Mesure de la capacité en fonction de la fréquence pour une couche d'électrolyte $\text{PEG}:\text{LiClO}_4$. c. Courbes de transfert d'un film de nanocristaux de HgTe avec une longueur d'onde de coupure à $2.5 \mu\text{m}$ à différentes températures.

Malgré ces limitations liées à la diffusion des ions dans la matrice d'électrolyte, le transistor électrolytique reste un outil privilégié pour sonder la densité de porteurs dans des films de nanocristaux. Sa grande capacité lui permet de sonder à la fois des matériaux avec une grande énergie de bande interdite comme des nanoplaquettes de CdSe^{16} ou HgTe^{67} mais aussi des matériaux intrabande à faible bande interdite comme des nanocristaux de HgSe , absorbant dans le moyen infrarouge.¹¹⁷ Il est donc utilisé comme mesure de routine pour caractériser de nouveaux matériaux colloïdaux au laboratoire.

La matrice étant en polyéthylène glycol, elle est organique et va absorber une partie du rayonnement infrarouge. Afin de réaliser des phototransistors à effet de champ il est donc primordial de développer de nouvelles technologies de grille alliant une grande capacité, un fonctionnement à basse température et une électrode de grille face arrière pour permettre l'illumination du film de nanocristaux.

3.2.C Verre ionique : LaF_3

3.2.C.1 Une grille pour les nanocristaux de HgTe

J'ai présenté deux types de grilles (diélectrique et électrolyte) utilisées pour réaliser des transistors à base de nanocristaux avec leur limitations intrinsèques (claquage, température de fonctionnement). Je vais maintenant présenter un nouveau type de grille pour les nanocristaux : le verre ionique. Cette technique a été introduite par le groupe de *Shukla* pour des matériaux 2D en utilisant du verre.^{118,119} Du verre est d'abord chauffé à haute température afin de permettre une certaine mobilité aux ions qui le composent, puis un champ électrique est appliqué pour les faire migrer. Cette technique requiert cependant des températures de fonctionnement élevées (autour de 500 K) ce qui est incompatible avec les nanocristaux de HgTe pour lesquels la température de fusion est bien inférieure. Récemment, le groupe de *Yi Cui* a utilisé un verre ionique composé de LaF_3 pour obtenir un effet de grille sur des feuillets de MoS_2 .¹⁰⁹ Contrairement au verre conventionnel, les ions F^- de LaF_3 peuvent migrer à l'ambiante et jusqu'à 180 K avant d'être figés dans la matrice. J'ai utilisé ce matériau comme grille pour réaliser un

transistor à base de nanocristaux de HgTe. L'objet de mon travail a été d'évaluer les possibilités pouvant être offertes par ce matériau en tant que grille et quelles sont les gammes de température et de fréquence donnant les meilleures performances.

Le principe de fonctionnement de ce type de grille est intermédiaire entre le diélectrique et l'électrolyte. Le LaF₃ est un solide comme le diélectrique mais l'effet de grille principal n'est pas apporté par la charge surfacique induite par le champ mais plutôt par la diffusion des lacunes de fluor au sein du verre sous l'application d'un champ électrique. Ces lacunes forment une double couche ionique à la surface, voir Figure 51a.¹²⁰ La Figure 51b. présente des mesures de la capacité d'une grille de LaF₃ en fonction de la fréquence, à différentes températures. On distingue deux régimes : à basse fréquence, comme dans le cas de l'électrolyte on a une capacité exaltée par rapport à de la silice, pouvant atteindre 1 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. À haute fréquence, la capacité chute car les ions n'ont plus le temps de se déplacer dans la matrice. On peut modéliser cette grille par deux capacités en parallèle. La première est due à la double couche ionique et la seconde à la capacité diélectrique pure, cette dernière est d'autant plus faible que l'épaisseur du substrat est importante (1 mm contre 300 nm dans le cas de SiO₂). Cette compréhension du fonctionnement de la grille est renforcée par les mesures à différentes températures de la capacité en fonction de la fréquence. Si la capacité à haute fréquence ne dépend pas de la température, on note qu'à basse fréquence la capacité diminue pour une fréquence donnée lorsque l'on refroidit. En refroidissant, la mobilité des ions diminue et pour atteindre la même capacité il leur faut plus de temps.

LaF₃ est souvent utilisé comme substrat pour l'infrarouge car il présente une bonne transparence (90%) du visible jusqu'au moyen infrarouge. La Figure 51c. présente un spectre de transmission dans l'infrarouge d'un substrat de LaF₃, réalisé à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier en transmission. Cette bonne transparence sur l'ensemble de la gamme proche-moyen infrarouge est prometteuse et pourra permettre la réalisation de dispositifs en éclairage face arrière (photodiodes par exemple). Je présenterai un exemple de cette utilisation dans le chapitre quatre.

Afin de comparer cette nouvelle grille avec les technologies existantes, j'ai réalisé un transistor à base de HgTe de longueur d'onde de coupure 2.5 μm sur un substrat de LaF₃ sur lequel des électrodes interdigitées avaient au préalable été déposées. Pour obtenir un bon couplage entre les particules et déposer un film suffisamment fin pour que l'effet de grille s'applique sur tout le film, la chimie de surface retenue est un échange de ligands en phase liquide (encre) avec des ligands mercaptoéthanol et du chlorure de mercure, voir annexe 6.2 pour le détail. Cela permet d'obtenir un film d'environ 50 nm d'épaisseur après un dépôt par *spin-coating*. L'échantillon est ensuite placé dans un cryostat pour réaliser des courbes de transfert à différentes températures, voir Figure 51d-e. La première observation que l'on peut faire est que le courant de fuite à travers la grille (Figure 51e.) est fortement dépendant de la température. C'est le résultat de diminution de la mobilité des ions fluor dans le verre de LaF₃ lorsque la température diminue. Pour conserver un courant de fuite inférieur au courant dans le canal, la gamme de tensions de grille appliquée est adaptée en fonction de la température : -5 – 5 V à 260 K puis jusqu'à -10 – 10 V à 180 K. La gamme 260 – 180 K a été identifiée comme étant la gamme de fonctionnement optimal de la grille : au-dessus de 260 K les fuites sont trop importantes par rapport au courant dans le canal et au contraire en-dessous de 180 K la mobilité des ions diminue fortement et l'effet de grille ne se fait sentir qu'à très basse fréquence comme on peut le voir sur le décalage de la courbe de la capacité en fonction de la fréquence Figure 51b. La mesure de la capacité combinée aux courbes de transfert nous permet d'extraire la mobilité des porteurs. La capacité dépend peu de la fréquence à basse fréquence, on peut prendre une valeur de 500 nF.cm⁻² à 250 K. Cela donne une mobilité de 0.015 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour les trous et 0.04 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour les électrons. Ces valeurs sont comparables à celles mesurées pour les mêmes nanocristaux de HgTe avec une grille diélectrique en SiO₂ (Figure 48b.). Concernant le rapport ON/OFF dans la gamme d'intérêt 260 – 180 K, on constate, comme pour la grille diélectrique, qu'il augmente à mesure que la température diminue, Figure 51f. Cette augmentation est principalement la conséquence de la diminution du minimum de conductance en raison de la réduction du nombre de porteurs thermiquement activés lorsque la température diminue.

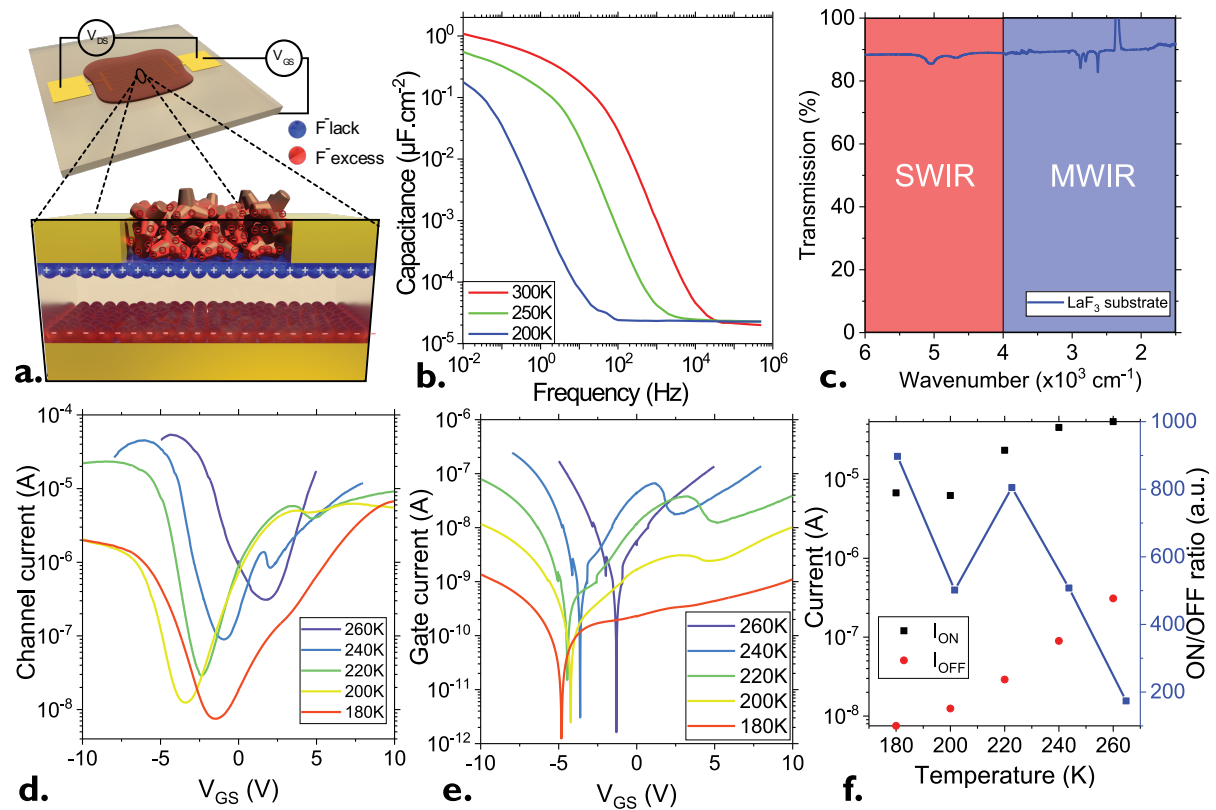


Figure 51 Transistor avec une grille en verre ionique LaF_3 . a. Schéma d'un transistor avec une grille en LaF_3 lors de l'application d'une tension de grille positive (injection d'électrons). b. Mesure de la capacité en fonction de la fréquence pour un substrat de LaF_3 d'épaisseur 1 mm à différentes températures. c. Spectre de transmission dans le proche et le moyen infrarouge d'un substrat de LaF_3 d'épaisseur 1 mm. d. Courbes de transfert d'un transistor composé d'un canal en nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure $2.5 \mu\text{m}$ et d'une grille en LaF_3 , et le courant de grille associé (e.). La tension drain source est de 0.5 V . f. Évolution du maximum et minimum de conduction ainsi que du rapport ON/OFF pour en fonction de la température pour le transistor présenté en d.

LaF_3 s'est donc révélé être une technologie pertinente pour la réalisation de transistors à effet de champ à basse de nanocristaux et notamment de HgTe absorbant dans le SWIR. Dans le chapitre suivant je présenterai son utilisation dans la conception de phototransistors, des dispositifs où le contrôle de la densité de porteurs est utilisé pour ajuster la réponse du détecteur. Avant cela, je vais montrer que ce matériau ne fonctionne pas uniquement avec des nanocristaux de HgTe mais peut être utilisé pour d'autres matériaux infrarouges comme le sulfure de plomb ou les nanocristaux de pérovskite FAPI.

3.2.C.2 Application à d'autres matériaux

La démonstration de l'obtention d'un effet de grille avec un transistor à base de nanocristaux et d'une grille en verre ionique LaF_3 était une première étape. Afin de confirmer la pertinence de cette technique pour réaliser des transistors à base de nanocristaux, je l'ai appliquée dans un premier temps à des nanocristaux de PbS . Les choix des nanocristaux de PbS est motivé par leur très large utilisation dans les détecteurs infrarouges à base de nanocristaux dans le SWIR ainsi que pour les cellules solaires. Les nanocristaux de PbS sont synthétisés selon la méthode développée par Moreels et al.⁸⁷, leur spectre d'absorption présente un pic excitonique à 6000 cm^{-1} soit $1.6 \mu\text{m}$. Ils sont ensuite déposés sur un substrat de LaF_3 comportant des électrodes interdigitées espacées de $10 \mu\text{m}$. Un échange de ligands en phase solide avec de l'éthanedithiol est ensuite réalisé pour rendre le film conducteur. Après être placé dans un cryostat et refroidi à 200 K une courbe de transfert est mesurée sous 1 V de tension drain-source, voir Figure 52b. Les nanocristaux ont un comportement ambipolaire de type légèrement n . On peut noter que des nanocristaux de PbS ayant une plus grande énergie de bande interdite (1000 nm ou 1.1 eV Figure 38b., chapitre 2), mais la même chimie de surface, ne présentaient uniquement un caractère n . Ici l'énergie

de bande interdite est plus faible, la conduction des trous est rendue possible par l'application d'une tension de grille négative.

Dans le chapitre deux, j'ai également discuté de la structure électronique de nanocristaux de pérovskite FAPI. Ces nanocristaux sont principalement utilisés dans les cellules solaires en raison de leur structure électronique tolérante aux défauts. Cependant, leur longueur d'onde de coupure se situe vers 750 nm, ce qui fait qu'ils ne permettent pas de collecter la partie infrarouge du spectre solaire. Afin de pousser l'absorption de ces nanocristaux dans l'infrarouge, nous avons incorporé des nanocristaux de PbS ayant une longueur d'onde de coupure dans le SWIR (1.6 μm) dans une matrice de nanocristaux de FAPI¹²¹ comme présenté sur le schéma Figure 52c., où les cubes représentent des nanocristaux de FAPI et les sphères rouges de nanocristaux de PbS. Le mélange des deux populations de nanocristaux permet de découpler les propriétés de transport et d'absorption dans le film. L'absorption est assurée par les nanocristaux de PbS alors que le transport se fait dans la matrice de nanocristaux de FAPI et bénéficie à la fois de leur structure électronique tolérante aux défauts mais également de leur énergie de bande interdite plus grande ce qui contribue à réduire le courant d'obscurité. Le dispositif ainsi réalisé, couplé à des résonateurs pour augmenter le couplage lumière matière, permet d'augmenter d'un ordre de grandeur la réponse du détecteur par rapport à un détecteur à base de PbS uniquement.

Afin de mesurer le transport dans ce mélange, un transistor à effet de champ serait la sonde idéale. Cependant, la présence de nanocristaux de FAPI rend cette tâche plus complexe que pour des nanocristaux de PbS seuls. En effet, les nanocristaux de pérovskite sont très sensibles à leur environnement et se dégradent rapidement dans un environnement polaire. L'utilisation d'électrolyte comme grille n'est donc pas possible et chaque essai s'est traduit par la dissolution des nanocristaux ou un changement de phase, leur faisant perdre leurs propriétés optiques. Le second choix s'est porté sur une grille diélectrique en SiO₂ classique. Une nouvelle fois, ce choix s'est avéré infructueux ; en effet, l'énergie de bande interdite des nanocristaux de FAPI nécessite une grille de grande capacité, permettant d'injecter un grand nombre de charge pour obtenir une modulation du courant d'obscurité. La faible capacité surfacique du SiO₂ (11 nF.cm⁻²) est insuffisante pour y parvenir. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers LaF₃ pour la réalisation d'un transistor à effet de champ avec ce matériau. La combinaison de la grande capacité surfacique avec une géométrie de grille solide en face arrière a permis, pour la première fois, de mesurer le transport dans un film de nanocristaux de FAPI sensibilisés par des absorbeurs infrarouges en PbS, voir Figure 52d. Par rapport aux nanocristaux de PbS seuls (Figure 52b.), le côté ambipolaire disparaît au profit d'un caractère purement *n*. C'est le signe que le transport dans le mélange n'est pas effectué par les nanocristaux de PbS mais bien par la matrice de FAPI dont l'alignement de bande avec les nanocristaux de PbS favorise le transfert d'électrons.

L'exemple précédent montre l'utilité de cette technologie de grille à base de verre ionique comme étant une alternative aux technologies existantes (diélectrique, électrolyte) permettant d'allier, une grande capacité surfacique, à une grille sur un substrat solide et transparent dans l'infrarouge.

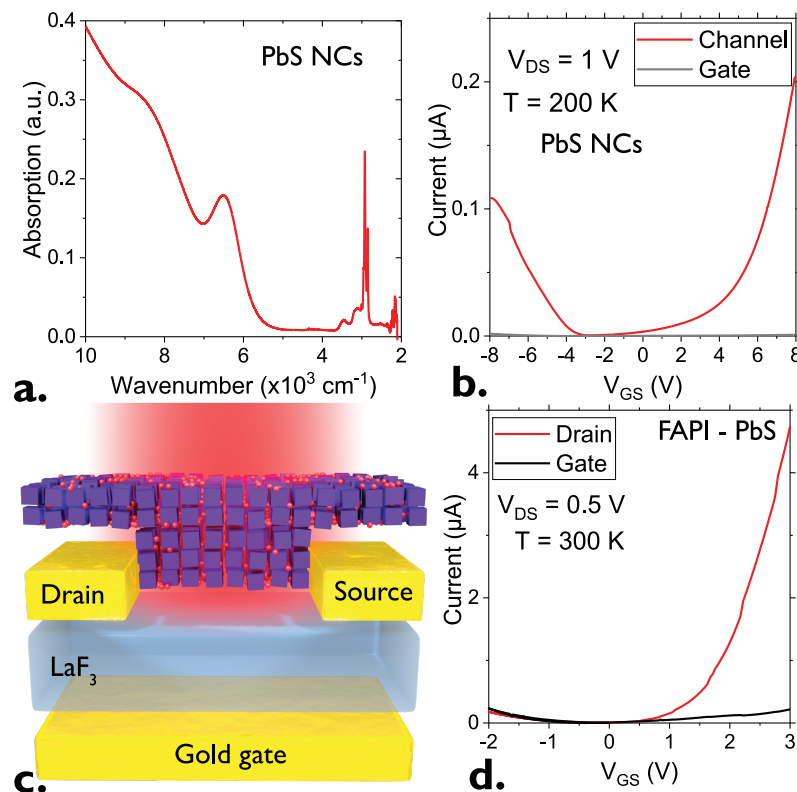


Figure 52 a. Spectre d'absorption infrarouge par transformée de Fourier de nanocristaux de PbS ayant une longueur d'onde de coupure à $1.6 \mu\text{m}$. b. Courbe de transfert d'un transistor constitué d'un canal de nanocristaux de PbS ayant une chimie de surface éthanedithiol et d'une grille en LaF_3 . La température est de 200 K et la tension drain source de 1 V . c. Schéma d'un transistor avec une grille en LaF_3 constitué d'un canal en nanocristaux de pérovskite FAPI mélangé à des nanocristaux de PbS. d. Courbe de transfert obtenue à partir du dispositif présenté en c., la température est de 300 K et la tension drain source de 0.5 V .

3.2.D Ferroélectrique : STO

La grille en verre ionique présentée dans la section précédente s'avère très efficace dans la gamme $260 - 180 \text{ K}$, au-dessus du point de gel des ions dans la matrice. En-dessous de 180 K , le contrôle de la densité de porteurs n'est plus possible avec cette technologie et, comme discuté précédemment, les grilles diélectriques sont fragiles et sujettes au claquage, ce qui n'en fait pas des dispositifs robustes. Afin d'aller plus loin que les matériaux dits « *high-k* » (Al_2O_3 ^{122,123}, ZrO_x ^{124,125}, ou HfO_2) qui n'apportent au plus qu'un facteur 5 sur la capacité par rapport à la silice, il est possible d'utiliser une grille ferroélectrique. Lorsqu'un matériau para-électrique est refroidi sous sa température de Curie, une transition vers une phase ferroélectrique a lieu. Cette transition s'accompagne par une divergence de la constante diélectrique du matériau autour de la température de Curie, voir Figure 53a. Il est alors possible d'utiliser cette divergence de la constante diélectrique pour réaliser des transistors à effet de champ à haute capacité. Ce concept a déjà été appliqué à des nanocristaux à température ambiante avec des polymères ferroélectriques tels que le PVDF et ses dérivés.^{126,127} Dans ce cas, les constantes diélectriques se situent entre 20 et 40. Si l'on souhaite viser des matériaux fonctionnant à basse température pour la détection infrarouge, il faut considérer d'autres matériaux ferroélectriques. SrTiO_3 (STO) est un ferroélectrique dit frustré, cela signifie que sa température de Curie est négative. On dit également de ce matériau que c'est un matériau para-électrique quantique : en-dessous de 100 K sa constante diélectrique diverge et finit par saturer à basse température en raison de fluctuations quantiques.¹²⁸ Ainsi la constante diélectrique du matériau peut dépasser les 10^4 à basse température ce qui est trois ordres de grandeur au-dessus des constantes diélectriques des matériaux « *high-k* ». Jusqu'à présent son utilisation était limitée aux supraconducteurs où une grille de STO¹²⁹ permet de contrôler la densité de porteurs à une interface

LaAlO₃/SrTiO₃^{130,131} et à des matériaux 2D.^{132,133} Cette forte augmentation de la capacité à basse température est à l'opposé de l'évolution des autres types de grille à grande capacité basées sur des ions et pour lesquelles le fonctionnement à basse température n'est pas possible. Ici, la grille ferroélectrique en STO permet d'allier haute capacité et fonctionnement basse température. Ce type de grille est prometteur pour une utilisation dans les gammes MWIR et THz, nécessitant un fonctionnement à basse température.

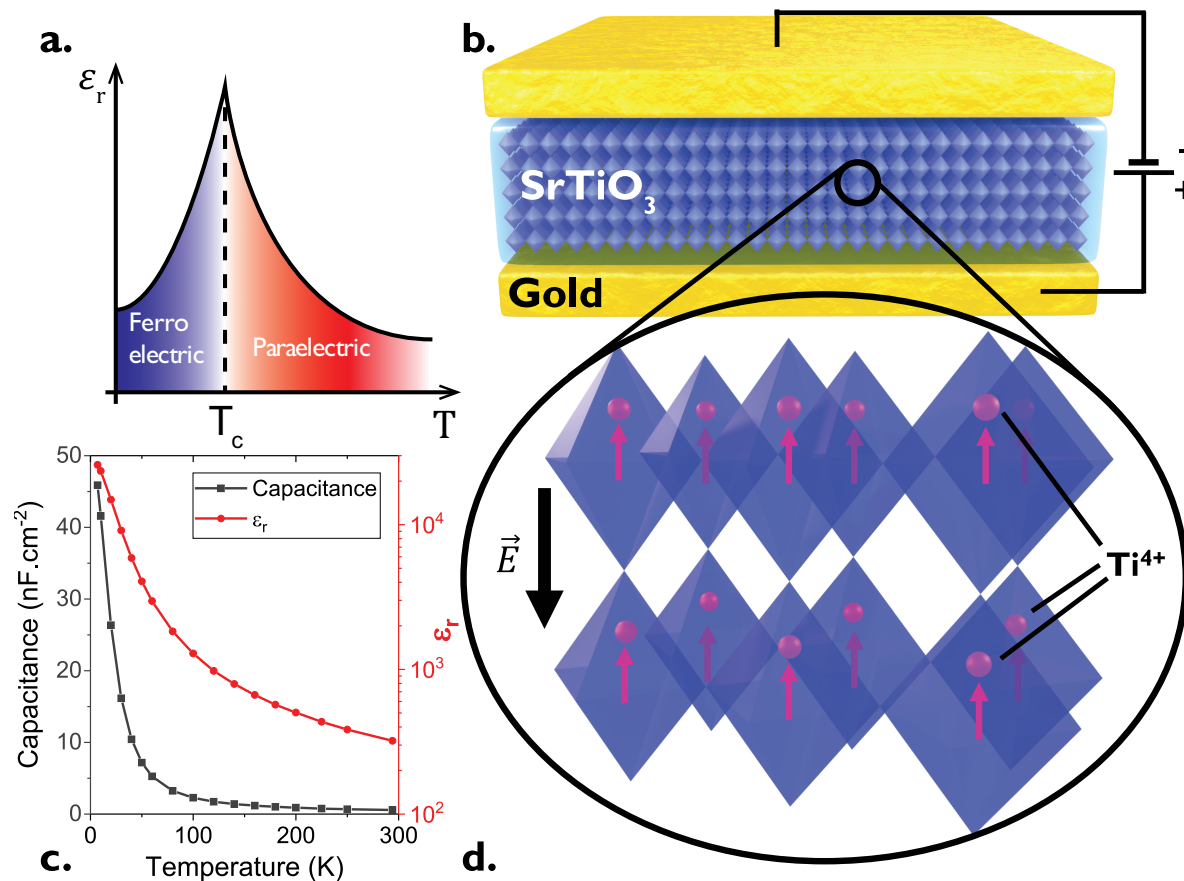


Figure 53 a. Évolution de la constante diélectrique autour de la température de Curie (T_c) pour un matériau ferroélectrique. b. Schéma d'une grille ferroélectrique en SrTiO₃ (STO) entourée de deux électrodes en or pour la mesure de sa constante diélectrique. c. Évolution de la constante diélectrique relative ϵ_r , et de la capacité surfacique en fonction de la température pour un substrat de STO de 500 μm d'épaisseur. d. Agrandissement sur les octaèdres d'oxygène entourant les ions Ti^{4+} de la structure pérovskite du STO. Une polarisation apparaît sous l'application d'un champ électrique entraînant le déplacement des ions Ti^{4+} vers le sommet des octaèdres.

Mon travail a donc été d'évaluer l'utilisation de ce matériau comme grille d'un transistor à effet de champ à base de nanocristaux. La première étape avant d'intégrer des nanocristaux est de caractériser la grille et notamment sa capacité. Pour cela des électrodes en or sont déposées de part et d'autre d'un substrat monocristallin commercial de STO pour réaliser un condensateur comme présenté Figure 53b. Sous l'application d'un champ électrique, les ions Ti^{4+} s'éloignent des centres des octaèdres où ils se trouvent induisant une polarisation. Lorsque la température se rapproche de la température de Curie, l'énergie thermique tendant à ramener les ions Ti^{4+} au centre diminue et il est de plus en plus facile de d'induire une polarisation, voir Figure 53d. Les mesures de la capacité de ce condensateur à base de STO et de sa constante diélectrique associée sont présentées Figure 53c. On note une claire augmentation de la constante diélectrique lorsque l'on refroidit depuis la température ambiante. Cette constante diélectrique atteint jusqu'à $3 \cdot 10^4$ pour une température de 10 K. Cette très grande valeur de constante diélectrique permet de compenser l'épaisseur du substrat. En effet malgré un substrat de 500 μm d'épaisseur, en-dessous de 50 K la capacité du STO est supérieure à celle de 300 nm de SiO₂. Cette capacité pourrait être encore augmentée en réalisant des couches minces de STO (de l'ordre de 5 μm)

et la température de fonctionnement pourrait être ajustée en réalisant des alliages, avec du baryum notamment (BaSrTiO_3).

Des électrodes interdigitées de $10\ \mu\text{m}$ d'espacement et $80\ \text{nm}$ d'épaisseur en or sont déposées sur un substrat de STO dont la face arrière a été recouverte au préalable d'une couche d'or uniforme afin d'assurer un bon contact électrique de la grille face arrière. Un schéma du dispositif est présenté Figure 54d. Cette grille fonctionnant à basse température, le choix des nanocristaux s'est porté vers des nanocristaux de HgTe dont la longueur d'onde de coupure est dans le moyen infrarouge ($5\ \mu\text{m}$, $2000\ \text{cm}^{-1}$ ou $250\ \text{meV}$), voir Figure 54a. La faible énergie de bande interdite de ces nanocristaux donne un intérêt à un fonctionnement à basse température, ce qui n'aurait pas de sens pour des nanocristaux dans le proche infrarouge. Les nanocristaux ont une forme de sphère facettée ou de tétraèdre arrondi comme le montre l'image de microscopie électronique en transmission Figure 54b. et mieux encore la reconstruction tomographique effectuée à l'université d'Anvers par le groupe de Sara Bals, voir Figure 54c. Cette forme non sphérique n'est pas idéale pour l'empilement des particules au sein du film et a probablement des conséquences sur la mobilité. Contrairement à d'autres semiconducteurs sous forme colloïdale comme CdSe ou PbSe, HgTe tend à ne pas croître de façon sphérique spontanément. Des synthèses spécifiques ont été développées récemment pour obtenir des sphères^{26,41} mais nécessitent des développements supplémentaires avant d'être introduites dans des dispositifs. La synthèse utilisée ici est celle développée par Keuleyan *et al.*²⁴ et tend à donner des particules facettées.

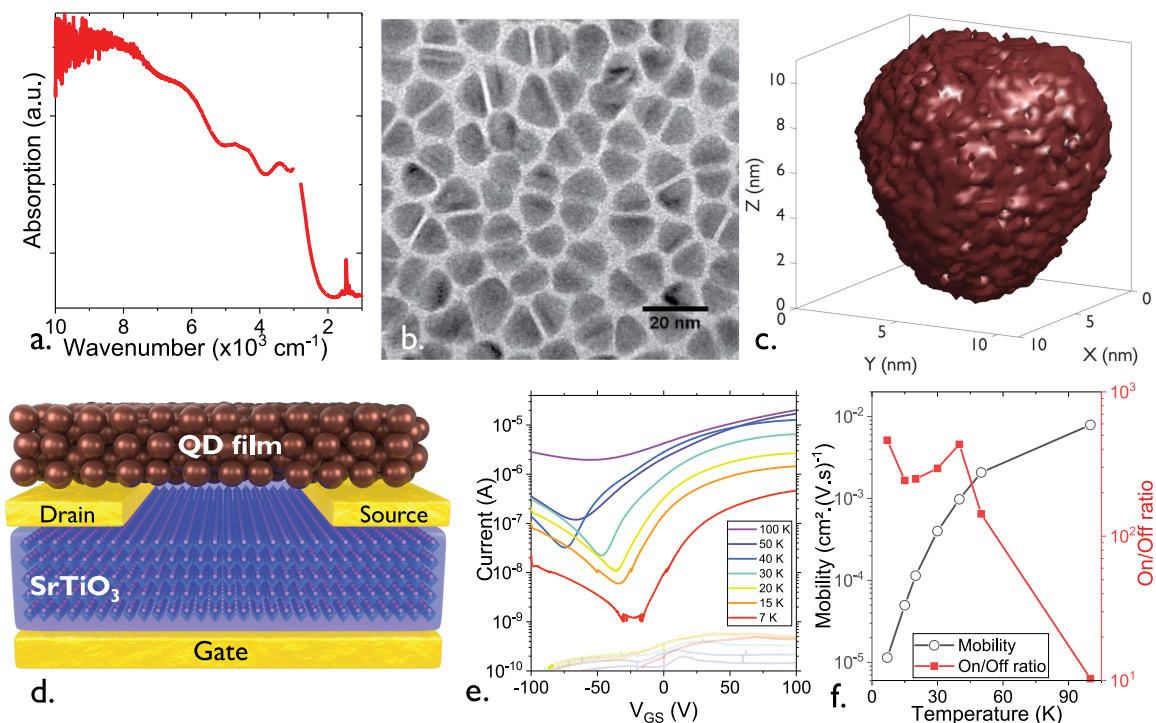


Figure 54 a. Spectre d'absorption IR par transformée de Fourier de nanocristaux de HgTe absorbant dans le moyen infrarouge (longueur d'onde de coupure $2000\ \text{cm}^{-1}$ ou $5\ \mu\text{m}$). Le trou dans la courbe vers $3000\ \text{cm}^{-1}$ correspond à la vibration des liaisons C-H des ligands. Elle est retirée afin de mieux voir le premier pic excitonique. b. Image de microscopie électronique en transmission de nanocristaux de HgTe dont le spectre est présenté en a. c. Représentation 3D d'une reconstruction tomographique d'un nanocristal de HgTe dont la longueur d'onde de coupure est $5\ \mu\text{m}$. d. Schéma d'un transistor à effet de champ dont le canal est composé de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure $5\ \mu\text{m}$. e. Courbes de transfert obtenues à partir du transistor présenté en d. sous une tension drain source de $0.1\ \text{V}$ à différentes températures. f. Évolution de la mobilité électronique et du rapport ON/OFF pour le transistor décrit en d.

Un film de ces nanocristaux est ensuite déposé sur les électrodes et leurs ligands sont échangés en phase liquide (encre) par des ligands courts MPOH. L'échantillon est placé dans un cryostat et le courant dans le canal est mesuré en fonction de la tension appliquée aux bornes de la grille en STO. La Figure 54e. présente des courbes de transfert obtenues entre $100\ \text{K}$ et $7\ \text{K}$ pour une tension drain source de $0.1\ \text{V}$. La modulation du courant atteint un facteur 300 entre le maximum et le minimum de conduction,

et l'on remarque que le courant de fuite est très faible et constant sur l'ensemble de la gamme de tensions de grille appliquées (-100 V – 100 V). Ceci est un des principaux avantages de cette technique, l'épaisseur du substrat en fait une technologie de grille beaucoup plus robuste au claquage que ses équivalents diélectriques. Comme suggéré par la mesure de la capacité, lorsque la température augmente, le rapport ON/OFF diminue, voir Figure 54f, et au-dessus de 100 K la modulation disparaît. Concernant la mesure de la mobilité (Figure 54f.), elle est thermiquement activée dans cette gamme et passe d'une valeur de $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 100 K à $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 10 K. On remarque que cette valeur est inférieure d'un facteur 10 environ par rapport à la mobilité d'un même film mesurée avec une grille en SiO_2 . Le groupe de *Talapin* a rapporté récemment des valeurs de mobilité de l'ordre de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec des nanocristaux de HgTe de même énergie de bande interdite et de chimie de surface similaire.⁴¹ Cela suggère que la grille elle-même affecte la valeur de la mobilité du film. En effet, lorsque l'on augmente la constante diélectrique, la formation de polarons de Frölich¹³⁴ couplant la charge dans les nanocristaux aux vibrations polaires du substrat, est favorisée. La formation de ces polarons est responsable de la diminution de la mobilité par rapport à une grille diélectrique.

Malgré une mobilité plus faible que la grille SiO_2 , la grille ferroélectrique reste une technologie intéressante à basse température. C'est une solution qui, en plus d'être transparente dans le visible et l'infrarouge comme le LaF_3 , est parfaitement robuste au claquage. Ces résultats sont à mettre en perspective avec les développements récents autour de la croissance de couches minces d'oxydes ferroélectriques¹³⁵⁻¹³⁷. En effet pour l'instant l'épaisseur du substrat de 500 μm permet à basse température d'avoir une capacité équivalente à 80 nm de SiO_2 tout en étant plus robuste au claquage. On peut imaginer d'une part qu'en réduisant l'épaisseur ne serait-ce que d'un facteur 100 on conserverait la robustesse de la grille tout en augmentant d'autant la capacité. D'autre part, la croissance d'oxydes ferroélectriques ayant une température de Curie plus élevée serait prometteuse afin d'utiliser cette technique de grille à plus haute température et avec des matériaux absorbant dans le proche infrarouge.

3.3 Comparaison et utilisations

Dans cette section, je vais présenter les différentes propriétés des grilles étudiées dans ce chapitre afin de les comparer et de donner leurs gammes de fonctionnement optimales en termes de température de fonctionnement, vitesse de balayage de la tension de grille et de capacité. La première différence notable est mise en avant dans la Figure 55 où l'on voit une différence majeure entre les technologies de grille reposant sur un déplacement d'ions (électrolyte et verre ionique) par rapport à celles reposant sur des charges en surface d'un diélectrique. Si la modulation du courant est similaire pour les trois types de grilles présentés, la gamme de tensions de grille à appliquer pour obtenir cette modulation est très différente. Il faut en effet faire varier la tension de grille de 100 V pour obtenir une modulation pour la grille SiO_2 alors que 4 V suffisent dans le cas de l'électrolyte et 20 V dans le cas du verre ionique LaF_3 . Cela a son importance en termes d'applications, il sera plus facile d'intégrer à un dispositif électronique une source de tension +10/-10 V qu'une source +100/-100 V. En raison de son épaisseur, la grille ferroélectrique nécessite des tensions supérieures. On voit cependant que la marge sur l'épaisseur est grande et, si elle se trouve réduite seulement d'un facteur 10, elle deviendrait compétitive avec le verre ionique tant sur le plan de la gamme de tension que sur la capacité.

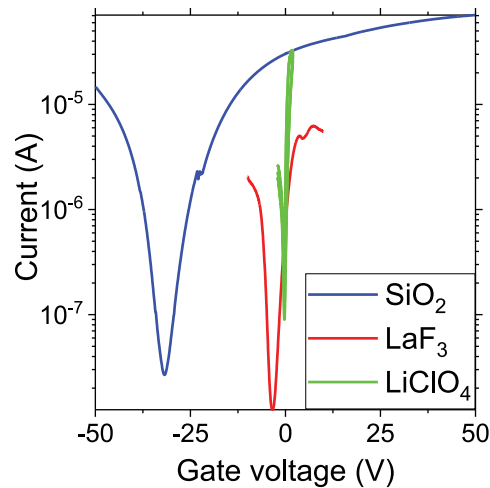


Figure 55 Courbes de transfert obtenues avec différents types de grille : diélectrique, verre ionique et électrolyte. Le canal est constitué de nanocristaux de HgTe ayant une longueur d'onde de coupure à $2.5 \mu\text{m}$ et une chimie de surface MPOH.

3.3.A Température de fonctionnement

La température de fonctionnement est un paramètre critique dans le choix d'une grille pour réaliser un transistor à effet de champ à base de nanocristaux. La Figure 56 montre l'évolution du rapport ON/OFF pour des transistors à base de nanocristaux de HgTe en fonction de la température. Des quatre technologies présentées, l'électrolyte se distingue comme étant le seul dont le rapport ON/OFF diminue drastiquement lorsque l'on diminue la température. Cela provient du mécanisme de migration des ions induisant l'effet de grille qui est bloqué lorsque l'on passe sous le point de gel de l'électrolyte. Avec un électrolyte liquide, il est possible de descendre plus bas en température mais cela s'accompagne avec les contraintes liées au liquide (notamment la nécessité d'avoir une cellule fermée et étanche). L'électrolyte à base de gel peut être vu comme un inconvénient dans la réalisation de phototransistors à base de nanocristaux à faible bande interdite qui nécessitent un refroidissement pour diminuer le courant d'obscurité. Cependant, cela peut également être vu comme un atout puisque c'est la seule technologie qui fonctionne à température ambiante et à l'air. Elle est simple à mettre en œuvre et permet d'obtenir facilement des indications sur la densité de porteurs dans un matériau. Elle est utilisée au laboratoire en routine pour tester de nouveaux matériaux mais également pour étudier l'influence de la chimie de surface sur le dopage des nanocristaux, avant de les intégrer dans des dispositifs plus complexes.

Pour ce qui est des autres technologies, la grille diélectrique reste celle qui fonctionne sur la plus grande gamme de température avec des performances (capacité) constantes sur l'ensemble de la gamme 4 – 300 K. La technologie verre ionique LaF_3 quant à elle, présente une gamme de températures de fonctionnement restreinte par rapport au diélectrique mais cette gamme correspond bien à la gamme de températures visées pour le fonctionnement d'un photodétecteur dans le SWIR (200 – 300 K). Le gel des lacunes apparaissant à basse température n'est donc pas un obstacle à la réalisation de phototransistors à base de verre ionique LaF_3 comme je vais le présenter dans le chapitre suivant. La grille ferroélectrique présente une gamme de températures de fonctionnement plus adaptée au nanocristaux dans le MWIR pour lesquels la densité de porteurs est grande et nécessite un refroidissement en-dessous de 80 K. Ce travail permet de démontrer son fonctionnement également avec des nanocristaux SWIR, et de futurs développements autour de la diminution de l'épaisseur du substrat et de l'augmentation de la température de Curie seraient bénéfiques à son utilisation avec des nanocristaux à faible bande interdite.

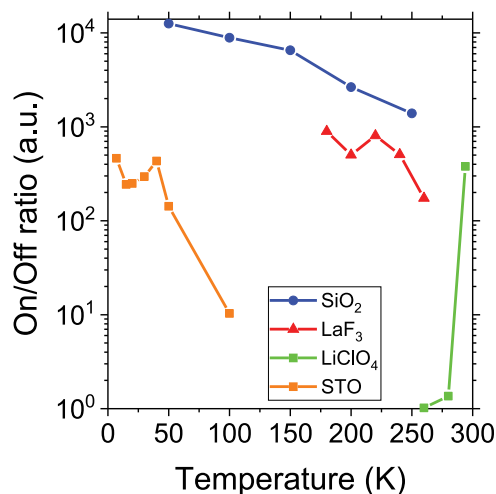


Figure 56 Évolution du rapport ON/OFF pour des transistors à effet de champ avec différentes technologies de grille en fonction de la température. Les canaux sont composés de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure 2.5 μm et de chimie de surface MPOH sauf pour le STO pour lequel la longueur d'onde de coupure des nanocristaux est de 5 μm .

3.3.B Vitesse de balayage

Selon le processus induisant l'effet de grille, la vitesse à laquelle la tension de grille peut être changée dépend du type de grille. Pour les grilles diélectriques, l'effet de grille ne dépend que de la tension appliquée. Il est donc uniquement limité par un éventuel claquage de la grille lors d'un changement trop brutal de la tension de grille. Lorsque l'effet de grille est ionique, l'application de l'effet de grille n'est pas instantané. Comme on peut le voir sur la Figure 57 pour les technologies basées sur un déplacement ionique (électrolyte et verre ionique), il y a une variation du rapport ON/OFF en fonction de la vitesse de balayage de la tension de grille. Cet effet est particulièrement marqué dans le cas de l'électrolyte pour lequel le rapport ON/OFF perd 3 ordres de grandeur lorsque l'on balaye avec un pas de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ par rapport à un pas de 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cela en fait une bonne technique de caractérisation mais lui interdit toute utilisation dynamique de la grille. Pour le verre ionique LaF₃ la tendance est similaire bien que moins importante, un rapport ON/OFF de 1000 peut être conservé jusqu'à des vitesses de balayage de 250 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Comme pour la grille diélectrique, la grille ferroélectrique n'est pas impactée par un changement de la vitesse de balayage et le rapport ON/OFF reste inchangé jusqu'à des vitesses de balayage de l'ordre de quelques $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

La rapidité d'opération n'est pas une figure de mérite en tant que telle car elle ne permet pas de discriminer précisément deux dispositifs différents d'autant plus que sa valeur dépendra de l'utilisation que l'on fera d'un dispositif (commutation rapide pour un circuit logique ou outil pour fixer la densité de porteurs dans un photodétecteur). Elle permet néanmoins d'évaluer les possibilités d'une technologie par rapport à une autre, afin de sélectionner celle qui sera la plus adaptée aux applications visées.

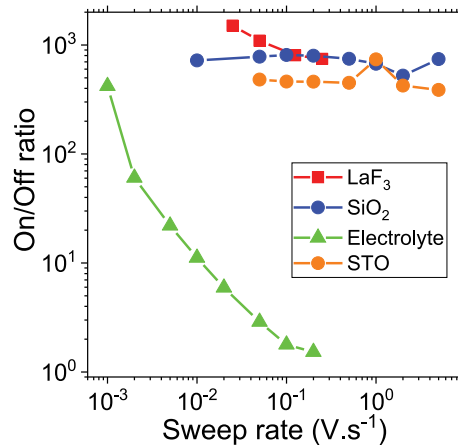


Figure 57 Évolution du rapport ON/OFF pour des transistors à effet de champ avec différentes technologies de grille en fonction de la vitesse de balayage de la tension de grille. Les canaux sont composés de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure 2.5 μm et de chimie de surface MPOH sauf pour le STO pour lequel la longueur d'onde de coupure des nanocristaux est de 5 μm .

3.3.C Limites et conclusion

En guise de conclusion de ce chapitre, le Tableau 2 rassemble les différentes figures de mérites discutées tout au long du chapitre en fonction des différentes technologies de grille pour des transistors à effet de champ à base de nanocristaux de HgTe.

Il en ressort qu'à l'heure actuelle, la grille diélectrique reste celle qui est la plus utilisée et permet la plus grande flexibilité. Son utilisation dépend cependant fortement de la qualité de l'oxyde déposé qui peut le rendre inefficace lorsque le taux de succès (claquage du diélectrique) est trop bas.

L'électrolyte est particulièrement adapté à l'évaluation préliminaire du niveau de dopage dans un film de nanocristaux mais son utilisation dans des photodétecteurs infrarouge est limitée par sa température de fonctionnement ainsi que par sa composition. La matrice étant en polyéthylène glycol, elle est organique et va absorber une partie du rayonnement infrarouge.

Les grilles que j'ai développées au cours de ma thèse s'avèrent être des technologies prometteuses pour la réalisation de transistors à effet de champ à base de nanocristaux de HgTe malgré leurs limitations intrinsèques. C'est particulièrement le cas pour la grille ferroélectrique qui deviendrait particulièrement efficace avec un matériau plus fin et dont la température de Curie serait ajustée à la température de fonctionnement d'un photodétecteur infrarouge, à savoir 100 K pour le moyen infrarouge et 200 – 250 K pour la gamme SWIR.

Après avoir présenté les technologies de grilles développées au cours de ma thèse, dans le chapitre suivant je vais montrer comment elles peuvent être utilisées afin de réaliser des phototransistors. Nous allons voir comment l'effet de grille joue sur la réponse d'un détecteur et comment contourner les limitations qui apparaissent.

Tableau 2 Figures de mérite des différentes techniques de grille pour de transistors à effet de champ dont le canal est composé de nanocristaux de HgTe.

Type de grille	Procédé de grille	Capacité typique	Gamme de température de fonctionnement	Vitesse de balayage	Fuites et commentaires	Référence
Diélectrique	Charges en surface du diélectrique	10 nF.cm ⁻²	4 – 300 K	Rapide	Faibles fuites mais tendance au claquage	106,107,138,139
High-k	Charges en surface	0.1 μF.cm ⁻²	4 – 300 K	Rapide	Tendance au claquage, fuites si mauvaise qualité de dépôt	122–125
Electrolyte	Migration des ions	1 μF.cm ⁻²	290 K (point de gel des ions dans le PEG)	Lent (mV.s ⁻¹)	Fuites importantes (nA typiquement)	44,67
Verre ionique	Migration des lacunes ioniques	0.2-0.5 μF.cm ⁻²	160 – 300 K (point de gel des lacunes)	Modrérée	Fuites importantes à 300 K mais faibles en-dessous de 260 K	110,140
Ferroélectrique	Charges en surface	50 nF.cm ⁻²	< 100 K (pour STO)	Rapide	Très faibles fuites – pas de claquage	108

4 Phototransistors

Mots-clés : phototransistor, nanocristaux de HgTe, détection infrarouge, verre ionique, hétérostructures.

Le transistor à effet de champ permet un contrôle précis de la densité de porteurs au sein d'un film de nanocristaux de HgTe. Dans ce chapitre, je vais présenter le transistor à effet de champ non plus comme une sonde de la densité de porteur mais comme un photodétecteur dont le point de fonctionnement peut être ajusté en fonction de la tension de grille. Je présenterai dans un premier temps le phototransistor et ses limitations puis, dans une seconde partie, comment dépasser ces limitations. Cela se fera en tirant partie, à la fois, d'un courant d'obscurité minimal, en rendant le film le plus intrinsèque possible, mais aussi en utilisant des électrodes en graphène permettant une meilleure propagation du champ induit par la grille dans le canal. Combinées à une grille à base de verre ionique LaF₃, ces électrodes permettent de dépasser les limitations évoquées en première partie et d'améliorer les performances du détecteur. Enfin, je présenterai des géométries de phototransistors plus exploratoires développées au cours de ma thèse, à savoir un phototransistor en géométrie verticale (diode) et des phototransistors avec des grilles localisées pour permettre un contrôle spatial de la densité de porteur et d'induire une jonction *p-n* dans le canal. J'aborderai également le problème du manque d'absorption des phototransistor dû à la finesse des films de nanocristaux qui les composent. Une façon d'adresser ce problème est d'améliorer le couplage lumière matière à travers l'introduction de résonateurs.

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent des mesures et des échantillons que j'ai fabriqués et caractérisés au laboratoire. Parmi les échantillons utilisés au cours de ce chapitre, plusieurs personnes ont également participé à leur fabrication. Ulrich Noubé et Jean-François Dayen de l'IPCMS à Strasbourg ont réalisé les électrodes en graphène ainsi que la caractérisation du canal de graphène seul et ont participé à certaines mesures sur les échantillons à base de verre ionique. Audrey Chu (INSP et ONERA) a réalisé les simulations électromagnétiques ainsi que la fabrication des résonateurs sur les substrats de SrTiO₃. Sang Soo Chee (INSP) a réalisé les échantillons à double grille et j'ai participé à leur caractérisation. Les nanocristaux ont été principalement synthétisés par Yoan Prado (INSP).

Liste des publications associées :

- Noubé, U. N.; **Gréboval, C.**; Livache, C.; Chu, A.; Majjad, H.; Parra López, L. E.; Mouafo, L. D. N.; Doudin, B.; Berciaud, S.; Chaste, J.; Ouerghi, A.; Lhuillier, E.; Dayen, J.-F. Reconfigurable 2D/0D *p-n* Graphene/HgTe Nanocrystal Heterostructure for Infrared Detection. *ACS Nano* **2020**, *14*, 4567–4576.
- **Gréboval, C.**; Chu, A.; Magalhaes, D. V.; Ramade, J.; Qu, J.; Rastogi, P.; Khalili, A.; Chee, S.-S.; Aubin, H.; Vincent, G.; Bals, S.; Delerue, C.; Lhuillier, E. Ferroelectric Gating of Narrow Band-Gap Nanocrystal Arrays with Enhanced Light–Matter Coupling. *ACS Photonics* **2021**, *8*, 259–268.
- **Gréboval, C.**; Noubé, U. N.; Chu, A.; Prado, Y.; Khalili, A.; Dabard, C.; Dang, T. H.; Colis, S.; Chaste, J.; Ouerghi, A.; Dayen, J.-F.; Lhuillier, E. Gate Tunable Vertical Geometry Phototransistor Based on Infrared HgTe Nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *117*, 251104.
- Chee, S.-S.; **Gréboval, C.**; Magalhaes, D. V.; Ramade, J.; Chu, A.; Qu, J.; Rastogi, P.; Khalili, A.; Dang, T. H.; Dabard, C.; Prado, Y.; Patriarche, G.; Chaste, J.; Rosticher, M.; Bals, S.; Delerue, C.; Lhuillier, E. Correlating Structure and Detection Properties in HgTe Nanocrystal Films. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 4145–4151.

4.1 Motivations

J'ai présenté le transistor à effet de champ comme étant un outil permettant d'ajuster la densité de porteurs au sein d'un film de nanocristaux. La première motivation à utiliser cet outil dans un photodétecteur est la possibilité de contrôler *via* la tension de grille le courant d'obscurité dans le film afin de le rendre le plus faible possible. Nous allons également voir que la réponse du détecteur dépend de cette tension de grille. Le phototransistor devient donc un dispositif dont la réponse est ajustable. Nous verrons pour finir quelles sont les limitations de cette ajustabilité au niveau du rapport signal-sur-bruit du détecteur.

Ces limitations seront adressées dans la partie suivante du chapitre dans laquelle on utilise des électrodes en graphène et un point de fonctionnement particulier du phototransistor afin d'améliorer la séparation des photo-charges grâce à la formation d'une jonction *p-n* au sein du canal.

4.1.A Contrôle du courant d'obscurité

Dans un dispositif photoconducteur, contrairement à une photodiode, il n'y a pas de couche permettant de filtrer des porteurs afin de diminuer de courant d'obscurité. Les caractéristiques courant-tension d'un tel dispositif sont de type ohmiques et linéaires. Afin d'avoir un courant d'obscurité le plus faible possible, il faut choisir un semiconducteur le plus intrinsèque possible. Ce choix est possible lorsque l'on utilise des matériaux épitaxiés donc le dopage est contrôlé lors de la croissance par les dopants que l'on introduit. Dans le cas des nanocristaux de HgTe cela est plus difficile : le dopage dépend à la fois de la taille des nanocristaux (pour HgTe, plus les particules sont grosses, plus elles sont dopées *n*, voir Figure 18) mais aussi de leur chimie de surface.⁵² L'obtention d'un film de nanocristaux de HgTe intrinsèque à une longueur d'onde de coupure donnée n'est donc pas aisée.

Le transistor à effet de champ apporte alors, par la tension de grille, un degré de contrôle supplémentaire. La Figure 58a. présente la courbe de transfert d'un film de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure à 2.5 μm . On y voit (point bleu) que lorsque ce film est utilisé en photoconducteur simple (sans tension de grille), le courant d'obscurité sous 1 V de tension drain-source est de l'ordre 10 μA . Si l'on ajuste la tension de grille de manière à rendre le film intrinsèque (point orange), on voit que l'on peut réduire le courant d'obscurité de 3 ordres de grandeur, vers environ 10 nA.

La performance d'un détecteur étant évaluée à travers son rapport signal-sur-bruit, on peut imaginer un gain significatif sur ce point, cela est illustré Figure 58b. Sur cette figure sont représentées deux caractéristiques courant tension pour un film de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure à 2.5 μm dans le noir et sous illumination (courbes bleue et rouge). En orange, une caractéristique courant tension correspondant à l'application d'une tension de grille négative est représentée. Le rapport signal-sur bruit peut être défini au premier ordre, comme étant le rapport entre le courant d'obscurité et le photocourant. Si l'on considère que le photocourant ne dépend pas de la tension de grille (hypothèse qui s'avèrera fautive par la suite), on voit que l'on a une amélioration significative du rapport signal-sur-bruit en choisissant un point de fonctionnement pour lequel le film est plus intrinsèque.

Tout l'enjeu par la suite est de savoir comment évolue la réponse sous illumination d'un phototransistor en fonction de la tension de grille appliquée.

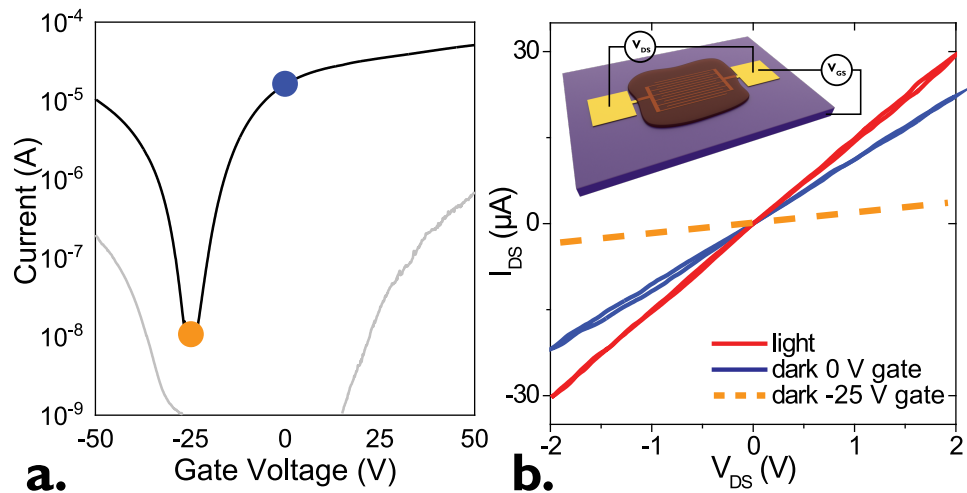


Figure 58 a. Courant d'obscurité dans un film de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure $2.5 \mu\text{m}$ en fonction de la tension de grille (grille diélectrique SiO_2). La courbe grise représente le courant de fuite à travers la grille. Le point bleu correspond au courant d'obscurité à 0 V et le point orange le courant à -25 V de tension de grille. b. Caractéristiques courant-tension pour un film de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure $2.5 \mu\text{m}$ dans le noir (courbe bleue) et sous illumination par un laser à $1.55 \mu\text{m}$. La courbe orange illustre le courant d'obscurité que l'on aurait sous -25 V de tension de grille.

4.1.B Une réponse ajustable

Dans ce paragraphe je vais présenter à travers des exemples de la littérature, comment évolue la réponse d'un phototransistor en fonction de la tension de grille sous illumination. Le premier exemple a été réalisé par *Chen et al.*¹³⁸ Les auteurs ont mis au point une synthèse de nanocristaux de HgTe par injection de gaz H_2Te , comme précurseur de tellure, dans un solvant aprotique. Ils contrôlent la taille des particules en variant la concentration en gaz dans l'enceinte de réaction. Les particules sont ensuite déposées sur un substrat comportant des électrodes et une grille en SiO_2 par un spray. Le schéma du dispositif est présenté dans l'insert de la Figure 59a. Ils montrent ensuite qu'en utilisant le dispositif en tant que phototransistor plutôt que photoconducteur (grille flottante), ils obtiennent une modulation de la réponse ($\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$) de près d'un ordre de grandeur (courbe rouge Figure 59a.). Pour des tensions de grille positives, la réponse du phototransistor est inférieure à celle de la condition de grille flottante (courbe noire). Cependant, lorsqu'ils explorent les tensions de grille négatives, la réponse est augmentée jusqu'à un facteur 4 à -25 V de tension de grille. Cette augmentation de la réponse est attribuée à un remplissage des états de pièges par les trous injectés par la grille. Ce remplissage des états de piège permet d'augmenter la mobilité des trous photo-générés et diminue leur temps de transit dans le canal. Le temps de transit τ_t est lié au gain photoconducteur du système par $G = \tau_c / \tau_t$ où τ_c est le temps de vie des pièges. La réponse est proportionnelle à ce gain¹⁴¹ donc, lorsque le temps de transit est réduit, la réponse augmente. Pour démontrer l'efficacité de ce détecteur, les auteurs l'ont utilisé dans un montage de détection de monoxyde de carbone (voir Figure 59 b-c). Un laser accordé avec une raie d'absorption du monoxyde de carbone (2327 nm) est envoyé sur le détecteur en passant à travers une enceinte dans laquelle peut être introduit du gaz, Figure 59c. Le courant sur le détecteur est alors mesuré en fonction du temps, Figure 59b. Lorsque le laser est allumé, une augmentation rapide du courant est mesurée. Lorsque du monoxyde de carbone est introduit dans la cellule, ce dernier absorbe une partie de la lumière incidente et le courant mesuré diminue. Lorsque le gaz est extrait de la cellule, le courant retrouve sa valeur initiale. Cet exemple permet à la fois de montrer un exemple d'intégration d'un phototransistor dans un dispositif mais il permet également de présenter la détection de gaz, qui est, avec l'imagerie, un des principaux champs applicatifs de la détection infrarouge.

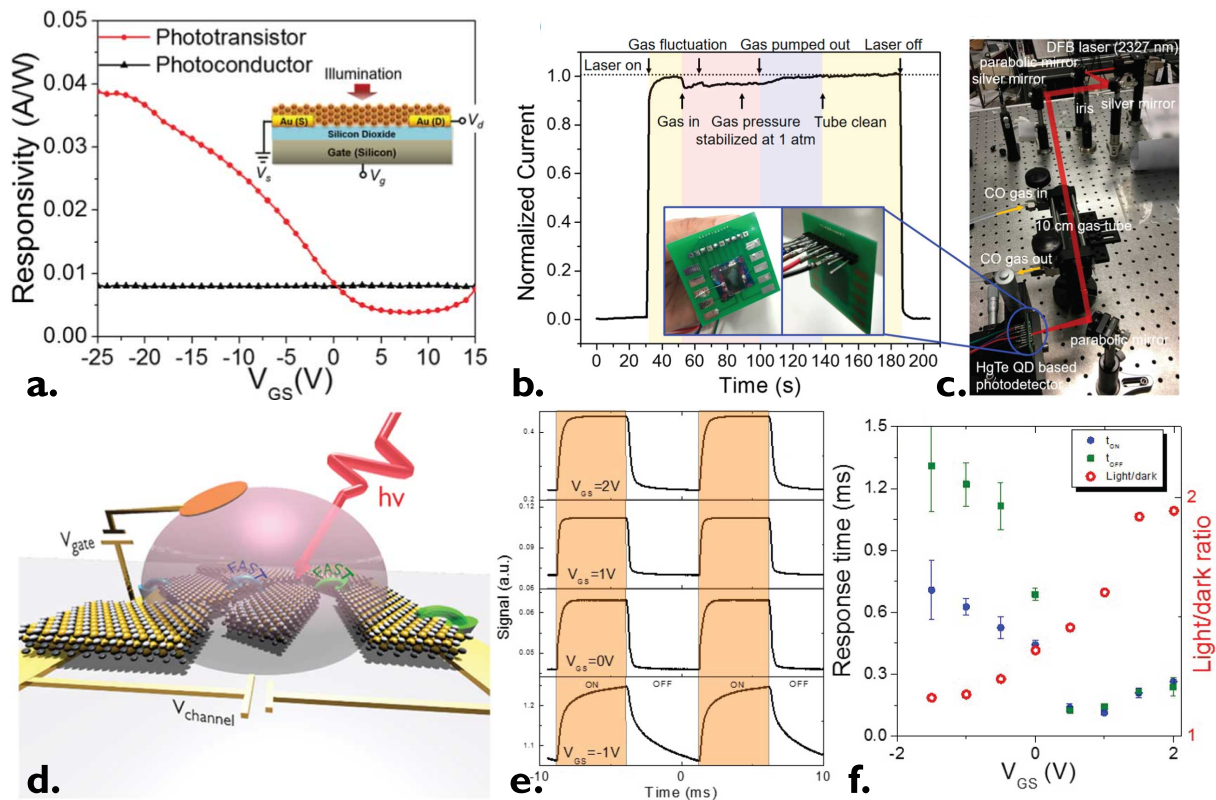


Figure 59 Phototransistors. a. Réponse en fonction de la tension de grille pour un film de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure $2.1 \mu\text{m}$ (courbe rouge) comparée à la réponse avec une grille flottante (courbe noire). b. Exemple d'utilisation du phototransistor dont la réponse est donnée en a. comme détecteur de monoxyde de carbone. Le courant est mesuré en fonction du temps, de l'illumination et de la présence de monoxyde de carbone dans la cellule. En insert une photo du détecteur utilisé. c. Photo du montage décrit en b. permettant la détection de monoxyde de carbone. Les figures a-c sont adaptées de la référence¹³⁸. d. Schéma d'un phototransistor à base de nanoplaquettes de HgTe avec une grille électrolytique (PEG:LiClO₄). e. Courbes de réponse sous illumination à différentes tensions de grille lorsque le laser est allumé et éteint. f. Évolution du rapport photocourant sur courant d'obscurité et du temps de réponse en fonction de la tension de grille appliquée aux bornes de l'électrolyte. Les figures d-f sont adaptées de la référence⁶⁷.

Un autre exemple de phototransistor dont la réponse varie avec la tension de grille a été rapporté par Livache et al.⁶⁷ Les auteurs utilisent ici un transistor électrolytique pour sonder l'évolution du rapport signal-sur-bruit et du temps de réponse dans un film de nanoplaquettes de HgTe. La grille électrolytique est déposée sur le film de nanoplaquettes et un laser à 808 nm est envoyé à travers l'électrolyte, voir Figure 59d. En balayant la tension de grille de -2 V jusqu'à 2 V, ils observent un doublement du rapport photocourant sur courant d'obscurité ainsi qu'une diminution du temps de réponse du détecteur, voir Figure 59e-f. Les auteurs remarquent que le temps de réponse suit la même forme que la courbe de transfert dans le noir, à savoir des dynamiques plus lentes lorsque la densité de porteurs est grande et plus courtes lorsqu'elle est minimale. On voit qu'une nouvelle fois avec des nanocristaux de forme et d'énergie de confinement différentes, l'ajout d'une grille à un dispositif photoconducteur permet d'ajuster la réponse de ce dernier. Cependant les auteurs notent que l'augmentation du rapport signal-sur-bruit du dispositif est principalement due à la diminution du courant d'obscurité, plutôt qu'à l'augmentation de la réponse. C'est ce que je vais présenter dans le paragraphe suivant.

4.1.C Le diktat du transistor

J'ai présenté successivement dans les paragraphes précédents, l'évolution du courant d'obscurité puis celle de la réponse en fonction de la grille afin d'expliquer les motivations à réaliser des phototransistors. Si, présentées séparément, les deux aspects semblent améliorer les performances des

détecteurs, je vais maintenant montrer qu'elles sont souvent liées et les gains en performance ne s'additionnent pas.

En effet, il serait souhaitable de pouvoir, en ajoutant une grille à un dispositif photoconducteur, réduire le courant d'obscurité d'une part et de maximiser la réponse d'autre part. Afin d'évaluer cela j'ai mesuré le courant d'obscurité, le photocourant et le temps de réponse d'un même film de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure à $2.5 \mu\text{m}$ sur une grille en verre ionique LaF_3 , décrite dans le chapitre précédent, pour différentes valeurs de la tension de grille, voir Figure 60. La première chose que l'on note sur cette figure est la similitude entre les trois graphes. Que ce soit pour le courant d'obscurité, le photocourant ou le temps de réponse, ils ont une forme en « V » avec un minimum autour de -3 V . La courbe de transfert (Figure 60a.) présente un caractère ambipolaire de type légèrement n avec un minimum de conduction vers -3 V . La modulation du courant d'obscurité par la grille est de plus de deux ordres de grandeur. L'échantillon est ensuite illuminé par une diode laser à $1.55 \mu\text{m}$ de puissance 4 mW . L'intensité lumineuse est modulée électriquement par un signal créneau à 1 kHz . Le photocourant est extrait en mesurant l'amplitude de la variation du courant en fonction du temps et de l'illumination. La Figure 60b. présente l'amplitude du photocourant en fonction de la tension de grille. Comme pour le courant d'obscurité, le photocourant atteint un minimum vers -2.5 V de tension de grille. Cependant l'amplitude de la modulation du photocourant est bien plus faible (environ un facteur 10) que celle du courant d'obscurité (plus de 2 ordres de grandeur).

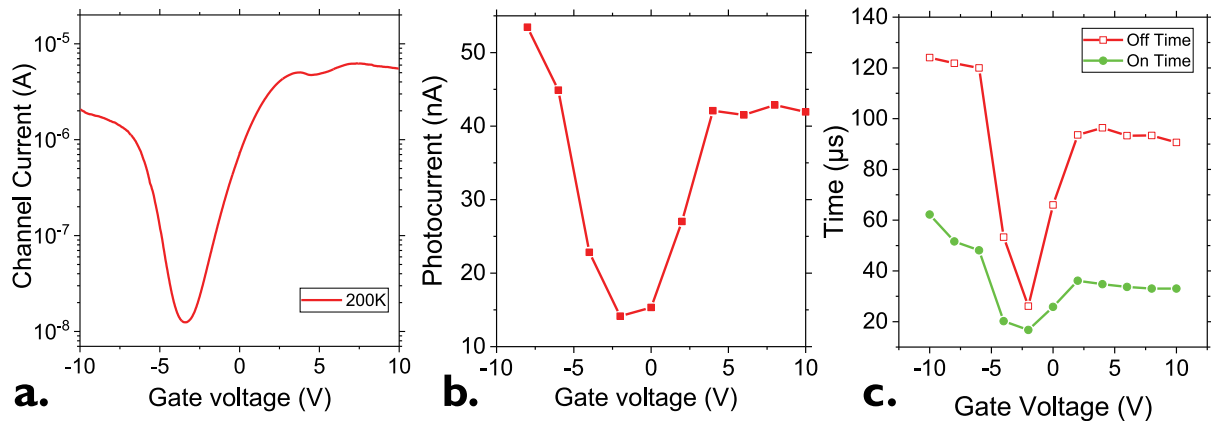


Figure 60 a. Courbe de transfert d'un film de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure $2.5 \mu\text{m}$ avec une grille en verre ionique LaF_3 à 200 K sous 0.5 V de tension drain-source. b. Évolution du photocourant dans le film décrit en a. pour différentes valeurs de tension de grille sous illumination par un laser à $1.55 \mu\text{m}$ et 4 mW . La lumière est modulée (on/off) électriquement à 1 kHz . c. Temps de réponse du phototransistor décrit en a. extrait par un modèle à une simple exponentielle pour différentes valeurs de tension de grille. En vert le temps d'excitation et en rouge le temps de relaxation.

On note alors une augmentation du rapport signal-sur-bruit lorsque prépare l'échantillon à une tension de grille correspondant au minimum de conduction. Cette augmentation n'est pas due à une augmentation de la réponse au point de fonctionnement mais à une forte diminution du courant d'obscurité. En d'autres termes, le courant d'obscurité diminue plus vite que le photocourant vers le point de conduction minimale, d'où un rapport signal-sur-bruit exalté.

Le photocourant n'est pas la seule propriété à suivre la courbe de transfert. C'est également le cas du temps de réponse du détecteur comme présenté Figure 60c. Les temps caractéristiques d'excitation τ_{ON} et de relaxation τ_{OFF} sont extraits des mesures de photocourant à 1 kHz par un modèle à simple exponentielle pour différentes valeurs de la tension de grille. On note que la dynamique sous injection de trous est légèrement plus lente que sous injection d'électrons d'environ 20%. L'origine de cette variation de la dynamique des porteurs pourrait provenir du transport. Dans ce cas, elle proviendrait de la variation de la constante RC du film. Cela paraît peu probable car la dynamique est la plus rapide vers le minimum de conduction ce qui correspond à un maximum de la résistance et donc de la constante RC. La seconde hypothèse, concernant la variation de la dynamique avec la tension de grille, pourrait provenir des mécanismes de piégeage et recombinaison. Les centres de recombinaison situés au milieu de la bande

interdite deviennent inefficaces lorsque le niveau de Fermi se situe dans l'une des bandes de valence ou de conduction car ils ne peuvent, dans ce cas, pas changer leur état de charge. On s'attend donc à des dynamiques lentes, c'est-à-dire une recombinaison lente, dans ce cas. À l'inverse, lorsque le niveau de Fermi se trouve proche du milieu de la bande interdite (vers le minimum de conduction observé sur la courbe de transfert), ces centres de recombinaison peuvent changer leur état de charge et deviennent alors des centres de recombinaison efficaces, ce qui tend à accélérer les dynamiques de recombinaison. Cette hypothèse correspond bien à ce qui est observé Figure 60c. où l'on a les dynamiques les plus rapides pour des tensions de grilles correspondant au niveau de Fermi au milieu de la bande interdite ($-5\text{ V} - -2\text{ V}$). Lorsque le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence (tensions de grilles $< -5\text{ V}$) ou de la bande de conduction (tensions de grilles $> -2\text{ V}$) on observe des dynamiques plus lentes (jusqu'à un facteur 6).

Les observations faites concernant les variations simultanées du courant d'obscurité, du photocourant et du temps de réponse en fonction de la tension de grille ne sont pas spécifiques au cas d'un film de nanocristaux de HgTe avec une grille en LaF₃. Ce comportement est commun à la plupart des phototransistors à base de nanocristaux^{108,116} et pas seulement à HgTe. C'est pourquoi j'ai intitulé ce paragraphe le « diktat » du transistor. Dans la seconde partie de ce chapitre je présenterai une voie permettant de le dépasser afin d'obtenir un phototransistor pour lequel la réponse est maximale lorsque le courant d'obscurité est minimal.

4.1.D Le produit gain-bande passante

Le produit gain-bande passante est un paramètre courant en électronique pour caractériser un amplificateur ou un transistor. Il est défini comme étant le produit entre le gain (rapport entre l'entrée et la sortie) avec la bande passante mesurée pour ce gain. Dans le cas d'un transistor, on parle également de fréquence de transition f_T la fréquence maximale donnant un gain supérieur à 1.¹⁴² Ce produit est, dans la plupart des cas, constant. Cela qui signifie qu'une augmentation du gain (ici de la photoréponse) s'accompagne d'une diminution de la bande passante donc une augmentation du temps de réponse. Cela se vérifie sur les mesures temporelles du photocourant présentées Figure 61a. Un phototransistor dont le canal est constitué de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure $2.5\text{ }\mu\text{m}$ est illuminé par une diode laser à 1 kHz pour différentes valeurs de tension de grille (grille en verre ionique LaF₃). De ces courbes on peut extraire l'amplitude du photocourant et le temps de réponse comme discuté dans le paragraphe précédent. La Figure 61b rassemble les différents résultats normalisés par leur valeur au minimum de la réponse (gain de 1). Sous injection de trous (tensions de grille négatives), le gain atteint un facteur 4 et sous injection d'électrons (tensions de grille positives), il atteint un facteur 3. Le temps de réponse varie de façon similaire avec la grille. Lorsque l'on calcule le produit gain bande passante en multipliant le gain par l'inverse du temps de réponse on obtient la courbe orange. On note que le produit gain bande passante est quasiment constant sur l'ensemble de la gamme de tensions de grille et sa valeur moyenne est de 1. On a donc bien un dispositif qui fonctionne à un produit gain bande passante constant comme la plupart des amplificateurs.

Cela souligne une nouvelle fois la nécessité de développer un phototransistor dont la réponse serait exaltée au niveau du minimum conduction dans le noir afin de combiner une large bande passante avec une grande réponse.

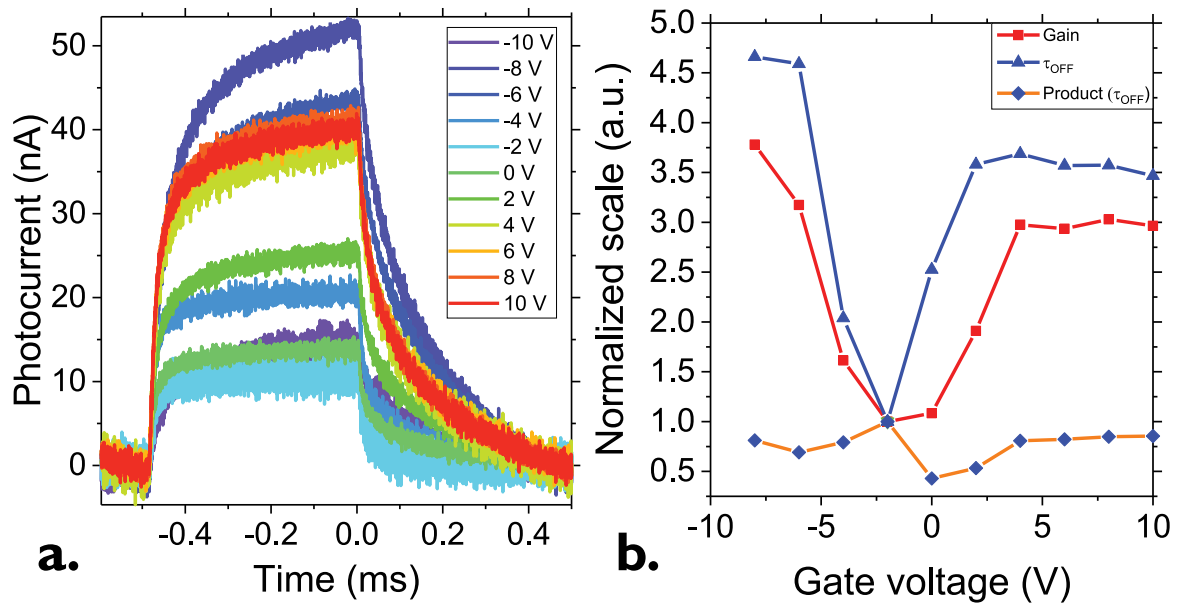


Figure 61 a. Photocourant en fonction du temps pour un film de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure $2.5 \mu\text{m}$ pour différentes tensions de grille. La grille est en verre ionique LaF_3 et l'illumination est assurée par une diode laser à $1.55 \mu\text{m}$ modulée à 1 kHz. b. Gain, temps d'excitation, temps de relaxation normalisés ainsi que les produits gain bande passante respectifs en fonction de la tension de grille. Ces paramètres sont extraits des données de a. Le produit gain bande passante est obtenu en multipliant le gain par l'inverse du temps caractéristique (d'excitation ou de relaxation).

4.2 Vers la formation d'une jonction p-n au sein du canal

Les phototransistors sont des dispositifs prometteurs en permettant un contrôle fin de la densité de porteur dans le film et un ajustement de la réponse à l'aide de la tension de grille. Cependant leur défaut majeur est que ces deux aspects sont liés et le point de fonctionnement optimal, rendant le matériau intrinsèque et diminuant le courant d'obscurité, ne correspond pas au point de fonctionnement maximisant la réponse. Les phototransistors sont avant tout des transistors à effet de champ et, dans un mode de fonctionnement classique, la courbe de réponse suit la courbe de transfert. Le seul levier possible est le choix de la grille qui va influencer la valeur de la tension de grille à appliquer pour atteindre ce point de fonctionnement. En effet comme je l'ai présenté dans le chapitre trois, les gammes de tensions de grille à appliquer varient en fonction de la capacité de la grille. Ainsi une grille diélectrique SiO_2 nécessite une variation de la tension de grille d'une centaine de volts pour déplacer le niveau de Fermi de la bande de valence à la bande de conduction alors qu'une grille électrolytique se contente de 4 V pour réaliser la même opération. Au-delà du côté intégration, qui peut être facilité par l'application de tensions faibles pour contrôler une grille, cela permet d'utiliser le transistor à effet de champ dans un mode particulier où la tension de grille devient comparable à la tension drain-source aux bornes du canal. Ce mode de fonctionnement permet d'induire un dopage inhomogène dans le canal et donc ouvre de nouvelles perspectives en termes de points de fonctionnement, notamment la possibilité d'induire une jonction p-n planaire au sein du canal pour améliorer la dissociation de charges.

Un autre degré de liberté se trouve dans le choix des électrodes de drain et de source. La plupart des transistors à effet de champ utilisent des électrodes métalliques, souvent en or, pour assurer le contact électrique aux bornes du canal. Ces électrodes sont faciles à fabriquer et offrent une faible résistance de contact. Cependant, ces électrodes, une fois déposées sur le substrat servant de grille, par leur nature métallique, écrantent le champ électrique généré par la grille. Par ailleurs, leur densité de porteurs n'est pas ajustable ce qui fait qu'elles ne peuvent pas être sélectives à un type de porteur en particulier, toujours dans l'optique d'améliorer la dissociation de charges.

Je me suis donc tourné vers des électrodes en graphène qui offrent à la fois une transparence pour le champ électrique induit par la grille mais également une densité de porteurs ajustable.

La suite de cette section est dédiée à l'élaboration d'un phototransistor à base de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure $2.5 \mu\text{m}$ sur une grille en verre ionique LaF_3 dont les électrodes de drain et de source sont en graphène. Cela permet d'accéder à un point de fonctionnement permettant de minimiser le courant d'obscurité, tout en favorisant l'extraction et la collection des porteurs grâce à la formation d'une jonction $p-n$ au sein du canal. La détectivité spécifique du dispositif se trouve alors augmentée de deux ordres de grandeur par rapport au même dispositif sans la formation de la jonction $p-n$. Il conserve par ailleurs un temps de réponse de $10 \mu\text{s}$ ce qui contraste fortement avec d'autres phototransistors utilisant des hétérostructures graphène/nanocristaux.

4.2.A Hétérostructures graphène/nanocristaux

L'idée d'associer des matériaux 2D tels que le graphène ou d'autres dichalcogénures de métaux de transition (MoS_2 , MoSe_2 , etc.) n'est pas nouvelle et fait suite à l'engouement créé par la grande mobilité et la structure électronique particulière de ces matériaux. Quelques exemples de la littérature associant des nanocristaux de HgTe ou PbS avec des matériaux 2D sont présentés Figure 62.^{143,144} Dans ces deux exemples, la motivation est de découpler l'absorption des photons, du transport des photo-charges. Les nanocristaux sont réputés pour leur simplicité de fabrication et leur grande accordabilité spectrale. Cependant, cela se fait au prix d'une mobilité électronique réduite par rapport à un matériau massif en raison du mécanisme de transport par sauts entre particules qui contrôle le transport. L'idée est donc de réaliser un phototransistor avec un matériau dont la mobilité est grande (jusqu'à $60\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'ambiante pour le graphène¹⁴⁵ et $18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le MoS_2 ¹⁴³) devant la mobilité du film de nanocristaux ($10^3 - 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Pour rendre ce phototransistor sensible dans l'infrarouge, un film de nanocristaux est déposé sur le canal en graphène. Ainsi, lorsqu'un photon est absorbé, une paire électron-trou est générée et l'un des porteurs (le trou dans la Figure 62a. ou l'électron dans la Figure 62c-d) est transféré au matériau 2D de grande mobilité tandis que l'autre porteur reste piégé dans le film de nanocristaux. Le piégeage d'un des porteurs permet à l'autre de pouvoir circuler plusieurs fois dans le canal avant de se recombiner et cela génère du gain électrique. Les auteurs rapportent des gains de l'ordre de 10^5 à 10^8 par photon absorbé. Cela se traduit, comme présenté Figure 62b. par une réponse très élevée pouvant atteindre $4 \cdot 10^7 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ alors que les mêmes films de nanocristaux sans le canal en matériau 2D présentent des réponses de l'ordre de quelques dizaines de $\text{mA} \cdot \text{W}^{-1}$.

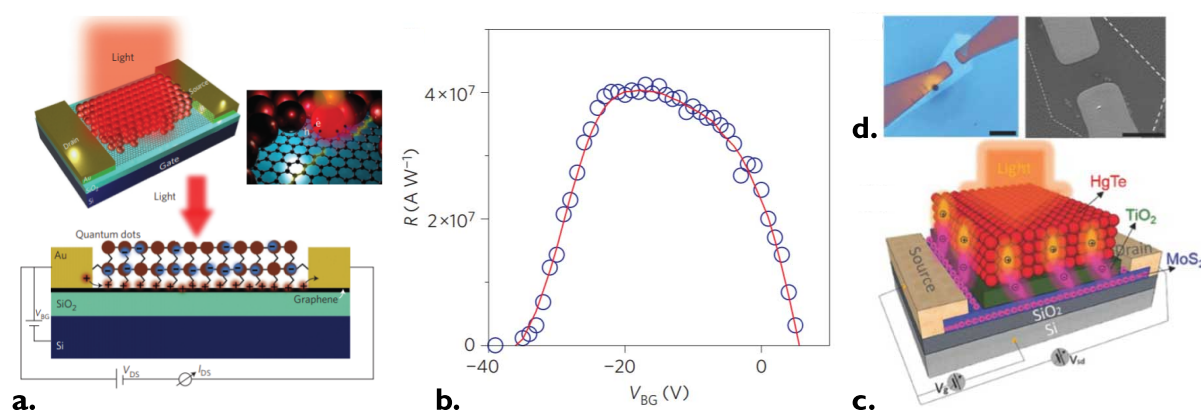


Figure 62 Hétérostructures 2D/0D. a. Schéma d'un phototransistor composé d'une grille diélectrique en SiO_2 et d'un canal en graphène recouvert de nanocristaux de HgTe absorbant dans le proche infrarouge. b. Courbe de réponse en fonction de la tension de grille du dispositif décrit en a. Les figures a-b sont adaptées de la réf¹⁴⁴. Schéma d'un phototransistor composé d'une grille en SiO_2 et d'un canal en MoS_2 recouvert par une couche de TiO_2 et des nanocristaux de HgTe. La figure c. est adaptée de la réf¹⁴³.

Des gains si élevés ne s'obtiennent cependant pas sans compromis. Si la détectivité spécifique de ces dispositifs atteint 10^{12} Jones dans le proche infrarouge, cela se fait au détriment du temps de réponse. En effet, cette valeur de détectivité est donnée pour des basses fréquences (1 Hz pour ces deux exemples). Si le temps de montée peut être de l'ordre de la dizaine de ms, le temps de descente lorsque l'illumination cesse est lui beaucoup plus long et peut atteindre la seconde. Cela est dû à la lente dynamique de dépiégeage des porteurs dans la couche absorbante. En effet une fois dans le canal de graphène les porteurs ont tendance à y rester, ce qui profite au gain mais n'aide pas à la recombinaison avec les porteurs piégés dans le film. Durant tout ce temps, le courant diminue lentement même une fois l'excitation terminée. Ce temps peut être réduit en appliquant des pulses électriques sur la grille afin de réduire la barrière de potentiel empêchant la recombinaison. Malgré ces stratégies mises en place afin de réduire le temps de relaxation, le temps de réponse de ces dispositifs ne descend pas sous la dizaine de ms ce qui est prohibitif pour viser des applications telles que l'imagerie qui nécessitent des fréquences d'opération au-delà du kHz.

La stratégie que j'ai choisie s'inspire de ces concepts au niveau de l'association d'un matériau 2D avec des nanocristaux sensibles dans l'infrarouge, mais diffère de ces derniers par le fait que le graphène est utilisé uniquement comme électrode et non comme canal. Il n'y a donc plus de découplage entre l'absorption et le transport mais l'on conserve le côté densité de porteurs ajustable au niveau des électrodes par rapport à des électrodes métalliques classiques. Je tire également partie de la transparence dans l'infrarouge du graphène qui pourra, dans un second temps, être utilisée pour un éclairage face arrière. En plus de la transparence dans l'infrarouge, le graphène s'avère « transparent » au champ électrique induit par la grille grâce à sa grande capacité quantique sur laquelle je reviendrai. Le champ se propage alors, non seulement au milieu du canal entre les électrodes de drain et de source, mais également au-dessus de ces dernières.

4.2.B Fabrication et caractérisation des différents éléments

Les exemples décrits dans le paragraphe précédent utilisent un canal en graphène. Ce dernier peut alors être réalisé avec des feuilles de graphène exfoliées à partir de graphite et déposées sur un substrat. Les électrodes de drain et de source sont réalisées a posteriori par lithographie et s'adaptent à la forme du morceau de graphène. Cela n'est pas possible pour la géométrie choisie ici. Le but est de réaliser des électrodes interdigitées en graphène, semblables à celle que l'on réalise en or. Pour ce faire le graphène mécaniquement exfolié n'est pas le bon candidat puisqu'il ne permet pas d'obtenir de grandes surfaces. La solution retenue est du graphène dont la croissance est réalisée par *Chemical Vapor Deposition* (CVD), cette dernière ainsi que l'étape de transfert vers le substrat de LaF_3 sont réalisées par la société Grapheal¹⁴⁶. En résumé, le processus qu'ils utilisent est le suivant. Du méthane (CH_4) est utilisé comme source de carbone dans un réacteur chauffé à 1000 °C et est ensuite réduit par du dihydrogène conduisant à la formation de graphène monocouche.¹⁴⁷ La croissance est réalisée sur des feuilles de cuivre, le graphène doit donc être transféré par la suite sur le substrat de LaF_3 . Pour se faire, le graphène est encapsulé par une couche de PMMA déposée par-dessus et le substrat de cuivre est gravé chimiquement pour libérer l'ensemble graphène-PMMA. Ce dernier peut alors être transféré mécaniquement sur le substrat de LaF_3 et le PMMA est dissout dans un bain d'acétone.¹⁴⁸ On obtient à la suite de cette étape un dépôt pleine plaque d'une monocouche de graphène sur un substrat de LaF_3 , voir Figure 63a-b.

L'étape suivante est la gravure de cette couche de graphène afin de créer un motif d'électrodes interdigitées. Toutes ces étapes de lithographie ont été réalisées en collaboration à l'IPCMS à Strasbourg par J-F. Dayen et U. Noubé. Une lithographie laser ($\mu\text{PGI}01$) et une gravure par un plasma d'argon et d'oxygène (Reactive Ion Etching ou RIE) sont réalisées afin de révéler le motif des électrodes, soit 50 interdigitées de 10 μm de large sur 750 μm de long et espacées de 10 μm voir Figure 63c. et Figure 64a. Des motifs carrés sont également gravés de part et d'autre du motif afin de permettre la reprise des contacts. Ces motifs carrés sont recouverts d'or dans une seconde étape de lithographie pour permettre un contact plus facile lors de la caractérisation de l'échantillon.

La dernière étape, que j'ai réalisée au laboratoire, consiste à déposer les nanocristaux de HgTe. Le choix de la taille des nanocristaux de HgTe est motivé par la réalisation d'une jonction $p-n$ au sein du canal du transistor. Pour ce faire, un matériau ambipolaire est nécessaire. Le choix s'est donc naturellement porté sur les nanocristaux de HgTe dont la longueur d'onde de coupure se trouve à 2.5 μm qui sont de nature ambipolaire légèrement n (voir Figure 66a.). Les nanocristaux sont synthétisés selon la procédure développée par Keuleyan *et al.*²⁴ et décrite en annexe 6.1. Afin d'avoir un bon couplage entre les particules, ainsi qu'une bonne conductivité du film, un échange de ligands en phase liquide est réalisé et conduit à l'obtention d'une encre de nanocristaux de HgTe, décrite en annexe 6.2. La chimie de surface des particules dans l'encre est un mélange entre HgCl_2 et du mercaptoéthanol (MPOH).⁴⁴ Cette encre concentrée est alors déposée par *spin-coating* sur les électrodes en graphène précédemment préparées. Le dépôt est réalisé à 1200 tr/mn pendant 180 s et 400 tr/mn² d'accélération, puis une étape de séchage à 3000 tr/mn pendant 60 s. L'échantillon est ensuite placé sous vide primaire pendant 2h afin d'assurer l'évaporation complète du solvant (DMF). L'épaisseur du film est mesurée à l'aide d'un profilomètre Dektak et vaut 150 nm. Les électrodes de contacts sont alors nettoyées à l'aide d'un coton-tige pour permettre un bon contact électrique dans le cryostat. La dernière étape avant de pouvoir mettre l'échantillon dans le cryostat consiste à assurer un contact électrique sur l'électrode de grille ainsi qu'une isolation de cette dernière par rapport à la masse du cryostat. Pour se faire l'échantillon est collé à la laque d'argent sur un substrat de saphir (Al_2O_3) recouvert de 85 nm d'or. Le saphir a été préféré au verre car il a un meilleur coefficient de diffusion thermique que le verre (35-40 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ contre 1.2 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le verre). L'échantillon est alors prêt à être placé dans le cryostat pour y être caractérisé.

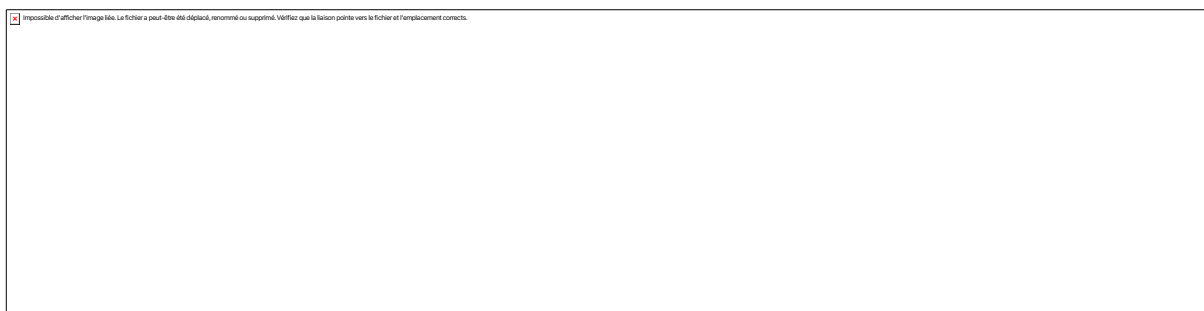


Figure 63 Étapes de fabrication de l'hétérostructure $\text{LaF}_3/\text{Graphène}/\text{HgTe}$. a. Dépôt de l'électrode de grille sur la face arrière du substrat de LaF_3 . b. Transfert d'une monocouche de graphène dont la croissance est réalisée par CVD sur le substrat de LaF_3 . c. Gravure d'un motif d'électrodes interdigitées espacées de 10 μm par lithographie laser suivie d'une gravure du graphène par RIE (plasma Ar et O_2). d. Dépôt d'une encre de nanocristaux de HgTe avec une chimie de surface HgCl_2 et MPOH par *spin-coating* sur les électrodes interdigitées en graphène.

Avant de caractériser l'ensemble de l'hétérostructure, il est nécessaire de s'intéresser à chaque élément de façon indépendante. Dans un premier temps, je me suis intéressé à la caractérisation des électrodes interdigitées en graphène. La Figure 64a. présente un assemblage d'images de microscopie optique des électrodes interdigitées en graphène. Afin de s'assurer que le motif correspond bien à du graphène et non à des résidus de lithographie, le pic Raman 2D du graphène est retenu comme élément discriminant. À l'aide d'un montage de nano-Raman au C2N (A. Ouerghi et J. Chaste), une carte de l'intensité du pic 2D a pu être obtenue, voir Figure 64c. Les zones rouges correspondent à la présence de graphène. La Figure 64b. montre deux spectres Raman extraits de la carte. On voit la nette différence entre une zone comportant du graphène par rapport à une zone de LaF_3 vierge. La largeur à mi-hauteur du pic vaut 46 cm^{-1} , c'est une valeur légèrement plus élevée que celle obtenue avec du graphène exfolié mécaniquement.¹⁴⁹ Cela provient probablement des variations de contraintes à l'échelle nanométrique¹⁵⁰ dues au processus de transfert du graphène de son substrat de croissance vers le substrat de LaF_3 . Cette mesure de spectroscopie Raman confirme bien que le graphène a été totalement gravé entre les électrodes.

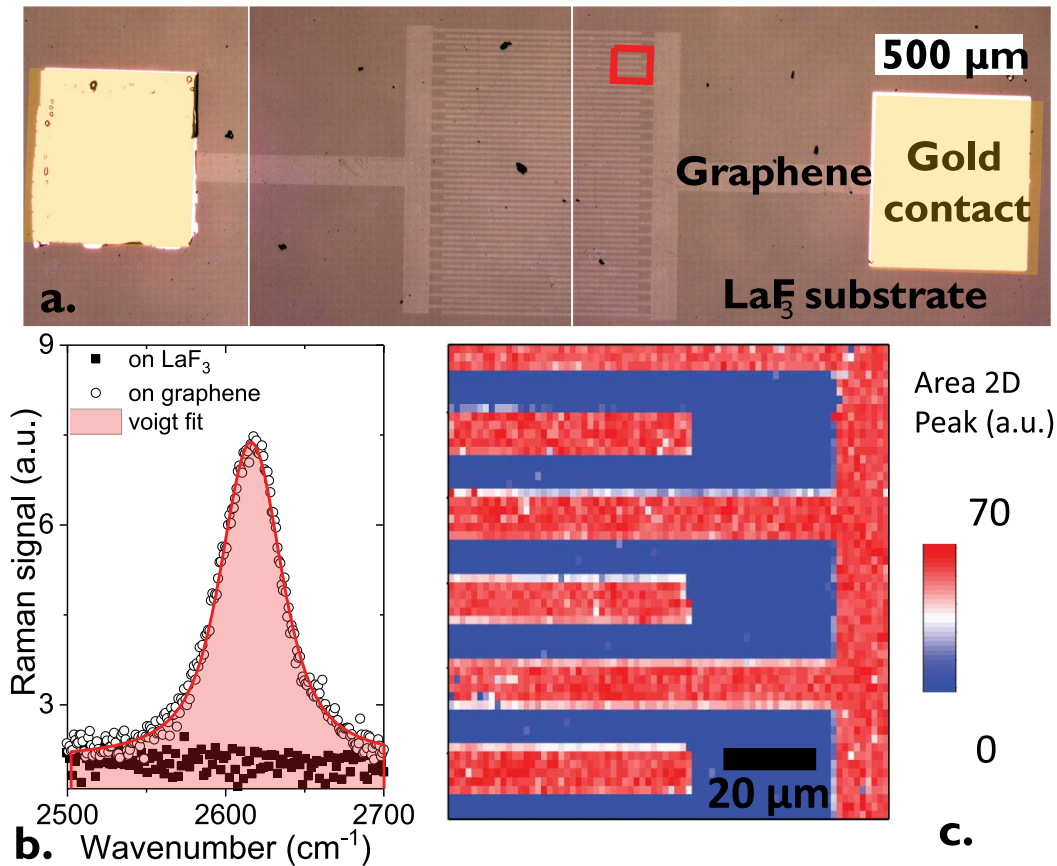


Figure 64 Électrodes interdigitées en graphène. *a.* Images de microscopie optique assemblées pour montrer l'ensemble du motif gravé. Le fond correspond au substrat de LaF_3 , les lignes plus claires au graphène et les carrés jaunes aux contacts d'or des électrodes de drain et de source. *b.* Spectres Raman centrés sur le pic 2D du graphène réalisés sur une zone couverte de graphène et sur une zone sans graphène. *c.* Carte de l'intensité du pic Raman 2D (2616 cm^{-1}) en fonction de la position sur l'échantillon. La zone mesurée correspond au carré rouge de la figure *a.* Les zones rouges sont couvertes de graphène.

Afin de caractériser les propriétés de transport du graphène composant les électrodes, Ulrich Noubé, de l'IPCMS a réalisé une barre de Hall (Figure 65) en graphène en parallèle et s'en sert de canal de graphène pour la mesure de la courbe de transfert du graphène sur un substrat de LaF_3 . Une courbe de transfert est alors mesurée en configuration 4-pointes afin de mesurer la conductivité du graphène en fonction de la tension de grille, voir Figure 66b. Le graphène présente un caractère ambipolaire avec un minimum de conductance au point de Dirac. Ce point est atteint pour une tension de grille de -4.2 V appelé V_D par la suite. Ce décalage par rapport à 0 suggère un transfert de charge entre le substrat de LaF_3 et le graphène qui déplace le niveau de Fermi au-dessus du point de Dirac. La valeur de la tension de grille associée au point de Dirac permet de remonter à la position relative du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac à travers l'équation¹⁵¹ :

$$E_F = \hbar v_f = \sqrt{\frac{\pi C_{\text{LaF}_3}}{e} (V_G - V_D)} = 0.27 \text{ eV} \quad (30)$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite, v_f la vitesse de Fermi¹⁵² égale à $8 \cdot 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, C_{LaF_3} la capacité de la grille LaF_3 ($0.4 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ¹¹⁰) et e la charge élémentaire.

Je me suis intéressé à la mesure de la courbe de transfert du film de nanocristaux de HgTe seul. Il présente également un caractère ambipolaire légèrement n avec un point de neutralité V_0 à -2.3 V de tension de grille, voir Figure 66a. Des mesures de photoémissions réalisées lors de runs synchrotrons précédents⁷⁸ confirment le caractère n du matériau avec une valeur de $V_B - E_F$ de 0.3 eV pour une énergie de bande interdite de 0.5 eV .

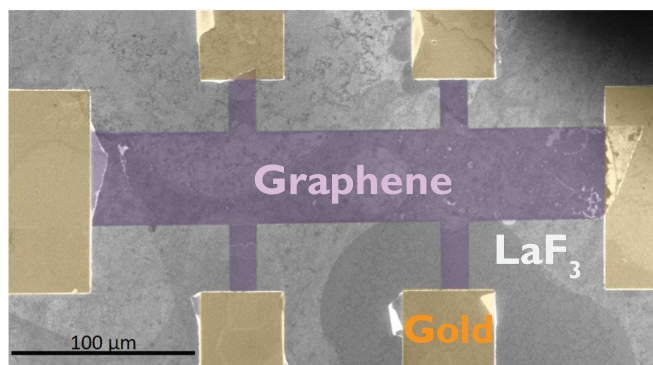


Figure 65 Image de microscopie d'une barre de Hall en graphène utilisée pour mesurer la courbe de transfert d'un canal de graphène préparé dans les mêmes conditions que les électrodes interdigitées sur un substrat de LaF_3 . La zone violette correspond au graphène alors que la zone jaune correspond à des contacts d'or.

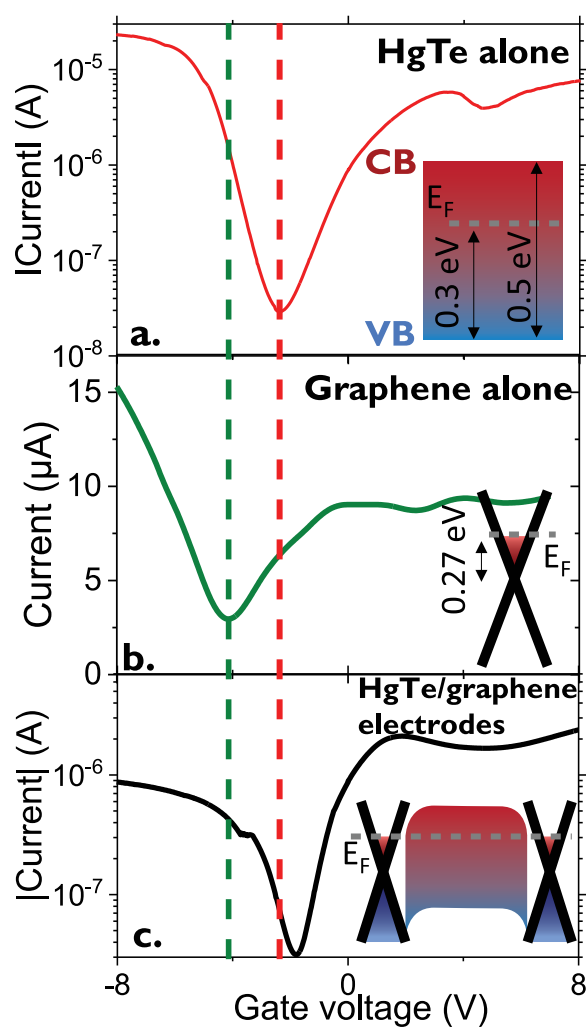


Figure 66 Propriétés de transport du film de HgTe, du canal de graphène et de l'hétérostructure. a. Courbe de transfert d'un film de HgTe sur un substrat de LaF_3 à 220 K. En insert, le spectre électronique de ces nanocristaux de HgTe seuls. b. Courbe de transfert d'une barre de Hall en graphène sur un substrat en LaF_3 à 240 K. En insert, la structure électronique du graphène seul. c. Courbe de transfert d'un film de nanocristaux de HgTe connecté par des électrodes en graphène sur un substrat de LaF_3 à 220 K. En insert, le schéma de la structure électronique d'une jonction graphène/HgTe/graphène en prenant le point de Dirac à 4.6 eV du niveau du vide¹⁵¹ et le niveau de Fermi 0.27 eV au-dessus.

La courbe de transfert de HgTe sur des électrodes en graphène (voir Figure 66c), conserve un caractère ambipolaire avec un point de neutralité vers -1.8 V de tension de grille. Cette valeur est très proche du point de neutralité obtenu pour les nanocristaux sur des électrodes en or. Le moment où la nature des porteurs majoritaires change dans le graphène se traduit un point d'inflexion sur la courbe pour une tension de grille proche du point de Dirac ($V_{GS} = -3.6$ V). Ces mesures de courbes de transfert permettent de déterminer l'alignement de bande dans la structure graphène/HgTe/graphène, voir insert Figure 66c. Le niveau de Fermi se trouve au-dessus du point de Dirac dans le graphène et dans la partie supérieure de la bande interdite dans le film de nanocristaux.

Les différents éléments de la jonction étant caractérisés, il est maintenant possible de regarder comment évolue cet alignement de bande lorsque que l'on fait varier à la fois la tension de grille mais également la tension drain-source.

4.2.C Alignement de bande sous grille

L'intérêt principal de l'hétérostructure graphène/HgTe/graphène sur une grille de LaF_3 est la possibilité de moduler la densité de porteurs au sein des électrodes en graphène par le biais de la tension de grille. Cependant, l'usage d'une grille en LaF_3 et d'un matériau ambipolaire permet d'utiliser cette modulation de la densité de porteurs de façon plus intéressante encore. La grande capacité de la grille LaF_3 permet de réduire la gamme de tensions de grille à appliquer pour faire passer l'ensemble d'un caractère p à n par rapport à une grille classique SiO_2 . On obtient un effet similaire en appliquant une tension de grille 5 fois inférieure. Grâce à cela, on peut faire fonctionner le transistor dans un régime particulier où la tension de grille est comparable à la tension drain-source. Dans un transistor classique on cherche, au contraire, à éviter ce régime car on souhaite induire un dopage homogène dans le canal afin de réaliser des mesures de transport par exemple.

Dans le cas présent, pour amener le système au point de neutralité, il suffit d'appliquer une tension de grille de l'ordre de -2 V. Il faut cependant garder à l'esprit que, lorsque l'on applique une tension de grille, cela se fait par rapport au potentiel de l'électrode de source (V_{GS}). Si la tension V_{GS} est grande devant la tension drain-source V_{DS} , la tension de grille-drain, entre la grille et l'autre côté du canal est très proche de V_{GS} . Ce n'est pas le cas ici où les deux tensions sont dans la même gamme. Ainsi, si l'on choisit une tension $V_{GS} = -2.5$ V, on se trouve à gauche du point de neutralité et le système se trouve dopé p . En appliquant une tension drain-source $V_{DS} = 1$ V, on a, d'après la loi des mailles, une tension grille-drain $V_{GD} = V_{GS} - V_{DS} = -1.5$ V et on se trouve à droite du point de neutralité donc avec un système dopé n . Cela permet donc en de générer un dopage inhomogène au sein du canal qui se traduit en la formation d'une jonction p - n planaire comme illustré Figure 67a.

Une fois le principe de fonctionnement établi, j'ai caractérisé plus précisément les différents régimes d'opération de la jonction en fonction de la tension de grille et de la tension drain-source. Pour cela j'ai mesuré le courant d'obscurité en fonction de la tension drain-source pour différentes valeurs de la tension de grille. Ces courbes I-V sont présentées Figure 68 et peuvent être divisées en 4 groupes distincts, entre des courbes ohmiques sans comportement rectificateur et des courbes asymétriques signes de la formation d'une jonction p - n . Cela représente un grand nombre de courbes et pour une meilleure compréhension je les ai représentées sous la forme d'un diagramme de phase, sur la Figure 67b. Sur cette figure, l'asymétrie de la courbe I-V est représentée en fonction de la tension de grille V_{GS} et de la tension drain-source V_{DS} . L'asymétrie est définie ici comme étant le rapport entre le courant à une tension V_{DS} et le courant à la tension $-V_{DS}$ pour une même tension de grille. Les deux lobes rouges représentent alors des domaines d'existence d'une jonction p - n (courbe I-V non ohmique et rectificative). Trois zones se distinguent alors sur ce diagramme.

- Pour des tensions de grilles $V_{GS} > V_0$ (zone I) plus grandes que le point de neutralité du film de HgTe on observe des courbes I-V symétriques et quasi ohmiques, voir Figure 67f. Dans cette condition, le niveau de Fermi reste au-dessus du point de Dirac pour les deux

électrodes et l'ensemble du film est dopé n . Des jonctions n - n' se forment à l'interface entre le graphène et HgTe.

- Lorsque la tension $V_0 > V_{GS} > V_D$ (zone II), les courbes I-V deviennent asymétriques avec des valeurs nettement supérieures à 1 sur le diagramme de phase Figure 67b. On peut voir des exemples de ces courbes I-V Figure 68d-e. Chacun des deux lobes rouges est le résultat d'une configuration particulière de l'hétérojonction. Je reviendrai sur chacune d'elles plus loin.
- Pour des tensions de grille inférieures à V_D (zone III), les deux électrodes de graphène ainsi que le film de HgTe deviennent dopés p et les courbes I-V ont à nouveau un caractère ohmique et symétrique, voir Figure 68c. Les jonctions formées sont alors de type p - p' .

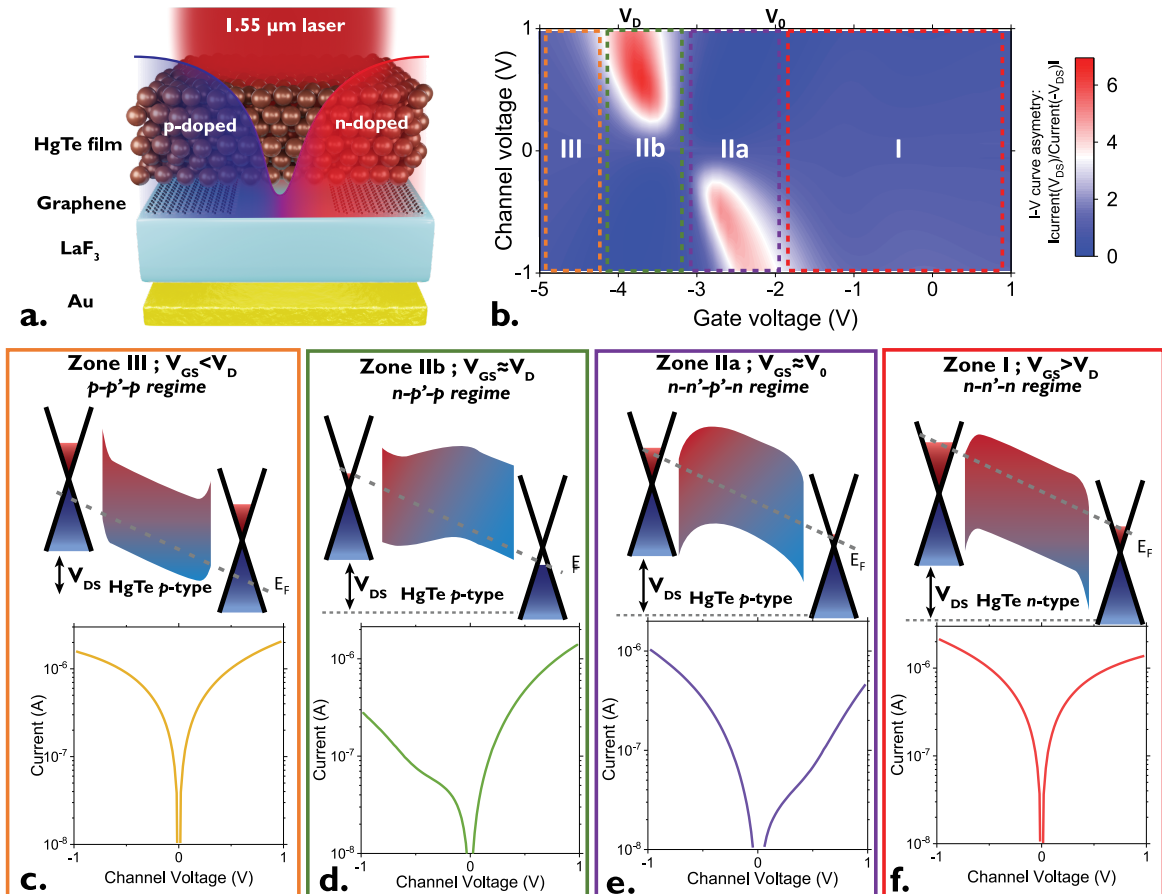


Figure 67 Diagramme de phase de l'hétérostructure graphène/HgTe/graphène. a. Schéma du dispositif illustrant le dopage inhomogène au sein du canal et la formation d'une jonction p - n . b. Carte 2D illustrant l'asymétrie de la courbe I-V pour différentes valeurs de tensions drain-source et de tensions de grille. L'asymétrie est définie comme étant le rapport entre le courant à une tension V_{DS} et le courant à la tension $-V_{DS}$ pour une même tension de grille. Les lobes rouges correspondent aux régions pour lesquelles il y a formation d'une jonction p - n (grande asymétrie de la courbe I-V). c. Alignement de bande de la jonction graphène/HgTe/graphène dans la configuration p - p' - p et la courbe I-V ohmique associée correspondant à la zone III entourée en orange du diagramme de phase en b. d. Alignement de bande de la jonction graphène/HgTe/graphène dans la configuration n - p' - p et la courbe I-V rectificative associée correspondant à la zone IIb entourée en vert du diagramme de phase en b. e. Alignement de bande de la jonction graphène/HgTe/graphène dans la configuration n - n' - p' - n et la courbe I-V rectificative associée correspondant à la zone IIa entourée en violet du diagramme de phase en b. f. Alignement de bande de la jonction graphène/HgTe/graphène dans la configuration n - n' - n et la courbe I-V ohmique associée correspondant à la zone I entourée en rouge du diagramme de phase en b. Toutes les données ont été mesurées à 220 K.

Je reviens maintenant sur la zone II où il y a formation d'une jonction p - n . Cette zone peut être subdivisée en deux sous-zones (IIa et IIb) dans lesquelles le mécanisme de formation de la jonction est

légèrement différent. La première zone dans laquelle apparaît une jonction $p-n$ est lorsque V_{GS} se rapproche du point de neutralité du film de HgTe V_0 . Cela correspond à la formation d'une jonction $p-n$ entre les deux électrodes de graphène dopées n et le film de nanocristaux dopé n à gauche du canal puis p à droite (sur le schéma Figure 68e.). Deux jonctions $p-n$ sont alors mises l'une après l'autre en sens opposé. Lorsque la tension V_{DS} augmente, l'asymétrie augmente en renforçant la formation d'une jonction $p-n$ au sein même du canal de HgTe dans lequel une partie est dopée p tandis que l'autre est dopée n . On a donc une jonction $n-n'-p-n$.

La seconde zone permettant la création d'une jonction $p-n$ (zone IIb) apparaît lorsque V_{GS} s'approche de V_D . Dans ce cas l'application de la tension de grille se traduit par un changement de type de dopage entre les deux électrodes de graphène. Le niveau de Fermi se positionne de chaque côté du point de Dirac pour l'électrode de drain et l'électrode de source, voir schéma Figure 68d. Ainsi une électrode se trouve riche en électron tandis que l'autre est riche en trous et cela abouti à une jonction $p-n$ entre les deux électrodes et le film qui reste majoritairement p . On a alors une jonction $n-p'-p$.

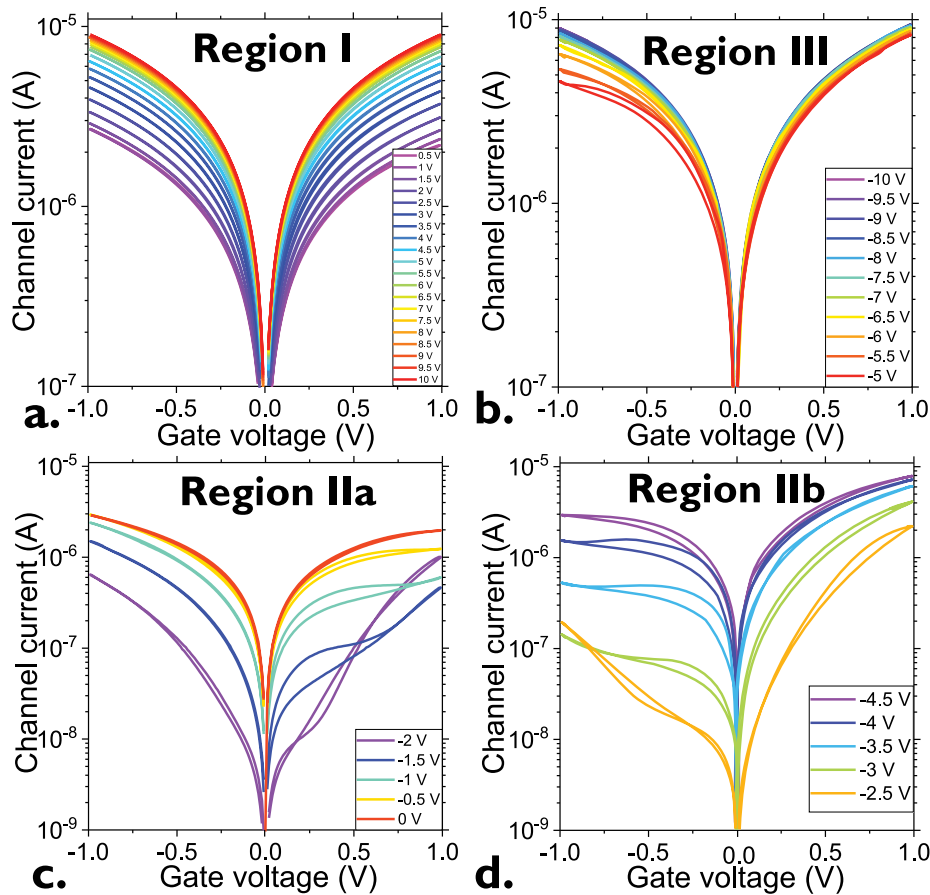


Figure 68 Courbes I-V dans les différents régimes de fonctionnement de la jonction pour différentes valeurs de tension de grille à 220 K. a. Courbes IV ohmiques correspondant à la zone I du diagramme de phase. b. Courbes IV ohmiques correspondant à la zone III du diagramme de phase. c. Courbes IV rectificatives correspondant à la zone IIa du diagramme de phase. d. Courbes IV rectificatives correspondant à la zone IIb du diagramme de phase.

La formation de la jonction $p-n$ est rendue possible par la combinaison de la grande capacité de la grille en LaF_3 , qui permet d'appliquer des tensions de grille comparables aux tensions drain-source, mais aussi par la densité de porteurs ajustable des électrodes de graphène ainsi que son faible écrantage du champ électrique généré par la grille. La densité de charge électrique Δq à l'interface graphène/ LaF_3 de l'électrode de source (resp. de drain) est définie par $\Delta q = C_{TOT} \times V_{GS}$ (resp. $\Delta q = C_{TOT} \times (V_{GS} - V_{DS})$). La capacité totale C_{TOT} est définie par $\frac{1}{C_{TOT}} = \frac{1}{C_{\text{LaF}_3}} + \frac{1}{C_Q}$. C_{LaF_3} est la capacité du substrat en verre ionique LaF_3 mesurée au chapitre trois, comme étant à basse fréquence de l'ordre de $0.4 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ à 220 K. La capacité quantique C_Q traduit le remplissage des bandes du graphène provenant de sa faible densité

d'états et peut être approximée par $C_Q \simeq e^2 D(E_F)$ où e est la charge élémentaire et $D(E_F)$ la densité d'états du graphène au niveau de Fermi.¹⁵³⁻¹⁵⁵ Des mesures expérimentales rapportent des valeurs entre 3 et 10 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ selon le niveau de dopage du graphène. En prenant en compte ces valeurs, cela signifie que la capacité totale est au moins égale à 90% de la valeur de la capacité de LaF_3 et donc 90% des charges induites par la grille se propagent à travers le graphène et contribuent à l'effet de grille au sein de HgTe , au-dessus des électrodes. Ce comportement diffère totalement de ce que l'on pourrait observer avec des électrodes métalliques.

Ce faible écrantage du champ électrique permet alors la propagation de la jonction $p-n$ au-dessus des électrodes, comme illustré Figure 67a sur le schéma. Le rôle du graphène est donc double dans ce dispositif : il permet d'une part d'avoir des électrodes sélectives à un type de porteurs mais contribue également à l'extension spatiale de la jonction ce qui permet à un plus grand volume de nanocristaux d'être exposé au champ induit par la grille.

4.2.D Réponse sous illumination

Après avoir déterminé les points de fonctionnement du dispositif pour induire la formation d'une jonction $p-n$, je vais maintenant présenter ses propriétés de détection infrarouge et les comparer aux résultats obtenus pour un film similaire avec des électrodes métalliques en or. La présence d'une jonction $p-n$ devrait faire apparaître un champ électrique au sein du film entre les zones riches en électrons et celles riches en trous facilitant la séparation des charges.

Pour cela, j'ai mesuré le photocourant dans la jonction graphène/ HgTe /graphène illuminée par une diode laser à 1.55 μm en fonction de la tension de grille, voir Figure 69b. La courbe présente un maximum de photocourant dans le domaine d'existence de la jonction $p-n$ (zone II). Ce comportement est très différent de ce qui avait été obtenu avec d'autres phototransistors et notamment pour un film similaire sur LaF_3 avec des électrodes en or, voir Figure 69a. Dans ce cas on obtenait un minimum de photocourant pour un minimum de courant d'obscurité (diktat du transistor). Ici, à l'aide de la grille LaF_3 et des électrodes en graphène, on dépasse cette limitation et on a une gamme de tensions de grille qui maximise le photocourant alors que le courant d'obscurité y est minimal (Figure 66c). Ce résultat est prometteur pour la détectivité du dispositif puisque, pour la première fois, l'augmentation du rapport signal-sur-bruit peut se faire à la fois par rapport à la réduction du courant d'obscurité et par l'augmentation du photocourant. Précédemment on ne pouvait compter uniquement sur une décroissance plus rapide du courant d'obscurité par rapport au photocourant.

L'autre point que l'on peut noter sur la variation du photocourant avec la tension de grille est la différence d'amplitude du photocourant sous injection de trou ($V_{GS} < 0$) par rapport au photocourant sous injection d'électrons ($V_{GS} > 0$). Cela résulte du caractère n des nanocristaux de HgTe lorsqu'ils ne sont pas soumis à une tension de grille. En injectant des trous dans le système, on le rend plus intrinsèque ce qui réduit le nombre de chemins de recombinaison pour les porteurs minoritaires et donc augmente leur temps de vie. Un temps de vie plus long conduit alors à un plus grand gain photoconducteur.

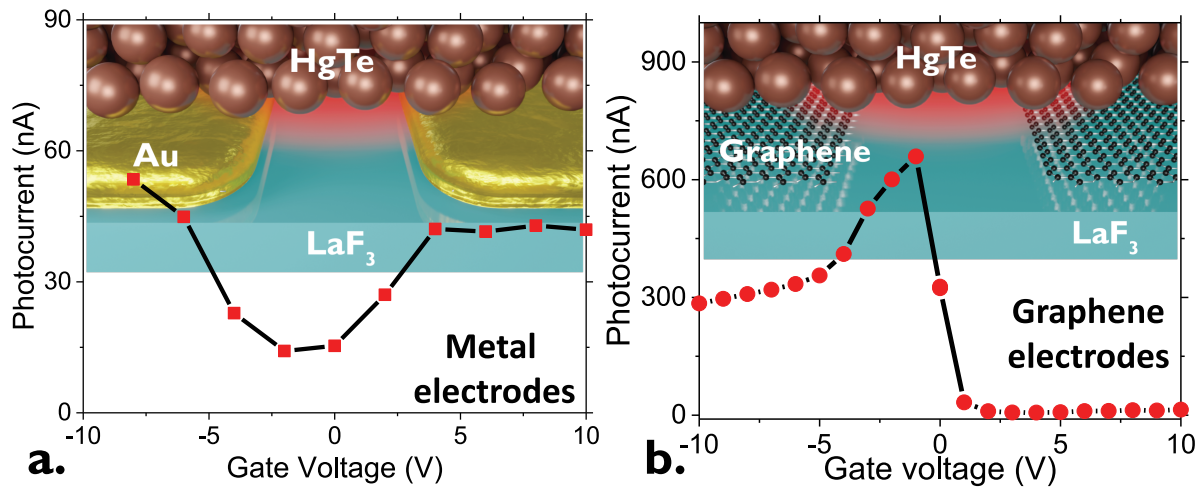


Figure 69 Comparaison de la photo-réponse en fonction de la grille pour a. des électrodes en or et b. les électrodes en graphène. L'arrière-plan des graphes est un schéma de chaque dispositif. La puissance du laser est de 4 mW à 1.55 μm et la température 220 K.

Afin de confirmer la présence dans le film d'une jonction $p-n$, j'ai testé le dispositif en fonctionnement photovoltaïque (sans appliquer de champ électrique extérieur). Sous des tensions de grille positives, aucun signal de photocourant n'est observé lorsque l'on n'applique pas de tension drain-source, voir Figure 70a. Lorsque l'on applique une tension de grille dans la gamme d'existence de la jonction $p-n$, on observe du photocourant à 0 V de tension drain-source ce qui est le signe d'un champ électrique induit au sein du film. Pour évaluer la variation du photocourant à 0 V en fonction de la tension de grille, à l'aide d'une détection synchrone, j'ai mesuré la composante principale (à 1 kHz) du photocourant modulé à 1 kHz en fonction de la tension de grille, Figure 70b. Cette courbe reproduit fidèlement le comportement observé en DC. Pour des tensions de grille appartenant aux zones I et III (pas de jonction $p-n$, le photocourant à 0 V est faible et augmente progressivement à mesure que l'on se rapproche du centre de la zone II (existence de la jonction $p-n$).

La forme de la réponse spectrale (spectre de photocourant) est également la même en fonction de la tension de grille même si le rapport signal-sur-bruit change selon que l'on est dans la zone d'existence de la jonction $p-n$ ou non, voir Figure 70c. Cela signifie que, malgré le champ électrique généré par la grille de LaF₃, on ne voit pas de disparition de l'absorption au niveau de l'exciton ni d'apparition d'une transition intrabande.¹⁵⁶ La jonction $p-n$ se forme donc tout en conservant des densités de trous et d'électrons inférieures à 1 porteur par particule, ce qui est primordial pour éviter une grande augmentation du courant d'obscurité. De façon plus quantitative, on peut estimer la densité de charges induite par la grille sous 1 V de tension drain-source en considérant une jonction $p-n$ équilibrée par $C_{\text{LaF}_3} \times V_{\text{DS}} / 2e$ ce qui correspond à 1.25×10^{12} porteur par cm^2 . En considérant que la jonction existe sur toute l'épaisseur du film cela donne une densité volumique de 1×10^{17} porteur par cm^3 . Si l'on considère les particules comme sphériques de rayon 4 nm et un empilement compact de densité 0.64, on obtient une densité de particules de 2.4×10^{18} nanocristaux par cm^3 . La grille permet donc d'induire un dopage de l'ordre de 4×10^{-2} porteur par nanocristaux. Cette valeur est largement en-dessous de 1, ce qui confirme les résultats obtenus sur les spectres de photocourant, à savoir pas d'induction de transition intra-bande par la grille.

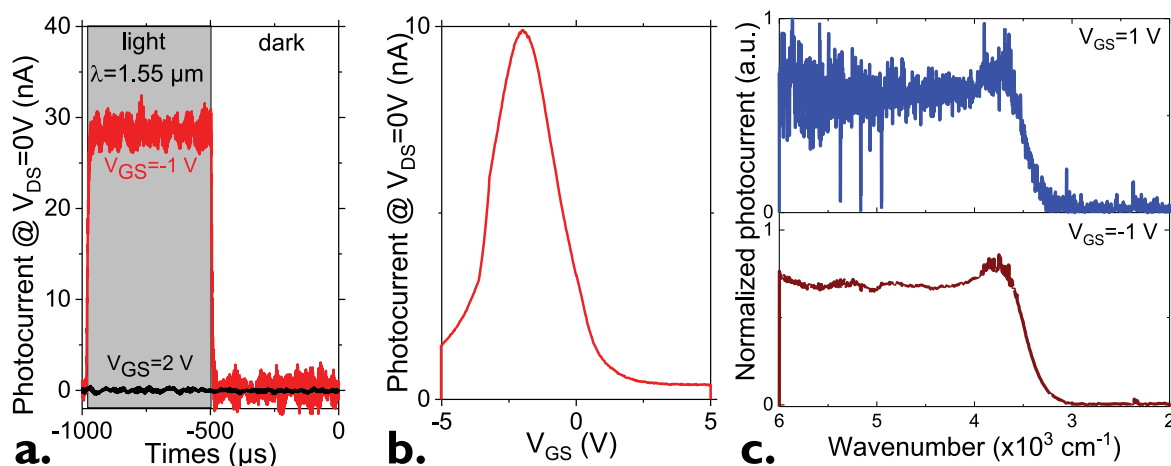


Figure 70 a. Photocourant sous 0 V de tension drain-source lorsqu'un laser à 1.55 μm est allumé et éteint pour deux tensions de grille différentes. b. Amplitude du photocourant en fonction de la tension de grille sous une tension drain-source de 0 V. c. Spectres de photocourant de la jonction graphène/HgTe/graphène pour deux tensions de grille différentes. L'ensemble des données a été mesuré à 220 K.

Je vais maintenant m'intéresser aux propriétés de détection infrarouge de ce dispositif. Sous une illumination par une diode laser à 1.55 μm , et une irradiance de 130 $\mu W.cm^{-2}$, correspondant à 1 μW de puissance incidente, la réponse du dispositif atteint 6 $mA.W^{-1}$ comme présenté Figure 71 a. Cette valeur est classique pour un film de cette épaisseur (120 nm), sans résonateur ou autre dispositif, permettant d'améliorer le couplage lumière-matière. La densité spectrale de bruit dans la jonction est limitée par le bruit en $1/f$ comme dans la plupart des détecteurs à base de nanocristaux, voir Figure 71 c.⁵⁷ Elle atteint $5.10^{-13} A.Hz^{-0.5}$ à 1 kHz, ce qui donne une détectivité spécifique maximale de 1.2×10^9 Jones à 220 K, dans la région où la jonction $p-n$ est induite, Figure 71 d. Cette valeur est 2 ordres de grandeur supérieure à celle mesurée dans un film similaire sans jonction $p-n$. Elle reste cependant un ordre de grandeur inférieure à celle mesurée pour les meilleurs dispositifs, dans cette gamme de longueur d'onde, en géométrie verticale.¹⁵⁷ Cette différence peut s'expliquer par la finesse du film qui n'absorbe que 8% de la lumière incidente. À titre de comparaison pour des films des mêmes particules et même chimie de surface d'épaisseur 500 nm qui absorbent 30% de la lumière, la détectivité spécifique mesurée est de 3×10^9 Jones.⁴⁴ Cela signifie que la dissociation de charge dans la jonction $p-n$ planaire présentée ici est plus efficace que celle présente dans des détecteurs en géométrie verticale à base de nanocristaux de HgTe. Il serait alors intéressant de tester l'introduction de résonateurs comme que je vais présenter à la fin de ce chapitre avec la grille en $SrTiO_3$ afin d'améliorer le couplage lumière-matière et donc l'absorption.

Le temps de réponse de la jonction est inférieur à 10 μs (9 μs pour le temps d'excitation et 7 μs pour le temps de relaxation), voir Figure 71 b. Ce temps correspond à la limite de résolution du montage expérimental (électronique du laser et amplificateur). Il n'est donc pas limité par la capacité induite par la grille mais uniquement par la capacité du film de nanocristaux. En effet on mesure des temps de réponse similaires sur les mêmes films en l'absence de grille. Sur la Figure 72, on peut voir que le temps de réponse ne dépend que très légèrement de la puissance incidente. Cette légère dépendance provient probablement de la diminution du rapport signal-sur-bruit qui rend l'extraction du temps de réponse plus sensible au bruit électrique.

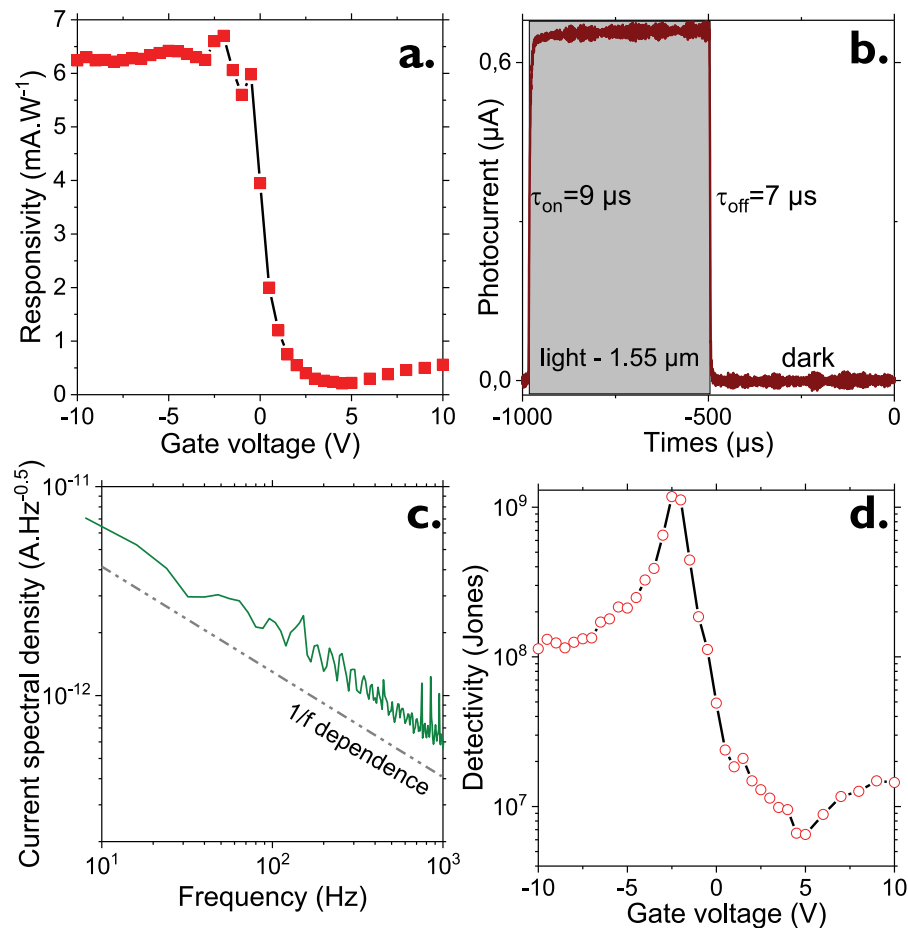


Figure 71 Performances de détection infrarouge de la jonction graphène/HgTe/graphène. a. Réponse de la jonction graphène/HgTe/graphène en fonction de la tension de grille à 1 kHz. b. Photocourant en fonction du temps pour la jonction graphène/HgTe/graphène pour une tension de grille de -1 V. c. Densité spectrale de bruit en fonction de la fréquence sous -2.5 V de tension de grille. La ligne en pointillé représente la pente du bruit en $1/f$. d. Détection spécifique à 1 kHz et 220 K en fonction de la tension de grille pour la jonction graphène/HgTe/graphène.

Sur la Figure 72d. est présentée la dépendance de l'amplitude du photocourant en fonction de la puissance incidente. Afin de connaître les mécanismes en jeu dans la recombinaison des porteur un modèle de loi de puissance $I_{photo} \propto P^\alpha$ est ajusté sur les données. L'exposant α de la loi de puissance vaut 0.7 ce qui est une valeur intermédiaire entre 1 qui est attendu pour un processus monomoléculaire dépendant des pièges et 0.5 dans le cas d'une recombinaison bimoléculaire des paires électron-trou. Les deux processus sont donc présents dans la jonction.

En agrégeant différents concepts développés sur l'étude des transistors à base de nanocristaux de HgTe, j'ai présenté ici un phototransistor permettant de fonctionner dans un mode particulier induisant la formation d'une jonction $p-n$ planaire au sein d'un canal de nanocristaux de HgTe absorbant dans le SWIR sur des électrodes de graphène. Cette jonction $p-n$ permet d'améliorer la séparation des photocharges, se traduisant par une augmentation des performances de 2 ordres de grandeur par rapport à un même dispositif avec des électrodes métalliques et sans jonction $p-n$. Cette augmentation des performances ne se fait pas au prix d'un sacrifice sur le temps de réponse qui reste inchangé, contrairement à d'autres exemples d'hétérojonctions 2D/0D pour lesquelles le gain en performance se fait au détriment du temps de réponse. Ce temps de réponse sub-10 μs est parfaitement compatible avec des applications d'imagerie fonctionnant à des fréquences de l'ordre du kHz. Le principal point à améliorer est l'absorption du détecteur qui absorbe moins de 10% de la lumière incidente. Cela pourra se faire par l'introduction de résonateurs afin d'améliorer le couplage lumière-matière. L'ajout de résonateurs reste cependant une étape complexe puisque la transparence du graphène dans l'infrarouge ne permettra pas d'utiliser le même type de résonateurs (GMRs) qui seront présentés pour la grille en

SrTiO₃. Cependant d'autres type de résonateurs tels que des Fabry-Pérot pourraient s'avérer pertinents.

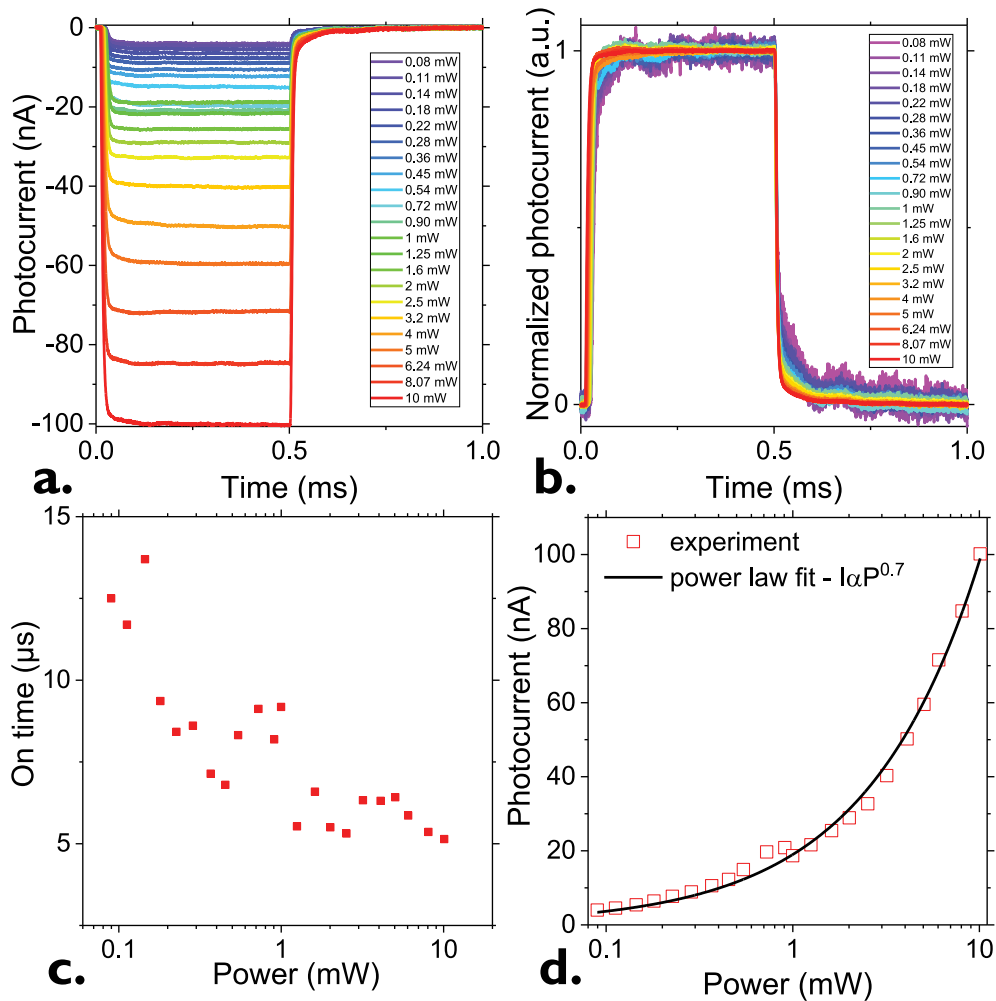


Figure 72 a. Photocourant en fonction du temps pour la jonction graphène/HgTe/graphène à différentes puissances d'illumination. b. Photocourant normalisé en fonction du temps pour la jonction graphène/HgTe/graphène à différentes puissances d'illumination. c. Temps de réponse de la jonction graphène/HgTe/graphène à différentes puissances d'illumination. d. Évolution du photocourant en fonction de la puissance d'illumination pour la jonction graphène/HgTe/graphène. L'exposant de la loi de puissance qui ajuste les données vaut 0.7. Toutes les mesures ont été réalisées à 220 K à une longueur d'onde de 1.55 μm.

4.3 Vers d'autres géométries de phototransistors

Après avoir développé de nouveaux types de grille pour la réalisation de transistors et de phototransistors à effet de champ, j'ai également pu tester l'utilisation de ces grilles dans des géométries plus exploratoires. Je vais en présenter deux exemples prometteurs pour la réalisation de futurs phototransistors performant pour la détection infrarouge. Ces deux exemples partent du constat que la séparation de charge (notamment par l'introduction d'hétérojonctions) est l'un des paramètres clés pour permettre une amélioration des performances. Le premier exemple est largement inspiré de la jonction p - n planaire induite par la grille présentée dans la section précédente, mais ici on a réalisé cette jonction p - n en géométrie verticale, géométrie utilisée par les photodétecteurs actuels les plus performants. À la différence d'une photodiode classique, le dopage de la partie inférieure de la jonction peut être ajusté à l'aide de la tension de grille. Le second exemple concerne la géométrie planaire mais cette fois-ci une jonction p - n est introduite par l'intermédiaire de deux grilles spatialement localisées sous le canal. Chacune des grilles peut être contrôlée indépendamment de façon à induire un dopage n d'un côté du canal et p à l'autre extrémité. Ce dispositif permet notamment par son ajustabilité de comprendre où se situent les limites actuelles des photodiodes à base de nanocristaux en termes de tension de circuit ouvert. Je terminerai cette section par l'introduction de résonateurs au sein d'un phototransistor avec une grille en SrTiO_3 . Ces résonateurs, permettent de résoudre le problème de la faible absorption des phototransistors en améliorant le couplage lumière-matière.

4.3.A Phototransistor en géométrie verticale

La principale limitation des photodiodes en géométrie verticale réside dans le manque d'ajustabilité du dopage des différentes couches. De cette façon, un grand nombre de photodiodes à base de nanocristaux se trouvent non optimisées, notamment dans la gamme d'énergies 500-750 meV où la tension de circuit ouvert reste limitée à quelques dizaines de mV, ce qui est loin de la valeur théorique de l'énergie de bande interdite. Les meilleures diodes à base de nanocristaux de PbS sont aux alentours de $E_g/2$ et plutôt vers $E_g/10$ pour celles à base de HgTe. Cela vient en partie de la présence de pièges en surface des nanocristaux (chimie de surface non optimale) mais également d'un alignement de bande au sein de la diode qui est suboptimal. Le contrôle précis du dopage de façon chimique est complexe donc la possibilité de contrôler ce dopage par l'intermédiaire d'une grille paraît prometteur.

Dans cette section je vais présenter une nouvelle structure de diode en géométrie verticale (Figure 73a.) dont le dopage peut être ajusté par l'intermédiaire d'une grille en LaF_3 . Cela permet de palier le manque de contrôle du dopage des nanocristaux par voie chimique qui limite actuellement les performances des photodiodes classiques.

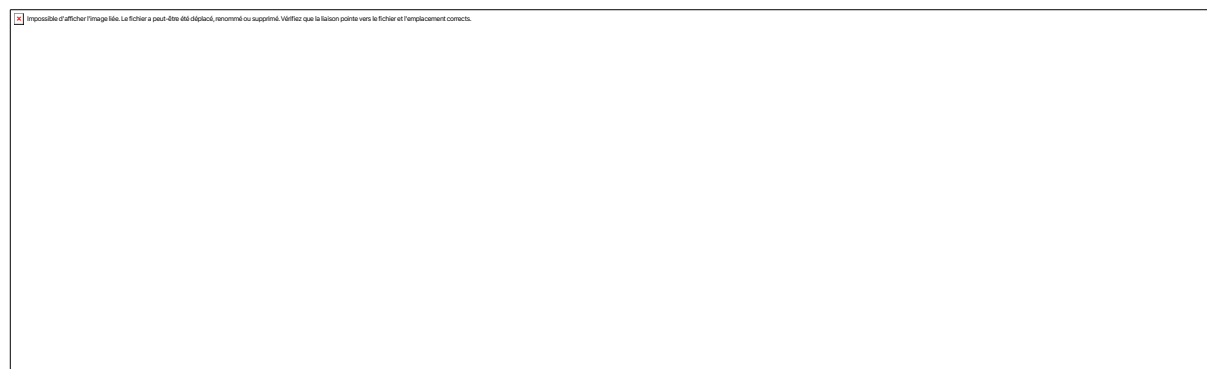


Figure 73 a. Schéma de la photodiode ajustable en grille dont la structure est un empilement ITO/ LaF_3 /graphene/HgTe4k/HgTe6k/Au. b. Schéma de la platine de montage de l'échantillon permettant à la fois un contact électrique et un éclairage face arrière. Elle est composée d'un substrat de saphir recouvert partiellement d'or et transparent au centre. c. Spectres d'absorption infrarouges des nanocristaux de HgTe utilisés dans la photodiode décrite en a. Les nanocristaux de longueur d'onde de coupure $1.5 \mu\text{m}$ sont appelés HgTe 6k et ceux de longueur d'onde de coupure $2.5 \mu\text{m}$, HgTe 4k.

La conception d'une photodiode ajustable en grille pose cependant des difficultés technologiques. La première est la nécessité d'un éclairage face arrière puisque l'électrode supérieure est souvent métallique et donc non transparente. Il faut donc trouver un substrat transparent dans l'infrarouge qui soit également un bon matériau pour créer un effet de grille. Le candidat naturel dans le cadre de mon travail, est LaF_3 qui allie 90% de transparence sur l'ensemble de la gamme SWIR ainsi qu'une grande capacité. De plus, c'est un substrat robuste qui n'a pas tendance au claquage. Il faut ensuite une électrode face arrière pour appliquer la tension sur la grille. Pour cela je me suis tourné vers l'ITO (oxyde d'indium dopé étain) qui est un oxyde conducteur et transparent. Cependant, sa transparence dans l'infrarouge est limitée donc l'épaisseur déposée est réduite à 35 nm. Cette faible épaisseur induit une grande résistance de contact mais ce n'est pas un problème car l'électrode sert uniquement de grille.

Concernant l'électrode inférieure de la diode, il n'est pas possible d'utiliser d'ITO ou de FTO, comme c'est souvent le cas, car une telle électrode écranterait totalement le champ électrique induit par la grille (au moins au-dessus d'elle si on imagine une géométrie avec un facteur de remplissage inférieur à 100%). Une partie de la diode ne serait donc pas affectée par la grille. Pour remédier à ce problème, on utilise une électrode en graphène similaire à celle utilisée dans la section précédente en géométrie plane pour bénéficier de sa transparence optique et électrique. En effet, le graphène est à la fois transparent au champ électrostatique et au champ électromagnétique (voir la discussion sur la capacité quantique du graphène 4.2.C). Le dépôt de l'électrode de grille et des électrodes en graphène a été réalisé à l'IPCMS à Strasbourg par J-F. Dayen.

Le reste de la structure de la diode est un empilement classique⁴⁴ d'une couche de HgTe de longueur d'onde de coupure à 2.5 μm , appelés aussi HgTe 4k qui sont ambipolaire et légèrement n (300 nm d'épaisseur) sur laquelle une fine couche de nanocristaux de HgTe de type p est déposée. Leur longueur d'onde de coupure est à 1.5 μm (ou 6000 cm^{-1}) et ils sont appelés HgTe 6k par la suite. Les spectres d'absorption de ces nanocristaux sont présentés Figure 73c. Le pic excitonique des HgTe 6k se trouve à 7000 cm^{-1} sur le spectre car ce dernier a été mesuré avant l'échange de ligands. Une mesure après l'échange de ligands donne un pic excitonique à 6000 cm^{-1} . L'électrode supérieure est constituée de 85 nm d'or pour l'extraction des trous. L'ensemble de l'empilement est présenté sur le schéma Figure 73a.

Une fois la structure de la photodiode établie, il faut trouver un moyen de la connecter électriquement dans un cryostat de façon à assurer un contact électrique ainsi qu'un éclairage face arrière. Cela est assuré par un substrat en saphir (bonne conductivité thermique et transparence dans le SWIR) recouvert de 85 nm d'or sauf sur une zone de 16 mm^2 en son centre pour permettre le passage de la lumière, voir Figure 73b. Le maintien mécanique entre l'échantillon et le substrat de saphir est assuré par de la laque d'argent déposée uniquement sur les bords de l'électrode.

L'échantillon peut alors être placé dans le cryostat et est refroidi à 220 K. Cette température correspond au milieu de la gamme de fonctionnement de la grille LaF_3 et assure un courant de fuite faible et une bonne mobilité des ions F^- dans la matrice. Afin de vérifier le bon fonctionnement, de la grille je mesure le courant traversant la diode en fonction de la tension de grille, voir Figure 74d. Une modulation de presque un ordre de grandeur du courant d'obscurité est observée. Cela confirme que la grille peut être utilisée pour moduler le courant dans la structure et injecter des charges.

La structure électronique de la diode sans tension de grille est présentée Figure 75b. Le travail de sortie du graphène (4.4-4.5 eV) étant légèrement plus faible que celui des HgTe 4k (4.6-4.7 eV), une légère courbure de bande vers le bas apparaît à l'interface. Du côté de l'interface HgTe 6k/Au la tendance est opposée et la courbure de bande est vers le haut. Lorsqu'une tension de grille positive est appliquée, le côté n des HgTe 4k est renforcé, ce qui conduit à la formation d'une jonction n^+-n-p , censée faciliter la séparation des charges, voir Figure 75c. Lorsqu'une tension de grille négative est appliquée, les trous injectés près de l'électrode de graphène conduisent à un profil $p-n-p$. On s'attend à ce que ce profil soit moins favorable à l'extraction de charge, voir Figure 75a.

Ces prédictions sont confirmées expérimentalement par la mesure de la réponse spectrale, Figure 76a. L'amplitude du spectre de photocourant est directement liée à la tension de grille appliquée.

L'application d'une tension de grille positive augmente environ d'un facteur 4 l'amplitude du photocourant alors que lorsque l'on applique une tension de grille négative, on n'observe plus de signal du photocourant.

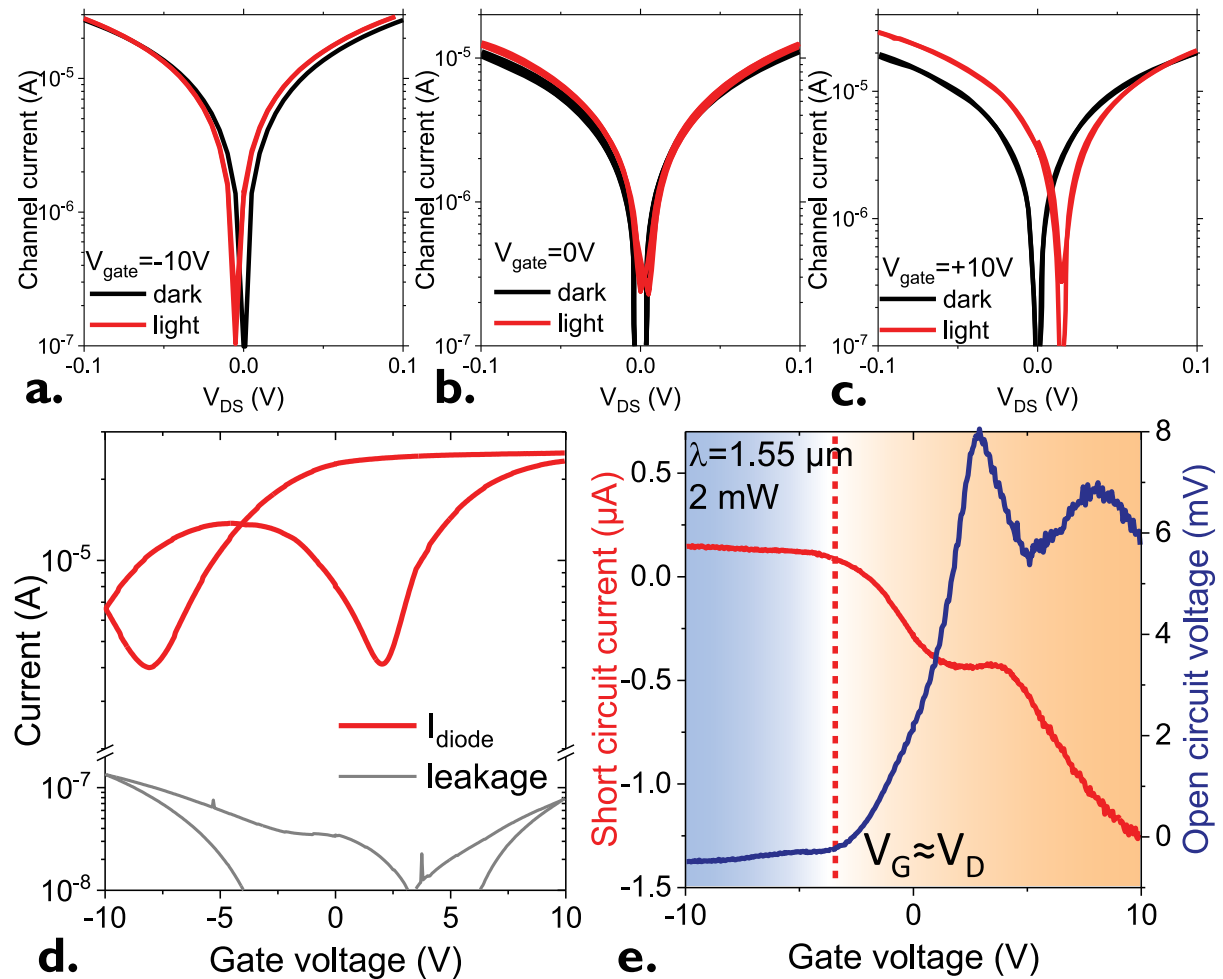


Figure 74 a. Courbe I-V dans le noir et sous illumination de la photodiode ajustable en grille pour une tension de grille négative (-10 V). La tension de circuit ouvert est négative. b. Courbe I-V dans le noir et sous illumination de la photodiode ajustable en grille pour une tension de grille nulle. La tension de circuit ouvert est nulle. c. Courbe I-V dans le noir et sous illumination de la photodiode ajustable en grille pour une tension de grille positive (+10 V). La tension de circuit ouvert est positive et supérieure en valeur absolue à celle sous tension de grille négative. d. Courant à travers la diode en fonction de la tension de grille. La tension de la diode est fixée à 0.1 V. e. Courant de court-circuit et tension de circuit ouvert de la photodiode ajustable en grille en fonction de la tension de grille. L'illumination est assurée par un laser à 1.55 μm et 2 mW de puissance. Les mesures ont été réalisées à 220 K.

Sur les caractéristiques I-V sous tension de grille dans le noir et sous illumination (Figure 74a-c.), la tension de circuit ouvert est négative pour une tension de grille négative, nulle lorsque la tension de grille vaut 0 V et elle devient positive sous l'application d'une tension de grille positive. Afin de suivre plus finement ce qui se passe, j'ai mesuré la tension de circuit ouvert V_{OC} et le courant de court-circuit I_{SC} en fonction de la tension de grille sous illumination à 1.55 μm et 2 mW de puissance, voir Figure 74e. Le régime *p-n-p* (tensions de grille négatives), se caractérise par de piètres performances, une V_{OC} inférieure à 1 mV et un photocourant correspondant à une réponse de l'ordre $50 \mu\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$. Lorsque la tension de grille est augmentée on observe un changement de signe de la V_{OC} et du I_{SC} . Cela confirme le changement de la nature des porteurs majoritaires dans le film. La tension à laquelle ce changement de signe apparaît ($V_{GS} = -4$ V) correspond également au point de Dirac du graphène. Au-delà de ce point la V_{OC} augmente

jusqu'à la valeur de 6 mV et le courant augmente d'un facteur 10 correspondant à une réponse de $0.6 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$. Le temps de réponse du dispositif est rapide et inférieur à 100 ms, voir Figure 76b.

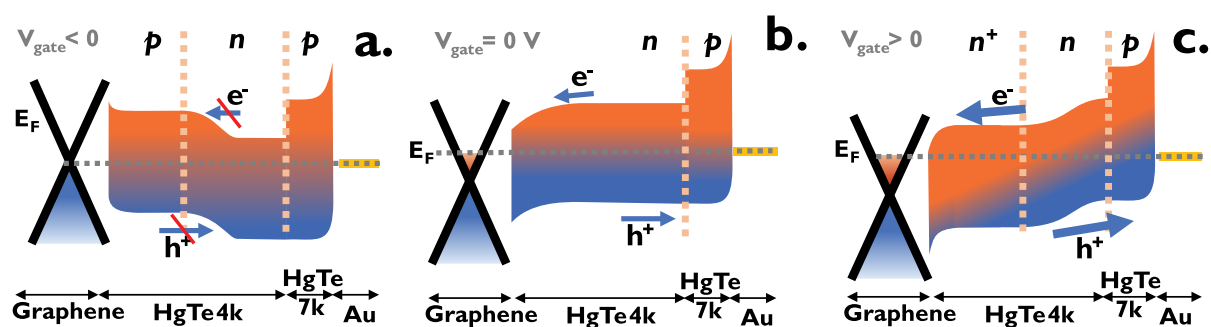


Figure 75 Structure de bande de la diode pour des tensions de grille négatives (a.), nulles (b.) et positives (c.).

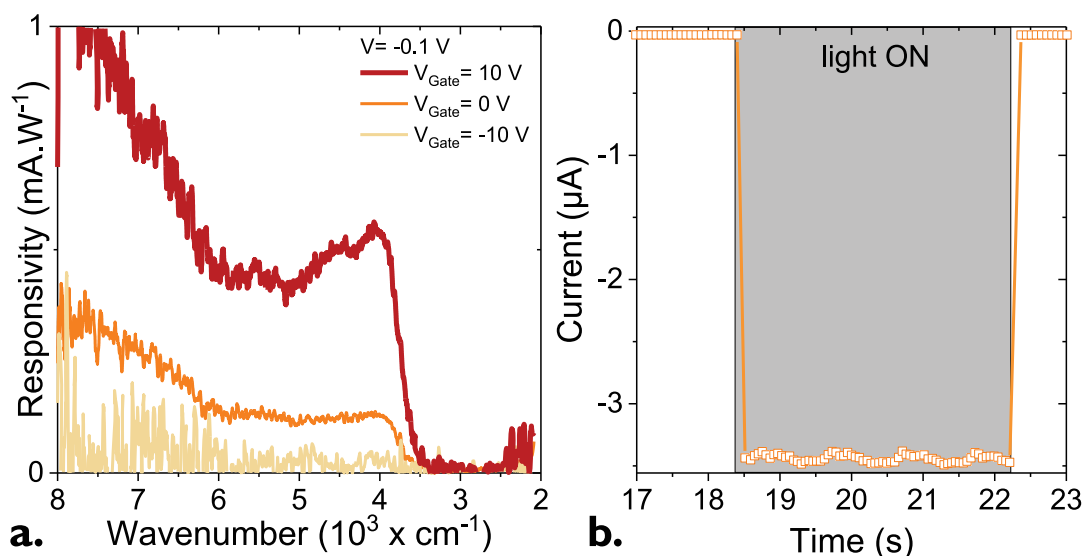


Figure 76 Détection infrarouge par la photodiode ajustable en grille. a. Réponse spectrale de la photodiode ajustable en grille pour 3 valeurs de tensions de grille et une tension de diode V_{diode} fixée à -0.1 V . b. Photocourant à une tension de diode de 0 V (mode photovoltaïque) et 10 V de tension de grille sous illumination à $1.55 \mu\text{m}$ et 2 mW de puissance lorsque la source est éteinte et allumée. Les mesures sont effectuées à 220 K .

On note que l'extraction des électrons dans cette structure sans grille est suboptimale puisqu'une amélioration d'un facteur 6 peut être obtenue en injectant des électrons dans le film de nanocristaux. Cette diode n'est certainement pas le détecteur le plus performant mais sert de preuve de concept pour ouvrir la voie à de nouvelles géométries de dispositifs permettant un contrôle plus fin du dopage dans des structures en géométrie verticale.

4.3.B Grilles localisées spatialement

Je vais maintenant présenter un second exemple de nouvelle géométrie de grille. Dans cette section je vais présenter des résultats d'un transistor à double grille, utilisé comme outil pour sonder la dissociation de charge dans des jonctions $p-n$ à base de nanocristaux de HgTe. L'idée est dans la continuité de la jonction $p-n$ planaire induite par le mode de fonctionnement particulier du transistor à base de graphène/LaF₃ en utilisant, cette fois-ci, deux grilles spatialement localisées. Cela permet de construire un outil dont le dopage peut être ajusté tout au long de la jonction afin d'identifier les matériaux pour lesquels la dissociation de charge nécessite d'être optimisée afin d'être intégrés dans des photodiodes en géométrie verticale.

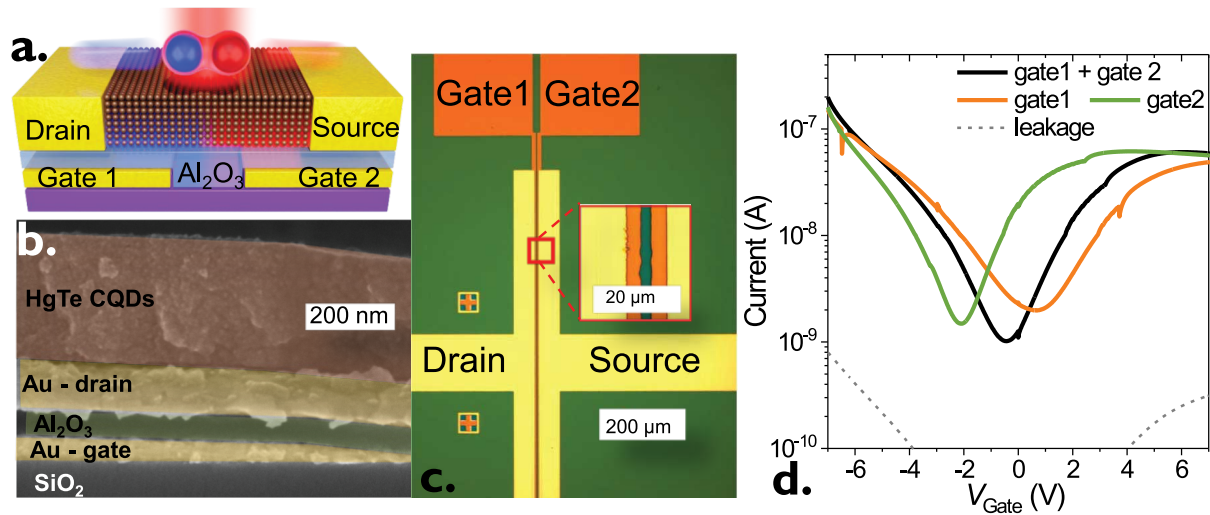


Figure 77 Phototransistor à double grille. a. Schéma de la structure du phototransistor. Deux grilles en or sont déposées sur un wafer de silicium, elles sont recouvertes d'alumine afin d'assurer l'isolation avec les couches supérieures. Enfin, deux électrodes de drain et source sont déposées au-dessus des grilles. b. Image de microscopie électronique à balayage sur la tranche montrant l'empilement des différentes couches. c. Image de microscopie optique montrant de dispositif en vue de dessus. Un agrandissement est montré en insert. d. Courbes de transfert du transistor lorsque les deux grilles sont connectées ensemble et lorsque chacune d'elle est opérée seule.

Les photodiodes en géométrie verticale sont les photodétecteurs actuels les plus performants en termes de performances. Cependant le manque d'ajustabilité après la synthèse rend leur conception très empirique et les améliorations se font par succession d'essais-erreurs. Le phototransistor est ici constitué d'un substrat en Si/SiO₂ sur lequel deux électrodes de grille sont déposées par lithographie optique. Le matériau diélectrique retenu pour la grille est l'alumine (Al₂O₃) qui présente le double avantage d'avoir une constante diélectrique plus grande que la silice et d'autre part il peut être déposé par ALD (déposition de couches atomiques). L'ALD donne un matériau de meilleure qualité, avec moins de fuites que de la silice déposée par *sputtering*. Au-dessus de cette couche d'alumine, deux électrodes (drain et source) sont déposées par lithographie optique. L'ensemble est ensuite recouvert par un film de nanocristaux de HgTe. Un schéma du dispositif est présenté Figure 77a. et une image de microscopie optique en vue du dessus Figure 77c. L'image de microscopie électronique à balayage Figure 77b. montre bien l'empilement des différentes couches et notamment la séparation entre les électrodes de grille et de drain par la couche d'alumine.

Pour établir la viabilité de cette géométrie des courbes de transfert sont tout d'abord mesurées pour chacune des grilles ainsi qu'avec les deux grilles connectées ensemble, voir Figure 77d. Cela permet de s'assurer que les deux grilles ne sont pas court-circuitées avec les électrodes supérieures. Ainsi, le courant de fuite est toujours 2 ordres de grandeur inférieur au courant dans le canal. La modulation du courant dans le canal est environ d'un facteur 100 et montre un caractère ambipolaire comme toujours avec ces nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure à 2.5 µm.

L'étape suivante est d'induire une jonction *p-n* contrôlable au sein du canal. Pour cela on réalise des courbes I-V pour l'ensemble des couples de tension de grille (V_{G1} et V_{G2}) et on en extrait l'asymétrie de la courbe I-V en faisant le rapport entre le courant à +0.5 V et -0.5 V de tension drain-source. La carte de l'asymétrie en fonction des tensions de grille est présentée Figure 78a. On y trouve 4 zones distinctes : lorsque les deux tensions de grilles sont négatives, l'ensemble du canal est dopé *p* et l'on a une jonction *pp* qui se traduit en une courbe I-V ohmique linéaire, Figure 78d. À l'inverse, lorsque les deux tensions de grille sont positives, des électrons sont injectés dans l'ensemble du canal, on a une jonction *nn* et une courbe I-V ohmique, voir Figure 78c. Les deux zones d'intérêt sont lorsque les deux tensions de grille sont opposées. On a alors la formation d'une jonction *pn* ou *np* qui se traduit par l'apparition d'une asymétrie sur la courbe I-V, voir Figure 78b et e.

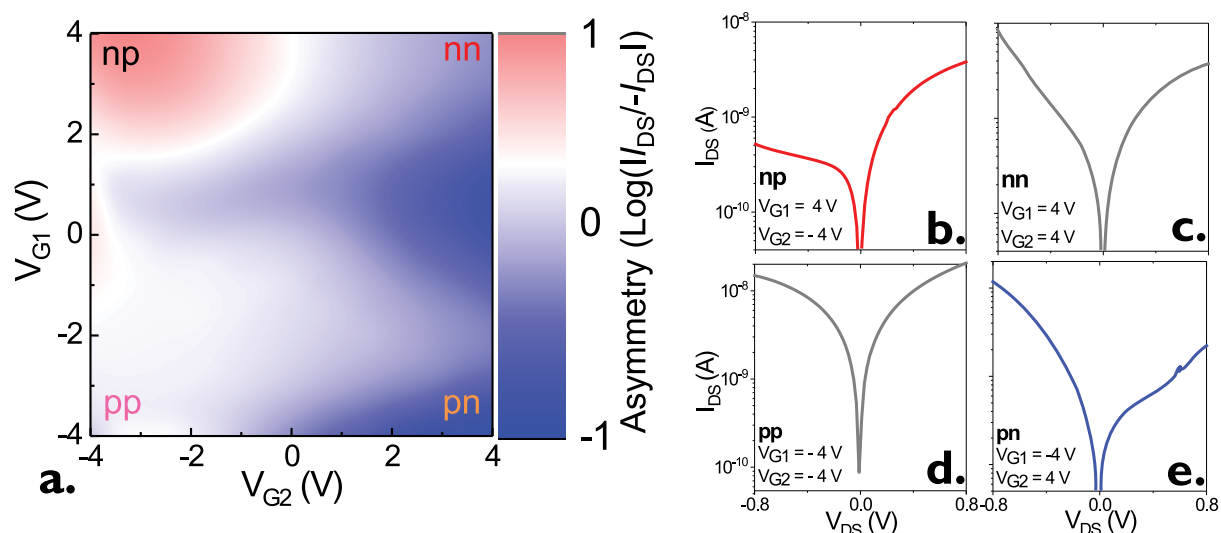


Figure 78 a. Carte de l'asymétrie des courbes I - V à 0.5 V de tension drain-source en fonction des deux tensions de grille. Les différentes configurations de la jonction sont notées. b-e. Courbes I - V pour différents couples de tensions de grille correspondant aux 4 coins de la carte figure e.

Afin de vérifier l'efficacité de la jonction pn ainsi formée, on réalise des courbes I - V dans les 4 régimes de fonctionnement (np , pn , nn , pp) sous illumination par un laser à $1.55 \mu\text{m}$ et une densité de puissance de $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces courbes sont présentées Figure 79. On note que dans les régimes nn et pp aucune tension de circuit ouvert n'est visible. À l'inverse lorsque les tensions de grille sont opposées les courbes I - V deviennent asymétriques et présentent une claire tension de circuit ouvert pouvant atteindre 200 mV. Cette valeur se rapproche de la valeur de $E_g/2 = 250 \text{ mV}$ obtenue sur des diodes à base de PbS.

Cet outil peut alors être utilisé comme une plateforme permettant d'induire des profils de dopage dans le canal. Grâce au transistor à double grille on a pu obtenir des tensions de circuit ouvert V_{OC} de 180 mV à 250 K ce qui correspond à 214 mV à l'ambiante. Ces valeurs sont, dans cette gamme de longueurs d'onde, les plus grandes jamais obtenues avec des photodiodes à base de nanocristaux de HgTe. Cela signifie qu'il reste des efforts à faire du côté du dispositif et de la chimie de surface afin de s'en rapprocher avec des diodes en géométrie verticale. Par exemple, un meilleur alignement de bande entre les couches actives et les couches extractrices de trous et d'électrons irait dans ce sens. On a notamment pu comparer de formes différentes de nanocristaux de HgTe de même énergie de bande interdite : des nanocristaux de forme tripodique avec des nanocristaux de forme quasi sphérique. Si la forme tripodique est la plus utilisée car la synthèse est mieux maîtrisée, cette forme n'est pas favorable à un empilement compact. Une synthèse récente²⁶ permet d'obtenir des particules plus sphériques. Cependant, on a pu se rendre compte, à l'aide du transistor à double grille, que bien que l'empilement soit meilleur avec des sphères, la séparation de charge ne se faisait pas aussi bien qu'avec les tripodes (tensions de circuit ouvert plus faibles). Cela provient probablement de la chimie de surface qui n'est pas optimale pour passer les pièges en surface des sphères, ce qu'elle fait mieux dans le cas des tripodes.

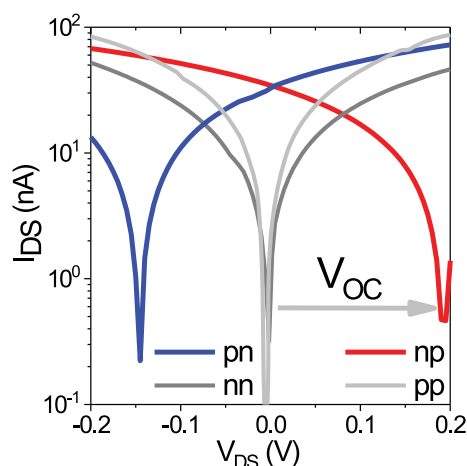


Figure 79 Courbes I-V sous illumination pour les différents régimes de la jonction. L'illumination est assurée par un laser à $1.55 \mu\text{m}$ et une densité de puissance de 1 W.cm^{-2} .

4.3.C Couplage à un résonateur

Dans cette section, je vais adresser le problème de la faible absorption des phototransistors due à la finesse des films qui les composent. Pour cela, je vais présenter l'introduction d'électrodes dont la période permet d'induire des résonances du champ électromagnétique dans le film, afin d'y augmenter l'absorption. J'applique ce concept à la grille ferroélectrique de SrTiO_3 présentée dans le chapitre trois et fonctionnant à basse température. Les simulations et la fabrication des électrodes ont été réalisées en collaboration avec l'ONERA par Audrey Chu et Grégory Vincent.

Une limitation principale à l'utilisation de phototransistors comme dispositifs performants, est liée à l'effet de grille qui, à l'exception des grilles électrolytiques, est un effet surfacique. Ainsi, pour permettre un contrôle de la densité de porteurs homogène sur l'épaisseur du canal, ce dernier doit être suffisamment fin. Typiquement l'épaisseur du canal d'un transistor est inférieure à 200 nm. Cela pose un problème au niveau de l'absorption. Comme présenté Figure 80a., un film de 85 nm d'épaisseur de nanocristaux de HgTe , de longueur d'onde de coupure $2.5 \mu\text{m}$, absorbe moins de 5% de la lumière incidente au niveau de l'exciton. Cela signifie que, même en ayant une efficacité quantique interne (taux de conversion d'un photon absorbé en photoélectron) de 100%, le rendement quantique externe du détecteur sera limité par les 95% restants de la lumière non absorbés. Afin de remédier à ce problème, plusieurs stratégies peuvent être envisagées. La première consiste à augmenter l'épaisseur du film afin d'augmenter l'absorption. De cette façon on peut, comme présenté Figure 80a., augmenter l'absorption au niveau de l'exciton jusqu'à 12% avec un film d'environ 300 nm d'épaisseur. Cependant, afin de conserver un contrôle de la densité de porteurs par la grille, on peut difficilement aller plus loin. La seconde stratégie consiste à jouer sur le couplage lumière-matière pour augmenter l'absorption. Des résonances plasmoniques peuvent être introduites par l'ajout de résonateurs dits à mode guidé (*guided mode resonators* ou GMR en anglais). Ces GMR sont basés sur un réseau qui transforme l'onde plane incidente en un mode guidé qui se propage dans le film perpendiculairement au plan d'incidence. Ainsi, la lumière qui ne passait qu'une seule fois à travers le film va subir de multiples passages dans le film et augmenter sa chance d'être absorbée. Ce phénomène est illustré sur le schéma du dispositif Figure 80b. La période du réseau est proportionnelle à λ/n où λ est la longueur d'onde de résonance du réseau et n l'indice optique.⁴⁶ Dans le cas des nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure à $2.5 \mu\text{m}$ cela donne une période d'environ $2 \mu\text{m}$. Ce type de résonateurs a déjà été utilisé pour augmenter le couplage lumière-matière dans des films de nanocristaux⁴⁶ mais dans le cas du phototransistor avec une grille en SrTiO_3 cela s'avère plus complexe. En effet dans un GMR, pour que le film soit un guide d'onde efficace il faut que la différence d'indice optique entre le film et le substrat soit grande afin que la lumière n'en ressorte pas. L'indice optique du SrTiO_3 ($n = 2.25$)¹⁵⁸ est plus proche de l'indice optique des nanocristaux ($n = 2.35$)¹⁵⁹ que ne l'est la silice par exemple ($n = 1.44$) cela nécessite une mise à jour des paramètres géométriques du réseau. Afin d'augmenter un peu plus l'absorption, un miroir d'or est

également déposé sur la face arrière du SrTiO₃ afin de réfléchir la lumière qui aurait traversé l'échantillon et la renvoyer sur le réseau.

Des simulations RCWA¹⁶⁰ (rigorous coupled-wave analysis) ont été réalisées afin de placer une première résonance du mode transverse magnétique (TM) à l'énergie de bande interdite, et deux autres résonances (TE et second ordre TM) se situent dans le proche infrarouge afin d'obtenir une exaltation de l'absorption sur une large bande spectrale. On obtient alors un spectre d'absorption simulé où l'absorption est supérieure à 25% sur l'ensemble de la gamme proche infrarouge avec des maxima à 1.5, 2 et 2.5 μm , voir Figure 80a. L'introduction de ces résonateurs, couplés à la forte capacité de la grille ferroélectrique à basse température, permettent comme présenté Figure 80c. d'obtenir une augmentation de 4 ordres de grandeur du rapport entre la réponse et le courant d'obscurité pour une tension de grille de -50 V par rapport à un dispositif sans grille.

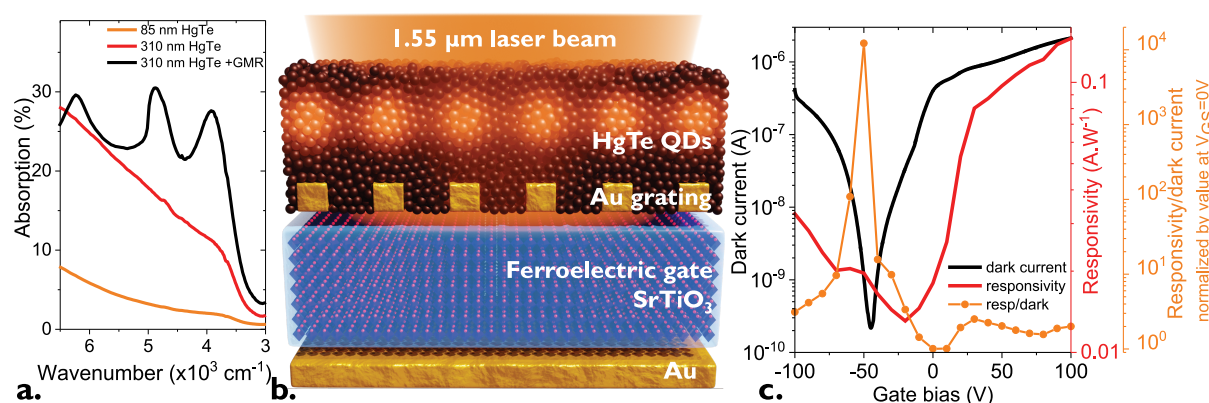


Figure 80 Couplage d'un phototransistor à un résonateur. a. Spectre d'absorption de films de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure à 2.8 μm pour deux épaisseurs de film différentes et le spectre simulé après l'ajout d'un résonateur en mode guidé (GMR). b. Schéma d'un phototransistor dont le canal est composé des nanocristaux décrits en a. et dont la période des électrodes drain-source est ajustée pour permettre l'apparition de résonances. La grille de ce transistor est une grille ferroélectrique en SrTiO₃. c. Évolution du courant d'obscurité et de la réponse ainsi que le rapport des deux (signal-sur-bruit) normalisé à 0 V de tension de grille en fonction de la tension de grille. Les mesures sont réalisées à 30 K.

Une fois le design des résonateur établi, la réponse spectrale du dispositif est mesurée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Sur la Figure 81 on peut voir les spectres de photocourant mesurés à 250 K pour différentes polarisations de la lumière. La lumière issue du global du FTIR étant légèrement polarisée, les spectres en lumière polarisée TE ou TM sont acquis avec des spectres de références eux-mêmes mesurés en lumière polarisée. La réponse du détecteur dépend de la polarisation de la lumière incidente et le mode TE fait apparaître un pic entre les deux pics du mode TM. On note un léger décalage vers le rouge des pics de résonance par rapport aux simulations. Cette différence est attribuée à l'incertitude sur l'indice optique du film de nanocristaux de HgTe. En effet, jusqu'à récemment, peu de données existaient sur l'indice optique de films de nanocristaux de HgTe. Des mesures de l'indice optique par ellipsométrie ont données un indice optique plutôt autour de 2.35 pour un film de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure à 2.5 μm .¹⁵⁹

Afin de confirmer la nature des différentes résonances observées sur le spectre de photocourant, ce dernier est mesuré à différentes températures, voir Figure 81b. La position des résonances liées au GMRs (TE, TM1, TM2) ne dépend pas de la température. Cela est caractéristique de ce type de résonance qui ne dépend que des paramètres géométriques qui ne varient pas avec la température. On note par ailleurs, que la longueur d'onde de coupure se décale vers le rouge à mesure que l'on refroidit l'échantillon. Si cela n'est pas courant pour la plupart des semiconducteurs, dans le cas de HgTe une valeur positive de dE_g/dT est consistante avec des observations précédentes^{12,161}. Elle vaut ici 190 $\mu\text{eV.K}^{-1}$.

L'augmentation de l'absorption n'est pas le seul bénéfice de l'introduction des résonateurs. En effet, pour faire correspondre la résonance du réseau avec la longueur d'onde de coupure des nanocristaux, l'espacement entre les électrodes est réduit comparé à des électrodes conventionnelles. Cela a pour conséquence de réduire le temps de transit des porteurs photogénérés dans le canal et génère du gain électrique. Ce gain provient de la recirculation de porteurs qui ne se sont pas recombinaés dans le canal. Afin de déconvoluer les effets liés à l'augmentation de l'absorption de ceux dus au gain électrique, un phototransistor sans GMRs, c'est-à-dire avec des électrodes interdigitées telles que $\lambda/n \neq p$, est réalisé. L'espacement des électrodes dans ce cas est de 20 μm . La Figure 82a. montre la courbe de transfert d'un tel dispositif et l'on remarque qu'elle est similaire à celle obtenue pour le film avec GMRs. Concernant la réponse, on note une augmentation d'un facteur 30 pour le dispositif avec GMRs par rapport au dispositif sans GMRs, Figure 82b. Sous éclairage par un corps noir la réponse du phototransistor avec GMRs atteint 150 $\text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$ alors qu'elle n'est que de 4.5 $\text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$ sans les résonateurs. Cette augmentation de la réponse se décompose en un facteur 3 pour l'absorption (d'après les simulations) et d'un facteur 10 pour le gain électrique. Afin de vérifier que ce gain électrique ne se fait pas au détriment du temps de réponse, l'échantillon est illuminé par une diode laser modulée à 10 kHz et des temps d'excitation et de relaxation sont extraits de la trace temporelle du photocourant, voir Figure 81d. Les temps de réponse sont de l'ordre de la dizaine de μs ce qui est typique pour un film de nanocristaux de HgTe. D'autant plus que cette mesure à 10 kHz est proche de la limite de l'électronique du laser. Il n'y a donc pas d'augmentation du temps de réponse due au gain électrique.

Le bruit de l'échantillon est mesuré en condition de grille flottante à 30 K et la densité spectrale de bruit est de l'ordre de $10^{-11} \text{ A}\cdot\text{Hz}^{-0.5}$ à 1 kHz, voir Figure 81c. Le bruit dominant est le bruit en $1/f$, qui est très souvent le bruit dominant dans les films de nanocristaux.⁵⁷ La détectivité spécifique de ce phototransistor vaut $1.6 \cdot 10^8$ Jones à 30 K et à 1 kHz. Cette valeur est faible mais est principalement limitée par la chute de la mobilité électronique à basse température. On bénéficie néanmoins de l'effet combiné de la grille ferroélectrique et des GMR qui permettent, au point de fonctionnement de -50 V, de tension de grille une augmentation d'un facteur 12000 du rapport signal-sur-bruit ce qui donne une détectivité spécifique de $1.9 \cdot 10^{12}$ Jones à 30 K et 1 kHz. Cette valeur montre que la grille et les résonateurs permettent d'obtenir de bonnes performances sur ce dispositif au prix d'un refroidissement sévère de l'échantillon (30 K).

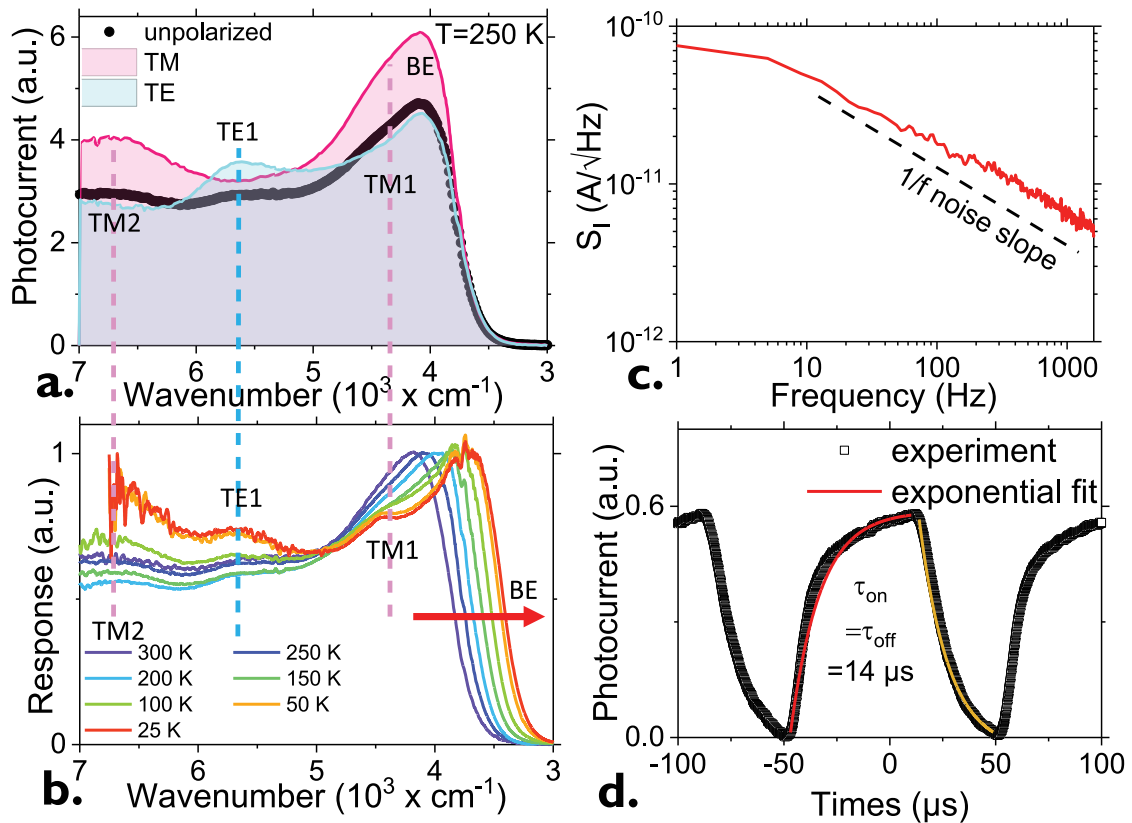


Figure 81 a. Spectres de photocourant du phototransistor avec le résonateur en lumière polarisée TE, TM et non polarisée. b. Évolution du spectre de photocourant en fonction de la température en lumière non polarisée les différentes résonances sont notées. c. Mesure de la densité spectrale de bruit du phototransistor comprenant le résonateur. La ligne en pointillés noire représente la pente du bruit en $1/f$ attendu. d. Photocourant en fonction du temps lorsqu'une illumination à $1.55 \mu\text{m}$ est allumée et éteinte. Pour l'ensemble de ces graphes, la grille est laissée flottante.

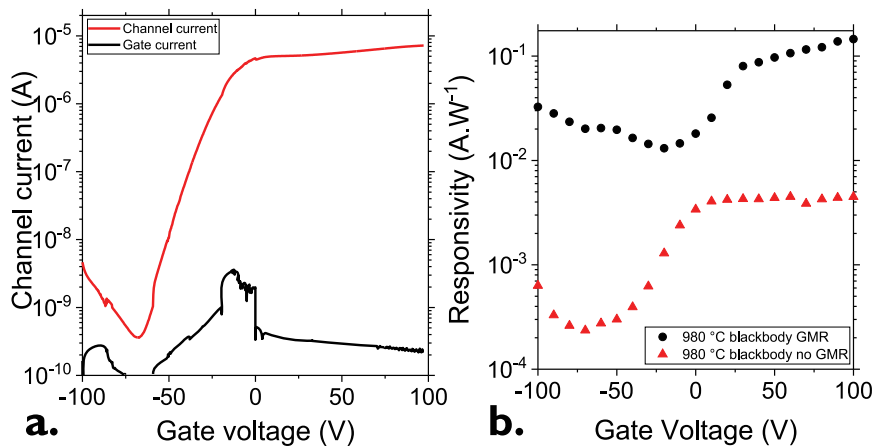


Figure 82 Comparaison avec un phototransistor sans résonateur. a. Courbe de transfert (courant d'obscurité en fonction de la tension de grille) d'un transistor à base de nanocristaux de HgTe de longueur d'onde de coupure $2.5 \mu\text{m}$ sur une grille ferroélectrique SrTiO₃. b. Comparaison de la réponse pour des phototransistors avec et sans GMRs devant un corps noir à 980 °C .

4.3.D Conclusion

La possibilité de contrôler la densité de porteurs dans un film de nanocristaux fait apparaître de nouveaux modes de fonctionnement pour les dispositifs en géométrie planaire : (i) la réduction du courant d'obscurité en rendant le matériau plus intrinsèque d'une part, mais également (ii) la possibilité de faire varier la réponse du détecteur par l'intermédiaire de la tension de grille. Malheureusement dans la plupart des cas ces deux modes sont antagonistes et ne peuvent être contrôlés indépendamment, c'est le « diktat du transistor », le courant d'obscurité est minimal là où la réponse est minimale. Afin de contourner cette limitation majeure, il faut utiliser des géométries et des points de fonctionnement particuliers. Grâce à l'utilisation combinée d'une grille à forte capacité en LaF_3 et d'électrodes en graphène dont la densité de porteurs peut être ajustée par la grille, j'ai démontré qu'il était possible de trouver des points de fonctionnement permettant de maximiser la réponse tout en ayant un courant d'obscurité et un bruit minimaux. J'ai par la suite, étendu ce concept à la géométrie verticale pour laquelle le manque de contrôle du dopage est un élément limitant ainsi qu'à des systèmes à double grilles.

La principale limitation des phototransistors, dans leur utilisation pour la détection infrarouge, reste leur faible absorption de la lumière en raison de la fine épaisseur du film de nanocristaux. Une augmentation de l'épaisseur se fera nécessairement au détriment du contrôle de la densité de porteurs sur toute l'épaisseur du canal et n'est donc pas une voie envisageable. Cependant, les résultats sur la grille ferroélectrique couplée à un résonateur sont prometteurs et permettent d'augmenter l'absorption d'un facteur 3. Le développement de résonateurs permettant d'améliorer le couplage lumière-matière et donc l'absorption des films me semble être l'axe de développement à privilégier.

De nouvelles géométries de transistors permettront peut-être aussi d'améliorer les performances. La photodiode en géométrie verticale par exemple, bien que difficile à fabriquer en raison du grand nombre d'éléments qui la composent, ne souffre pas du problème de films fins et on pourrait imaginer avoir un film épais, absorbant une plus grande partie de la lumière, tout en gardant un contrôle sur la densité de porteur sur la partie basse du film afin d'optimiser l'extraction d'électrons. Ces nouvelles géométries prennent la direction de systèmes plus complexes dans lesquels on a un contrôle complet de la mobilité, de la densité de porteurs, de l'alignement de bande mais aussi du couplage lumière-matière. En contrôlant chacun de ces paramètres, il sera possible de réaliser des dispositifs pour lesquels les performances ne seront plus limitées que par le matériau lui-même et non par le détecteur.

5 Conclusion et perspectives

L'objectif à long terme, soutenant l'ensemble des travaux que j'ai présenté dans ce manuscrit, est la réalisation de caméras infrarouges à bas coût à base de nanocristaux de HgTe. Contrairement aux technologies existantes, les nanocristaux de semiconducteurs sont une technologie jeune qui nécessite encore des développements fondamentaux pour atteindre la maturité nécessaire à l'intégration dans des caméras. Comme je l'ai présenté à la fin du premier chapitre, ils restent cependant une technologie prometteuse puisque nous sommes parvenus à réaliser une première caméra fonctionnant dans le SWIR à base de nanocristaux de HgTe avec la collaboration de New Imaging Technologies. Afin de continuer ces développements vers les caméras, il est nécessaire de mieux connaître le matériau (structure électronique, dynamique des porteurs) mais aussi d'imaginer de nouvelles structures de dispositifs permettant de faire face aux limitations liées à l'utilisation de nanocristaux (contrôle de la densité de porteurs, profil de dopage favorisant l'extraction de charges).

Dans le second chapitre, je me suis donc intéressé à la structure électronique des nanocristaux grâce à des mesures de photoémission réalisées au synchrotron Soleil sur la ligne TEMPO. Des mesures statiques, dans un premier temps, permettent de reconstruire le spectre électronique d'un matériau (travail de sortie, position du niveau de Fermi et largeur de la bande interdite). Une fois ces informations rassemblées, j'ai réalisé des mesures de photoémission résolues en temps. Ces mesures permettent d'accéder aux dynamiques des porteurs majoritaires et minoritaires d'une part, mais également de sonder le transfert de charge à une interface. Il est en effet possible d'exciter optiquement un côté de l'interface (couche absorbante) et de sonder, sans contact, à l'aide du faisceau synchrotron, le transfert de charge l'autre côté de l'interface. L'intérêt de ce type de mesure est grand car il permet de connaître la courbure de bande des matériaux que l'on utilise, ce qui est d'une grande utilité pour la conception de photodiodes en géométrie verticale. En effet toutes les performances que l'on peut obtenir dans de telles diodes proviennent du bon alignement de bande entre les différentes couches (couche active et couches extractrices de trous et d'électrons). Si l'on ne maîtrise pas correctement l'alignement de bande, les performances s'en verront immédiatement diminuées. Ces techniques ont alors été utilisées en premier lieu sur des matériaux possédant une forte réponse en TRXPS (PbS, FAPI) dans le but d'être appliquées par la suite à HgTe sur lequel moins de travaux ont été faits jusqu'à présent.

Dans les chapitres trois et quatre, je me suis intéressé au contrôle de la densité de porteurs dans des films de nanocristaux. Comme je viens de le dire dans le paragraphe précédent, la structure électronique des matériaux composant un détecteur est primordiale. Cette structure électronique est pourtant délicate à contrôler précisément. C'est pourquoi, l'introduction de grilles permettant de réaliser des phototransistors à effet de champ présente un intérêt réel. J'ai donc développé de nouveaux types de grilles à fortes capacités qui sont particulièrement adaptées à la réalisation de transistors à base de nanocristaux à faible bande interdite : une grille en verre ionique LaF₃ et une grille ferroélectrique en SrTiO₃. Ces deux grilles permettent d'accéder à des gammes de température différentes et sont très robustes au risque de claquage contrairement aux grilles traditionnelles en SiO₂.

Après avoir discuté le fonctionnement de ces différentes grilles, en tant qu'outil pour ajuster la densité de porteurs dans le noir, je me suis concentré sur leur utilisation sous illumination, dans des phototransistors. Les phototransistors sont cependant limités par le « diktat » du transistor, faisant que la réponse est minimale là où le bruit est minimal. Pour dépasser cette limitation j'ai fait fonctionner un phototransistor avec des électrodes en graphène dans un mode particulier permettant d'induire une différence de dopage dans le canal (jonction $p-n$). Cette jonction $p-n$ permet d'améliorer la séparation de charges dans le canal et cela se traduit par une augmentation de la réponse et de la détectivité. Dans la continuité de ce résultat, j'ai exploré de nouvelles géométries permettant de contrôler le dopage de façon inhomogène dans un film. La première est la réalisation d'une photodiode ajustable par une grille. Cela permet d'adresser le problème du manque de contrôle chimique du dopage dans les photodiodes. La seconde est directement inspirée de la jonction $p-n$ planaire dans le canal : le phototransistor à double grille. Plutôt que d'utiliser un point de fonctionnement particulier du transistor pour induire la jonction $p-n$, deux grilles spatialement localisées sous le canal permettent de créer un profil de dopage à la demande.

Cela permet notamment de voir où se situent les pertes sur la tension de circuit ouvert (V_{OC}) dans les photodiodes à base de HgTe. La V_{OC} est souvent bien inférieure aux valeurs rapportées pour d'autres matériaux comme PbS. Le phototransistor permet de savoir si cette faible valeur provient du matériau en lui-même (chimie de surface) ou des couches extractrices qui l'entourent.

Enfin, j'adresse le principal paramètre limitant les performances des phototransistors, à savoir le manque d'absorption dû à la finesse des films. Pour que l'effet de grille se propage dans l'épaisseur du canal, ce dernier doit être suffisamment fin. Nous avons montré qu'en couplant le phototransistor à des résonateurs, on concentre le champ électromagnétique dans le film, ce qui en augmente l'absorption. On peut ainsi multiplier l'absorption d'un facteur 3 passant de 12 % à plus de 30%. Le gain optique vient également avec un gain électrique, en raison du rapprochement des électrodes. La combinaison des deux permet un gain de près de deux ordres de grandeur sur la réponse de l'échantillon.

En guise de perspectives à ce travail j'ai identifié les points suivants :

- La grille ferroélectrique en $SrTiO_3$ est très prometteuse mais souffre de deux problèmes majeurs. Le premier est la température de Curie négative du STO. Cela oblige un fonctionnement à très basse température ce qui se fait au détriment de la mobilité électronique des nanocristaux qui chute fortement dans cette gamme de températures. L'utilisation d'alliages de type $BaSrTiO_3$ possédant une température de Curie plus élevée (autour de 200 K) serait particulièrement bénéfique pour les phototransistors dans la gamme SWIR. Par ailleurs l'épaisseur des substrat (500 μm) pourrait être réduite afin d'augmenter encore l'effet de grille. En la réduisant d'un facteur 10, on aurait une grille aussi forte que le verre ionique LaF_3 . Cela nécessite cependant un travail sur le dépôt d'oxydes en couches minces.
- La photodiode ajustable en grille est une géométrie prometteuse qui nécessite d'être testée avec d'autres structures de diodes. Notamment à de plus grandes longueurs d'onde, dans le MWIR, là où la densité de porteurs commence à être très importante en raison de la petite taille de la bande interdite. Un contrôle électrique de la densité de porteurs sur ce type de structure serait particulièrement intéressant.
- L'introduction de résonateurs dans les phototransistors doit être poursuivie. L'épaisseur du film dans un phototransistor n'est pas un paramètre ajustable si l'on veut conserver un contrôle par la grille sur l'ensemble du film. Le couplage lumière-matière est donc le seul levier à notre disposition pour augmenter l'absorption. Cela se fera par une meilleure connaissance des propriétés optiques des matériaux mais aussi par des simulations permettant de concevoir de nouveaux types de résonateurs adaptés à la géométrie voulue.
- Enfin, l'agrégation de ces différents concepts sur le même dispositif sera nécessaire, afin d'avoir un contrôle total à la fois de l'absorption, du dopage et de la densité de porteurs. L'étape suivante étant le transfert de ces concepts vers les matrices à plan focal pour réaliser une caméra infrarouge.

Sur un plan plus général, le matériau doit être mieux compris, notamment au niveau de la chimie de surface. Grâce à l'engouement sur les cellules solaires les nanocristaux de PbS ont atteint un contrôle remarquable de la chimie de surface avec des assemblages de ligands permettant de passiver différentes facettes des nanocristaux. On n'en est pas encore là sur HgTe et il faut continuer dans cette voie afin de mieux maîtriser la chimie de surface des nanocristaux. L'ensemble de ces axes de développement permettront, je l'espère, de faciliter l'intégration de nanocristaux de HgTe dans des caméras infrarouges mais cela ne se fera pas sans un travail en parallèle sur la compréhension fondamentale du matériau.

6 Annexes

6.1 Synthèse de nanocristaux de HgTe

Produits chimiques utilisés

Chlorure de mercure (HgCl_2 , Strem Chemicals, 99%), Tellure en poudre (Te, Sigma-Aldrich, 99.99%), trioctylphosphine (TOP, Cytek, 90%), acide oléique (Sigma-Aldrich, 90%), oleylamine (Acros, 80-90%), dodécane-thiol (DDT, Sigma-Aldrich, 98%), chloroforme (Carlo Erba), éthanol absolu anhydre (Carlo Erba, 99.9%), méthanol (Carlo Erba, 99.8%), toluène (Carlo Erba, 99.3%). Tous les produits chimiques sont utilisés tels qu'ils sont reçus à l'exception de l'oleylamine qui est centrifugée avant utilisation. **Les produits comportant du mercure sont très toxiques et doivent être utilisés avec précaution.**

Précurseur de TOP:Te à 1 M

2.56 g de poudre de Te sont mélangés à 20 mL de TOP dans un ballon tricol. Le ballon est mis sous vide à température ambiante pendant 5 min et la température est ensuite augmentée à 100 °C. Le dégazage est poursuivi pendant 20 min. L'atmosphère est ensuite passée sous Ar et le ballon est chauffé à 275 °C. La solution est maintenue sous agitation jusqu'à ce qu'une couleur orange apparaisse. La température est alors abaissée jusqu'à l'ambiante et la couleur devient jaune. Cette solution est transférée dans une boîte à gants à azote pour y être stockée.

Synthèse de nanocristaux de HgTe avec une longueur d'onde de coupure à 2.5 μm soit 4000 cm^{-1} .

Dans un ballon tricol de 100 mL, 543 mg de HgCl_2 sont ajoutés à 60 mL d'oleylamine. Le vide est fait dans le ballon et le mélange est chauffé à 110 °C pendant 1 h. Ensuite la température est abaissée à 80 °C et l'atmosphère passée sous Ar. 2 mL de TOP:Te à 1 M sont injectés rapidement avec 8 mL d'oleylamine à la solution de HgCl_2 . La solution devient noire assez rapidement et la réaction est stoppée après 3 min. Une solution composée de 1 mL de DDT et 9 mL de toluène est injectée pour bloquer la réaction. Le ballon est refroidi jusqu'à l'ambiante. Les nanocristaux sont ensuite précipités avec de l'éthanol. Après centrifugation les nanocristaux sont redispersés dans du toluène. Cette étape de lavage est répétée une seconde fois. Les nanocristaux dans le toluène sont ensuite centrifugés sans mauvais solvant pour éliminer la phase lamellaire instable. Le surnageant est alors filtré à 0.22 μm . La concentration est ajustée à 50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ avec du toluène. Cette concentration est ajustée par absorption UV-visible à 400 nm. Un spectre infrarouge par transformée de Fourier est réalisé sur un FTIR en mode ATR (*attenuated total reflection*) pour contrôler la longueur d'onde de coupure.

6.2 Formulation d'une encre à base de nanocristaux de HgTe

Produits chimiques pour la formulation d'une encre

n-hexane (VWR, 99%), N-N diméthylformamide (DMF, Sigma-Aldrich), 1,2 éthanedithiol (EDT, Fluka, 98%), mercaptoéthanol (MPOH, Merck, >99%).

Préparation de l'encre

5 mg de HgCl_2 , 100 μL de MPOH et 900 μL de DMF sont mélangés. 0.5 mL de cette solution sont alors ajoutés à 0.5 mL de solution de nanocristaux de HgTe à 50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans le toluène. Quelques mL d'hexane sont ajoutés pour aider à la séparation de phase. Les QDs migrent vers la phase inférieure (DMF), preuve du succès de l'échange de ligand. La solution est vortexée et la phase apolaire est retirée. Cette étape de lavage est répétée deux fois. Quelques gouttes de toluène sont alors ajoutées à la solution pour précipiter les nanocristaux. Après 2 min de centrifugation à 6000 rpm le culot est redispersé dans 100 μL de DMF pour atteindre une concentration de 250 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Pour s'assurer de la stabilité colloïdale, la solution est centrifugée à nouveau à 3000 rpm pendant 4 min.

Dépôt de l'encre

L'encre ainsi préparée peut ensuite être déposée sur un substrat comportant des électrodes. Pour obtenir un dépôt homogène, ce dernier est fait par *spincoating*. Les paramètres de *spincoating* varient selon l'épaisseur voulue et la taille du substrat mais de façon générale, une première étape à 1000-2500 rpm pendant 120 s précède une phase de séchage à 3000 rpm pendant 60 s. L'épaisseur du dépôt peut être caractérisée à l'aide d'un profilomètre à stylet.

7 Références

- (1) Smith, W. Effect of Light on the Electric Conductivity of Selenium. *Nature* **1873**, 7, 303.
- (2) Langley, S. P. The Bolometer and Radiant Energy. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **1880**, 16, 342–358.
- (3) Rose, A. An Outline of Some Photoconductive Processes. *RCA Rev.* **1951**, 12, 362–414.
- (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) Rogalski, A. Infrared Detectors: An Overview. *Infrared Phys. Technol.* **2002**, 43, 187–210.
- (6) Rogalski, A. HgCdTe Infrared Detector Material: History, Status and Outlook. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, 68, 2267–2336.
- (7) Rogalski, A. Infrared Detectors: Status and Trends. *Prog. Quantum Electron.* **2003**, 27, 59–210.
- (8) Rode, D. L. Electron Transport in InSb, InAs, and InP. *Phys. Rev. B* **1971**, 3, 3287–3299.
- (9) Lawson, W. D.; Nielsen, S.; Putley, E. H.; Young, A. S. Preparation and Properties of HgTe and Mixed Crystals of HgTe-CdTe. *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, 9, 325–329.
- (10) Bastard, G. Theoretical Investigations of Superlattice Band Structure in the Envelope-Function Approximation. *Phys. Rev. B* **1982**, 25, 7584–7597.
- (11) Bernevig, B. A.; Hughes, T. L.; Zhang, S.-C. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells. *Science* **2006**, 314, 1757–1761.
- (12) Moghaddam, N.; Gréboval, C.; Qu, J.; Chu, A.; Rastogi, P.; Livache, C.; Khalili, A.; Xu, X. Z.; Baptiste, B.; Klotz, S.; Fishman, G.; Capitani, F.; Ithurria, S.; Sauvage, S.; Lhuillier, E. The Strong Confinement Regime in HgTe Two-Dimensional Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 23460–23468.
- (13) 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.
- (14) 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.
- (15) Chu, A.; Livache, C.; Ithurria, S.; Lhuillier, E. Electronic Structure Robustness and Design Rules for 2D Colloidal Heterostructures. *J. Appl. Phys.* **2018**, 123, 035701.
- (16) Dornhaus, R.; Nimtz, G.; Schlicht. *Narrow-Gap Semiconductors*; Springer, 2006; Vol. 98.
- (17) 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.
- (18) Bloom, S.; Bergstresser, T. K. Band Structure of HgSe and HgTe. *Phys. Status Solidi B* **1970**, 42, 191–196.
- (19) Martinez, B.; Livache, C.; Notemgnou Mouafo, L. D.; Goubet, N.; Keuleyan, S.; Cruguel, H.; Ithurria, S.; Aubin, H.; Ouerghi, A.; Doudin, B.; Lacaze, E.; Dubertret, B.; Silly, M. G.; Lobo, R. P. S. M.; Dayen, J. F.; Lhuillier, E. HgSe Self-Doped Nanocrystals as a Platform to Investigate the Effects of Vanishing Confinement. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 36173–36180.
- (20) 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.
- (21) Müllenborn, M.; Jarvis, R. F.; Yacobi, B. G.; Kaner, R. B.; Coleman, C. C.; Haegel, N. M. Characterization of Solution-Synthesized CdTe and HgTe. *Appl. Phys. A* **1993**, 56, 317–321.
- (22) Rogach, A.; Kershaw, S. V.; Burt, M.; Harrison, M. T.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. Colloidally Prepared HgTe Nanocrystals with Strong Room-Temperature Infrared Luminescence. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 552–555.
- (23) 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.
- (24) 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.

- (25) Shen, G.; Chen, M.; Guyot-Sionnest, P. Synthesis of Nonaggregating HgTe Colloidal Quantum Dots and the Emergence of Air-Stable n-Doping. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2224–2228.
- (26) Prado, Y.; Qu, J.; Gréboval, C.; Dabard, C.; Rastogi, P.; Chu, A.; Khalili, A.; Xu, X. Z.; Delerue, C.; Ithurria, S.; Lhuillier, E. Seeded Growth of HgTe Nanocrystals for Shape Control and Their Use in Narrow Infrared Electroluminescence. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 2054–2061.
- (27) Ithurria, S.; Dubertret, B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16504–16505.
- (28) Ithurria, S.; Bousquet, G.; Dubertret, B. Continuous Transition from 3D to 1D Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3070–3077.
- (29) Feng, F.; NGuyen, L. T.; Nasilowski, M.; Nadal, B.; Dubertret, B.; Maître, A.; Coolen, L. Probing the Fluorescence Dipoles of Single Cubic CdSe/CdS Nanoplatelets with Vertical or Horizontal Orientations. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 1994–1999.
- (30) Pedetti, S.; Ithurria, S.; Heuclin, H.; Patriarche, G.; Dubertret, B. Type-II CdSe/CdTe Core/Crown Semiconductor Nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16430–16438.
- (31) Izquierdo, E.; Robin, A.; Keuleyan, S.; Lequeux, N.; Lhuillier, E.; Ithurria, S. Strongly Confined HgTe 2D Nanoplatelets as Narrow Near-Infrared Emitters. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10496–10501.
- (32) Pedetti, S.; Nadal, B.; Lhuillier, E.; Mahler, B.; Bouet, C.; Abécassis, B.; Xu, X.; Dubertret, B. Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2455–2462.
- (33) 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.
- (34) Ithurria, S.; Talapin, D. V. Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) Using Self-Limiting Reactions at Nanocrystal Surface Coupled to Phase Transfer between Polar and Nonpolar Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18585–18590.
- (35) Gréboval, C.; Izquierdo, E.; Livache, C.; Martinez, B.; Dufour, M.; Goubet, N.; Moghaddam, N.; Qu, J.; Chu, A.; Ramade, J.; Aubin, H.; Cruguel, H.; Silly, M.; Lhuillier, E.; Ithurria, S. Impact of Dimensionality and Confinement on the Electronic Properties of Mercury Chalcogenide Nanocrystals. *Nanoscale* **2019**, *11*, 4061–4066.
- (36) Guyot-Sionnest, P. Electrical Transport in Colloidal Quantum Dot Films. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1169–1175.
- (37) Morgan, N. Y.; Leatherdale, C. A.; Drndić, M.; Jarosz, M. V.; Kastner, M. A.; Bawendi, M. Electronic Transport in Films of Colloidal CdSe Nanocrystals. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 075339.
- (38) Talapin, D. V.; Murray, C. B. PbSe Nanocrystal Solids for N- and p-Channel Thin Film Field-Effect Transistors. *Science* **2005**, *310*, 86–89.
- (39) Nag, A.; Kovalenko, M. V.; Lee, J.-S.; Liu, W.; Spokoyny, B.; Talapin, D. V. Metal-Free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S^{2-} , HS^- , Se^{2-} , HSe^- , Te^{2-} , HTe^- , TeS_3^{2-} , OH^- , and NH_2^- as Surface Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10612–10620.
- (40) Tang, J.; Kemp, K. W.; Hoogland, S.; Jeong, K. S.; Liu, H.; Levina, L.; Furukawa, M.; Wang, X.; Debnath, R.; Cha, D.; Chou, K. W.; Fischer, A.; Amassian, A.; Asbury, J. B.; Sargent, E. H. Colloidal-Quantum-Dot Photovoltaics Using Atomic-Ligand Passivation. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 765–771.
- (41) Chen, M.; Shen, G.; Guyot-Sionnest, P. State-Resolved Mobility of $1\text{ cm}^2/(\text{Vs})$ with HgSe Quantum Dot Films. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2303–2307.
- (42) 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.
- (43) Sliz, R.; Lejay, M.; Fan, J. Z.; Choi, M.-J.; Kinge, S.; Hoogland, S.; Fabritius, T.; García de Arquer, F. P.; Sargent, E. H. Stable Colloidal Quantum Dot Inks Enable Inkjet-Printed High-Sensitivity Infrared Photodetectors. *ACS Nano* **2019**, *13*, 11988–11995.
- (44) Martinez, B.; Ramade, J.; Livache, C.; Goubet, N.; Chu, A.; Gréboval, C.; Qu, J.; Watkins, W. L.; Becerra, L.; Dandeu, E.; Fave, J. L.; Méthivier, C.; Lacaze, E.; Lhuillier, E. HgTe Nanocrystal Inks for Extended Short-Wave Infrared Detection. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, 1900348.

- (45) Böberl, M.; Kovalenko, M. V.; Gamerith, S.; List, E. J. W.; Heiss, W. Inkjet-Printed Nanocrystal Photodetectors Operating up to 3 μm Wavelengths. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3574–3578.
- (46) Chu, A.; Gréboval, C.; Goubet, N.; Martinez, B.; Livache, C.; Qu, J.; Rastogi, P.; Bresciani, F. A.; Prado, Y.; Suffit, S.; Ithurria, S.; Vincent, G.; Lhuillier, E. Near Unity Absorption in Nanocrystal Based Short Wave Infrared Photodetectors Using Guided Mode Resonators. *ACS Photonics* **2019**, *6*, 2553–2561.
- (47) Lhuillier, E.; Keuleyan, S.; Guyot-Sionnest, P. Optical Properties of HgTe Colloidal Quantum Dots. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 175705.
- (48) Ackerman, M. M.; Tang, X.; Guyot-Sionnest, P. Fast and Sensitive Colloidal Quantum Dot Mid-Wave Infrared Photodetectors. *ACS Nano* **2018**, *12*, 7264–7271.
- (49) Willis, L. J.; Fairfield, J. A.; Dadosh, T.; Fischbein, M. D.; Drndic, M. Controlling Nanogap Quantum Dot Photoconductivity through Optoelectronic Trap Manipulation. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4191–4197.
- (50) Rosencher, E.; Vinter, B. *Optoélectronique*; Sciences Sup, Dunod; 2002.
- (51) Yoon, W.; Boercker, J. E.; Lumb, M. P.; Placencia, D.; Foos, E. E.; Tischler, J. G. Enhanced Open-Circuit Voltage of PbS Nanocrystal Quantum Dot Solar Cells. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2225.
- (52) Chu, A.; Martinez, B.; Ferré, S.; Noguier, V.; Gréboval, C.; Livache, C.; Qu, J.; Prado, Y.; Casaretto, N.; Goubet, N.; Cruguel, H.; Dudy, L.; Silly, M. G.; Vincent, G.; Lhuillier, E. HgTe Nanocrystals for SWIR Detection and Their Integration up to the Focal Plane Array. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 33116–33123.
- (53) Martinez, B.; Plamont, R.; Gréboval, C.; Rastogi, P.; Prado, Y.; Qu, J.; Chu, A.; Livache, C.; Xu, X. Z.; Cruguel, H.; Ithurria, S.; Silly, M. G.; Goubet, N.; Lhuillier, E. Azobenzenes as Light-Activable Carrier Density Switches in Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 27257–27263.
- (54) Martinez, B.; Livache, C.; Meriggio, E.; Xu, X. Z.; Cruguel, H.; Lacaze, E.; Proust, A.; Ithurria, S.; Silly, M. G.; Cabailh, G.; Volatron, F.; Lhuillier, E. Polyoxometalate as Control Agent for the Doping in HgSe Self-Doped Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 26680–26685.
- (55) Lhuillier, E.; Keuleyan, S.; Rekemeyer, P.; Guyot-Sionnest, P. Thermal Properties of Mid-Infrared Colloidal Quantum Dot Detectors. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 033110.
- (56) Gravrand, O.; Wlassow, J.; Bonnefond, L. A Calibration Method for the Measurement of IR Detector Spectral Responses Using a FTIR Spectrometer Equipped with a DTGS Reference Cell. In *High Energy, Optical, and Infrared Detectors for Astronomy VI*; Holland, A. D., Beletic, J., Eds.; 2014; Vol. 9154, p 91542O.
- (57) Liu, H.; Lhuillier, E.; Guyot-Sionnest, P. 1/f Noise in Semiconductor and Metal Nanocrystal Solids. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 154309.
- (58) Hooge, F. N. 1/f Noise Sources. *IEEE Trans. Electron Devices* **1994**, *41*, 1926–1935.
- (59) Downs, C.; Vandervelde, T. E. Progress in Infrared Photodetectors Since 2000. *Sensors* **2013**, *13*, 5054–5098.
- (60) 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.
- (61) 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.
- (62) 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.
- (63) Buurma, C.; Pimpinella, R. E.; Ciani, A. J.; Feldman, J. S.; Grein, C. H.; Guyot-Sionnest, P. MWIR Imaging with Low Cost Colloidal Quantum Dot Films. In *Optical Sensing, Imaging, and Photon Counting: Nanostructured Devices and Applications 2016*; International Society for Optics and Photonics, 2016; Vol. 9933, p 993303.
- (64) Ciani, A. J.; Pimpinella, R. E.; Grein, C. H.; Guyot-Sionnest, P. Colloidal Quantum Dots for Low-Cost MWIR Imaging. **2016**, *9819*, 981919.
- (65) Bisquert, J.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Seró, I.; Garcia-Belmonte, G.; Barea, E. M.; Palomares, E. A Review of Recent Results on Electrochemical Determination of the Density of Electronic States

- of Nanostructured Metal-Oxide Semiconductors and Organic Hole Conductors. *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361*, 684–698.
- (66) Janowitz, C.; Orłowski, N.; Manzke, R.; Golacki, Z. On the Band Structure of HgTe and HgSe — View from Photoemission. *J. Alloys Compd.* **2001**, *328*, 84–89.
- (67) Livache, C.; Izquierdo, E.; Martinez, B.; Dufour, M.; Pierucci, D.; Keuleyan, S.; Cruguel, H.; Becerra, L.; Fave, J. L.; Aubin, H.; Ouerghi, A.; Lacaze, E.; Silly, M. G.; Dubertret, B.; Ithurria, S.; Lhuillier, E. Charge Dynamics and Optoelectronic Properties in HgTe Colloidal Quantum Wells. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 4067–4074.
- (68) Chen, M.; Guyot-Sionnest, P. Reversible Electrochemistry of Mercury Chalcogenide Colloidal Quantum Dot Films. *ACS Nano* **2017**, *11*, 4165–4173.
- (69) 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.
- (70) Shin, A.; Aa, H.; Sm, T.; X, T.; La, T.; J, F.; Tl, A.; J, C. Dielectric Screening Modulates Semiconductor Nanoplatelet Excitons. **2021**.
- (71) Keuleyan, S.; Kohler, J.; Guyot-Sionnest, P. Photoluminescence of Mid-Infrared HgTe Colloidal Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 2749–2753.
- (72) Geiregat, P.; Houtepen, A. J.; Sagar, L. K.; Infante, I.; Zapata, F.; Grigel, V.; Allan, G.; Delerue, C.; Van Thourhout, D.; Hens, Z. Continuous-Wave Infrared Optical Gain and Amplified Spontaneous Emission at Ultralow Threshold by Colloidal HgTe Quantum Dots. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 35–42.
- (73) Seah, M. P.; Dench, W. A. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*, 2–11.
- (74) Kronik, L.; Shapira, Y. Surface Photovoltage Phenomena: Theory, Experiment, and Applications. *Surf. Sci. Rep.* **1999**, *37*, 1–206.
- (75) Silly, M. G.; Ferté, T.; Tordeux, M. A.; Pierucci, D.; Beaulieu, N.; Chauvet, C.; Pressacco, F.; Sirotti, F.; Popescu, H.; Lopez-Flores, V.; et al. Pump–probe Experiments at the TEMPO Beamline Using the Low- α Operation Mode of Synchrotron SOLEIL. *J. Synchrotron Radiat.* **2017**, *24*, 886–897.
- (76) Nethercot, A. H. Prediction of Fermi Energies and Photoelectric Thresholds Based on Electronegativity Concepts. *Phys. Rev. Lett.* **1974**, *33*, 1088–1091.
- (77) Jagtap, A. M.; Martinez, B.; Goubet, N.; Chu, A.; Livache, C.; Gréboval, C.; Ramade, J.; Amelot, D.; Troussset, P.; Triboulin, A.; et al. Design of Unipolar Barrier for Nanocrystal Based Short Wave Infrared Photodiode. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 4569–4576.
- (78) 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.
- (79) Kramer, I. J.; Sargent, E. H. The Architecture of Colloidal Quantum Dot Solar Cells: Materials to Devices. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 863–882.
- (80) Carey, G. H.; Abdelhady, A. L.; Ning, Z.; Thon, S. M.; Bakr, O. M.; Sargent, E. H. Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12732–12763.
- (81) Jeong, Y. J.; Jang, J.; Song, J. H.; Choi, H.; Jeong, S.; Baik, S. J. Charge Transport Characterization of PbS Quantum Dot Solids for High Efficiency Solar Cells. *J. Opt. Soc. Korea* **2015**, *19*, 272–276.
- (82) King, L. A.; Parkinson, B. A. Photosensitization of ZnO Crystals with Iodide-Capped PbSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2844–2848.
- (83) Mali, S. S.; Desai, S. K.; Kalagi, S. S.; Betty, C. A.; Bhosale, P. N.; Devan, R. S.; Ma, Y.-R. R.; Patil, P. S. PbS Quantum Dot Sensitized Anatase TiO₂ Nanocorals for Quantum Dot-Sensitized Solar Cell Applications. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6130–6136.
- (84) Spencer, B. F.; Leontiadou, M. A.; Clark, P. C. J.; Williamson, A. I.; Silly, M. G.; Sirotti, F.; Fairclough, S. M.; Tsang, S. C. E.; Neo, D. C. J.; Assender, H. E.; Watt, A. a. R.; Flavell, W. R. Charge Dynamics at Heterojunctions for PbS/ZnO Colloidal Quantum Dot Solar Cells Probed with Time-Resolved Surface Photovoltage Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 091603.

- (85) Tahara, H.; Sakamoto, M.; Teranishi, T.; Kanemitsu, Y. Quantum Coherence of Multiple Excitons Governs Absorption Cross-Sections of PbS/CdS Core/Shell Nanocrystals. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3179.
- (86) Cademartiri, L.; Montanari, E.; Calestani, G.; Migliori, A.; Guagliardi, A.; Ozin, G. A. Size-Dependent Extinction Coefficients of PbS Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10337–10346.
- (87) Moreels, I.; Lambert, K.; Smeets, D.; De Mynck, D.; Nollet, T.; Martins, J. C.; Vanhaecke, F.; Vantomme, A.; Delerue, C.; Allan, G.; Hens, Z. Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3023–3030.
- (88) Gréboval, C.; Rastogi, P.; Qu, J.; Chu, A.; Ramade, J.; Khalili, A.; Dabard, C.; Dang, T. H.; Cruguel, H.; Ouerghi, A.; Witkowski, N.; Silly, M. G.; Lhuillier, E. 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.
- (89) Arion, T.; Neppl, S.; Roth, F.; Shavorskiy, A.; Bluhm, H.; Hussain, Z.; Gessner, O.; Eberhardt, W. Site-Specific Probing of Charge Transfer Dynamics in Organic Photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 121602.
- (90) Hu, L.; Mandelis, A.; Lan, X.; Melnikov, A.; Hoogland, S.; Sargent, E. H. Imbalanced Charge Carrier Mobility and Schottky Junction Induced Anomalous Current-Voltage Characteristics of Excitonic PbS Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *155*, 155–165.
- (91) Chuang, C.-H. M.; Maurano, A.; Brandt, R. E.; Hwang, G. W.; Jean, J.; Buonassisi, T.; Bulović, V.; Bawendi, M. G. Open-Circuit Voltage Deficit, Radiative Sub-Bandgap States, and Prospects in Quantum Dot Solar Cells. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3286–3294.
- (92) Kim, G.-H.; García de Arquer, F. P.; Yoon, Y. J.; Lan, X.; Liu, M.; Voznyy, O.; Yang, Z.; Fan, F.; Ip, A. H.; Kanjanaboos, P.; Hoogland, S.; Kim, J. Y.; Sargent, E. H. High-Efficiency Colloidal Quantum Dot Photovoltaics via Robust Self-Assembled Monolayers. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 7691–7696.
- (93) Kramer, I. J.; Levina, L.; Debnath, R.; Zhitomirsky, D.; Sargent, E. H. Solar Cells Using Quantum Funnel. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3701–3706.
- (94) Kovalenko, M. V.; Protesescu, L.; Bodnarchuk, M. I. Properties and Potential Optoelectronic Applications of Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Science* **2017**, *358*, 745–750.
- (95) Shamsi, J.; Urban, A. S.; Imran, M.; De Trizio, L.; Manna, L. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3296–3348.
- (96) Swarnkar, A.; Chulliyil, R.; Ravi, V. K.; Irfanullah, M.; Chowdhury, A.; Nag, A. Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals: Luminescence beyond Traditional Quantum Dots. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15424–15428.
- (97) Hodes, G. Perovskite-Based Solar Cells. *Science* **2013**, *342*, 317–318.
- (98) Yan, F.; Demir, H. V. LEDs Using Halide Perovskite Nanocrystal Emitters. *Nanoscale* **2019**, *11*, 11402–11412.
- (99) Steirer, K. X.; Schulz, P.; Teeter, G.; Stevanovic, V.; Yang, M.; Zhu, K.; Berry, J. J. Defect Tolerance in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 360–366.
- (100) Ling, X.; Zhou, S.; Yuan, J.; Shi, J.; Qian, Y.; Larson, B. W.; Zhao, Q.; Qin, C.; Li, F.; Shi, G.; Stewart, C.; Hu, J.; Zhang, X.; Luther, J. M.; Duhm, S.; Ma, W. 14.1% CsPbI₃ Perovskite Quantum Dot Solar Cells via Cesium Cation Passivation. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900721.
- (101) Zhao, Q.; Hazarika, A.; Chen, X.; Harvey, S. P.; Larson, B. W.; Teeter, G. R.; Liu, J.; Song, T.; Xiao, C.; Shaw, L.; Zhang, M.; Li, G.; Beard, M. C.; Luther, J. M. High Efficiency Perovskite Quantum Dot Solar Cells with Charge Separating Heterostructure. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2842.
- (102) Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Bertolotti, F.; Masciocchi, N.; Guagliardi, A.; Kovalenko, M. V. Monodisperse Formamidinium Lead Bromide Nanocrystals with Bright and Stable Green Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14202–14205.
- (103) Lee, Y. M.; Maeng, I.; Park, J.; Song, M.; Yun, J.-H.; Jung, M.-C.; Nakamura, M. Comprehensive Understanding and Controlling the Defect Structures: An Effective Approach for Organic-Inorganic Hybrid Perovskite-Based Solar-Cell Application. *Front. Energy Res.* **2018**, *6*.

- (104) Swarnkar, A.; Marshall, A. R.; Sanehira, E. M.; Chernomordik, B. D.; Moore, D. T.; Christians, J. A.; Chakrabarti, T.; Luther, J. M. Quantum Dot-Induced Phase Stabilization of α -CsPbI₃ Perovskite for High-Efficiency Photovoltaics. *Science* **2016**, *354*, 92–95.
- (105) Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389–458.
- (106) 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.
- (107) Lhuillier, E.; Keuleyan, S.; Zolotavin, P.; Guyot-Sionnest, P. Mid-Infrared HgTe/As₂S₃ Field Effect Transistors and Photodetectors. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 137–141.
- (108) Gréboval, C.; Chu, A.; Magalhaes, D. V.; Ramade, J.; Qu, J.; Rastogi, P.; Khalili, A.; Chee, S.-S.; Aubin, H.; Vincent, G.; Bals, S.; Delerue, C.; Lhuillier, E. Ferroelectric Gating of Narrow Band-Gap Nanocrystal Arrays with Enhanced Light-Matter Coupling. *ACS Photonics* **2021**, *8*, 259–268.
- (109) Wu, C. L.; Yuan, H.; Li, Y.; Gong, Y.; Hwang, H. Y.; Cui, Y. Gate-Induced Metal-Insulator Transition in MoS₂ by Solid Superionic Conductor LaF₃. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 2387–2392.
- (110) Gréboval, C.; Noumbe, U.; Goubet, N.; Livache, C.; Ramade, J.; Qu, J.; Chu, A.; Martinez, B.; Prado, Y.; Ithurria, S.; Ouerghi, A.; Aubin, H.; Dayen, J.-F.; Lhuillier, E. Field-Effect Transistor and Photo-Transistor of Narrow-Band-Gap Nanocrystal Arrays Using Ionic Glasses. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 3981–3986.
- (111) 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.
- (112) Edgar, L. J. Method and Apparatus for Controlling Electric Currents. US1745175A, January 28, 1930.
- (113) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*; CRC Press, 2004.
- (114) Robertson, J. High Dielectric Constant Oxides. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2004**, *28*, 265–291.
- (115) Kim, S. H.; Hong, K.; Xie, W.; Lee, K. H.; Zhang, S.; Lodge, T. P.; Frisbie, C. D. Electrolyte-Gated Transistors for Organic and Printed Electronics. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1822–1846.
- (116) Lhuillier, E.; Robin, A.; Ithurria, S.; Aubin, H.; Dubertret, B.; Lhuillier, E.; Ithurria, S.; Robin, A. Electrolyte-Gated Colloidal Nanoplatelets-Based Phototransistor and Its Use for Bicolor Detection. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2715–2719.
- (117) Livache, C.; Martinez, B.; Robin, A.; Goubet, N.; Dubertret, B.; Wang, H.; Ithurria, S.; Aubin, H.; Lhuillier, E. Investigation of the Self-Doping Process in HgSe Nanocrystals. *Phys. Status Solidi A* **2018**, *215*, 1700294.
- (118) Biscaras, J.; Chen, Z.; Paradisi, A.; Shukla, A. Onset of Two-Dimensional Superconductivity in Space Charge Doped Few-Layer Molybdenum Disulfide. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8826.
- (119) Paradisi, A.; Biscaras, J.; Shukla, A. Space Charge Induced Electrostatic Doping of Two-Dimensional Materials: Graphene as a Case Study. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 143103.
- (120) Yuan, H.; Shimotani, H.; Ye, J.; Yoon, S.; Aliah, H.; Tsukazaki, A.; Kawasaki, M.; Iwasa, Y. Electrostatic and Electrochemical Nature of Liquid-Gated Electric-Double-Layer Transistors Based on Oxide Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18402–18407.
- (121) Rastogi, P.; Chu, A.; Gréboval, C.; Qu, J.; Noubé, U. N.; Chee, S.-S.; Goyal, M.; Khalili, A.; Xu, X. Z.; Cruguel, H.; Ithurria, S.; Gallas, B.; Dayen, J.-F.; Dudy, L.; Silly, M. G.; Patriarche, G.; Degiron, A.; Vincent, G.; Lhuillier, E. Pushing Absorption of Perovskite Nanocrystals into the Infrared. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 3999–4006.
- (122) Kahmann, S.; Shulga, A.; Loi, M. A. Quantum Dot Light-Emitting Transistors—Powerful Research Tools and Their Future Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1904174.
- (123) Kim, D. K.; Lai, Y.; Diroll, B. T.; Murray, C. B.; Kagan, C. R. Flexible and Low-Voltage Integrated Circuits Constructed from High-Performance Nanocrystal Transistors. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1216.
- (124) Dolzhnikov, D. S.; Zhang, H.; Jang, J.; Son, J. S.; Panthani, M. G.; Shibata, T.; Chattopadhyay, S.; Talapin, D. V. Composition-Matched Molecular “Solders” for Semiconductors. *Science* **2015**, *347*, 425–428.

- (125) Chung, D. S.; Lee, J. S.; Huang, J.; Nag, A.; Ithurria, S.; Talapin, D. V. Low Voltage, Hysteresis Free, and High Mobility Transistors from All-Inorganic Colloidal Nanocrystals. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1813–1820.
- (126) Nugraha, M. I.; Häusermann, R.; Watanabe, S.; Matsui, H.; Sytnyk, M.; Heiss, W.; Takeya, J.; Loi, M. A. Broadening of Distribution of Trap States in PbS Quantum Dot Field-Effect Transistors with High-k Dielectrics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 4719–4724.
- (127) Shulga, A. G.; Piveteau, L.; Bisri, S. Z.; Kovalenko, M. V.; Loi, M. A. Double Gate PbS Quantum Dot Field-Effect Transistors for Tuneable Electrical Characteristics. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1500467.
- (128) Biscaras, J.; Hurand, S.; Feuillet-Palma, C.; Rastogi, A.; Budhani, R. C.; Reyren, N.; Lesne, E.; Lesueur, J.; Bergeal, N. Limit of the Electrostatic Doping in Two-Dimensional Electron Gases of LaXO_3 ($X = \text{Al, Ti}$)/ SrTiO_3 . *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6788.
- (129) Hurand, S.; Jouan, A.; Feuillet-Palma, C.; Singh, G.; Biscaras, J.; Lesne, E.; Reyren, N.; Barthélémy, A.; Bibes, M.; Villegas, J. E.; Ulysse, C.; Lafosse, X.; Pannetier-Lecoeur, M.; Caprara, S.; Grilli, M.; Lesueur, J.; Bergeal, N. Field-Effect Control of Superconductivity and Rashba Spin-Orbit Coupling in Top-Gated LaAlO_3 / SrTiO_3 Devices. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12751.
- (130) Biscaras, J.; Bergeal, N.; Hurand, S.; Grossetête, C.; Rastogi, A.; Budhani, R. C.; LeBoeuf, D.; Proust, C.; Lesueur, J. Two-Dimensional Superconducting Phase in LaTiO_3 / SrTiO_3 Heterostructures Induced by High-Mobility Carrier Doping. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 247004.
- (131) Caviglia, A. D.; Gariglio, S.; Reyren, N.; Jaccard, D.; Schneider, T.; Gabay, M.; Thiel, S.; Hammerl, G.; Mannhart, J.; Triscone, J.-M. Electric Field Control of the LaAlO_3 / SrTiO_3 Interface Ground State. *Nature* **2008**, *456*, 624–627.
- (132) Chen, S.; Rüter, R.; Mathkar, V.; Wees, B. J. van; Banerjee, T. Temperature and Electric Field Dependence of Spin Relaxation in Graphene on SrTiO_3 . *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* **2018**, *12*, 1800216.
- (133) Shahnazaryan, V.; Kyriienko, O.; Rostami, H. Exciton Routing in the Heterostructure of a Transition Metal Dichalcogenide Monolayer on a Paraelectric Substrate. *Phys. Rev. B* **2019**, *100*, 165303.
- (134) Hulea, I. N.; Fratini, S.; Xie, H.; Mulder, C. L.; Lossad, N. N.; Rastelli, G.; Ciuchi, S.; Morpurgo, A. F. Tunable Fröhlich Polarons in Organic Single-Crystal Transistors. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 982–986.
- (135) Zarubin, S.; Suvorova, E.; Spiridonov, M.; Negrov, D.; Chernikova, A.; Markeev, A.; Zenkevich, A. Fully ALD-Grown $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}$ Stacks: Ferroelectric and Structural Properties. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 192903.
- (136) Everhardt, A. S.; Denneulin, T.; Grünebohm, A.; Shao, Y.-T.; Ondrejčević, P.; Zhou, S.; Domingo, N.; Catalan, G.; Hlinka, J.; Zuo, J.-M.; Matzen, S.; Noheda, B. Temperature-Independent Giant Dielectric Response in Transitional BaTiO_3 Thin Films. *Appl. Phys. Rev.* **2020**, *7*, 011402.
- (137) Strnad, N. A.; Potrepka, D. M.; Pulskamp, J. S.; Liu, Y.; Jones, J. L.; Phaneuf, R. J.; Polcawich, R. G. Texture and Phase Variation of ALD PbTiO_3 Films Crystallized by Rapid Thermal Anneal. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2019**, *37*, 020917.
- (138) 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.
- (139) 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.
- (140) Noubé, U. N.; Gréboval, C.; Livache, C.; Chu, A.; Majjad, H.; Parra López, L. E.; Mouafo, L. D. N.; Doudin, B.; Berciaud, S.; Chaste, J.; Ouerghi, A.; Lhuillier, E.; Dayen, J.-F. Reconfigurable 2D/0D p-n Graphene/ HgTe Nanocrystal Heterostructure for Infrared Detection. *ACS Nano* **2020**, *14*, 4567–4576.
- (141) 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.

- (142) Amos, S. W.; James, M. *Principles of Transistor Circuits*; Elsevier, 2000.
- (143) Huo, N.; Gupta, S.; Konstantatos, G. MoS₂–HgTe Quantum Dot Hybrid Photodetectors beyond 2 Mm. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606576.
- (144) 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.
- (145) Dean, C. R.; Young, A. F.; Meric, I.; Lee, C.; Wang, L.; Sorgenfrei, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kim, P.; Shepard, K. L.; Hone, J. Boron Nitride Substrates for High-Quality Graphene Electronics. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 722–726.
- (146) Grapheal <https://www.grapheal.com/>.
- (147) Han, Z.; Kimouche, A.; Kalita, D.; Allain, A.; Arjmandi-Tash, H.; Reserbat-Plantey, A.; Marty, L.; Pairis, S.; Reita, V.; Bendiab, N.; Coraux, J.; Bouchiat, V. Homogeneous Optical and Electronic Properties of Graphene Due to the Suppression of Multilayer Patches During CVD on Copper Foils. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 964–970.
- (148) Reina, A.; Son, H.; Jiao, L.; Fan, B.; Dresselhaus, M. S.; Liu, Z.; Kong, J. Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17741–17744.
- (149) Berciaud, S.; Ryu, S.; Brus, L. E.; Heinz, T. F. Probing the Intrinsic Properties of Exfoliated Graphene: Raman Spectroscopy of Free-Standing Monolayers. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 346–352.
- (150) Neumann, C.; Reichardt, S.; Venezuela, P.; Drögeler, M.; Banszerus, L.; Schmitz, M.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Mauri, F.; Beschoten, B.; Rotkin, S. V.; Stampfer, C. Raman Spectroscopy as Probe of Nanometre-Scale Strain Variations in Graphene. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8429.
- (151) Yu, Y.-J.; Zhao, Y.; Ryu, S.; Brus, L. E.; Kim, K. S.; Kim, P. Tuning the Graphene Work Function by Electric Field Effect. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3430–3434.
- (152) Trevisanutto, P. E.; Giorgetti, C.; Reining, L.; Ladisa, M.; Olevano, V. Ab Initio GW Many-Body Effects in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 226405.
- (153) Xia, J.; Chen, F.; Li, J.; Tao, N. Measurement of the Quantum Capacitance of Graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 505–509.
- (154) Das, A.; Pisana, S.; Chakraborty, B.; Piscanec, S.; Saha, S. K.; Waghmare, U. V.; Novoselov, K. S.; Krishnamurthy, H. R.; Geim, A. K.; Ferrari, A. C.; Sood, A. K. Monitoring Dopants by Raman Scattering in an Electrochemically Top-Gated Graphene Transistor. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 210–215.
- (155) Luryi, S. Quantum Capacitance Devices. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 501–503.
- (156) Liu, H.; Keuleyan, S.; Guyot-Sionnest, P. N- and p-Type HgTe Quantum Dot Films. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1344–1349.
- (157) 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.
- (158) Weber, M. J. *Handbook of Optical Materials*, Volume IV: OPTICAL MATERIALS.; CRC Press: Boca Raton, 2003; Vol. Volume IV: OPTICAL MATERIALS.
- (159) Rastogi, P.; Chu, A.; Dang, T. H.; Prado, Y.; Gréboval, C.; Qu, J.; Dabard, C.; Khalili, A.; Dandeu, E.; Fix, B.; Xu, X. Z.; Ithurria, S.; Vincent, G.; Gallas, B.; Lhuillier, E. Complex Optical Index of HgTe Nanocrystal Infrared Thin Films and Its Use for Short Wave Infrared Photodiode Design. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2002066.
- (160) Hugonin, J.-P.; Lalanne, P. Reticolo Software for Grating Analysis. *Reticolo Softw. Grating Anal. Inst. D’Optique Orsay Fr.* **2005**, *10.5281/zenodo.3610175*.
- (161) Livache, C.; Goubet, N.; Gréboval, C.; Martinez, B.; Ramade, J.; Qu, J.; Triboulin, A.; Cruguel, H.; Baptiste, B.; Klotz, S.; Sauvage, S.; Capitani, F.; Lhuillier, E. Effect of Pressure on Interband and Intradband Transition of Mercury Chalcogenides Quantum Dots. *J. Phys. Chem.* **2019**, *123*, 20 13122-13130.

Sujet : Étude et contrôle de la densité de porteurs dans des nanocristaux à faible bande interdite : application à la détection infrarouge

Résumé : Les nanocristaux de semiconducteur colloïdaux sont des objets cristallins synthétisés par voie chimique. En raison du confinement quantique présent dans ces objets, leurs propriétés optiques dépendent de leur taille et peuvent être ajustées lors de leur synthèse. Connus principalement pour leur photoluminescence dans le visible, ils peuvent également absorber le rayonnement infrarouge. Parmi les matériaux absorbant dans l'infrarouge, j'ai utilisé pendant ma thèse le tellurure de mercure dont l'énergie de bande interdite peut être ajustée continuellement sur l'ensemble de la gamme infrarouge. Ces nanocristaux peuvent être déposés sous forme de films sur des électrodes afin de réaliser des photodétecteurs infrarouges. L'objectif est d'utiliser ces photodétecteurs dans des caméras infrarouges à bas coût. Avant cela il est nécessaire d'avoir une connaissance complète de ces matériaux. Je me suis intéressé à plusieurs moyens permettant de sonder la nature et la dynamique des porteurs majoritaires et minoritaires dans des nanocristaux de HgTe. Cela passe par des mesures de photoémission mais également par la réalisation de transistors à effet de champ. J'ai développé de nouvelles technologies de grille pour ces transistors et je présente des exemples d'intégration de ces transistors dans des photodétecteurs. L'ajout d'une grille permet un meilleur contrôle de la densité de porteurs et permet dans certaines conditions d'améliorer la séparation des charges par la formation d'une jonction $p-n$ dans le canal. Cela permet une augmentation significative du rapport signal-sur-bruit des détecteurs et donc de meilleures performances.

Mots clés : Nanocristaux, infrarouge, optoélectronique, transistors à effet de champ, densité de porteurs

Subject: Study and control of the carrier density in narrow bandgap semiconductor nanocrystals: application to infrared sensing

Abstract: Colloidal semiconductor nanocrystals are chemically synthesized crystalline objects. Quantum confinement occurring in these objects give them size-dependent tunable optical properties that can be adjusted during their synthesis. They are mostly known for their bright photoluminescence in the visible range they can also absorb infrared light. Among infrared absorbing materials, I used mercury telluride which bandgap can be tuned across the entire infrared range. These nanocrystals can then be deposited as thin films onto electrodes to build infrared photodetectors. The goal is to use these photodetectors as sensors in cheap infrared cameras. Before that, a full understanding of their properties is needed. I developed different means to probe both nature and dynamics of the majority and minority carriers in HgTe nanocrystals. This is done through photoemission measurements but also by building field effect transistors. I developed new gating technologies for these transistors, and I show some examples of their integration in photodetectors. The addition of a gate allows a better control of the carrier density and can even lead to a better charge separation induced by the formation of a $p-n$ junction within the channel. This enables a strong enhancement of the signal-to-noise ratio leading to improved performance.

Keywords: Nanocrystals, infrared, optoelectronics, field effect transistor, carrier density