

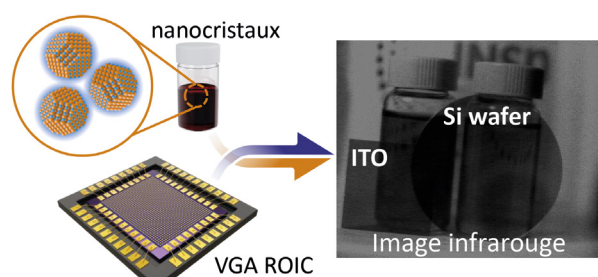
OPTRONIQUE INFRAROUGE COLLOIDALE

Emmanuel LHUILLIER^{1,*} Nicolas PÉRÉ LAPERNE²

¹ Sorbonne Université, CNRS, Institut des NanoSciences de Paris, INSP, F-75005 Paris, France.

² LYNRED, Actipole - CS 10021, 364 route de Valence, 38113 Veurey-Voroize, France

*el@insp.upmc.fr



<https://doi.org/10.1051/photon/202613824>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

DÉFI ET OPPORTUNITÉ DE L'OPTRONIQUE INFRAROUGE

La gamme infrarouge (IR), et en particulier sa contribution thermique qui permet de voir sans être vu, a depuis longtemps généré un intérêt pour les applications optroniques. Historiquement, l'infrarouge restait néanmoins un marché autour de deux niches que sont la défense (moyen volume) et l'astronomie (très petit volume). Ces applications étaient surtout poussées par la performance et le coût était une considération d'ordre secondaire. De nouveaux marchés (partie application de la Figure 1) ont commencé à se développer que sont la reconnaissance faciale sur

L'optronique infrarouge connaît une révolution avec l'émergence de nouveaux marchés exigeant des solutions à la fois performantes, économiques et scalables. Les nanocristaux colloïdaux, synthétisés par voie chimique, offrent une alternative disruptive aux semiconducteurs épitaxiés (InGaAs, HgCdTe) grâce à leur accordabilité spectrale, leur compatibilité avec des procédés en solution (spin-coating, impression jet d'encre), et leur intégration directe sur circuits CMOS. Cet article explore leur potentiel pour l'imagerie infrarouge, depuis la synthèse jusqu'à l'intégration dans des imageurs, tout en discutant les défis à venir pour fiabiliser la technologie.

smartphone dans le proche IR, la vision industrielle (tri des déchets, tri dans l'agro industrie...) ou encore les drones (à usage unique) pour lesquels le rapport performance prix devient également un critère poussant vers le développement de technologies disruptives.

La détection IR est historiquement dominée par des couches minces semiconductrices épitaxiées, telles que l'InGaAs, l'InSb, le HgCdTe, ainsi que des hétérostructures avancées de type III-V comme les super-réseaux de type II, Figure 1. Ces matériaux fonctionnent en tant que détecteurs de photons par effet photoélectrique. Ils couvrent

l'ensemble du spectre IR, s'étendant sur plus de deux ordres de grandeur en énergie, depuis le visible ($\approx 1,5$ eV) jusqu'au régime térahertz (quelques dizaines de meV). Malgré leur maturité technologique, ces plateformes semiconductrices offrent des perspectives limitées pour une discontinuité de leur coût. Depuis les années 2000, une alternative bas coût et grand volume basée sur une mesure de variation de conductivité électrique suite à l'échauffement thermique associé à l'absorption est apparue, ce sont les micro-bolomètres. Ils sont focalisés dans la bande 8 à 12 μm de longueur d'onde à l'heure actuelle.

L'identification d'alternatives viables aux films de semiconducteurs épitaxiés reste un défi dans les bandes spectrales comprises entre 1 et 5 μm de longueur d'onde. Le passage de la preuve de concept initiale de photoréponse infrarouge à un capteur entièrement intégré est souvent long et complexe. Les semiconducteurs organiques deviennent inefficaces au-delà d'environ $\approx 1 \mu\text{m}$ en raison d'un couplage vibronique intense. Les matériaux bidimensionnels peuvent présenter des réponses infrarouges élevées grâce à des mobilités élevées et à un gain photoconducteur, mais ils se heurtent à des défis majeurs en matière de montée en échelle : le passage du pixel unique à la matrice. Les pérovskites halogénées sont actuellement limitées à des semiconducteurs à large bande interdite, et les tentatives

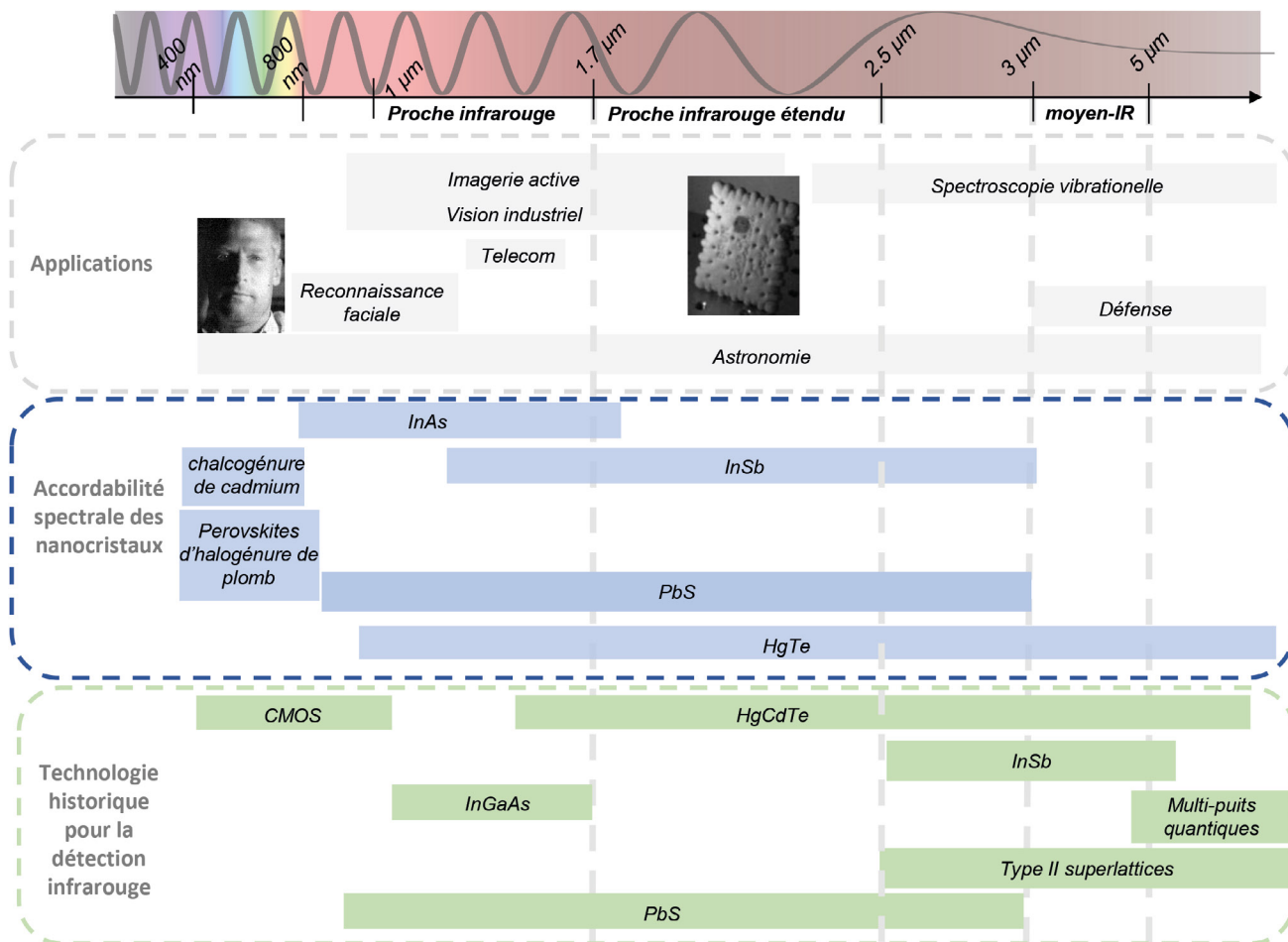
pour étendre leur réponse dans le proche infrarouge s'accompagnent d'une perte dramatique de stabilité. Dans ce contexte, les nanocristaux colloïdaux (NCs) émergent comme une alternative particulièrement prometteuse.

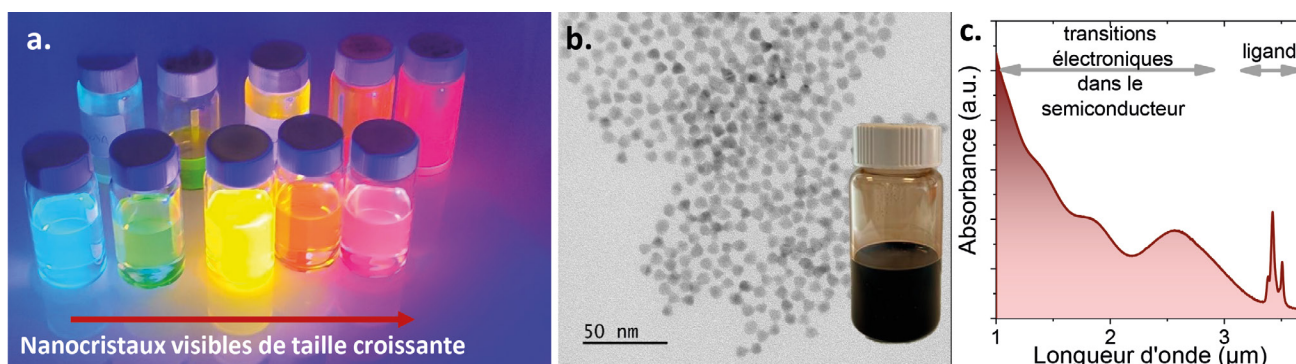
La motivation initiale des industriels pour les nanocristaux (NC) colloïdaux était leur utilisation comme sources de photons verts et rouges pour les écrans. Cette industrialisation a permis de démontrer la stabilité opérationnelle des NCs à long terme (plusieurs dizaines de milliers d'heures) dans des produits grand public, même si, dans ce contexte, les NCs ne sont pas actifs électriquement. Au-delà

de l'émission de lumière, la large accordabilité spectrale des NCs permet une extension vers l'infrarouge, tandis que leur synthèse à grande échelle et leur compatibilité avec des procédés en solution comme le spin-coating ou l'impression par jet d'encre simplifient les stratégies d'intégration.

Dans cet article, nous abordons l'intégration des NCs pour l'imagerie infrarouge. Nous discutons des spécificités de ces matériaux colloïdaux et de leur processabilité, pour nous focaliser ensuite sur leur intégration dans des imageurs. Enfin, nous discutons des défis de leur intégration pour une optoélectronique infrarouge grand public.

Figure 1. Spectre électromagnétique du proche et moyen infrarouge et recouvrement avec des applications infrarouges, les technologies historiques de la détection infrarouge et les gammes spectrales des nanocristaux.





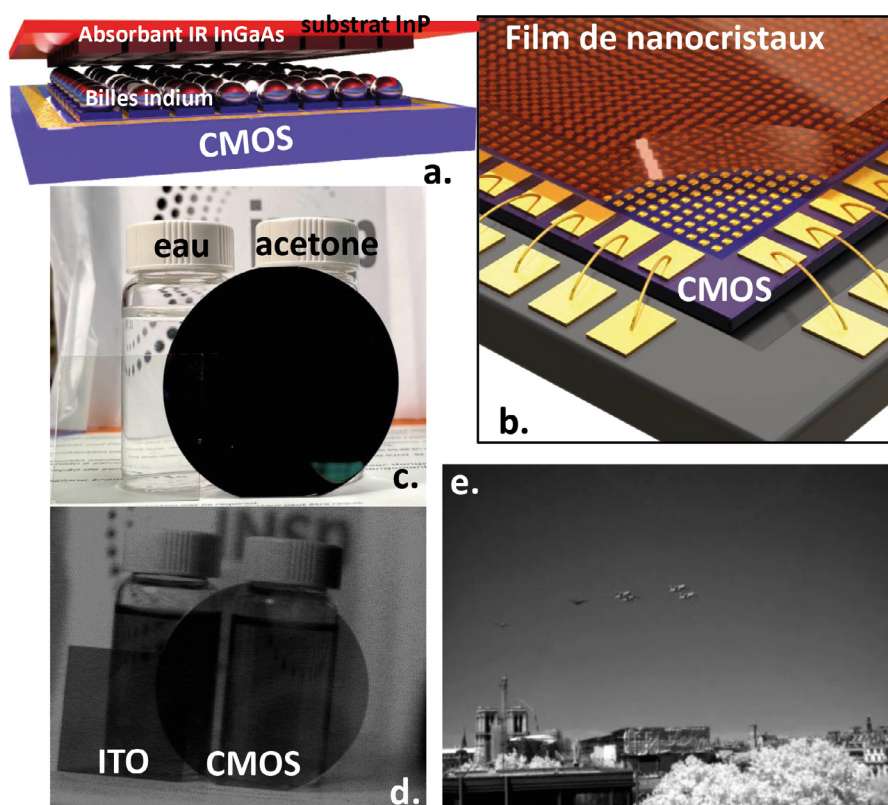
DE LA SYNTHÈSE À L'INTÉGRATION DES NANOCRISTAUX DANS UN IMAGEUR

Les nanocristaux sont des nanoparticules de semiconducteurs synthétisées par voie chimique. Leur taille nanométrique fait qu'ils sont affectés par le confinement quantique, ce qui permet d'ajuster leur couleur, qui diffère alors de celle du matériau massif. Cette propriété est illustrée sur la Figure 2a, où une série de solutions de nanocristaux de CdSe voit son spectre de luminescence se décaler vers le bleu à mesure que la taille des particules est réduite.

Ce sont généralement des semiconducteurs binaires (II-VI, III-V, IV-VI), et la voie de synthèse repose sur la réaction d'un sel métallique (généralement le cation) dans un milieu liquide en présence de surfactant, également appelé ligand. À une température modérée (60–300 °C selon le matériau et la taille visée), un précurseur contenant généralement l'anion est introduit dans le milieu réactionnel, engendrant la formation de germes qui vont ensuite croître dans le temps. Lorsque le spectre souhaité est atteint — c'est-à-dire lorsque la taille visée est obtenue par confinement quantique —, la croissance des particules est interrompue. Cette étape a généralement lieu avant que la réaction chimique ne soit complète. L'étape de purification est absolument critique pour le contexte de l'optoélectronique : sans elle, il ne sera pas possible de transformer les NCs en un film photoconducteur.

Figure 2. Nanocristaux colloïdaux visibles et infrarouges. a. Image de solutions de nanocristaux sous éclairage UV et émettant dans le visible. Les nanocristaux bleus ont un cœur de 2 nm, alors que les rouges ont un cœur proche de 6 nm. b. Image de microscopie électronique de nanocristaux de HgTe. L'insert est une photographie d'un pilulier contenant ces mêmes nanocristaux. c. Spectre infrarouge d'absorption de nanocristaux de HgTe.

Figure 3. Imagerie infrarouge à base de nanocristaux. a. Schéma d'un imageur à base de film mince InGaAs, cru sur un substrat d'InP et couplé à travers des billes d'indium à un circuit de lecture en technologie CMOS. b. Schéma d'un circuit de lecture sur lequel le film de nanocristaux est directement déposé. c. Image visible de deux piluliers contenant des solutions d'eau et d'acetone transparents dans le visible et devant lesquels ont été placés un substrat de silicium et un substrat de verre recouvert d'ITO. d. La même scène acquise dans l'infrarouge avec un capteur dont la couche active est faite de nanocristaux de HgTe. e. Image infrarouge de la parade aérienne du 14 juillet survolant Paris.



À ce jour, la majorité des efforts en matière de photodétection infrarouge (IR) à base de nanocristaux (NC) s'est concentrée sur deux matériaux : le PbS et le HgTe. Les NCs de PbS bénéficient d'un développement approfondi dans le contexte des cellules solaires, conduisant à des protocoles de synthèse et des architectures de dispositifs matures. En revanche, les NCs de HgTe restent essentiellement la seule plateforme colloïdale permettant d'accéder au moyen infrarouge.

En fin de synthèse, une solution de nanocristaux infrarouges apparaît sous la forme d'une solution noire (Figure 2b), dont le spectre peut être accordé, *via* le confinement quantique, depuis la valeur du matériau massif ($E_{PbS}^{massif} = 0,41 \text{ eV}$; $E_{HgTe}^{massif} = 0 \text{ eV}$) et augmenté de plusieurs centaines de meV. Les NCs sont alors recouverts de ligands, qui assurent plusieurs rôles. Ces ligands, composés de chaînes carbonées, interagissent avec le solvant, empêchant ainsi l'agglomération des particules tout en assurant leur stabilité colloïdale. Par ailleurs, en s'hybridant avec les liaisons pendantes de surface, les ligands limitent la formation d'états de piège dans la bande interdite.

Cependant, du point de vue du transport de charge, les ligands se comportent comme des barrières tunnel, empêchant l'émergence d'un caractère photoconducteur dans les films de nanoparticules. Ils doivent donc être remplacés par des molécules plus courtes, dont le rôle dual est de conserver la passivation de surface tout en réduisant la taille de la barrière tunnel inter-particulaire. Cette étape a fait l'objet de développements importants entre 2000 et 2010. Il est désormais possible de modifier la chimie de surface des NCs en solution, ce qui conduit à une encre se comportant comme une résine photoconductrice active dans l'infrarouge après dépôt.

Cette encre peut donc être directement enduite sur un circuit de lecture (Figure 3), ce qui constitue l'un des points forts des nanocristaux par rapport aux films obtenus par épitaxie. En effet, les films minces de semiconducteur sont crus sur un substrat qui, dans la mesure du possible, est en accord de paramètre de maille avec le matériau optiquement actif. Le substrat génère de multiples contraintes : (i) il est source de coût, (ii) il est la principale source de métaux lourds dans le cas des composés II-VI, (iii) il peut lui-même absorber la lumière.

Le couplage du film absorbant au circuit de lecture, basé sur une technologie silicium, se fait par une étape de collage, le plus souvent à l'aide de microbilles d'indium (Figure 3a). Cette étape nécessite un alignement extrêmement précis et devient plus ardue à mesure que le format de la matrice augmente et/ou que la taille des pixels diminue.

Les nanocristaux (NCs) suppriment la contrainte épitaxiale et l'hybridation, ce qui facilite largement leur intégration même pour les petits pixels permettant une grande résolution. Ils peuvent donc être déposés directement sur le circuit de lecture (Figure 3b). Si le circuit de lecture permet l'application d'un champ électrique dans le plan, le dépôt de la seule couche photoabsorbante suffit à la réalisation ●●●

Pushing Spectroscopic Boundaries

Mid-IR Comb -
Unique solutions for unique fingerprints

- Technologie de pointe en matière de peignes de fréquences optiques dans la gamme de l'infrarouge moyen (de 3 à 14 μm)
- Peigne de fréquences moyen infrarouge généré par différence de fréquence (DFG) clé en main et personnalisable
- Outil idéal et polyvalent pour la détection d'empreinte moléculaire, la spectroscopie de précision, le verrouillage en fréquence de lasers à cascade quantique, la spectroscopie nano-FTIR



Mid-IR Comb



Contactez-nous

www.menlosystems.com

Precision in photonics.
Together we shape a sustainable future.

d'un imageur photoconducteur. Une matrice de photodiodes peut également être fabriquée ; dans ce cas, la couche optiquement active est prise en sandwich entre des couches sélectives en transport de charge. Il convient également d'ajouter une électrode transparente sur le dessus de l'empilement.

L'absence de substrat fait que les nanocristaux absorbent non seulement l'infrarouge, mais aussi le visible, ce qui permet une imagerie très large bande. Des exemples d'images acquises à partir d'un imageur dont la couche active dans l'infrarouge est composée de nanocristaux sont présentés sur les Figure 3d-e. La Figure 3d, et son équivalent visible (Figure 3c), montre comment le contraste de certaines scènes peut être inversé entre le visible et l'infrarouge. Le substrat de silicium apparaît transparent dans le proche infrarouge, permettant ainsi l'inspection de wafers. D'autre part, les bandes d'absorption de l'eau dans l'infrarouge permettent de la différencier facilement d'autres solvants, également transparents dans le visible. Côté format, des matrices mégapixels ont déjà pu être démontrées.

PROCHAINS CHALLENGES

Ces matrices d'imageurs ont atteint un statut commercial (Emberion, SwirVision), et de nombreux autres acteurs (New Imaging Technologies, Imec, Qurv, Quantum Solution, XinIR Technology) poussent, ou ont poussé, le potentiel de cette technologie. Une limitation majeure à son usage reste la présence de métaux lourds (Pb/Hg). Par mimétisme avec les travaux réalisés pour les écrans, la tendance est donc de se tourner vers les semiconducteurs III-V (InAs et InSb pour l'infrarouge). Leur maturité reste cependant moins avancée, car la synthèse colloïdale est plus complexe et ces matériaux présentent une plus forte propension à l'oxydation. La stabilité des composants est également un enjeu majeur : en plus de l'oxydation, la stabilité thermique

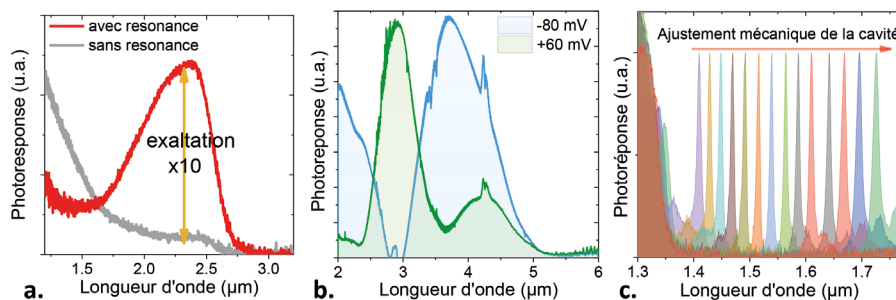


Figure 4. Couplage des nanocristaux à des cavités photoniques. a. Exaltation de l'absorption :

Photoréponse d'un film de nanocristaux dans le proche infrarouge étendu avec et sans couplage à un résonateur plasmonique. b. Fonction de filtrage spectrale : spectre d'un composant moyen infrarouge pour deux polarités de fonctionnement. Il est ainsi possible de générer un allumage ou une extinction d'une bande spectrale (ici vers 3 μm), juste en jouant sur la tension de polarisation. c. Détecteur en cavité : réponse spectrale d'un composant proche infrarouge dans une cavité diélectrique. La réponse est à la fois fine (<10 nm) et largement accordable (>300 nm).

peut s'avérer critique. Des marchés comme l'automobile exigent en effet de maintenir les performances alors que le composant est exposé pendant des milliers d'heures à 100 °C. Des progrès ont été réalisés en développant des hétérostructures colloïdales qui préviennent l'oxydation et le frittage des particules.

Pour obtenir des performances comparables à celles de l'InGaAs dans le proche infrarouge ou du HgCdTe dans le moyen infrarouge, une autre limitation majeure doit être adressée : elle provient du mécanisme de conduction des charges, qui se fait par saut entre particules. Ce mécanisme de diffusion tend à limiter la collection des charges du fait de la faible longueur de diffusion des porteurs (≈ 50–100 nm). Cette dernière est au moins 10 fois plus courte que la longueur d'absorption des photons entre 1 et 3 μm. Le couplage de la couche absorbante à un résonateur optique s'est avéré une stratégie très efficace pour améliorer les performances (voir Figure 4a). Au-delà de l'exaltation de l'absorption, la cavité photonique peut être utilisée pour modifier le spectre (l'affiner ou l'élargir, voir Figure 4c), mais aussi pour le rendre reconfigurable (Figure 4b). Le spectre devient alors modifiable *via* un changement de tension, ce qui permet de générer des fonctions

de filtrage spectral (filtre passe-haut, coupe-bande, etc.).

CONCLUSION

Les nanocristaux colloïdaux représentent une rupture technologique pour l'optronique infrarouge, en combinant flexibilité spectrale, intégration simplifiée et coût réduit par rapport aux semiconducteurs épitaxiés. Leur synthèse en solution et leur dépôt direct sur circuits CMOS suppriment les contraintes liées aux substrats, ouvrant la voie à des imageurs légers, compacts et mégapixels, comme démontré par des acteurs industriels. Cependant, des défis persistent : la substitution des métaux lourds (Pb/Hg) par des alternatives III-V stables, l'amélioration de la mobilité des porteurs *via* des hétérostructures, et l'optimisation du couplage avec des cavités photoniques pour exalter l'absorption et le filtrage spectral. Les progrès récents en passivation de surface et en ingénierie de cavités laissent entrevoir des performances comparables à l'InGaAs ou au HgCdTe, tout en conservant les avantages des NCs. À terme, cette technologie pourrait démocratiser l'imagerie IR, depuis l'automobile jusqu'à la télédétection, en répondant aux exigences croissantes de miniaturisation, de coût et de polyvalence spectrale. ●