



Nouveau matériau pérovskite pour la radiographie médicale

Oriane Baussens

► To cite this version:

Oriane Baussens. Nouveau matériau pérovskite pour la radiographie médicale. Electronique. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0221 . tel-03426154

HAL Id: tel-03426154

<https://theses.hal.science/tel-03426154>

Submitted on 12 Nov 2021

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 PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE
SPÉCIALITÉ ÉLECTRONIQUE

Oriane BAUSSENS

**Nouveau matériau pérovskite pour la radiographie
médicale**

Sous la direction de : Lionel HIRSCH
Co-directeur : Éric GROS D'AILLON
Encadrant : Jean-Marie VERILHAC

Soutenue le 30/09/2021

Membres du jury :

M. TOUPANCE, Thierry
M. BOUCLÉ, Johann
M. LIMOUSIN, Olivier
Mme. DELEPORTE, Emmanuelle
M. HIRSCH, Lionel
M. GROS D'AILLON, Éric
M. ROHR, Pierre

Professeur des universités, Université de Bordeaux
Maître de conférence, Université de Limoges
Directeur de recherche, CEA
Professeure des universités, ENS Paris-Saclay
Directeur de Recherche, Université de Bordeaux
Directeur de recherche, CEA
Responsable des études amont, Trixell

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité

Titre : Nouveau matériau pérovskite pour la radiographie médicale

Résumé :

L'utilisation de matériau semi-conducteurs en radiographie médicale, au lieu des scintillateurs utilisés actuellement, permettrait d'augmenter la sensibilité et la résolution spatiale des imageurs. Cependant il n'existe pas, à ce jour, de matériau semi-conducteur compatible avec les spécifications grande surface (40×40cm) de la radiologie générale.

Les pérovskites halogénées sont une classe de semi-conducteurs présentant des propriétés optoélectroniques et photovoltaïques remarquables. L'objectif de ce travail est d'évaluer la viabilité des pérovskites halogénées pour la radiographie médicale. Des dispositifs du type Cr/MAPbBr₃/Cr sont utilisés comme modèle d'étude pour répondre à cet objectif.

L'étude des paramètres d'intérêt de la détection X montre que la sensibilité sous X est deux fois supérieure à celle des scintillateurs utilisés habituellement mais n'atteint pas sa valeur maximale théorique. Le courant d'obscurité est au moins deux ordres de grandeur trop élevé, et que le bruit limite les performances des dispositifs en comptage. La compréhension de l'origine physique des limites sur les paramètres de détection constitue le deuxième sujet d'étude de la thèse.

Quatre conclusions sont tirées de cette étude. Premièrement, les conditions de croissances et de la qualité des cristaux ne sont pas corrélés de manière évidente aux paramètres de détection X. Deuxièmement, la différence entre les propriétés de transport des électrons et des trous et la distribution du champ électrique dans les dispositifs expliquent les observations réalisées sur la sensibilité. Troisièmement, les phénomènes de migration ioniques permettent d'expliquer la dynamique du courant d'obscurité. Et quatrièmement, la mesure du bruit des dispositifs aux fréquences d'intérêt de la spectroscopie gamma (10kHz-20MHz) montre qu'en-dessous de 200kHz, le bruit en 1/f des dispositifs domine.

Mots clés : Détection X, radiographie, semi-conducteur, pérovskites halogénées.

Title : New perovskite material for medical radiography

Abstract :

Using semiconductor materials, in place of the scintillators used today in medical radiography, could improve both the sensitivity and the spatial resolution of imagers. However, today no semiconductor is compatible with the specifications of large area (40×40cm) medical radiography.

Halide perovskites are a class of semiconductors with remarkable optoelectronic and photovoltaic properties. The aim of this work is to evaluate the viability of halide perovskites for medical radiography applications. Cr/MAPbBr₃/Cr devices were chosen as a model to conduct this study.

Three main observations were drawn from the study of the interest parameters for direct detection of X-ray photons. Firstly, the sensitivity of the devices is twice as high as that of scintillators but does not reach its theoretical maximum value. Secondly, the dark current is at least two orders of magnitude too high. Thirdly, the noise limits the energy resolution of the

devices when used in counting mode. The physical origin of the limits observed on the interest parameters were studied because understanding them is paramount to adjust them to the applications.

The limits observed on the sensitivity of the devices were linked to both the differences in the transport properties of electrons and holes and the electric field distribution. The dynamic of the dark current was associated with the ionic migrations in the devices. The impact of the growth conditions and the quality of the single crystals on the detection parameters was also studied. However, no obvious correlation could be demonstrated. To finish with, the noise of the devices was measured for the frequencies of interest of gamma spectroscopy (10kHz-20MHz). It was found that the $1/f$ noise of the devices dominates at frequencies lower than 200kHz.

Keywords : X-ray detection, radiography, semi-conductors, halide perovskites.

Unité de recherche

Laboratoire IMS, UMR 5218, Université de Bordeaux, 351 cours de la libération,
33405 Talence cedex

Remerciements

Depuis quelques jours la fréquence des « Ça sent la fin ! », entendus au détour des couloirs a significativement augmentée. J'en déduis qu'il est venu le temps des remerciements. Alors « faites une offrande à Mercure et prenez un calebard de rechange » parce que ça va être long (#Kaamelott premier volet est sorti avant la fin de cette thèse, qui l'aurait cru !). En effet, des gens à remercier j'en ai un certain nombre, je dirais même plus, j'en ai un nombre certain. Car s'il y a bien une chose que j'ai apprise durant ces trois années, c'est que la thèse n'est jamais le travail d'un seul homme (dans mon cas d'une seule femme).

Je commencerai par remercier les personnes qui, sans me connaître le moins du monde, ont généreusement accepté d'être mes rapporteurs et de faire partie de mon jury de thèse. Un grand merci à M. Johann Bouclé, M. Olivier Limousin, M. Thierry Toupance et Mme. Emmanuelle Deleporte.

Ma deuxième vague de remerciements va à ceux qui ont choisi de m'accompagner dans cette aventure, j'ai nommé mon équipe encadrante de choc : Lionel Hirsch, Jean-Marie Verilhac et Eric Gros D'Aillon. Merci pour les heures passées en points thèses, en présentiel ou au téléphone, pour vos nombreux conseils et votre bienveillance. Je tiens à décerner une mention spéciale à Eric, pour qui la proximité géographique (exactement 14m entre nos bureaux respectifs, j'ai mesuré !) a été synonyme d'innombrables heures de discussion, de questions et de remises en question. Merci pour ta patience, ta disponibilité, ton sens inné de la pédagogie, et surtout ton manque criant de « politiquement correct ».

Je remercie également Trixell pour le soutien financier. Plus particulièrement merci à Pierre Rohr pour avoir suivi régulièrement l'avancée de ma thèse et pour me rappeler que la thèse est un moment unique dont il faut prendre le temps de profiter.

Dans la catégorie suivi de thèse et inspiration, je tiens à ne pas oublier de dire merci à Loïck Verger qui, comme il le dit très bien lui-même, « a fait la même thèse que moi quelques années plus tôt, sauf qu'à l'époque, c'était sur CdTe ».

Je souhaite aussi à remercier les responsables des laboratoires et des services qui m'ont accueillie (pré et post réorganisation et déménagement immobile du DTBS au DOPT) : Sophie Morales, Jean-Marc Diten, Stéphanie Le Calvez et Stéphane Fanget.

Merci également à Germà Garcia-Belmonte, de l'université Jaume I, et à Paul Sellin de l'université de Surrey de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires respectifs et d'avoir permis d'entamer des collaborations fructueuses.

Un grand merci à toute « l'équipe Pérovskites » dont les effectifs ont superbement augmenté depuis le début de ma thèse. Merci à Smaïl Amari, pionnier des thésards, sans qui les dispositifs « RX » n'auraient pas vu le jour. Tu as ouvert la voie pour les générations de thésards pérovskites qui suivront (et on espère qu'il y en aura beaucoup). Merci à Julien Zaccaro, Alain Ibanez, Marian Chapran, Javier Mayén, Yvan Fauchaux, Ferdinand Lédée, Stéphanie Lombard, Tibault Lermercier et Louis Grenet.

Un immense merci au village gaulois du bâtiment 40.28 pour une ambiance quotidienne agréable et chaleureuse. Merci pour les discussions hétéroclites du café et du midi (enfin... du 11h18). Il faudrait autant de mentions spéciales qu'il y a de personnes dans le laboratoire mais comme j'essaie de faire en sorte que les lecteurs n'abandonnent pas au milieu des remerciements je me suis restreinte.

À Guillaume (ou plutôt GuillÔme car à l'écrit ça ne se voit pas que je ne suis pas capable de prononcer son prénom correctement) et Olivier, qui avaient la « chance » d'être dans le bureau d'en face, merci de vous être toujours rendus disponibles pour mes questionnements divers et variés. Guillaume, sans toi le chapitre 6 n'aurait pas pu exister.

À Monsieur Michel Garcin (ou plutôt Garcin), merci pour ta bonne humeur pendant les innombrables heures passées aux commandes de nos générateurs X respectifs. Merci aussi pour

toute ton aide technique parce que la théorie et la pratique n'ont jamais grand-chose en commun.

À Sylvain et Kim, merci pour vos réponses à mes : « j'ai une question idiote... » parce que l'électronique ça ne consiste pas seulement à brancher le fil rouge avec le bouton rouge et le fil noir avec le bouton noir.

À tous les « X-Gamma » et à tous les « Opticiens », ça a été un très grand plaisir de travailler à vos côtés ces dernières années.

À Nathalie, merci pour ton travail remarquable et ton aide pour naviguer dans les méandres administratifs du CEA.

À tous les « jeunes du labo » (cette terminologie n'a pas pour but de faire de la discrimination sur un critère aussi fluctuant que l'âge, se met dans cette catégorie qui veut), merci pour tous les bons moments partagés en randonnées et autour de bières bien fraîches (avec distanciation sociale de rigueur évidemment).

Sur des notes plus personnelles. Merci à Fabian de partager ma vie. Ta présence et ton soutien au quotidien, quand ça va, comme quand ça va moins bien, me permettent d'avancer et de me dépasser. Merci de me forcer à appuyer sur le bouton « pause professionnelle » pour pouvoir mieux me consacrer à monter des centaines de mètres verticaux dans l'unique but de les redescendre juste après.

Je dois aussi remercier ma sœur, qui m'a demandé de lui consacrer un paragraphe entier. Mais qu'est-ce que je vais bien pouvoir dire dans un paragraphe entier ? Bon peut-être que depuis que je suis née elle a toujours été dans les parages. À la rigueur, je pourrais ajouter qu'elle m'a toujours soutenue. Et puis, qu'étant passée par quasiment les mêmes étapes que moi deux ans en avance avec toujours beaucoup de succès, elle m'a poussée à donner le meilleur de moi-même pour atteindre la même réussite.

Merci aussi à Manu, le beau-frère, qui est passé par la case doctorat juste avant moi et dont les conseils ont été, et sont toujours précieux.

Et parce qu'il faut rendre à César ce qui est à César, merci à mes parents qui sont à l'origine de tout, et dont le soutien sans faille m'a conduite jusqu'ici. Merci aussi à ma grand-mère qui suit avec assiduité toutes mes aventures.

Enfin merci aux potos (avec une mention spéciale pour Toto), qui m'ont permis de relâcher la pression pendant les innombrables soirées jeux.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	11
Chapitre 1 Pérovskites halogénées : candidates pour la radiographie médicale en détection directe	15
Introduction du chapitre	17
1.1 Radiographie médicale : définition, fonctionnement, enjeux	18
1.1.1 Qu'est-ce que la radiographie médicale ?	18
1.1.2 La production du faisceau X	19
1.1.3 Les interactions rayonnement-matière	21
1.1.4 Les types de détecteurs	24
1.1.5 Vers la radiographie multi-énergie par comptage de photons	26
1.1.6 Conclusion de la partie	27
1.2 Critères d'évaluation du potentiel des matériaux semi-conducteurs pour la radiographie médicale	29
1.2.1 Absorption des photons X	29
1.2.2 Création de porteurs de charge	29
1.2.3 Efficacité d'induction des porteurs de charge et libre parcours moyen	31
1.2.4 Sensibilité : un paramètre global	33
1.2.5 Courant d'obscurité, dose équivalente de bruit et stabilité temporelle	34
1.2.6 Conclusion de la partie	40
1.3 Pérovskites halogénées : comparaison avec les matériaux usuels de la radiographie médicale	41
1.3.1 Qu'est qu'un matériau pérovskite ?	41
1.3.2 Propriétés d'absorption et création des porteurs de charge	43
1.3.3 Propriétés de transport et d'induction des charges	48
1.3.4 Sensibilité expérimentale	53
1.3.5 Estimation de la densité de courant d'obscurité	57

1.3.6	Conclusion de la partie.....	59
1.4	Dispositifs Cr/MAPbBr ₃ /Cr monocristallins : modèle d'étude du potentiel des pérovskites halogénées pour la radiographie médicale.....	60
1.4.1	Choix du MAPbBr ₃ monocristallin.....	60
1.4.2	Choix d'électrodes symétriques en chrome	61
1.4.3	Fabrication des dispositifs.....	63
1.4.4	Présentation des dispositifs étudiés.....	64
1.4.5	Conclusion de la partie.....	68
	Conclusion du chapitre	69
Chapitre 2 Caractéristiques optoélectroniques des dispositifs Cr/MAPbBr ₃ /Cr : état des lieux		71
	Introduction du chapitre.....	73
2.1	Courant d'obscurité et résistivité dynamique : une histoire de polarisation	74
2.1.1	Méthode de mesure : caractérisation I-V _{obs} et I-t _{obs}	74
2.1.2	Résultats expérimentaux	75
2.1.3	Stabilité temporelle à court terme : I-t _{obs} en polarisation continue	81
2.1.4	Stabilité temporelle à long terme	83
2.1.5	Conclusion de la partie.....	86
2.2	Sensibilité aux X	88
2.2.1	Méthode de mesure : irradiation normale	88
2.2.2	Résultats expérimentaux	93
2.2.3	Stabilité temporelle (en stockage).....	95
2.2.4	Conclusion de la partie.....	98
2.3	Photocourant résiduel : applications en radiographie dynamique (4Hz)	100
2.3.1	Méthode de mesure : irradiation normale adaptée à la mesure du photocourant résiduel	101
2.3.2	Résultats expérimentaux	104
2.3.3	Conclusion partie	106

2.4	Comptage de photons : expériences préliminaires	108
2.4.1	Méthode de mesure : irradiation gamma	108
2.4.2	Résultats expérimentaux	109
2.4.3	Conclusion de la partie.....	110
	Conclusion du chapitre	111
Chapitre 3 La sensibilité des dispositifs Cr/MAPbBr ₃ /Cr : liens avec les propriétés de transport.		115
	Introduction du chapitre.....	117
3.1	Mobilité des porteurs de charge	118
3.1.1	Méthode de mesure : temps de vol laser	118
3.1.2	Impact des porteurs de charge photogénérés sur le champ électrique interne .	119
3.1.3	Résultats expérimentaux	122
3.1.4	Discussion	128
3.1.5	Conclusion de la partie.....	129
3.2	Propriétés de transport et distribution du champ électrique interne.....	131
3.2.1	Méthode de mesure : irradiation par la tranche	131
3.2.2	Résultats expérimentaux	133
3.2.3	Modélisation théorique	135
3.2.4	Conclusion de la partie.....	144
3.3	Corrélation entre les techniques de mesure.....	145
	Conclusion du chapitre	148
Chapitre 4 Courant d'obscurité des dispositifs Cr/MAPbBr ₃ /Cr : liens avec la conduction ionique.....		151
	Introduction du chapitre.....	153
4.1	Méthode de mesure : spectroscopie d'impédance.....	154
4.2	Impédance à haute fréquence : des phénomènes volumiques	158
4.2.1	Capacité haute fréquence et permittivité relative.....	158

4.2.2	Résistance haute fréquence et résistivité volumique	160
4.2.3	Conclusion de la partie.....	163
4.3	Migration ionique : un dopage dynamique	164
4.3.1	Hypothèse du dopage dynamique par les ions.....	164
4.3.2	Résultats expérimentaux	165
4.3.3	Discussion	169
	Conclusion du chapitre	172
Chapitre 5 Conditions de croissance et qualité des cristaux : impact sur les propriétés optoélectroniques des dispositifs Cr/MAPbBr ₃ /Cr.....175		
	Introduction du chapitre.....	177
5.1	Méthode d'analyse générale : diagramme en boîtes à moustaches.....	179
5.2	Sensibilité aux X	181
5.2.1	Méthode d'analyse	181
5.2.2	Résultats d'analyse.....	181
5.2.3	Conclusion de la partie.....	183
5.3	Mobilité des porteurs de charge	183
5.3.1	Méthode d'analyse	183
5.3.2	Résultats d'analyse.....	183
5.3.3	Conclusion de la partie.....	185
5.4	Courant d'obscurité	186
5.4.1	Méthode d'analyse	186
5.4.2	Résultats d'analyse.....	187
5.4.3	Conclusion de la partie.....	194
	Conclusion du chapitre	196
Chapitre 6 Identification de l'origine du bruit sur les dispositifs Cr/MAPbBr ₃ /Cr pour les fréquences d'intérêt de la spectroscopie gamma199		
	Introduction du chapitre.....	201

6.1	Contexte méthodologique et théorique : spectroscopie de bruit	203
6.1.1	Montage de mesure	203
6.1.2	Modèle théorique	205
6.1.3	Estimations : capacité parasite et transconductance du transistor d'entrée	208
6.1.4	Conclusion de la partie.....	210
6.2	Etude sans polarisation : cohérence entre modèle théorique et résultats expérimentaux 211	
6.2.1	Propriétés des dispositifs étudiés	211
6.2.2	Spectre de bruit de composants électroniques discrets	212
6.2.3	Spectres de bruit des dispositifs sans polarisation	214
6.2.4	Conclusion de la partie.....	215
6.3	Spectres de bruit des dispositifs polarisés : prévalence du bruit en $1/f$	216
6.3.1	Stabilité temporelle des spectres	216
6.3.2	Résultats préliminaires.....	218
6.3.3	Analyse des composantes fréquentielles.....	220
6.3.4	Conclusion de la partie.....	221
	Conclusion du chapitre	222
Chapitre 7 Synthèse : le potentiel des dispositifs Cr/MAPbBr ₃ /Cr pour la radiographie médicale.....		225
	Introduction du chapitre.....	227
7.1	Méthodes d'estimation du signal et du bruit des dispositifs	228
7.1.1	Le signal : sensibilité expérimentale moyenne, sensibilité théorique.....	228
7.1.2	Le bruit : mesuré ou théorique ?	230
7.1.3	NED	230
7.2	Etude du rapport signal sur bruit des dispositifs	231
7.2.1	Cas de l'angiographie	231
7.2.2	Cas de la fluoroscopie.....	233
7.2.3	Cas de la mammographie.....	235

7.2.4 Conclusion de la partie.....	237
7.3 Discussion sur les limites des dispositifs	237
Conclusion du chapitre	240
Conclusion générale.....	243
Bibliographie.....	248

Introduction générale

La radiographie médicale produit des images en niveaux de gris représentatives de la densité des matériaux traversés par les rayons X. Les détecteurs numériques à l'état de l'art utilisent une couche scintillatrice, qui convertit les rayons X en photons lumineux, eux-mêmes captés par une matrice de photo-détecteurs pour former une image. La sensibilité de détection du signal et la résolution spatiale des images obtenues sont limitées par l'utilisation de cette couche scintillatrice. Le remplacement de cette couche par un matériau semi-conducteur, qui convertit directement les photons X en paires électron-trou, permettrait d'augmenter le signal mesuré. La dose administrée au patient serait donc réduite. De plus, le guidage des paires électron-trou par un champ électrique appliqué dans le semi-conducteur améliorerait la résolution spatiale de l'imageur. L'obtention de détails plus fins permettrait une analyse plus fine des clichés radiographiques et par conséquent tendrait à améliorer le diagnostic fait aux patients. Par ailleurs, l'utilisation de semi-conducteurs pourrait permettre, à terme, d'envisager la mesure de l'énergie de chaque photon X individuellement, ce qui permettrait de produire des images en couleurs (spectrométrie) et non plus en niveaux de gris. Sachant que chaque tissu biologique absorbe différemment en fonction de l'énergie des rayons X incidents, il serait possible de différencier les différents organes du corps donnant ainsi un niveau d'information supplémentaire aux praticiens.

À ce jour, il n'existe pas de matériau semi-conducteur compatible avec les spécifications grande surface (40cm×40cm) de la radiologie générale. Parmi les matériaux émergents, les pérovskites hybrides forment une nouvelle classe de semi-conducteurs aux propriétés optoélectroniques et photovoltaïques remarquables. Ces matériaux ont révélé une variété de propriétés physiques qui permettraient d'envisager de nombreuses applications. Leur étude pour la détection de rayons X est en effervescence dans le monde scientifique depuis 2015. Plusieurs groupes travaillent intensément sur la thématique tels que l'université de Nebraska-Lincoln, Siemens avec l'université d'Erlangen, ETH Zurich. Les résultats obtenus sont prometteurs mais encore limités en surface et en performances.

La thèse de Smaïl Amari, réalisée entre octobre 2017 et octobre 2020 au CEA/LITEN, et à l'institut Néel (CNRS) a conduit à une maîtrise de l'élaboration par voie liquide de monocristaux de pérovskites du type méthylammonium tribromure de plomb ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, ou MAPbBr_3). La fabrication de dispositifs photoconducteurs à partir de ces monocristaux a permis de montrer que ces couches sont sensibles aux rayons X. Ces résultats préliminaires ont été obtenus en collaboration entre le CEA LITEN et le CEA LETI.

La présente thèse s'inscrit dans la continuité de ce travail. Son objectif est d'évaluer le potentiel des dispositifs à base de pérovskites pour des applications de radiographie médicale.

Le travail de thèse est organisé en sept chapitres. Le premier chapitre commence par introduire les notions importantes pour la compréhension générale de la thèse. Il explique ensuite les enjeux de la radiographie médicale et démontre l'intérêt des matériaux pérovskites pour cette technique d'imagerie. Enfin, il présente les dispositifs photoconducteurs fabriqués avec les monocristaux de pérovskite (MAPbBr_3) élaborés au LITEN qui sont utilisés comme modèle d'étude dans la suite de la thèse.

Le deuxième chapitre évalue la viabilité des dispositifs modèles pour la radiographie médicale. Cette évaluation est réalisée à partir de la mesure des paramètres d'intérêt de la détection : la sensibilité aux X, le courant d'obscurité, le photocourant résiduel et la capacité de comptage. Les limites des dispositifs sont mises en avant pour chacun des paramètres étudiés. La suite de la thèse se concentre sur la compréhension de l'origine physique de ces limites.

Le troisième chapitre étudie le lien entre les propriétés de transport des dispositifs et la sensibilité aux X.

Le quatrième chapitre analyse l'effet des mouvements des ions sur le courant d'obscurité.

Le cinquième chapitre étudie l'impact des conditions de croissance et de la qualité des cristaux sur la sensibilité aux X, la mobilité des porteurs de charge et le courant d'obscurité des dispositifs.

Le sixième chapitre identifie les sources de bruit principales des dispositifs qui limitent leurs performances en comptage.

Enfin, le septième chapitre répond à la question de la viabilité des dispositifs à base de pérovskite pour les applications de radiographie médicale et rappelle les limites mises en avant tout au long du manuscrit.

Chapitre 1

Pérovskites halogénées : candidates pour la radiographie médicale en détection directe

Introduction du chapitre

L'objectif de ce chapitre est de montrer l'intérêt que peuvent représenter les matériaux pérovskites halogénés pour la radiographie médicale grande surface. Il est décomposé en quatre parties.

La première partie définit la radiographie médicale ainsi que les phénomènes physiques et les outils techniques (tubes à rayons X et détecteurs directs et indirects) qui permettent la production et la détection de rayons X. Elle contextualise ensuite les enjeux de l'innovation en radiographie médicale. Deux voies d'innovation sont présentées : la détection directe grande surface et la détection multi-énergie par comptage de photons.

La deuxième partie définit des critères d'évaluation des performances de matériaux semi-conducteurs pour une utilisation en radiographie médicale.

La troisième partie définit le terme « pérovskites halogénées » et établit l'intérêt de ces matériaux pour la radiographie médicale par comparaison de leurs propriétés optoélectroniques avec celles des matériaux usuels de la radiographie.

Enfin, la dernière partie explique le choix de travailler avec des dispositifs modèles du type Cr/MAPbBr₃-monocristallin/Cr pour étudier le potentiel des matériaux pérovskites pour la radiographie médicale. Elle présente également les trente-sept dispositifs dont l'étude fait l'objet de cette thèse.

1.1 Radiographie médicale : définition, fonctionnement, enjeux

Les objectifs de cette partie sont de définir la radiographie médicale, de décrire son fonctionnement et de comprendre les enjeux de l'innovation dans ce domaine. Le but de l'innovation est d'améliorer le diagnostic tout en limitant l'impact négatif de la technique sur le patient. Autrement dit, il s'agit d'améliorer le contraste et la résolution spatiale des images tout en diminuant la dose de photons X administrée au patient.

La partie débute par une définition de la radiographie médicale. Le mode de production des photons X et les interactions X-matière sont ensuite décrits. S'en suit une présentation des modes de détection direct et indirect et de leurs intérêts pour atteindre les objectifs de l'innovation en radiographie médicale. Enfin, l'intérêt du comptage de photons est commenté.

Pour plus de détails sur la radiographie médicale le lecteur pourra se référer aux documents suivants : [1]–[4]

1.1.1 Qu'est-ce que la radiographie médicale ?

La radiographie médicale est une méthode d'imagerie qui consiste à mesurer l'atténuation d'un faisceau de rayons X par un patient (Figure 1.1A). L'image obtenue est une projection de l'anatomie du patient représentée en niveaux de gris (Figure 1.1B).

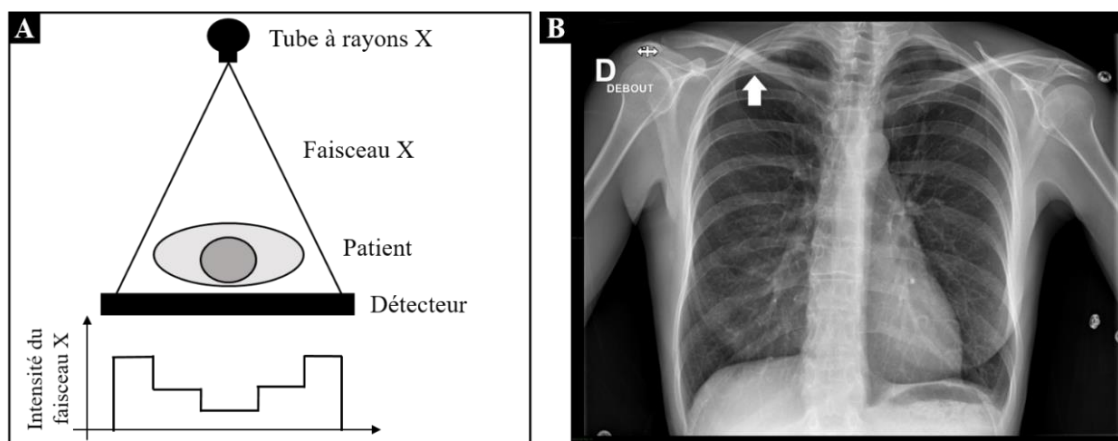


Figure 1.1 : A) Schéma de principe de la radiographie médicale. B) Radiographie thoracique, image en négatif utilisée habituellement pour les diagnostics médicaux [5].

Le contraste provient de la différence d'atténuation du flux de photons X en fonction de la densité, du numéro atomique et de l'épaisseur des tissus traversés. Par exemple, les os atténuent plus le faisceau que les chairs et apparaissent en blanc sur le négatif de l'image.

La radiographie médicale représente plus de 40% des actes d'imagerie médicale réalisés en France chaque année [6]. Elle permet de diagnostiquer à la fois des blessures aiguës et des maladies chroniques (fractures osseuses, masses cancéreuses, affections pulmonaires, gastro-entériques ou rénales). C'est une technique d'imagerie grande surface. Pour des radiographies thoraciques, la taille des détecteurs est typiquement de $43 \times 43 \text{ cm}^2$ car il n'existe pas d'optique de focalisation des X efficace aux énergies de la radiographie médicale (20keV-120keV).

La radiographie médicale est donc une technique d'imagerie grande surface permettant de réaliser des images anatomiques en mesurant l'atténuation d'un faisceau de photons X par un patient.

1.1.2 La production du faisceau X

En radiographie médicale, les photons X sont produits par à des tubes à rayons X (Figure 1.2).

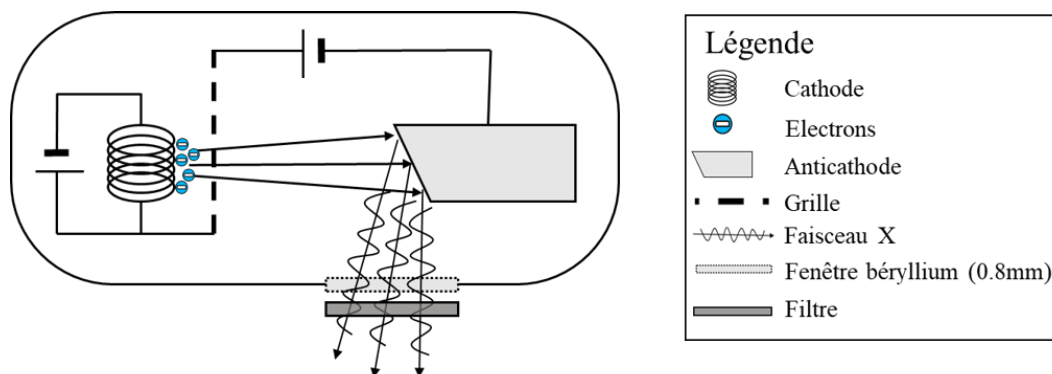


Figure 1.2 : Schéma de principe d'un tube à rayons X. [7]

Un tube à rayons X est un tube sous vide dans lequel une cathode chauffée sert de source d'électrons. Les électrons émis par la cathode sont accélérés par une différence de potentiel de plusieurs dizaines ou centaines de milliers de Volts appliquée entre une grille (cathode) et une anticathode. Cette différence de potentiel peut être alternative ou continue. Le freinage du flux d'électrons dans l'anticathode produit un spectre de photons X composé d'un rayonnement de freinage polychromatique (ou *Bremsstrahlung*) et de pics de fluorescence monochromatiques. L'anticathode est composée d'un matériau ou alliage de densité et de numéro atomique élevé, par exemple du tungstène (W).

En radiographie médicale, le spectre de photons X en sortie du tube à rayons X est filtré par 2.5mm d'aluminium qui absorbent les photons de basse énergie. Ces derniers n'ont pas d'intérêt pour la détection et sont délétères pour le patient car ils sont complètement absorbés dans les tissus humains, ils augmenteraient la dose administrée au patient sans améliorer le diagnostic .

La Figure 1.3 présente le spectre d'émission d'un tube à rayons X alimenté par une tension de tube de 120kV_p¹. Le calcul du spectre a été réalisé avec le logiciel SpekCalc [8].

¹ L'appellation kV_p désigne les kilovolts « peak », c'est-à-dire la tension de polarisation maximale du tube. C'est cette valeur qui détermine l'énergie maximale des photons X produits (en keV).

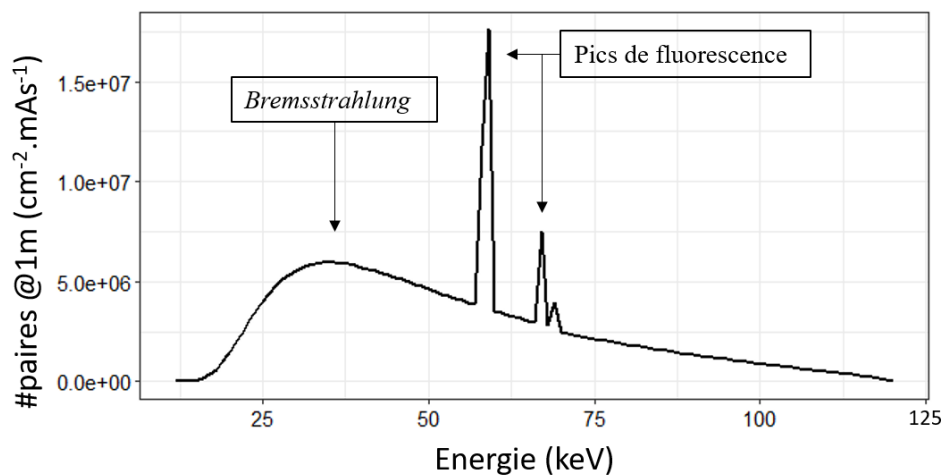


Figure 1.3 : Spectre d'émission d'un tube à rayons X alimenté par une tension de tube de 120kV_p filtré par 2.5mm d'aluminium.

Pour résumer, le faisceau de photons X utilisé en radiographie médicale est produit par un tube à rayons X. Les photons qui composent le faisceau ont des énergies (keV) inférieures ou égales à la tension du tube (kV_p).

1.1.3 Les interactions rayonnement-matière

En radiographie médicale, le faisceau de photons X produit par le tube à rayons X interagit d'abord avec le patient puis avec le détecteur.

Il existe quatre processus d'interaction des photons X avec la matière : la création de paires électron-positron, l'interaction photoélectrique, la diffusion de Rayleigh et la diffusion Compton (Figure 1.4).

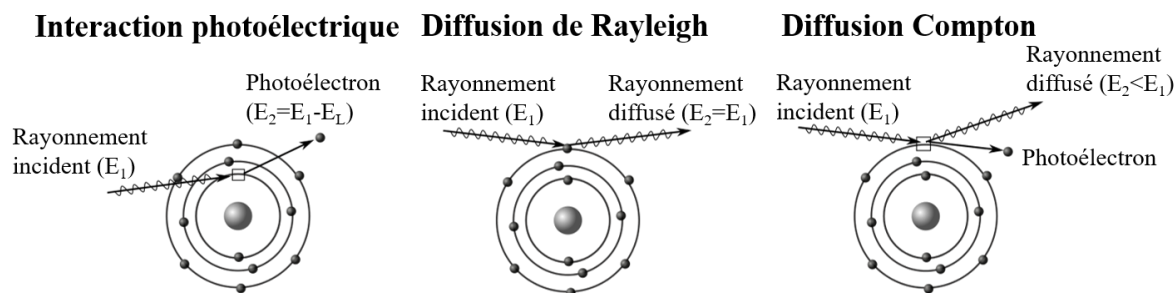


Figure 1.4 : Schéma de principe de l'interaction photoélectrique, de la diffusion de Rayleigh et de la diffusion Compton [9].

- La création de paires électron-positron a lieu uniquement pour des énergies supérieures ou égales à 1.022MeV. Elle n'a pas lieu en radiographie médicale puisque les énergies utilisées sont dans la gamme de 20keV à 120keV.
- Lors d'une interaction photoélectrique, le photon X incident est absorbé par un électron d'une couche profonde du nuage électronique d'un atome du matériau. L'électron est alors éjecté avec une énergie égale à l'énergie du photon X incident moins l'énergie de liaison de l'électron à son atome. L'électron éjecté crée un grand nombre d'ionisations secondaires dans sa proximité immédiate ($\approx 10\mu\text{m}$ autour de sa position initiale).
- La diffusion de Rayleigh est une interaction élastique. Le photon X incident interagit avec le nuage électronique des atomes du matériau. Il est alors légèrement dévié sans changement de son énergie.
- La diffusion de Compton est une interaction inélastique. Le photon X incident éjecte un électron des couches périphériques du nuage électronique d'un atome du matériau. Ce faisant, il cède à l'électron une partie de son énergie et est dévié de sa trajectoire. Le photon X diffusé a donc une énergie E_2 inférieure à celle du photon X incident E_1 .

Les processus d'interaction rayonnement-matière qui viennent d'être décrits ont des probabilités d'occurrence qui dépendent fortement de l'énergie des photons X incidents et du numéro atomique du matériau irradié (Tableau 1.1). Pour une énergie de photons X donnée, plus le numéro atomique du matériau est faible, moins celui-ci absorbe de photons X incidents

et plus l'absorption est dominée par la diffusion Compton. A l'inverse, plus le numéro atomique du matériau est élevé, plus le matériau absorbe les photons X et plus l'absorption est dominée par l'interaction photoélectrique.

Tableau 1.1 : Dépendance de la probabilité d'interaction des photons X à leur énergie et au numéro atomique du matériau qui interagit [10].

	Photoélectrique	Compton	Création de paires
Energie	$E^{-7/2}$	$E^{-1/2}$	$(E-1.022\text{MeV})^{2.1}$
Numéro atomique	Z^5	Z	Z^2

Les photons X transmis par le patient interagissent avec le détecteur majoritairement par effet photoélectrique. En effet, dans l'objectif d'absorber la majeure partie du rayonnement transmis par le patient, le détecteur est fabriqué avec des matériaux ayant des numéros atomiques élevés. Il est possible d'approximer l'absorption d'un imageur de radiographie par l'absorption d'un matériau de numéro atomique élevé ($Z > 40$). La Figure 1.5 présente le coefficient d'absorption linéique² de photons X dans du plomb ($Z=82$) en fonction de leur énergie pour chaque processus d'interaction rayonnement-matière. Dans le cas du plomb, et pour la gamme d'énergie de la radiographie médicale, l'interaction photoélectrique est largement majoritaire ($\alpha_{\text{Photoélectrique}} \gg \alpha_{\text{Rayleigh}} \text{ et } \alpha_{\text{Compton}}$).

Le saut de coefficient d'absorption linéique observé à 88keV pour l'interaction photoélectrique correspond à l'absorption des photons X incidents par la couche K des nuages électroniques des atomes de plomb. Pour quantifier, toujours dans le cas d'une radiographie thoracique (énergie moyenne des photons incidents 50keV), l'épaisseur du détecteur, représenté ici par le plomb, doit être de 800 μm pour absorber 99.9% du faisceau de photons X incidents.

² Le coefficient linéique d'absorption est défini en détails dans la partie 1.3.1

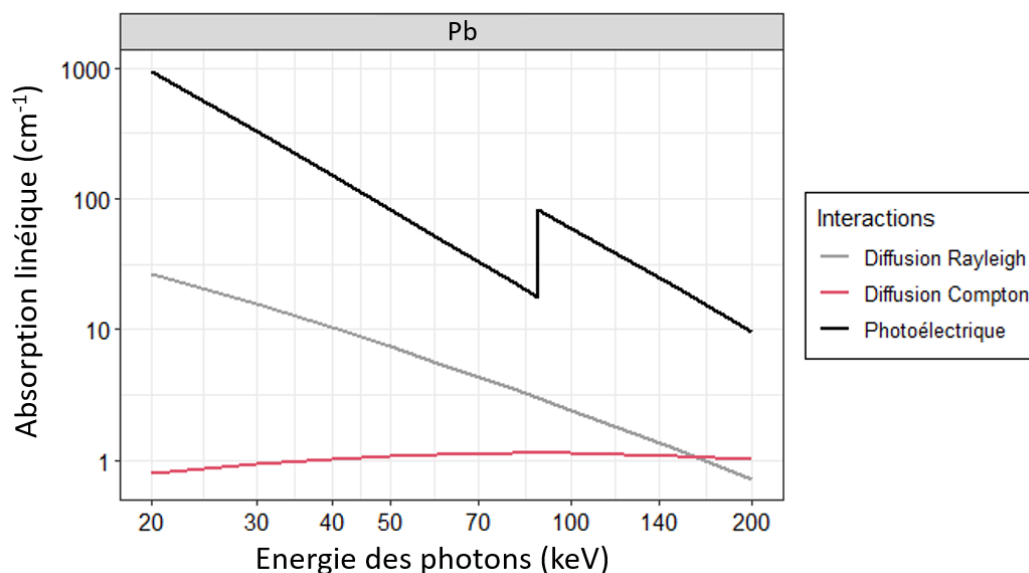


Figure 1.5 : Coefficient d'absorption linéique pour les interactions photons X-matière en fonction de l'énergie des photons X incidents dans du plomb ($Z=82$). Le plomb permet d'illustrer l'absorption attendue dans un détecteur [11].

Lors d'une radiographie, la majorité des interactions photons X-détecteur sont donc photoélectriques.

1.1.4 Les types de détecteurs

Les détecteurs de rayons X ne fonctionnent pas tous sur le même principe. Il existe deux catégories de détecteurs correspondant aux modes de détection, direct ou indirect (Figure 1.6).

En détection indirecte, le détecteur est composé d'un film scintillateur qui produit des photons visibles lorsqu'il est irradié par un faisceau de photons X. Ce film scintillateur est couplé à des photodiodes qui convertissent les photons visibles en paires de porteurs de charge (paires électron-trou). La charge mesurée correspond à l'intégration du courant des porteurs de charge pendant le temps de la mesure. Ni le nombre de photons X incidents, ni leur charge individuelle ne sont mesurés.

Le produit des probabilités liées à la double conversion, photons X-photons visibles et photons visibles-paires de porteurs de charge, limite le rendement de création de charges pour chaque photon X incident.

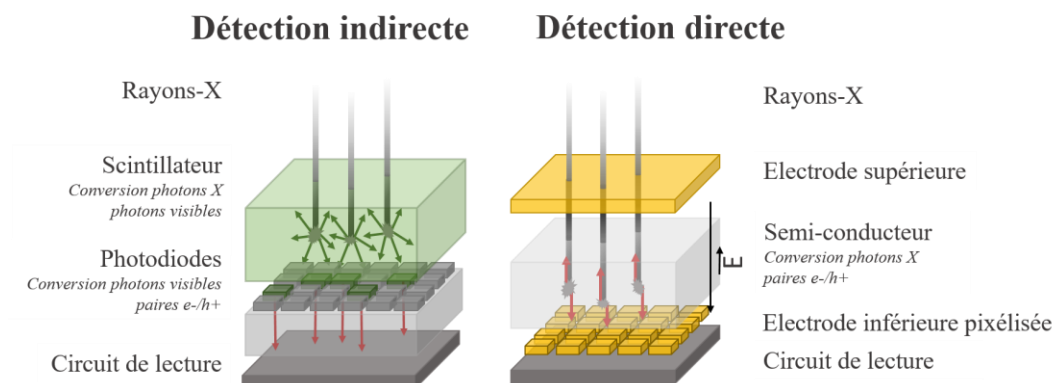


Figure 1.6 : Schéma représentatif des modes de détection indirect et direct de la radiographie.

En détection directe, le détecteur est composé d'un matériau semi-conducteur qui convertit directement les photons X en paires de porteurs de charge (paires électron-trou). La conversion directe permet d'augmenter la charge créée par chaque photon X incident par rapport à la détection indirecte. Après leur création, les paires de porteurs de charge sont séparées et guidées jusqu'aux électrodes par un champ électrique. De la même façon qu'en détection indirecte, c'est l'intégration du courant créé par les porteurs de charge pendant le temps de mesure qui est mesurée. Le guidage des porteurs de charge permet de maximiser la résolution spatiale des détecteurs directs.

Les détecteurs directs permettent donc d'obtenir un signal plus élevé et une meilleure résolution spatiale que les détecteurs indirects.

Pourtant, la majorité des imageurs actuels de radiographie grande surface utilisent la détection indirecte. En effet, contrairement aux semi-conducteurs, les scintillateurs peuvent être élaborés en grande surface avec des épaisseurs suffisantes pour absorber la majorité du faisceau X incident.

Le scintillateur le plus utilisé pour l'imagerie médicale est l'iodure de césium dopé au thallium (CsI:Tl). La croissance de ce matériau est réalisée de manière colonnaire. Cela permet de

limiter la diffusion des photons visibles dans le scintillateur car les structures colonnes agissent comme des guides d'ondes. Toutefois, même avec cette structure colonnaire, la résolution spatiale des détecteurs indirects est limitée par la diffusion des photons visibles dans le scintillateur.

Les domaines d'application des détecteurs directs se limitent à l'imagerie de photons X de faible énergie (sélénium amorphe, a-Se, en mammographie, 20keV) et à l'imagerie de faible surface (tellure de cadmium, CdTe, en radiographie dentaire et en ostéodensitométrie).

Pour résumer, il existe deux modes de détection des rayons X : la détection indirecte et la détection directe. La détection directe permet d'augmenter le nombre de porteurs de charge créés par photon X incident et améliore la résolution spatiale par rapport à la détection indirecte. Pourtant, les détecteurs indirects sont majoritaires sur le marché de la radiographie médicale car il n'existe pas, aujourd'hui, de semi-conducteur grande surface efficace pour absorber des photons X de 50keV.

1.1.5 Vers la radiographie multi-énergie par comptage de photons

En radiographie conventionnelle, la charge mesurée sur chaque pixel dépend de l'atténuation du flux des photons X incidents dans le corps du patient. L'atténuation dépend des propriétés des tissus (numéro atomique, densité et épaisseur) traversés par le flux de photons X sur la trajectoire mesurée par le pixel. Cependant, il n'est pas possible de décorréler leur apport respectif ni de les quantifier. Pour donner un exemple, des photons ayant traversé une grande épaisseur de chairs pourront produire la même charge que des photons ayant traversé un os peu épais.

Une stratégie pour extraire les informations relatives à une propriété spécifique des tissus traversés consiste à faire de la radiographie biénergie par comptage de photons. Le principe est d'irradier le patient avec un spectre contenant deux énergies de photons X dominantes : l'une haute et l'autre basse. L'énergie de chaque photon absorbé dans le détecteur est ensuite mesurée. Cela permet de faire deux images, l'une basse énergie et l'autre haute énergie. Des

combinaisons de ces deux images permettent d'extraire les informations d'intérêt. Prenons un exemple simple. Considérons qu'à basse énergie les photons X sont absorbés par les chairs et par les os alors qu'à haute énergie ils sont uniquement absorbés par les os. Dans ce cas, la soustraction des deux images permet de s'affranchir des informations relatives aux os.

La radiographie biénergie peut également être utilisée en association avec un produit de contraste injecté dans les veines du patient (par exemple l'iode 131). En réalisant une série d'images biénergies il est alors possible d'imager la circulation de ce produit dans les veines du patient. Cette technique est appelée angiographie numérique par soustraction (ou DSA, *Digital Subtraction Angiography*). Toutefois, la qualité des images obtenues est limitée par les mouvements du patient.

L'évaluation des performances en comptage des matériaux candidats pour la radiographie présente donc un intérêt pour envisager des techniques d'imagerie plus quantitatives, ou avec l'injection d'un produit de contraste.

1.1.6 Conclusion de la partie

La radiographie médicale permet d'obtenir des images anatomiques du corps humain à partir de la mesure de la différence d'atténuation d'un faisceau de rayons X dans le corps d'un patient. Le faisceau de photons X, produit par un tube à rayons X, interagit dans le corps du patient par effet photoélectrique et diffusion Compton. Le faisceau de photons X transmis par le patient interagit majoritairement dans le détecteur par interaction photoélectrique.

Il existe deux types de détecteurs pour la radiographie médicale : les détecteurs indirects et les détecteurs directs. Les détecteurs directs permettent d'améliorer le contraste et la résolution spatiale des images par rapport aux détecteurs indirects. Pourtant les détecteurs indirects (à base de CsI:Tl) sont majoritaires sur le marché.

Le développement de la détection directe repose sur la recherche de matériaux semi-conducteurs épais et de grande surface dont les performances de détection X et les coûts d'élaboration sont suffisants pour concurrencer les scintillateurs à base de CsI:Tl. Par ailleurs,

l'évaluation des performances en comptage des matériaux candidats permettrait d'envisager des techniques d'imagerie plus quantitatives que la radiographie conventionnelle.

1.2 Critères d'évaluation du potentiel des matériaux semi-conducteurs pour la radiographie médicale

Dans cette partie, l'objectif est de définir des paramètres permettant d'évaluer la capacité d'un matériau semi-conducteur à remplir les fonctions nécessaires à la radiographie. Ces fonctions sont les suivantes : absorber les photons X, convertir les photons absorbés en porteurs de charge, collecter ces porteurs de charge, avoir une forte résistivité et ne pas se dégrader au contact de l'environnement et sous irradiation.

1.2.1 Absorption des photons X

L'*efficacité d'absorption* A_Q permet de quantifier les capacités d'absorption d'un matériau. Elle est définie comme la portion du flux de photons X incident absorbée par un matériau d'épaisseur L . Elle est dérivée de la loi de Beer-Lambert. [12]

$$A_Q = 1 - \exp(-\alpha L) \quad (\text{eq. 1.1})$$

Le paramètre α [cm^{-1}] est *le coefficient d'absorption linéique*. Il dépend du numéro atomique, de la densité du matériau et de l'énergie des photons incidents (Tableau 1.1, Figure 1.5).

Idealement, l'efficacité d'absorption doit tendre vers 1 pour des épaisseurs de matériau réalisables à l'échelle du détecteur (quelques centaines de microns à quelques millimètres). Le coefficient d'absorption linéique doit donc être le plus élevé possible.

1.2.2 Création de porteurs de charge

L'*énergie de création de paires ou énergie d'ionisation* $W_{\pm}$ est définie comme étant l'énergie nécessaire à la création d'une paire de porteurs de charge (paire électron-trou). Elle qualifie donc la capacité d'un matériau à convertir les photons qu'il absorbe en courant électrique. Elle peut être approximée par la loi empirique de Klein [13] :

$$W_{\pm} = \frac{14}{5} E_g + 0.5 \text{ [eV]} \quad (\text{eq. 1.2})$$

E_g [eV] est l'énergie de bande interdite du matériau semi-conducteur étudié.

À partir de l'énergie de création de paires $W_{\pm}$, il est possible d'estimer le nombre moyen de paires de porteurs de charge N créées par un photon d'énergie E_{ph} absorbé dans un matériau semi-conducteur :

$$N = \frac{E_{ph}}{W_{\pm}} \quad (\text{eq. 1. 3})$$

N dépend de l'énergie de bande interdite E_g . Cette dernière doit être suffisamment faible pour permettre la production d'un grand nombre de paires de porteurs de charge pour chaque photon X absorbé. Pour quantifier, prenons l'exemple d'un semi-conducteur, le tellure de cadmium, $CdTe$, ($E_g=1.6\text{eV}$ [14]). Lors d'une radiographie thoracique ($E_{ph}=50\text{keV}$), chaque photon X incident absorbé créera en moyenne 10000 paires de porteurs de charge dans le détecteur.

Même si la loi de Klein est très utile, elle ne s'applique pas strictement à l'ensemble des semi-conducteurs. En 2007, l'ESA a publié une correction de cette loi mettant en avant deux types de comportements pour les semi-conducteurs [15]. Certains suivent la loi de Klein. D'autres, les matériaux à grande énergie de bande interdite, suivent une loi en $14/5^{\text{ème}} E_g$ mais dont l'ordonnée à l'origine est décalée par rapport à celle de Klein³. Parmi les matériaux concernés par la déviation à la loi de Klein, le diiodure de mercure (HgI_2) et le bromure de thallium ($TlBr$) sont étudiés pour la détection de rayonnements X [16].

Plus récemment, l'équipe de Kanatzidis de l'université Northwestern dans l'Illinois a publié des valeurs de création de paires pour trois pérovskites halogénées (partie 1.3.1) [17]. Deux d'entre elles ont des valeurs de création de paires qui dévient de la loi de Klein.

La Figure 1.7 présente le graphique publié par l'ESA sur lequel les valeurs de création de paires publiées par l'équipe de Kanatzidis ont été reportées.

Malgré les déviations rapportées, la loi de Klein sera utilisée dans nos travaux comme approximation pour estimer les valeurs d'énergie de création de paires des matériaux étudiés.

³ Ce décalage est attribué à des pertes dues aux phonons optiques. Cependant, l'ordonnée à l'origine n'a pas de valeur physique.

Pour résumer, le nombre moyen de paires de porteurs de charge créées par un photon X d'énergie E_{ph} dans un matériau semi-conducteur d'énergie de bande interdite E_g peut être estimé par la formule de Klein. L'énergie de bande interdite doit être la plus élevée possible pour créer le plus grand signal possible.

L'efficacité d'induction des charges CIE est définie comme la proportion de la charge créée par les photons X qui est induite aux électrodes par le mouvement des paires de porteurs de charge dans le matériau. La charge induite est la charge effectivement mesurée par le détecteur.

Q_{mes} [C] est la charge mesurée aux électrodes par induction. N est le nombre moyen de paires de porteurs de charge créées dans le détecteur (partie 1.2.2). q [C] est la charge élémentaire.

La charge mesurée aux électrodes peut être calculée à partir du théorème de Ramo [18]. Ce théorème définit le courant instantané induit aux électrodes par le mouvement de n_q porteurs de charge q dans un détecteur planaire.

$$i_q = \frac{n_q \times q \times \mu \times E}{L} \quad (\text{eq. 1. 5})$$

n_q est le nombre de porteurs de charge (électrons e^- ou trous h^+) en mouvement. q [C] est la charge élémentaire. μ [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] est la mobilité des charges. E [$\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$] est le champ électrique à la position des charges. $1/L$ est le champ de pondération dans le cas d'un détecteur planaire. L [cm] est l'épaisseur du détecteur.

La charge induite aux électrodes par le transit des n_q porteurs de charge q est l'intégrale du courant instantané i_q sur le temps de transit t_t des porteurs de charge. La charge totale mesurée sur les électrodes d'un détecteur planaire est la somme des charges induites par les électrons et par les trous.

$$Q_{mes} = Q_{e^-} + Q_{h^+} = \int_0^{t_{te^-}} i_{e^-}(t) dt + \int_0^{t_{th^+}} i_{h^+}(t) dt \quad (\text{eq. 1. 6})$$

$$Q_{mes} = \int_0^{t_{te^-}} n_{e^-}(x(t)) \times \frac{q\mu_{e^-}E(x(t))}{L} dt + \int_0^{t_{th^+}} n_{h^+}(x(t)) \times \frac{q\mu_{h^+}E(x(t))}{L} dt \quad (\text{eq. 1. 7})$$

$n_q(x(t))$ est le nombre de porteurs de charge q présents à la position x dans l'épaisseur de du détecteur. La position x des porteurs de charge n_q dépend du temps.

Dans le cas idéal où tous les porteurs de charge créés transitent sans obstacle depuis leur position de création jusqu'à leur électrode de collecte, les N paires de porteurs créées sont collectées. La CIE vaut 1.

En réalité, il existe des phénomènes de recombinaison et de piégeage des porteurs de charge dans le matériau. Ces phénomènes engendrent des variations sur le nombre de porteurs de charge dans le temps et limitent l'efficacité d'induction des charges. Dans l'équation (1.7), le nombre de porteurs de charge doit donc être modulé par un ou plusieurs termes qui prennent en compte ces phénomènes. L'équation (1.8) est un exemple de réécriture de l'équation (1.7)

qui prend en compte le phénomène de piégeage des porteurs de charge en supposant une répartition homogène des pièges modélisés par une durée de vie.

$$Q_{mes} = \int_0^{t_t} n_{e-}(x(t)) \times \exp\left(\frac{-t}{\tau_{e-}}\right) \times \frac{q\mu_{e-}E(x(t))}{L} dt + \int_0^{t_t} n_{h+}(x(t)) \times \exp\left(\frac{-t}{\tau_{h+}}\right) \times \frac{q\mu_{h+}E(x(t))}{L} dt \quad (\text{eq. 1.8})$$

τ_q [s] est le temps de vie des porteurs de charge q .

Les équations (1.7) et (1.8) sont communément appelées « modèle de Hecht » [19]. La forme du modèle de Hecht varie selon les hypothèses prises en compte.

Le libre parcours moyen des charges, **lpm**, correspond à la distance moyenne parcourue par un porteur de charge avant qu'il ne soit piégé ou recombiné. C'est un paramètre équivalent à la CIE.

$$lpm = \mu\tau E \text{ [cm]} \quad (\text{eq. 1.9})$$

μ [cm².V⁻¹.s⁻¹] est la mobilité des charges, τ [s] le temps de vie des charges et E [V.cm⁻¹] le champ électrique. Idéalement le libre parcours moyen doit être grand devant l'épaisseur du matériau pour assurer une induction complète des charges.

Pour résumer, la CIE est la proportion de la charge créée par les photons X qui est effectivement mesurée par le détecteur. Elle doit être la plus proche possible de 1. Pour cela il faut une mobilité des porteurs de charge et/ou un temps de vie des porteurs de charge élevé. La CIE peut être calculée théoriquement par le modèle de Hecht qui est basé sur le théorème de Ramo. Le libre parcours moyen est un indicateur équivalent à la CIE.

1.2.4 Sensibilité : un paramètre global

La **sensibilité** S est un paramètre global faisant directement le lien entre la charge induite aux électrodes et le flux de photons incidents.

$$S = \frac{1}{D \times S_{electrode}} \times A_Q \times N \times q \times CIE \text{ [}\mu\text{C.mGy}_{air}^{-1}.\text{cm}^{-2}\text{]} \quad (\text{eq. 1.10})$$

D [mGy_{air}] est la dose de photons X incidents. Une dose de 1 Gy correspond à l'absorption d'un joule d'énergie par un milieu homogène de 1 kg d'air. $S_{\text{electrode}}$ [cm^2] est la surface des électrodes du dispositif. A_Q est l'efficacité d'absorption définie dans la partie 1.2.1. N est le nombre moyen de paires de porteurs de charge créées dans le détecteur défini dans la partie 1.2.2. q [μC] est la charge élémentaire. CIE est l'efficacité d'induction de charges définie dans la partie 1.2.3.

La sensibilité peut être ramenée à un nombre d'électrons collectés par photon X incident. Dans la suite, la sensibilité sera exprimée indifféremment en [$\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$] ou en [e^-/X]. Pour un matériau déterminé, la sensibilité atteint sa valeur théorique maximale lorsque l'absorption des photons X et l'induction des porteurs de charges sont complètes ($A_Q=1$ et $\text{CIE}=1$).

Pour résumer, la sensibilité est le rapport du signal effectivement mesuré par le détecteur sur le signal en entrée. Sa valeur doit être la plus proche possible de la sensibilité maximale théorique.

1.2.5 Courant d'obscurité, dose équivalente de bruit et stabilité temporelle

Le courant d'obscurité I_{obs} est le courant présent dans un échantillon polarisé non irradié. Deux phénomènes physiques y contribuent.

Le premier est la génération thermique de paires de porteurs de charge. Elle est liée à l'énergie de la bande interdite et à la densité de défauts. Plus l'énergie de la bande interdite est faible et/ou la densité de défauts dans la bande interdite est élevée, plus le courant d'obscurité sera élevé à une température donnée.

Le second est l'injection de porteurs de charge aux contacts, qui dépend de la structure électronique de bande du dispositif [20]. En quelques mots, une électrode dont le travail de sortie est inférieur ou égal à l'énergie de conduction du semi-conducteur facilite l'injection des électrons. On parle alors d'électrode injectante. Plus le travail de sortie de l'électrode est faible plus l'injection des porteurs est facilitée. Au contraire une électrode dont le travail de sortie est

supérieur à l'énergie de conduction limite l'injection des électrons. On parle alors d'électrode bloquante. Le même raisonnement peut être fait pour les trous.

Etudions la forme de la densité du courant d'obscurité en fonction du type d'électrode.

Soit un matériau avec des contacts injectants, n_0 est la densité de porteurs de charge libres créées par génération thermique dans le matériau et n_{inj} est la densité de porteurs de charge libres créées par injection. Dans le cas où l'injection est faible, $n_0 > n_{inj}$, la densité de charges injectées peut être négligée devant la densité de charges générées thermiquement. La distribution du champ électrique est homogène dans le matériau. Elle dépend uniquement de la différence de potentiel appliquée aux électrodes. La densité de courant d'obscurité est alors définie par la loi d'Ohm locale :

$$J_{obs} = qn_0\mu\frac{V}{L} = \sigma E \quad (\text{eq. 1. 11})$$

Avec q [C] la charge élémentaire, n_0 [cm^{-3}] la densité de porteurs de charge libres, μ [$\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$] la mobilité des porteurs de charge, V [V] la tension appliquée au matériau, L [cm] l'épaisseur du matériau, σ [$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$] la conductivité du matériau et E [$\text{V}.\text{cm}^{-1}$] le champ électrique.

Dans le cas où l'injection est forte, $n_0 < n_{inj}$, la distribution du champ électrique est affectée par la densité de porteurs de charge libres et n'est plus homogène. La densité de courant d'obscurité est alors limitée par la densité de charge injectée. C'est le régime de Mott-Gurney ou régime SCLC (Space Charge Limited Current).

$$J_{obs} = \frac{9}{8}\epsilon\mu\frac{V^2}{L^3} \quad (\text{eq. 1. 12})$$

Avec ϵ la permittivité diélectrique du matériau, μ [$\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$] la mobilité des porteurs de charge, V [V] la tension appliquée au matériau et L [cm] l'épaisseur du matériau.

Le passage du cas $n_0 > n_{inj}$ au cas $n_0 < n_{inj}$ s'effectue pour une tension de polarisation $V = \frac{qn_0L^2}{\epsilon}$.

Dans le cas d'une électrode faiblement injectante, les deux régimes peuvent être observés dans la gamme de tension de polarisation utilisée usuellement.

Dans le cas d'un matériau intrinsèque avec des contacts bloquants, la densité de courant d'obscurité est définie la loi d'une diode polarisée en inverse :

$$J_{obs} \approx qn_0^2 \left(\frac{D_n}{l_n \times N_D} + \frac{D_p}{l_p \times N_A} \right) \quad (\text{eq. 1.13})$$

Avec q [C] la charge élémentaire, n_0 [cm⁻³] la densité de porteurs de charge libres, D [cm².s⁻¹] le coefficient de diffusion des électrons (n) ou des trous (p), l [cm] la longueur de diffusion des électrons (n) ou des trous (p) et N [cm⁻³] la densité de niveaux pièges donneurs (D) ou accepteurs (A).

Le courant d'obscurité peut donc être décrit soit à partir des équations d'Ohm locale et de Mott-Gurney dans le cas d'électrodes injectantes, soit à partir de l'équation d'une diode polarisée en inverse dans le cas d'électrodes bloquantes.

Par ailleurs, dans un dispositif de détection, le courant d'obscurité doit répondre à trois exigences. Il doit être stable dans le temps. Son amplitude doit être faible devant le photocourant généré par les photons X à la dose maximale à imager. Son bruit doit être faible devant l'amplitude équivalente de la dose minimale à imager.

L'exigence de stabilité du courant d'obscurité vient du fait qu'en radiographie médicale, les images sont corrigées d'offset et de gain. Pour l'offset, une image à l'obscurité est réalisée avant d'imager le patient. Cette image est ensuite soustraite à l'image du patient en post-traitement. Donc si le courant d'obscurité n'est pas stable il existera un biais sur l'image finale. Quant à l'amplitude du courant d'obscurité, elle doit être faible car l'image radiographique est réalisée par intégration du courant dans des capacités pendant le temps de la mesure t_{mes} . Les capacités des détecteurs sont dimensionnées pour pouvoir stocker la charge maximale à détecter. Donc plus le courant d'obscurité est élevé, plus il limite la gamme de détection. Dans le pire des cas, il risque de saturer les capacités de stockage.

Enfin, le bruit du courant d'obscurité est lui aussi intégré pendant le temps de la mesure. Sa valeur doit donc être faible devant la charge minimale à détecter. Dans le cas échéant, le bruit limite le rapport signal sur bruit.

Par ailleurs, les photons X créent un bruit égale à la racine du nombre de photons absorbés. Ce bruit est lié à la nature discrète des photons. C'est la limite physique de la technique d'imagerie. Le bruit du courant d'obscurité doit idéalement être inférieur à ce bruit.

Pour quantifier, prenons l'exemple de trois techniques de radiographie : la fluoroscopie, l'angiographie et la mammographie. Les spécifications de ces techniques sont présentées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Spécifications des imageurs pour la fluoroscopie, l'angiographie et la mammographie.

	Fluoroscopie	Angiographie	Mammographie
Taille des pixels (μm)	154	154	75
Temps de mesure, t_{mes} (ms)	33	250	1100
Dose minimale à détecter (nGy)	5	250	6000
Dose maximale à détecter (nGy)	3000	65000	4000000
Energie moyenne des photons X, E_{ph} (keV)	50	50	20
Nombre de photons X par unité de surface et de dose, n_X ($\text{cm}^{-2}.\text{nGy}$) [21]	3017.4	3017.4	595

A partir de ces spécifications, il est possible de définir une densité de courant d'obscurité seuil pour chacun des cas suivants :

1. La charge créée par le courant d'obscurité doit être inférieure à la charge créée par la dose maximale à détecter : $Q_I < Q_{Dose_{max}}$
2. La charge créée par le bruit du courant d'obscurité doit être inférieure à la charge créée par la dose minimale à détecter : $Q_{\sigma_I} < Q_{Dose_{min}}$
3. La charge créée par le bruit du courant d'obscurité doit être inférieure à la charge créée par le bruit des photons X : $Q_{\sigma_I} < Q_{\sigma_X}$

Les cas 1 et 2 sont des conditions nécessaires pour obtenir un imageur fonctionnel. Le dernier cas permet la comparaison avec la limite physique de la mesure.

Etude du cas 1 : $Q_I < Q_{Dose_{max}}$

La charge créée par la dose maximale à détecter et la charge créée par le courant d'obscurité sont respectivement définies par les équations (1.14) et (1.15).

$$Q_{Dose_{max}} = n_X \times Dose_{max} \times S_{pixel} \times \frac{E_{ph}}{W_{\pm}} \times q [C] \quad (\text{eq. 1. 14})$$

n_X [$\text{nGy}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$] est le nombre de photons X par unité de surface et de dose (Tableau 1.2). $W_{\pm}$ [eV] est l'énergie de création de paires du matériau de l'imageur.

$$Q_I = I_{obs} \times t_{mes} \quad (\text{eq. 1. 15})$$

Donc la densité de courant d'obscurité seuil J_{seuil} telle que $Q_I = Q_{Dose_{max}}$ est :

$$J_{seuil} = \frac{1}{S_{pixel}} \times \frac{Q_{Dose_{max}}}{t_{mes}} \left[\frac{A}{\text{mm}^2} \right] \quad (\text{eq. 1. 16})$$

Etude du cas 2 : $Q_{\sigma_I} < Q_{Dose_{min}}$

La charge créée par la dose minimale à détecter est :

$$Q_{Dose_{min}} = n_X \times Dose_{min} \times S_{pixel} \times \frac{E_{ph}}{W_{\pm}} \times q [C] \quad (\text{eq. 1. 17})$$

Le bruit du courant d'obscurité σ_I est lié à la statistique d'émission des porteurs de charge à travers le détecteur. Il est défini comme l'écart type du nombre de porteurs de charge n dans le détecteur.

$$\sigma_I = \sqrt{2n} = \sqrt{2 \frac{I_{obs}}{q} \times t_{mes}} \quad (\text{eq. 1. 18})$$

Le facteur 2 vient de la bande passante fréquentielle [22].

La charge liée au bruit du courant d'obscurité est :

$$Q_{\sigma_I} = q \sigma_I \quad (\text{eq. 1. 19})$$

Donc la densité de courant d'obscurité seuil J_{seuil} telle que $Q_{\sigma_I} = Q_{Dose_{min}}$ est :

$$J_{seuil} = \frac{1}{S_{pixel}} \times \frac{Q_{Dose_{min}}^2}{2 \times t_{mes} \times q} \quad (\text{eq. 1. 20})$$

Etude du cas 3 : $Q_{\sigma_I} < Q_{\sigma_X}$

Le bruit de n photons X est défini comme la racine de ce nombre. Donc la charge créée par le bruit de n photons X dans l'imageur est :

$$Q_{\sigma_X} = q \times \frac{E_{ph}}{W_{\pm}} \times \sqrt{n} \quad (\text{eq. 1.21})$$

Le plus petit nombre de photons X attendu lors de l'acquisition d'une image en radiographie est :

$$n = n_X \times S_{pixel} \times Dose_{min} \quad (\text{eq. 1.22})$$

Sachant que la charge créée par le bruit du courant d'obscurité est définie par l'équation (1.19), la densité de courant d'obscurité seuil J_{seuil} telle que $Q_{\sigma_I} = Q_{\sigma_X}$ est :

$$J_{seuil} = \frac{1}{S_{pixel}} \times \left(\frac{E_{ph}}{W_{\pm}} \right)^2 \times n \times \frac{q}{2 \times t_{mes}} \quad (\text{eq. 1.23})$$

Une autre manière d'évaluer le bruit du courant d'obscurité est de le convertir en dose équivalente de bruit (ou Noise Equivalent Dose, NED). La NED, dans sa forme générale, prend en compte toutes les sources de bruit d'un imageur : le détecteur et l'électronique. Cependant, en première approximation, il est intéressant d'estimer une NED uniquement à partir du bruit du courant d'obscurité. Dans ce cas, le bruit de l'électronique est considéré comme négligeable et le bruit du détecteur est approximé par le bruit lié à son courant d'obscurité.

Le calcul de la NED du courant d'obscurité s'effectue en divisant la charge liée au bruit du courant d'obscurité par la charge liée au bruit des photons X pour une dose unitaire (par exemple 1nGy).

$$NED = \frac{Q_{\sigma_I}}{Q_{\sigma_X}} = \frac{\sqrt{2 \frac{I_{obs}}{q} \times t_{mes}}}{\frac{E_{ph}}{W_{\pm}} \times \sqrt{n_X \times S_{pixel}}} [nGy] \quad (\text{eq. 1.24})$$

Le Tableau 1.3 présente les applications numériques des valeurs de densités de courant seuils définies dans les équations (1.16), (1.20) et (1.23) dans le cas du CdTe. Pour d'autres matériaux, les valeurs varient avec l'énergie de bande interdite. Toutefois, les valeurs calculées pour CdTe donnent des ordres de grandeur.

Quelle que soit la technique d'imagerie étudiée, la valeur seuil la plus contraignante concerne la charge créée par le courant d'obscurité ($\sigma_I < \sigma_{Dose_min}$). Il est à noter que les valeurs concernant

le bruit ne prennent en compte que le bruit du courant d'obscurité. Les autres bruits, liés au détecteur et à l'électronique de mesure, sont négligés. Une étude plus complète du bruit est réalisée dans le Chapitre 6 et le Chapitre 7.

Tableau 1.3 : Application numérique des courants et densités de courant seuils, cas du CdTe.

		Fluoroscopie	Angiographie	Mammographie
Cas 1 $Q_I < Q_{Dose_{max}}$	I_{seuil} (nA)	0.1	0.3	0.08
	J_{seuil} (nA/mm ²)	4	13	14
Cas 2 $Q_{\sigma_I} < Q_{Dose_{min}}$	I_{seuil} (nA)	3	1000	46
	J_{seuil} (nA/mm ²)	130	42000	8200
Cas 3 $Q_{\sigma_I} < Q_{\sigma_X}$	I_{seuil} (nA)	0.8	5.8	0.2
	J_{seuil} (nA/mm ²)	37	240	42

Pour résumer, le courant d'obscurité doit être stable. La charge qu'il crée doit être faible devant la charge créée par la dose maximale à détecter. Enfin, la charge créée par son bruit doit être faible devant la charge créée par la dose minimale à détecter.

L'application numérique pour dans le cas des pérovskites halogénées est réalisée dans le Chapitre 2 (Tableau 2.1).

1.2.6 Conclusion de la partie

Dans cette partie, deux critères principaux ont été définis pour réaliser une première évaluation de la capacité de matériaux semi-conducteurs à répondre aux exigences de la radiographie médicale :

- La sensibilité aux photons X, S [$\mu\text{C.mGy}_{\text{air}}^{-1}.\text{cm}^{-2}$] ou $[e-/X]$ qui regroupe :
 - L'efficacité d'absorption A_Q ou coefficient d'absorption linéique $\alpha(Z, \rho, E_{ph})$ [cm^{-1}]
 - Le nombre de porteurs de charges créés par un photon X incident, $N(E_{ph}, E_g)$

- L'efficacité d'induction des charges **CIE** ou le libre parcours moyen des porteurs de charge $lpm(\mu, \tau, E)$ [μm]
- Le courant d'obscurité I_{obs} [A]

Ces critères s'appliquent aux matériaux semi-conducteurs pour la détection directe. Dans la suite, il sera toutefois utile de comparer les performances de semi-conducteurs à celles de scintillateurs. En particulier, CsI:Tl servira de référence. Si certains paramètres énoncés plus haut n'ont pas de sens pour les matériaux scintillateurs, la comparaison peut quand même s'effectuer avec le coefficient d'absorption linéique, la sensibilité et le courant d'obscurité.

Par ailleurs, d'autres critères entrent en jeu pour l'application, par exemple le photocourant résiduel qui sera discuté au Chapitre 2.

1.3 Pérovskites halogénées : comparaison avec les matériaux usuels de la radiographie médicale

Dans cette partie, l'objectif est de définir le terme « pérovskites halogénées » et de comparer ces matériaux aux matériaux usuels de la radiographie médicale à partir des critères définis dans la partie précédente. Le terme « matériaux usuels » désigne deux catégories de matériaux. D'une part, les matériaux utilisés commercialement pour la radiographie médicale : a-Se et CsI. D'autre part, les matériaux qui ne sont pas, ou peu, utilisés commercialement mais dont les propriétés font office de référence en radiographie médicale : CdTe, $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ et HgI_2 .

Le CsI est le matériau de référence pour la radiographie médicale, c'est donc lui qui servira de base de comparaison dans cette partie. Les autres matériaux sont intégrés à la comparaison à titre indicatif.

1.3.1 Qu'est qu'un matériau pérovskite ?

Les matériaux pérovskites tirent leur nom d'une structure cristalline cubique du type ABX_3 avec A et B des cations et X un anion (Figure 1.8). Les cations A sont disposés sur les sommets du cube, les anions X au centre des faces du cube et le cation B au centre du cube.

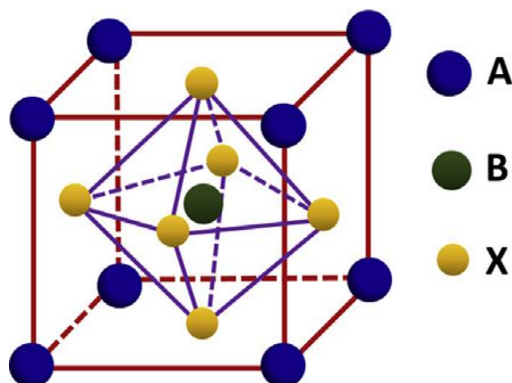


Figure 1.8 : Schéma de la structure pérovskite [23].

Cette classe de matériaux a plusieurs avantages. D'une part, les matériaux pérovskites peuvent être élaborés par des procédés de croissance en solution à faible température ce qui les rend bon marché. D'autre part, la structure peut être fabriquée avec différentes espèces d'ions ce qui permet d'ajuster certaines propriétés du cristal obtenu (énergie de bande interdite, numéro atomique, stabilité à l'environnement...).

Les matériaux pérovskites hybrides ont suscité beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique grâce à une rapide augmentation de l'efficacité des cellules solaires basées sur ces matériaux. En dix ans, cette efficacité est passée de 3.81% à 25.2% [24], [25]. En 2015, Yakunin a publié une preuve de concept de l'utilisation des matériaux pérovskites hybrides pour la détections de rayons X [26]. Depuis lors, la communauté s'intéresse aux applications possibles de ces matériaux pour la détection de rayonnements ionisants. En effet, les matériaux pérovskites hydrides peuvent être élaborés à partir d'espèces chimiques qui permettent d'atteindre un numéro atomique et une énergie de bande interdite élevés. Ces propriétés permettent une bonne absorption des rayonnements ionisants et un faible courant d'obscurité. Les espèces communément utilisées dans ce but sont : le plomb (cation B), des halogénures (I, Br ou Cl pour l'anion X), des cations inorganiques ou organiques (Cs, Rb, MA méthylammonium ou FA formamidinium, pour le cation A). Dès lors qu'un halogénure est utilisé dans la structure, la pérovskite est dite halogénée.

Pour résumer, les pérovskites sont des matériaux composés de deux cations et d'un anion organisés en structure cubique face centrée. Si les pérovskites sont élaborées avec des ions de numéro atomique élevé, ils peuvent être utilisés comme détecteurs de rayons X.

1.3.2 Propriétés d'absorption et création des porteurs de charge

La Figure 1.9 représente le coefficient d'absorption linéique en fonction de l'énergie des photons incidents. Pour plus de lisibilité, seuls six matériaux sont représentés : CsI, a-Se et CdTe pour les matériaux semi-conducteurs usuels et CsPbBr₃, MAPbBr₃ et MAPbI₃ pour les pérovskites halogénées.

Pour les énergies inférieures à 88keV, les propriétés d'absorption des matériaux pérovskites sont inférieures ou égales (pour MAPbI₃) à celles de CsI. Pour les énergies supérieures à 88keV, les coefficients d'absorption des matériaux pérovskites sont supérieures à celles de CsI.

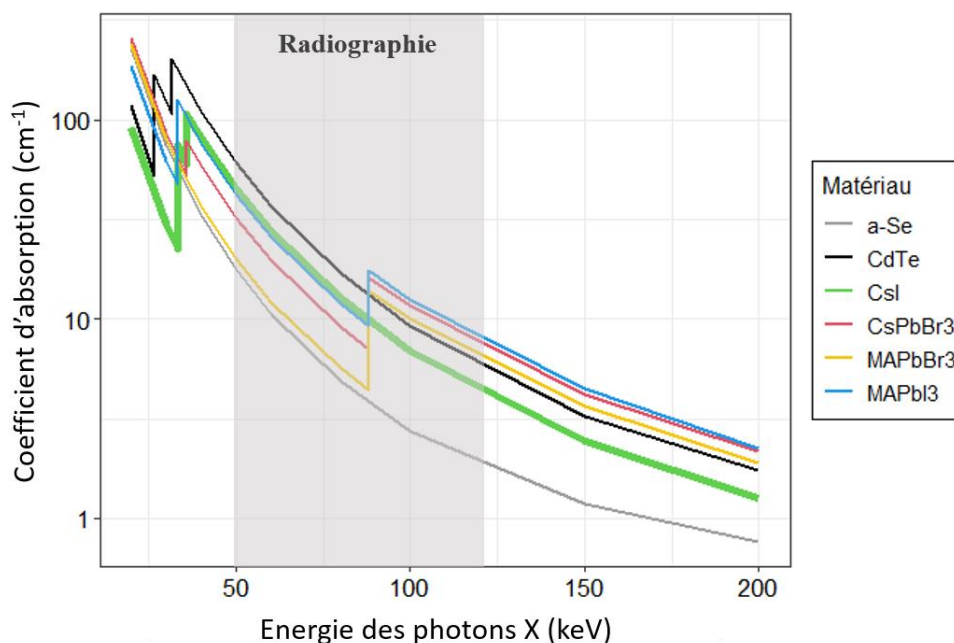


Figure 1.9 : Spectres comparatifs des coefficients d'absorption linéiques de a-Se, CdTe et CsI avec CsPbBr₃, MAPbBr₃, MAPbI₃ [11].

Le Tableau 1.4 récapitule cinq paramètres clés liés à l'absorption des photons X pour les matériaux usuels et les pérovskites halogénées les plus courantes. Ces paramètres sont : le

numéro atomique effectif Z_{eff} , la densité d , l'énergie de bande interdite E_g , le coefficient linéique d'absorption à 50keV α , et l'épaisseur nécessaire pour absorber 85% du flux X incident à 50keV $e_{\text{abs},85\%}$.

Les valeurs des paramètres Z_{eff} sont calculées à partir de la loi de Murty [27]. Celles de d et E_g sont tirées de la littérature à l'exception des paramètres munis d'un astérisque. Les valeurs de densité munies d'un astérisque ont été calculées à partir des paramètres de maille tirés de la littérature. Les paramètres de maille peuvent varier de manière importante entre deux pérovskites selon leur organisation cristallographique. Par exemple, MAPbI₃ est orthorombique alors que FAPbI₃ est tétragonal à température ambiante. Cela entraîne une différence importante de masse volumique entre ces deux matériaux. MAPbI₃ a une masse volumique d'environ 3.95g.cm⁻³ alors que FAPbI₃ a une masse volumique d'environ 1.18g.cm⁻³.

Tableau 1.4 : Paramètres clés liés à l'absorption des photons X des matériaux usuels de la radiographie et des pérovskites halogénées les plus courantes.

Matériau	Z_{eff}	Masse volumique (g.cm ⁻³)	E_g (eV)	$W_{\pm}$ (eV)	α @50keV (cm ⁻¹)	$e_{\text{abs},85\%}$ @50keV (mm)	Ref
CsI <i>structuré</i>	54	3.2	6.3	18	45.1	0.42	[28]
a-Se <i>film</i>	34	4.3	2.25	6.8	17.8	1.1	[29]
CdTe <i>film</i>	50.1	6.2	1.5	4.7	60.5	0.31	[29]–[31]
Cd _{0.9} Zn _{0.1} Te <i>film</i>	49.9	5.78	1.57	4.9	51	0.37	[29], [32]
HgI ₂ <i>film</i>	63.8	6.3	2.13	6.5	61.2	1.13	[29], [33]
MAPbI ₃ <i>orthorombique</i>	64.1	3.95	1.5	4.7	42.3	0.44	[29]
MAPbBr ₃ <i>cubique</i>	62	3.8	2.23	6.8	19.9	0.95	[29]
MAPbCl ₃ <i>cubique</i>	66.6	3.15*	2.9	8.6	14.57	1.3	[34, p. 3], [35], [36]
CsPbI ₃ <i>cubique</i>	64	4.54	2.67-2.857	8.1	54	0.35	[29], [37]
CsPbBr ₃ <i>cubique</i>	62.2	4.42	2.2-3.15	6.7-9.3	32.3	0.59	[37]
CsPbCl ₃ <i>cubique</i>	66.0	3.93	2.395-3	7.2-8.9	29.3	0.65	[17], [37]
Cs ₂ AgBiBr ₆	55.9	4.65	2.1-2.27	6.7	35.1	0.54	[29], [37]
Cs ₃ Bi ₂ I ₉ <i>hexagonal</i>	62	4.58	1.96-2.345	6.4	51.7	0.37	[29], [37]

FAPbI ₃ <i>tétragonal</i>	63.5	1.18*	2.27	6.9	11.4	1.67	[38], [39]
FAPbBr ₃ <i>cubique</i>	61.4	3.8*	2.18	6.6	19.4	0.97	[40], [41]
FAPbCl ₃ <i>cubique</i>	65.7	3.15*	2.61	7.8	14.1	1.34	[42], [43]

* Valeurs calculées à partir de paramètres de mailles tirés de la littérature.

Les paramètres α et $\epsilon_{\text{abs},85\%}$ ont été calculés à partir de la Base de données des sections transversales des photons et des sections efficaces d'interactions des photons de la « National Institute of Standards and Technology » [12] et pour les conditions d'irradiation RQA5 [21]. Les conditions d'irradiation RQA5 sont définies par une tension du tube X de 70kV_p (ce qui correspond à une énergie moyenne de 50keV pour les photons X) et une filtration totale de 23.5mm d'aluminium⁴.

À 50keV, les pérovskites ont donc des propriétés d'absorption des photons X moindres que le CsI. Pour quantifier, la Figure 1.10 présente les épaisseurs de matériaux nécessaires pour absorber 85% d'un flux de photons de 50keV. La majorité des matériaux pérovskites présentés nécessite des épaisseurs supérieures au CsI.

⁴ La filtration comprend 2.5mm d'aluminium intégré au tube à rayons X et 21mm d'aluminium additionnel qui simulent l'absorption du faisceau X incident dans le corps d'un patient.

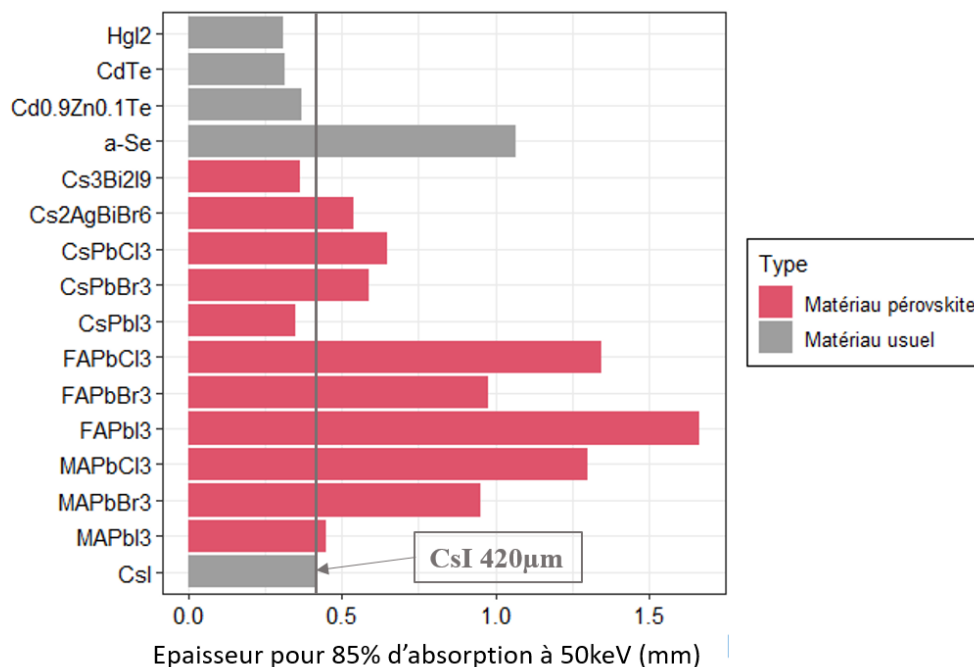


Figure 1.10 : Comparaison des épaisseurs nécessaires pour l'absorption de 85% d'un flux de photons X incident de 50keV pour les matériaux usuels de la radiographie et pour les pérovskites halogénées les plus courantes.

Toutefois, pour les matériaux semi-conducteurs, les épaisseurs nécessaires pour l'absorption sont moins critiques que pour les matériaux scintillateurs. En effet, dans le cas des scintillateurs la diffusion des photons visibles dans l'épaisseur du scintillateur limite la résolution spatiale. Donc plus l'épaisseur de scintillateur nécessaire pour absorber le faisceau X incident est élevée, plus la résolution spatiale diminue. Dans le cas des matériaux semi-conducteurs, les paires de porteurs de charge créées par le faisceau X incident sont guidées vers les électrodes par un champ électrique. La résolution spatiale n'est donc pas limitée par l'épaisseur du matériau. Les limitations liées à l'épaisseur concernent exclusivement la croissance des matériaux et l'efficacité de d'induction des charges.

Les épaisseurs présentées dans la Figure 1.10 varient entre 300µm et 1700µm. Elles sont envisageables en termes de croissance des matériaux. Les propriétés d'induction des charges sont étudiées dans la partie 1.3.3 par le biais du libre parcours moyen.

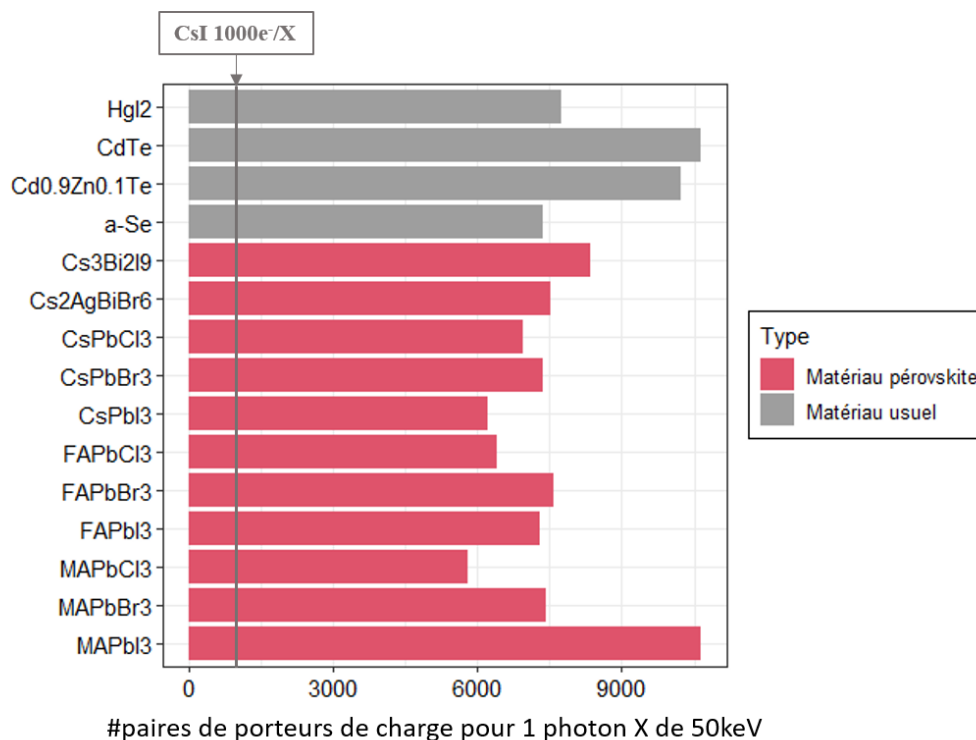


Figure 1.11 : Comparaison du nombre moyen de porteurs de charge créés par un photon X de 50keV dans les matériaux usuels de la radiographie et les pérovskites halogénées les plus courantes.

Qu'en est-il de la capacité des matériaux pérovskites à créer un grand nombre de porteurs de charge ? La Figure 1.11 présente le nombre moyen de porteurs de charge créés pour un photon X de 50keV absorbé. Ce chiffre est calculé à partir de l'équation (1.3) en considérant une efficacité d'induction des charges totale (CIE=1). Cette valeur est équivalente à une sensibilité maximale théorique [e^-/X].

Le niveau de référence pour CsI à $1000e^-/X$ correspond, quant à lui, à la sensibilité mesurée expérimentalement sur les détecteurs⁵. La valeur théorique maximale du nombre de paires de

⁵ Le CsI colonnaire produit environ 2300 paires électron-trou par photon X incident. D'autre part, pour un panneau plat de radiographie typique, le facteur de remplissage est de 0.7 et le facteur de conversion quantique est également de 0.7. Cela donne un nombre de paires de porteurs électron-trou mesuré de $1000e^-/X$ [E.Gros_D_Aillon. Private communication].

porteurs de charge créées dans les pérovskites halogénées est six à dix fois supérieure à la sensibilité expérimentale du CsI.

Pour résumer, les propriétés d'absorption de toutes les pérovskites listées permettent d'absorber la majorité du flux incident pour des épaisseurs inférieures à deux millimètres. Leurs propriétés de création de porteurs de charge permettent d'envisager des sensibilités six à dix fois supérieures au CsI.

1.3.3 Propriétés de transport et d'induction des charges

Le Tableau 1.5 présente les données de résistivité et les produits $\mu\tau$ (μ [$\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$] la mobilité des porteurs de charge et τ [s] le temps de vie des porteurs de charge) publiés dans la littérature pour les matériaux usuels et les pérovskites halogénées courantes. Il présente également des valeurs estimées pour le libre parcours moyen de ces matériaux à partir des produits $\mu\tau$ publiés et des champs électriques usuellement utilisés pour chaque matériau.

Dans la littérature, les valeurs présentées sous le terme général de « résistivité » sont, dans la plupart des cas, dérivées de la caractéristique courant-tension d'obscurité. Dans ce document, la résistivité dite dynamique ρ_{dyn} est différenciée de la résistivité volumique. La résistivité dynamique est définie comme la pente de la linéarisation de la caractéristique courant-tension d'obscurité. Cette valeur dépend de la qualité des surfaces et de la nature des électrodes. La résistivité volumique est, quant à elle, une propriété intrinsèque du matériau. Les valeurs présentées dans le Tableau 1.5 sont exclusivement des résistivités dynamiques.

Les produits $\mu\tau$ cités proviennent de modélisations de Hecht (1.2.3) sur des données de charge mesurées par intégration du photocourant pour des sources visibles, UV, X, alpha ou gamma. Le type de source a une influence sur la mesure car le nombre et la répartition des paires de porteurs de charge créées dans les échantillons en dépendent (Figure 1.12). Les sources visibles, UV et X produisent des flux supérieurs aux sources alpha et gamma. Elles créent donc un plus grand nombre de porteurs de charge.

Les sources UV et alpha ont des profondeurs de pénétration inférieures aux sources X et gamma. Le cas de l'absorption des photons visibles dans les matériaux pérovskites est plus complexe car leurs énergies sont proches des énergies de bande interdite de ces matériaux. Donc pour une puissance lumineuse constante, selon la longueur d'onde et le matériau, les photons sont soit complètement absorbés près de l'électrode irradiée, soit très faiblement absorbés dans toute l'épaisseur de l'échantillon.

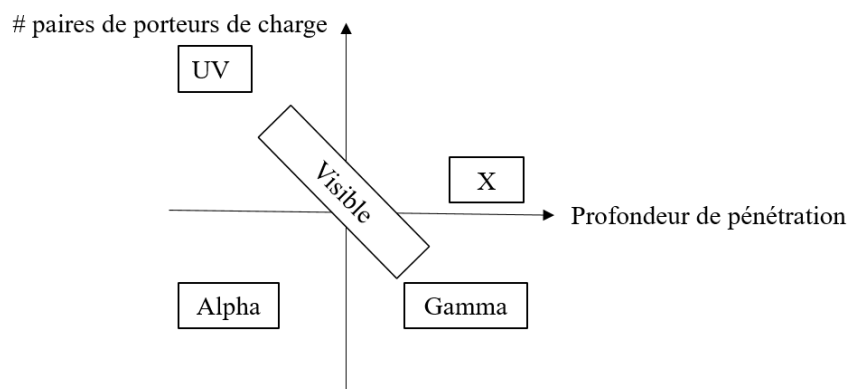


Figure 1.12 : Schéma représentatif du nombre de paires de porteurs de charge créées en fonction de la profondeur de pénétration des sources ionisantes.

L'utilisation de sources d'une profondeur de pénétration faible permet de mesurer facilement un seul type de porteur à la fois. En effet, seuls les porteurs qui ne sont pas collectés directement mais transitent vers leur électrode de collecte induisent un courant (1.2.3). Il est également possible de différencier les produits $\mu\tau$ des électrons et des trous avec les sources qui pénètrent profondément. Cependant, pour cela, il faut mesurer l'échantillon pour plusieurs énergies de rayonnement incident. La mesure est donc plus complexe.

Par ailleurs, les sources peu pénétrantes et qui créent un grand nombre de porteurs de charge risquent d'influer sur le champ électrique interne de l'échantillon. Les sources alpha sont idéales pour mesurer des produits $\mu\tau$ différenciés pour les électrons et les trous sans perturber le champ électrique interne.

Toutefois, pour des applications en radiographie, les détecteurs fonctionneront sous irradiation X. Mesurer le produit $\mu\tau$ dans des conditions proches de celles d'utilisation peut donc être

intéressant. Utiliser directement une source X paraît évident mais ne permet pas de différencier facilement les produits $\mu\tau$ des électrons et des trous. Les sources UV ont l'avantage de permettre facilement la mesure différenciée des électrons et des trous avec un grand nombre de porteurs. Par contre, elles risquent d'avoir un effet sur le champ interne de l'échantillon. Finalement, il est crucial de combiner plusieurs sources d'excitation pour valider les mesures de produit $\mu\tau$.

Le libre parcours moyen des porteurs de charge a été calculé à partir des données $\mu\tau$ maximales citées dans la littérature scientifique et pour des champs de polarisation usuels pour chaque matériau.

Tableau 1.5 : Paramètres clés liés aux propriétés de transport des matériaux usuels de la radiographie et des pérovskites halogénées les plus courantes.

Matériau	$\mu\tau_e$ (cm ² .V ⁻¹)	$\mu\tau_h$ (cm ² .V ⁻¹)	ρ_{dyn} (Ω.cm)	E (V/μm)	$l_{pm_{max}}$ (μm)	Ref
CsI structuré	NP	NP	NP	NP	NP	-
a-Se film	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁴	10 ¹⁴ -10 ¹⁶	10	6.10 ⁴	[12], [44], [45]
CdTe film	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	10 ⁸ -10 ⁹	0.25-1	10 ⁵	[46]–[48]
Cd _{0.9} Zn _{0.1} Te film	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴	10 ¹⁰ -10 ¹²	0.25	2.10 ⁵	[12], [44], [47], [49]
HgI ₂ film	10 ⁻⁵ -10 ⁻³	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	10 ¹³	0.5-1	10 ⁵	[12], [44], [50]
MAPbI ₃	10 ⁻³	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	10 ⁸	0.01-0.24	4.10 ⁴	[51]–[53]
MAPbBr ₃	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	10 ⁷ -10 ⁹	0.05-0.1	2.10 ⁵	[54]–[59]
CsPbBr ₃	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	10 ⁸ -10 ¹⁰	0.1-1	10 ⁶	[17], [60]–[64]
Cs ₂ AgBiBr ₆	10 ⁻³		10 ¹⁰	0.05-0.1	10 ⁴	[65], [66]
Cs ₃ Bi ₂ I ₉	10 ⁻⁵	-	10 ¹⁰ -10 ¹¹	0.05-0.2	400	[67], [68]

NP : non pertinent

La Figure 1.13 récapitule les valeurs de produits $\mu\tau$ en fonction des valeurs de densité de courant d'obscurité. Les densités de courant d'obscurité sont calculées à partir des valeurs de résistivité dynamique et des champs électriques typiques du Tableau 1.5. Les zones colorées sont construites à partir des valeurs minimales et maximales des produits $\mu\tau$ et des densités de courant d'obscurité de chaque matériau. En radiographie, l'objectif est de trouver des matériaux

qui présentent des valeurs de densité de courant d'obscurité les plus faibles possibles et des valeurs de produit $\mu\tau$ les plus élevées possibles. Donc qui se situent en haut à gauche du graphique.

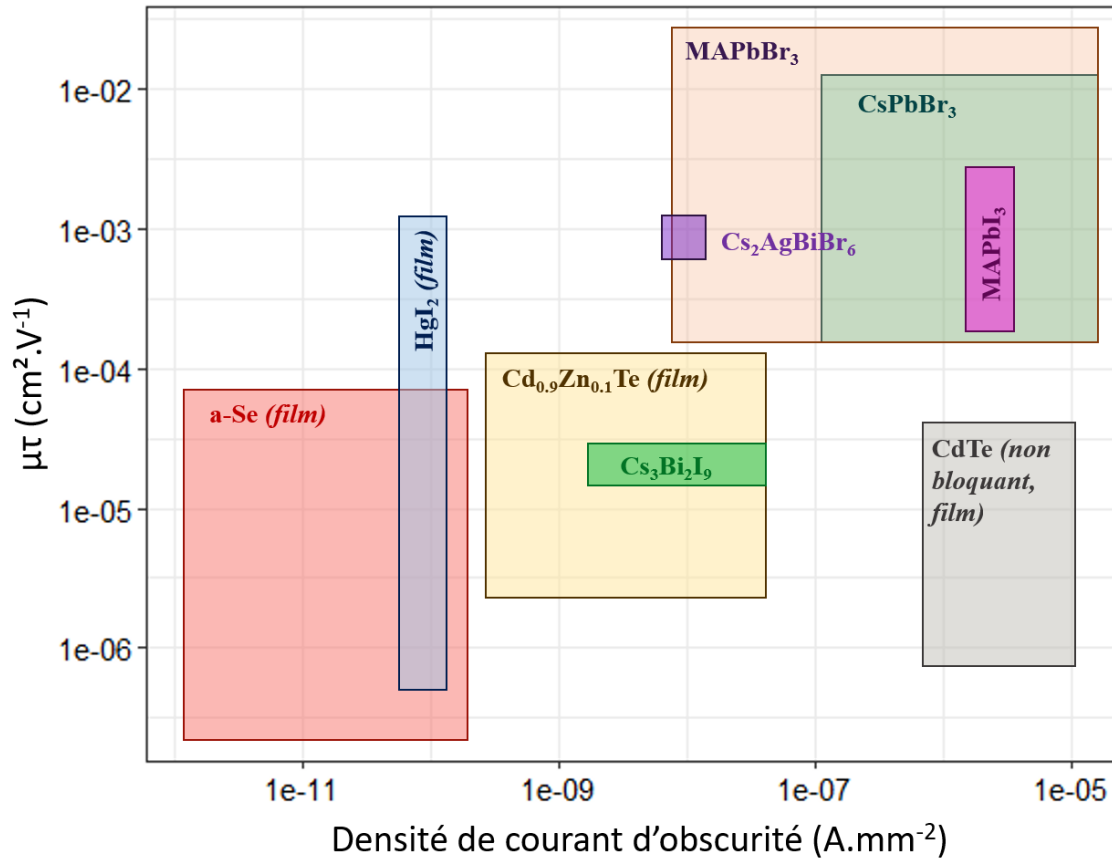


Figure 1.13 : Graphique comparatif des propriétés de transport $\mu\tau$ et de la densité de courant d'obscurité des matériaux usuels de la radiographie et des pérovskites halogénées monocristallines les plus courantes.

Il est difficile d'évaluer de manière fiable des matériaux dont les propriétés s'étendent sur de larges gammes. Toutefois, les valeurs publiées à ce jour permettent d'envisager MAPbBr₃, MAPbI₃, CsPbBr₃ et Cs₂AgBiBr₆ comme des candidats pour la radiographie médicale.

La Figure 1.14 compare les valeurs de libre parcours moyen du Tableau 3 avec les valeurs d'épaisseur nécessaire à l'absorption 85% d'un flux X incident de 50keV. Si $l_{pm}/e_{abs,85\%} \gg 1$,

alors l'efficacité d'induction des porteurs de charges est totale. Les matériaux dans ce cas ont donc des propriétés de transport suffisantes pour pouvoir envisager leur utilisation en radiographie médicale. Les propriétés de transport maximales rapportées pour MAPbBr₃, MAPbI₃, CsPbBr₃ et Cs₂AgBiBr₆ engendrent des libres parcours moyens supérieurs aux épaisseurs de matériau nécessaires pour absorber 85% du flux X incident.

Ces matériaux pourraient donc permettre une induction totale des porteurs de charge.

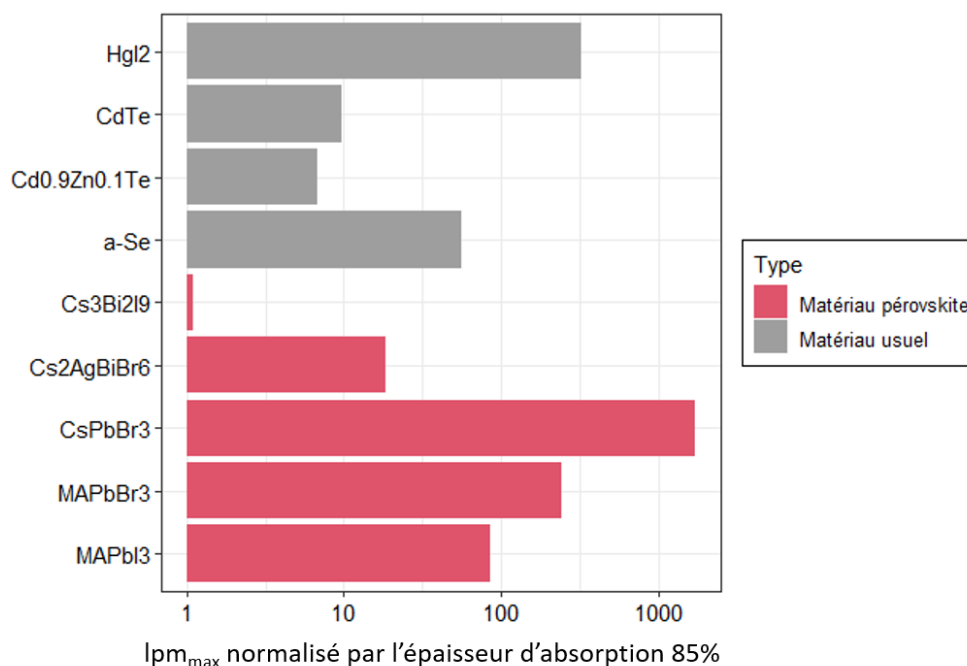


Figure 1.14 : Graphique comparatif du le libre parcours moyen maximal des porteurs de charge normalisé par l'épaisseur nécessaire pour absorber 85% d'un flux X incident de 50keV pour les matériaux usuels de la radiographie et les pérovskites halogénées les plus courantes.

Pour résumer, les propriétés de transport de MAPbBr₃, MAPbI₃, CsPbBr₃ et Cs₂AgBiBr₆ permettent théoriquement d'atteindre une induction complète des porteurs de charge.

1.3.4 Sensibilité expérimentale

Le Tableau 1.6 présente une partie des valeurs de sensibilité expérimentales publiées dans la littérature pour les matériaux usuels de la radiographie et les pérovskites halogénées les plus courantes.

Tableau 1.6 : Paramètres clés liés à la sensibilité des matériaux usuels de la radiographie et des pérovskites halogénées les plus courantes. (M : métal, PVK : pérovskite, Org : organique, Ox : oxyde)

Matériau	Dispositif	Tension tube X	E (V/ μ m)	Sensibilité (μ C.mGy _{air} ⁻¹ .cm ⁻²)	Ref
CsI	-	70kV _p	NP	0.48	-
a-Se	-	28kV _p	10	20	[29]
CdTe	-	70kV _p	1	3.19	-
Cd _{0.9} Zn _{0.1} Te	-	-	-	-	-
HgI ₂	-	-	-	-	-
MAPbI ₃	M/PVK/M	70kV _p	0.2	6.218	[29]
MAPbI ₃	Ox/Org/PVK/Org/Ox/M	70kV _p	0.2	2.527	[69]
MAPbI ₃	M/Org/PVK/ Org/M	50kV _p	0.01	700	[70]
MAPbI ₃	M/PVK/M	50kV _p	0.001	0.969	[71]
MAPbBr ₃	M/PVK/Org/M	120kV _p	-	3.928	[29]
MAPbBr ₃	M/Org/PVK/Org/M	70kV _p	0.05	21.8	[72]
MAPbBr ₃	M/PVK/M	70kV _p	14.3	0.356	[29]
MAPbBr ₃	M/PVK/Org/M	70kV _p	0.001	0.322	[73]
MAPbBr ₃	Ox/PVK/M	70kV _p	0.1	0.529	[58]
MAPbCl ₃	-	-	-	-	-
CsPbI ₃	M/PVK/M	80kV _p	0.03	2.99	[29]
CsPbBr ₃	M/PVK/M	80kV _p	0.02	1.256	[74]
CsPbBr ₃	M/PVK/Ox	50kV _p	0.004	55.7	[75]
CsPbBr ₃	M/Org/PVK/ Org/M	50kV _p	0.02	8.097	[76]
CsPbCl ₃	-	-	-	-	-
Cs ₂ AgBiBr ₆	M/PVK/M	50kV _p	0.05	1.97	[65]
Cs ₃ Bi ₂ I ₉	M/PVK/M	50kV _p	0.05	1.65	[68]
FAPbI ₃	-	-	-	-	-
FAPbBr ₃	-	-	-	-	-
FAPbCl ₃	-	-	-	-	-

Les valeurs citées ont été choisies pour donner une vue d'ensemble des valeurs publiées et incluent notamment les valeurs maximales publiées dans la littérature à ce jour. Les tensions

de tube à rayons X utilisées varient selon les sources entre 28kV_p et 120kV_p. La tension du tube à rayons X conditionne l'énergie des photons X incidents qui conditionne les propriétés d'absorption des matériaux. Les valeurs de sensibilité mesurées pour différentes tensions de tube ne peuvent donc pas être directement comparées entre elles. Les valeurs publiées pour des tensions de tube de 70kV_p, ont été incluses de manière préférentielle car cette tension correspond aux conditions d'irradiation RQA5⁶.

Les dispositifs utilisés dans les publications citées ont été fabriqués à partir de cristaux de pérovskite avec des électrodes métalliques (Au, Ag, Cu, Al, Cr), organiques (PEDOT:PSS, PCBM, BCP, C₆₀...) ou en oxydes métalliques (FTO, ITO, ZnO...). La nomenclature utilisée pour décrire les dispositifs dans le Tableau 1.6 est la suivante : PVK pour matériau pérovskite, M pour électrode métallique, Org pour électrode organique, Ox pour oxyde.

La Figure 1.15 récapitule les valeurs de sensibilités présentées dans le Tableau 1.6 en fonction des tensions de source. Les pérovskites permettent d'atteindre des valeurs de sensibilité élevées quelle que soit la tension de tube X.

Analysons de plus près les valeurs de sensibilité à 70kV_p (Figure 1.15). Les traits noirs horizontaux indiquent les sensibilités maximales théoriques de MAPbBr₃, MAPbI₃ et CdTe. Certaines valeurs de sensibilité rapportées dans la littérature pour MAPbBr₃ et MAPbI₃ dépassent les sensibilités maximales théoriques de ces matériaux. Cela peut s'expliquer soit par la non validité de la loi de Klein, soit par du gain de photoconduction (la charge mesurée par le dispositif est supérieure à la charge créée dans le dispositif par les photons X incidents).

Dans le cas où la loi de Klein n'est pas valide et que l'énergie de création de paires est surestimée, alors la sensibilité maximale théorique est sous-estimée.

⁶ Les conditions d'irradiation RQA5 sont définies par une tension du tube X de 70kV_p (ce qui correspond à une énergie moyenne de 50keV pour les photons X) et une filtration totale de 23.5mm d'aluminium. La filtration comprend 2.5mm d'aluminium intégré au tube à rayons X et 21mm d'aluminium additionnel qui simulent l'absorption du faisceau X incident dans le corps d'un patient.

En ce qui concerne le gain, la publication de Yaping Dan de 2018 explique en détails son origine [77]. Ici, nous nous contenterons d'une explication simplifiée.

Dans un photoconducteur, lorsqu'une densité de paires électron-trou $n=p$ est générées, les électrons et les trous sont drainés par le champ électrique vers leurs électrodes de collecte respectives. Si une portion de porteurs devient localisée, par exemple si une densité d'électrons $n_{\text{piégée}}$ est piégée lors du transit parce que son temps de vie τ_n est inférieur à son temps de transit t_t , alors, lorsque la densité de trous correspondante est collectée la neutralité électrique n'est plus respectée. Dans ce cas, une densité de trous équivalente à la densité d'électrons piégés va être injectée par l'électrode positive. Si ces trous ne se recombinent pas avec les électrons piégés, ce mécanisme va recommencer. Tant qu'il y aura des électrons piégés ou que les trous ne seront pas piégés, des trous vont circuler dans le matériau et être collectés. La charge totale collectée sera donc supérieure à la charge photogénérée et il y aura du gain de photoconduction.

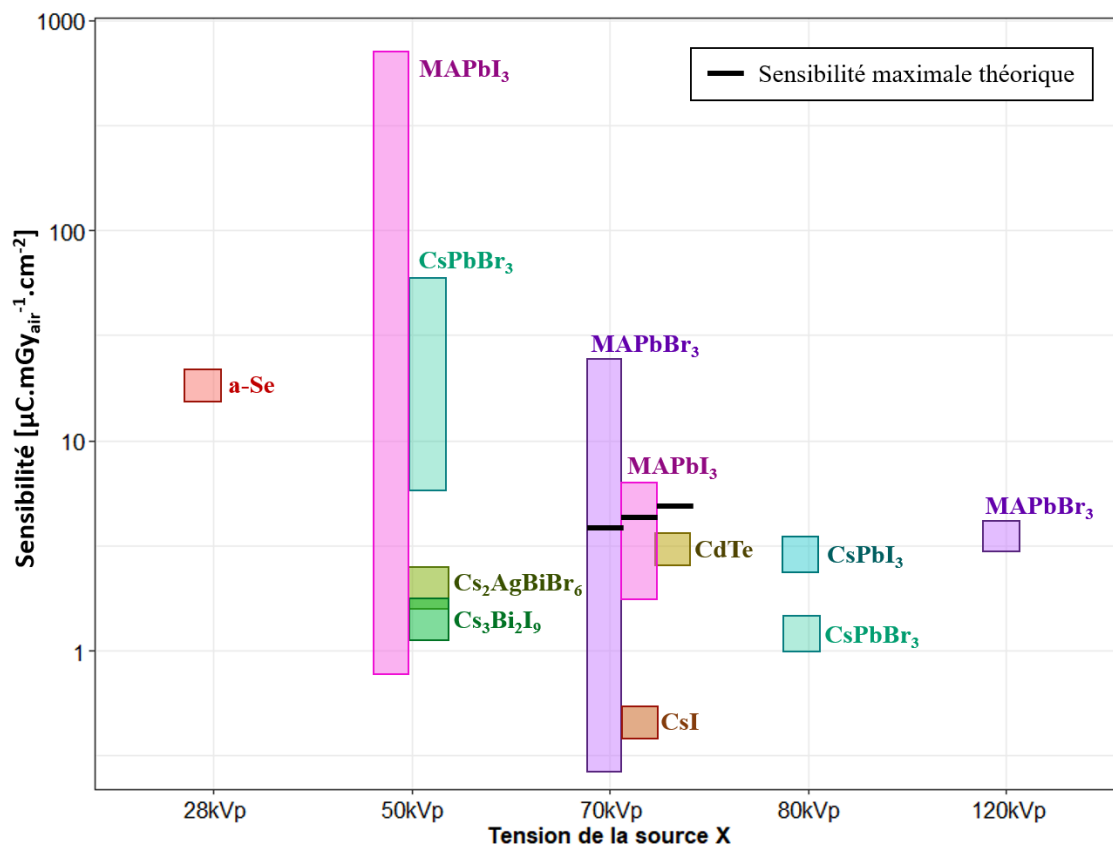


Figure 1.15 : Graphique comparatif de la sensibilité des matériaux usuels de la radiographie et des pérovskites halogénées les plus courantes pour différentes tensions de source X. Les traits noirs horizontaux à 70kV_p indiquent les niveaux de la sensibilité maximale théorique.

Plus le temps de vie est court devant le temps de transit des porteurs de charge, plus il y aura de gain. De même, plus la densité de porteurs charge piégée est grande devant la densité de porteurs de charge mobiles, plus il y aura de gain. Le gain de photonconduction est donc proportionnel à τ_n/t_t et à $p/(n-n_{\text{piégé}})$.

A première vue, ce gain peut sembler avantageux puisqu'il permet d'augmenter la charge mesurée par les dispositifs. Toutefois, il faudrait pouvoir contrôler de manière fiable l'effet de localisation d'un type de porteur (densité et localisation de pièges ou zone de déplétion) pour pouvoir générer du gain de manière reproductible sur les matériaux. D'autre part, le courant d'obscurité, donc par extension le bruit de la mesure, augmentera également avec

l'augmentation de l'injection aux contacts. Enfin, la dynamique du détecteur sera ralentie par les phénomènes de piégeage-dépiégeage. Le gain de photoconduction n'est donc pas souhaitable.

Pour résumer, les valeurs de sensibilité publiées dans la littérature permettent d'envisager l'utilisation des pérovskites pour la radiographie médicale. Par contre, certaines valeurs mesurées dépassent la valeur maximale théorique. Ce gain peut être lié à la non validité de la loi de Klein et/ou à un phénomène de localisation préférentiel d'un type de charge dans le matériau.

1.3.5 Estimation de la densité de courant d'obscurité

A partir des données d'épaisseur nécessaire pour absorber 85% du faisceau incident, des données de résistivité dynamique et des produits $\mu\tau$, il est possible de calculer la densité de courant d'obscurité qui traverse une couche de matériau lorsque celle-ci est polarisée à une tension suffisante pour collecter tous les porteurs de charge.

Sachant que,

$$J_{obs} = \frac{E_{usuel}}{\rho_{dyn}} [nA/mm^2] \quad (\text{eq. 1. 25})$$

avec J_{obs} la densité de courant d'obscurité, E_{usuel} [V/mm] le champ électrique nécessaire pour collecter tous les porteurs de charges et ρ_{dyn} [$\Omega.mm$] la résistivité dynamique.

Et que,

$$v_{dérive} = \frac{L}{\tau} = \mu E_{usuel} [mm/s] \quad (\text{eq. 1. 26})$$

avec $v_{dérive}$ la vitesse de dérive des porteurs de charge, L [mm] l'épaisseur de matériau nécessaire pour absorber 85% du faisceau incident, τ [s] le temps de vie des porteurs de charge et μ [$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$] leur mobilité.

Alors en combinant les équations (1.25) et (1.26) :

$$J_{obs} = \frac{L}{\rho_{dyn}\mu\tau} [nA/mm^2] \quad (\text{eq. 1.27})$$

Dans la suite ce paramètre sera désigné par l'appellation $L/\rho\mu\tau$. La Figure 1.16 regroupe les valeurs du paramètre $L/\rho\mu\tau$ pour les matériaux usuels de la radiographie et les pérovskites halogénées les plus courantes. Les données de résistivités et de produits $\mu\tau$ utilisées pour le calcul sont les valeurs maximales du Tableau 1.5 (indépendamment du fait qu'ils se réfèrent à des électrons ou des trous). Les valeurs de $L/\rho\mu\tau$ sont comparées à la valeur de densité de courant seuil pour la fluoroscopie car c'est la technique qui présente les seuils les plus contraignant (Tableau 1.3). Les matériaux qui présentent des valeurs de $L/\rho\mu\tau$ inférieures à la densité de courant seuil respectent les spécifications de l'application.

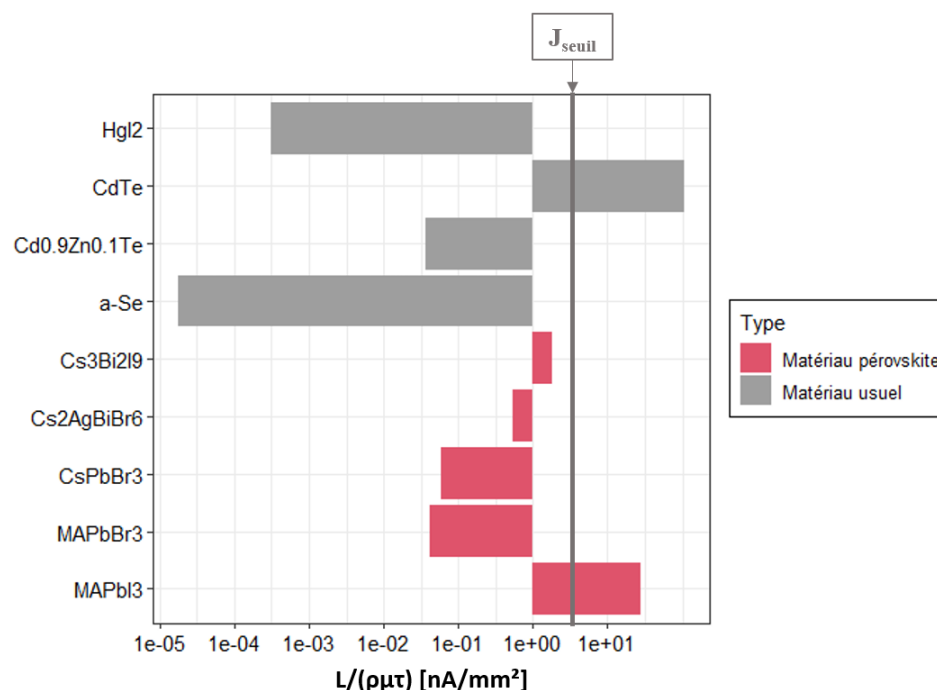


Figure 1.16 : Graphique comparatif des valeurs du paramètre $L/\rho\mu\tau$ pour les matériaux usuels de la radiographie et les pérovskites halogénées les plus courantes.

Les valeurs du paramètre $L/\rho\mu\tau$ des matériaux pérovskites sont entre dix et cent fois inférieures au seuil de la densité de courant d'obscurité (sauf dans le cas de MAPbI₃ qui présente un $L/\rho\mu\tau$ du même ordre de grandeur que le courant seuil). Il est donc possible que leur courant d'obscurité soit suffisamment faible pour être utilisé en radiographie médicale. Toutefois, il est

important de garder à l'esprit deux choses. D'une part, le paramètre $L/\rho\mu\tau$ est une estimation du courant d'obscurité, il est indispensable de mesurer réellement ce paramètre pour valider la conclusion (Chapitre 2 et Chapitre 4). D'autre part, si le courant d'obscurité est considéré comme le contributeur majoritaire du bruit, il n'est cependant pas le seul. Un paramètre $L/\rho\mu\tau$ inférieur au seuil ne garantit donc pas un bruit acceptable sur les dispositifs. Une étude du bruit est donc nécessaire (Chapitre 6 et Chapitre 7).

Pour résumer, les propriétés de transport et les résistivités dynamiques de MAPbBr_3 , CsPbBr_3 , $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ et $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ engendrent théoriquement des courants d'obscurité suffisamment faibles pour pouvoir envisager des applications en radiographie. Cette conclusion devra toutefois être vérifiée par une étude expérimentale du courant d'obscurité et du bruit.

1.3.6 Conclusion de la partie

Dans cette partie, les pérovskites halogénées les plus courantes ont été comparées aux matériaux usuels de la radiographie (CsI , $\alpha\text{-Se}$, CdTe et $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Te}$) sur la base des critères définis dans la partie 1.2. Ces comparaisons ont été réalisées à partir de valeurs publiées dans la littérature. Cinq pérovskites halogénées ont démontré des propriétés d'absorption, de création de porteurs de charge et d'induction des charges qui en font bons candidats pour la radiographie : MAPbBr_3 , MAPbI_3 , CsPbBr_3 , $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ et $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. Ces matériaux montrent également tous des sensibilités particulièrement encourageantes pour leur utilisation en radiographie médicale. Enfin, l'estimation du paramètre $L/\rho\mu\tau$ montre que, sauf dans le cas de MAPbI_3 , tous ces matériaux devraient théoriquement présenter des courants d'obscurité suffisamment faibles pour les applications visées.

1.4 Dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr monocristallins : modèle d'étude du potentiel des pérovskites halogénées pour la radiographie médicale.

Dans le cadre de cette thèse, un choix de matériau modèle a dû être fait. L'objectif de cette partie est d'expliquer pourquoi le choix s'est porté sur le MAPbBr₃ monocristallin. Sont également explicitées les raisons qui ont conduit à la fabrication de dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr.

1.4.1 Choix du MAPbBr₃ monocristallin

MAPbBr₃, MAPbI₃, CsPbBr₃, Cs₂AgBiBr₆ et Cs₃Bi₂I₉ sont les cinq matériaux pérovskites halogénés qui démontrent le plus de potentiel pour la radiographie médicale dans la littérature. Cs₂AgBiBr₆ et Cs₃Bi₂I₉ ont cependant été moins étudiés que les autres matériaux.

Les propriétés d'absorption de ces cinq matériaux permettent d'absorber 85% d'un faisceau X incident de 50keV avec des épaisseurs inférieures à deux millimètres. De plus, les propriétés de création de porteurs de charges de ces cinq matériaux permettent d'envisager des sensibilités maximales théoriques entre six et dix fois supérieures au CsI. Ces paramètres ne permettent donc pas de faire un choix de matériau modèle.

Par contre, l'efficacité d'induction des porteurs de charge, déterminées par le produit $\mu\tau$ et le champ électrique typique, est plus élevée pour MAPbBr₃, MAPbI₃, CsPbBr₃ et Cs₂AgBiBr₆. Les sensibilités sont, quant à elles, plus élevées pour MAPbBr₃, MAPbI₃ et CsPbBr₃. Par ailleurs, le paramètre $L/\rho\mu\tau$, représentatif du courant d'obscurité, est plus faible pour MAPbBr₃, CsPbBr₃ et Cs₂AgBiBr₆. MAPbI₃ a un paramètre $L/\rho\mu\tau$ plus élevé que les autres à cause d'une résistivité dynamique plus faible (entre 10^7 et $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$). De surcroit, MAPbI₃ est moins stable aux conditions environnementales que MAPbBr₃ [78]. Ces éléments permettent donc de restreindre le choix à trois matériaux : MAPbBr₃, CsPbBr₃ et Cs₂AgBiBr₆.

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ est écarté car il a été beaucoup moins mesuré et est plus difficile à faire croître en solution que les pérovskites plombées. CsPbBr_3 démontre des valeurs de résistivité et de sensibilité en moyenne plus élevées que MAPbBr_3 . Cependant, la difficulté de faire croître CsPbBr_3 en solution sans phases parasites riches en césium ou en plomb est un frein à son utilisation [64]. La plupart des résultats présentés dans le chapitre précédent pour CsPbBr_3 ont été obtenus pour des monocristaux fabriqués par méthode de Bridgman à haute température. Or, la fabrication des cristaux de pérovskites en solution à basse température est l'un des avantages majeurs de ces matériaux par rapport aux semi-conducteurs classiques. MAPbBr_3 peut, quant à lui, être fabriqué sous forme de monocristaux millimétriques en solution à des températures inférieures à 90°C . D'autre part, sa phase à température ambiante est cubique, ce qui rend la fabrication de dispositifs plus facile.

Ces considérations ont conduit au choix de MAPbBr_3 comme matériau modèle pour cette étude. Ce matériau sera étudié dans sa forme monocristalline pour se placer dans les conditions idéales et éviter certaines complications possiblement liées à la présence de joints de grains.

1.4.2 Choix d'électrodes symétriques en chrome

Les électrodes sont un élément déterminant en ce qui concerne le comportement du courant d'obscurité car elles sont à l'origine la courbure de bande du dispositif, donc de l'injection et de l'extraction des porteurs de charges aux contacts (voir partie 1.2.5). Dans un premier temps, il est intéressant de travailler avec des électrodes symétriques, et qui engendrent une injection modérée ainsi qu'une caractéristique $I-V_{\text{obs}}$ linéaire à faible champ. Cela permet notamment de vérifier si le comportement des monocristaux est symétrique. Des électrodes dont le travail de sortie (4.5eV [79]) est équivalent au niveau de Fermi du matériau permettent d'obtenir ces propriétés. Dans ces conditions, les dispositifs sont appelés photoconducteurs.

Par ailleurs, il a été montré que dans les matériaux pérovskites halogénés, les défauts chargés (lacunes et interstitiels) sont mobiles et s'accumulent aux interfaces lorsque les dispositifs sont sous tension [80]. La réactivité entre les ions accumulés et les électrodes (organiques [81] ou

métalliques [82]) peut entraîner un phénomène d'hystérésis sur les caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$. Le choix d'électrodes peu réactives chimiquement avec le brome est donc à privilégier.

Dans une publication de 2018, J. Tisdale compare l'impact d'électrodes en or et en chrome sur l'hystérésis du courant d'obscurité de monocristaux de MAPbBr_3 [82]. Il montre que les électrodes en chrome permettent une meilleure linéarité du courant d'obscurité. Il a été avancé que le chrome, qui a un potentiel de réduction négatif, puisse s'oxyder spontanément en une mince couche de Cr_2O_3 lors de l'évaporation thermique des électrodes sur la pérovskite. La passivation qui en résulterait serait à l'origine de la diminution de réactivité des interfaces [83], [84]. Notons qu'à ce stade, la nature exacte de l'interface Cr au contact de la pérovskite est encore mal connue. Néanmoins, sur la base de la littérature et des essais préliminaires menés au laboratoire, le chrome constitue un point de départ intéressant en tant que métal d'électrode.

Des essais préliminaires ont été menés sur des électrodes symétriques en or, en argent en PEDOT:PSS et en chrome. La Figure 1.17 illustre les essais préliminaires à partir des caractéristiques densité de courant d'obscurité-champ électrique ($J-E_{\text{obs}}$) et densité de courant d'obscurité-temps ($J-t_{\text{obs}}$) de deux des dispositifs testés lors d'études préliminaires (électrodes en PEDOT:PSS et électrodes en chrome).

Les travaux de sortie du PEDOT:PSS et du chrome ont des valeurs théoriques qui se situent dans la bande interdite du MAPbBr_3 . Les dispositifs doivent donc théoriquement engendrer des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ linéaires à faibles champ. Cependant, le dispositif muni d'électrodes en PEDOT:PSS présente un phénomène d'hystérésis et un courant d'obscurité moins stable dans le temps que celui muni d'électrodes en chrome. Les électrodes en or et en argent engendrent également des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ moins stables que les électrodes en chrome et présentant un phénomène d'hystérésis.

Il semble donc que les électrodes en chrome permettent bien une plus faible réactivité ions-interface.

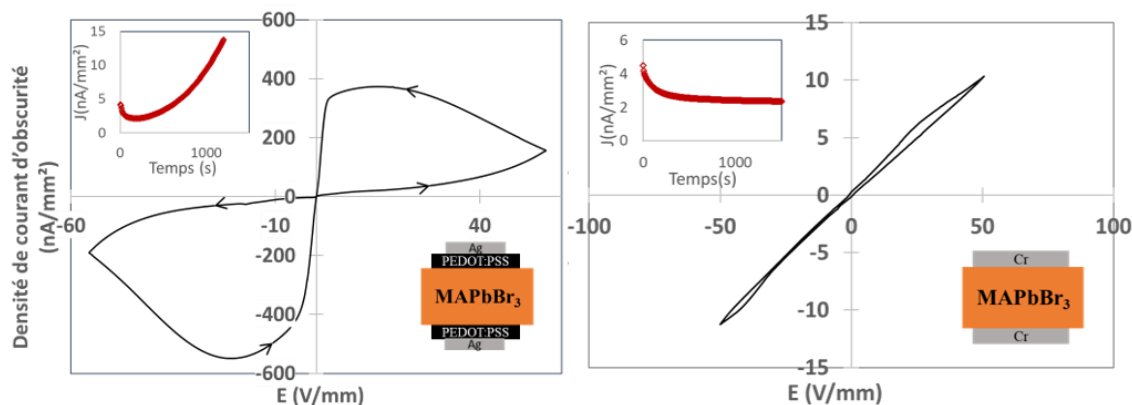


Figure 1.17 : Caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ de dispositifs

Ag/PEDOT:PSS/MAPbBr₃/PEDOT:PSS/Ag (à gauche) et Cr/MAPbBr₃/Cr (à droite). En médaillon, caractéristiques $J-t_{\text{obs}}$.

Ces éléments sont à l'origine du choix de travailler avec des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr. Dans le cadre de notre étude, le chrome a été déposé par évaporation thermique par effet Joule et à une pression de 10^{-5} mbar.

Une étude plus poussée sur les interfaces et les électrodes est réalisée en parallèle de cette thèse par Marian Chapran, chercheur en post-doctorat au CEA LITEN/CEA LETI.

1.4.3 Fabrication des dispositifs

L'ensemble des cristaux étudiés ont été fabriqués dans le cadre de la thèse de Smail Amari [85] (à l'exception de trois cristaux achetés à la startup Quantum Solution affiliée à l'université de KAUST [86]). Leur croissance a été réalisée en solution par la méthode de cristallisation en température inverse (ITC). La publication [87] détaille les conditions de croissance.

En quelques mots, les monocristaux sont élaborés soit à partir de germes, obtenus par nucléation spontanée de précurseurs MABr et PbBr₂ en proportion 1:1 dans du diméthylformamide (DMF) chauffé à 85%, soit directement en nucléation spontanée.

Dans le cas de la croissance germée, le flacon contenant le germe et la solution (solvant + précurseur) est chauffé selon une rampe de température spécifique. La rampe de température réalisée est soit brusque (marche de croissance), soit linéaire, soit adaptative (sursaturation de la solution constante).

En fin de croissance, les cristaux font en moyenne : $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$. Les deux faces principales des cristaux sont polies mécaniquement jusqu'à atteindre une qualité miroir. Des électrodes en chrome sont ensuite évaporées thermiquement sur les faces polies. Les épaisseurs de chrome déposées sont 100nm et 30nm sur les faces opposées. L'électrode de 30nm permet d'obtenir une électrode semi-transparente aux UV. Ce type d'électrode est nécessaire dans le cadre de caractérisations en temps de vol réalisées au Chapitre 3.

1.4.4 Présentation des dispositifs étudiés

Trente-sept dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr ont été réalisés avec le protocole décrit dans la partie précédente. Les spécificités de croissance et de morphologie de chacun des dispositifs sont répertoriées dans le Tableau 1.7 et le Tableau 1.8.

Les paramètres répertoriés dans le Tableau 1.7 sont les suivants :

- La cristallinité : monocristallin (M) ou polycristallin (P). Le terme polycristallin désigne ici des cristaux (une dizaine ou moins) ayant fusionnés lors de la croissance.
- Le fournisseur des échantillons : CEA LITEN (cristaux fabriqués, polis et électrodes évaporées par Smail Amari) ou KAUST (cristaux fabriqués par Quantum Solution [86], polissage et évaporation des électrodes au LITEN par Smail Amari).
- Le type de solvant : Diméthylformamide (DMF) ou Acide hypobromeux (H₂O/HBr).
- La pureté du précurseur PbBr₂ : 2N (99%) ou 5N (99.999%).
- La rampe de température utilisée pour la croissance : marche, linéaire ou adaptative.
- La présence ou l'absence de convection forcée (CF), c'est-à-dire le mélange de la solution avec un agitateur magnétique pendant la croissance.

- Le type de croissance : germée ou non. Dans le cas de la croissance germée, le germe peut être fixé de différentes manières dans le flacon de croissance. Dans ce document, la méthode de fixation n'est pas étudiée. Pour plus de détails sur le sujet, le lecteur pourra se référer à la thèse CEA de Smail Amari (2017-2020) ou à la référence [87].
- La qualité du germe : bon, moyen ou mauvais. Évaluée à partir de la qualité visuelle du germe à l'œil nu et du niveau de contrainte visible sous polariseur-analyseur croisés.

Les paramètres répertoriés dans le Tableau 1.8 sont les suivants :

- Les constantes géométriques des échantillons : longueur, largeur, épaisseur, surface des électrodes.
- La contrainte mécanique dans le cristal en fin de croissance et avant polissage évaluée sous polarisateur-analyseur croisés : faible ou forte. En réalité quatre niveaux de contrainte ont été utilisés pour décrire les cristaux (très faible, faible, forte et très forte). Cependant, rassembler le niveau très faible avec faible et le niveau très fort avec fort ne change pas les conclusions sur l'impact des paramètres de croissance (Chapitre 5) et améliore la lisibilité. La seule exception est la Figure 2.13 pour laquelle les contraintes fortes et très fortes sont séparées.
- La présence ou l'absence d'un anneau de garde : électrode externe en forme d'anneau autour de l'électrode principale dont le but est de limiter l'effet des surfaces sur la mesure du courant entre les électrodes principales.

Tableau 1.7 : Récapitulatif des paramètres de croissance des cristaux de MAPbBr₃

#	Crist.	Fournisseur	Solvant	Pureté précurseur	Rampe de croissance	CF	Croissance germée	Qté germe
1	M	CEA	DMF	5N	Marche	Non	Oui	Moyen
2	M	CEA	DMF	5N	Linéaire	Non	Oui	-
3	M	CEA	DMF	5N	Linéaire	Non	Oui	-
4	M	CEA	DMF	5N	Linéaire	Non	Oui	Bon
5	M	CEA	DMF	5N	Linéaire	Non	Oui	Bon
6	M	CEA	DMF	5N	Linéaire	Non	Oui	Mauvais
7	M	CEA	DMF	5N	Linéaire	Non	Oui	Mauvais
8	M	CEA	DMF	5N	Adaptative 4h	Non	NS	-
9	M	CEA	DMF	5N	Adaptative 4h	Non	Oui	Bon
10	M	CEA	DMF	5N	Linéaire	Non	Oui	-
11	M	CEA	DMF	5N	Linéaire	Non	Oui	-
12	M	CEA	DMF	5N	Linéaire	Non	Oui	-
13	P	CEA	DMF	5N	-	Non	-	-
14	M	CEA	DMF	5N	Marche	Non	Oui	Bon
15	M	CEA	DMF	5N	Marche	Non	Oui	Bon
16	M	CEA	DMF	5N	Adaptative >4h	Non	Oui	Moyen
17	M	CEA	DMF	2N	Adaptative 4h	Oui	Non	-
18	M	CEA	DMF	2N	Adaptative 4h	Oui	Oui	-
19	M	CEA	DMF	2N	Adaptative 4h	Oui	Non	-
20	M	CEA	DMF	5N	Adaptative 4h	Non	Oui	Bon
21	P	CEA	DMF	5N	-	Non	-	-
22	P	CEA	DMF	5N	-	Non	-	-
23	P	CEA	DMF	5N	-	Non	-	-
24	P	CEA	DMF	5N	-	Non	-	-
25	M	CEA	DMF	5N	Linéaire	Non	Oui	Bon
26	M	CEA	DMF	5N	Linéaire	Non	Oui	-
27	M	CEA	DMF	2N	Linéaire	Non	Oui	Bon
28	M	CEA	DMF	2N	Linéaire	Non	Oui	Bon
29	M	CEA	DMF	5N	Adaptative 4h	Non	Oui	Bon
30	M	CEA	DMF	5N	Adaptative 4h	Non	Oui	Bon
31	M	KAUST	DMF	2N	-	-	-	-
32	M	KAUST	DMF	2N	-	-	-	-
33	M	KAUST	DMF	2N	-	-	-	-
34	M	CEA	H ₂ O/HBr	5N	Adaptative >4h	Oui	-	Bon
35	M	CEA	H ₂ O/HBr	5N	Adaptative >4h	Oui	-	Bon
36	M	CEA	DMF	5N	Adaptative >4h	Oui	-	Bon
37	M	CEA	DMF	5N	Adaptative >4h	Oui	-	Bon

Tableau 1.8 : Récapitulatif des propriétés des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr

#	Long. (mm)	Larg. (mm)	Epaisseur (mm)	S. électrode (mm ²)	Contrainte	Anneau de garde
1	3	1.5	1.8	0.6	Forte	Non
2	3.4	3.3	1	11.2	Forte	Non
3	2.5	2.5	1	4	Forte	Non
4	2.7	2.4	1.63	3.8	Forte	Non
5	2.75	2.2	1.63	3.4	Forte	Non
6	4.2	2.5	0.9	5.04	Forte	Non
7	4.1	2	0.9	4.56	Faible	Non
8	3.7	3.6	2	8.12	Forte	Non
9	3.93	3.87	0.61	12.1	Faible	Non
10	6.64	5.81	0.88	28.9	Forte	Non
11	5.83	4.01	2.1	18.4	Forte	Non
12	4.9	3.95	1.47	15.8	Très forte	Non
13	7.48	5.72	1.1	38.5	Très forte	Non
14	5.03	5.72	1.35	16.56	Très forte	Non
15	5.7	4.8	0.88	19.6	Forte	Non
16	5.14	4.95	1.3	6.6	-	Non
17	6.9	5.4	1.69	19.3	Très faible	Non
18	5.8	4.3	1.92	8.12	Très faible	Non
19	4.5	4.5	0.7	3.8	Très faible	Non
20	5.07	4.4	0.69	12.21	Faible	Non
21	13	7	2.45	19.78	-	Non
22	4.98	2.99	1.92	6.67	-	Non
23	7.39	7.71	2.86	16.4	-	Non
24	7.95	5.32	1.76	12.88	-	Non
25	5.7	5.3	1.4	4	Forte	Oui
26	4.9	4.7	1.5	4	Faible	Oui
27	5.6	4.9	0.71	18.3	Forte	Non
28	5.5	5.1	0.81	21.5	Forte	Non
29	3.6	3.3	0.51	6.7	Faible	Non
30	4.7	3.9	0.53	8.9	Tres faible	Non
31	5.9	5.9	0.96	21.6	Faible	Non
32	5.4	5.3	0.87	11.6	Forte	Non
33	5.5	5.1	1.52	17.6	Forte	Non
34	4.8	4.7	0.7	16	Forte	Non
35	4.6	4.6	0.94	16.6	Tres forte	Non
36	4.1	2.5	1.2	5.6	Faible	Non
37	4.6	2.9	1	8	Tres faible	Non

La Figure 1.18 illustre la diversité des dispositifs étudiés.

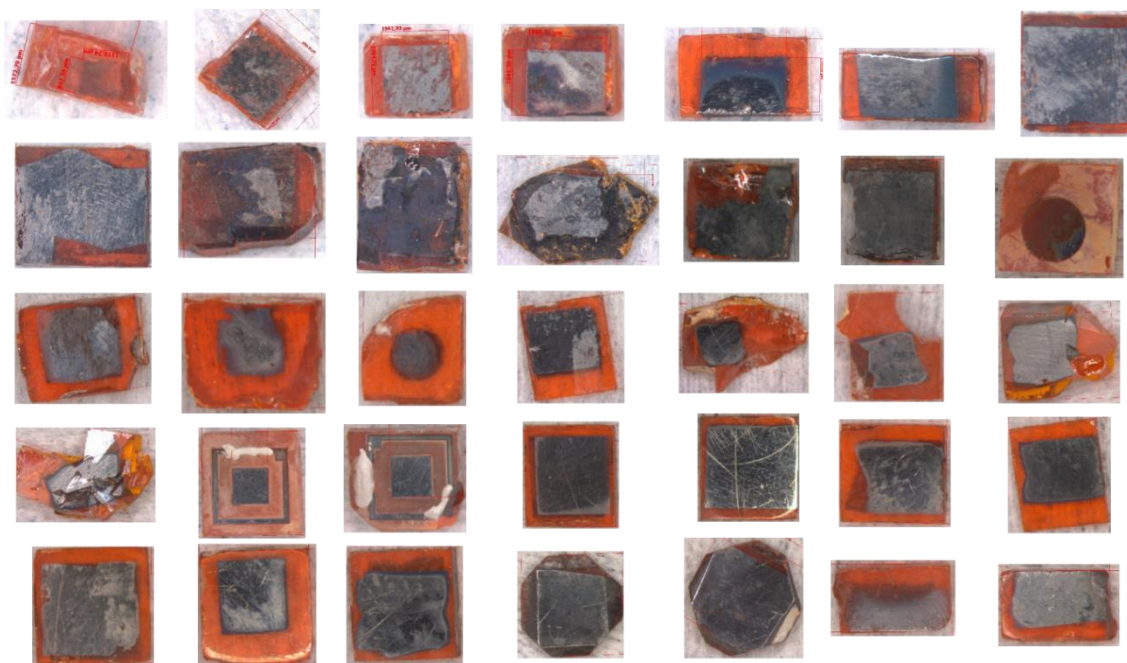


Figure 1.18 : Photographies représentatives de la diversité des dispositifs.

Cinq dispositifs sur trente-sept sont catégorisés comme étant des polycristaux. Le dispositif 24 est un polycristal composé d'une dizaine de monocristaux accolés. Les autres dispositifs de type polycristaux sont composés d'un monocristal principal sur les bords duquel sont accolés un ou deux monocristaux secondaires.

1.4.5 Conclusion de la partie

Les monocristaux de MAPbBr_3 ont été choisis comme modèle car les propriétés publiées dans la littérature permettent de les envisager comme candidats pour des applications de radiologie médicale. Le chrome a été choisi comme matériau d'électrode car il permet d'obtenir des caractéristiques linéaires en limitant les interactions aux interfaces.

Les monocristaux ont été fabriqués par croissance en solution à partir de germes ou en nucléation spontanée. Trente-sept dispositifs, dont les caractéristiques de croissance et la morphologie ont été récapitulés dans le Tableau 1.7 et le Tableau 1.8, seront étudiés dans les chapitres suivants.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les enjeux de la radiographie médicale ont été expliqués et l'intérêt des matériaux pérovskites pour cette technique d'imagerie a été démontré.

En radiographie médicale, la mesure de la différence d'atténuation d'un faisceau de rayons X dans le corps d'un patient permet d'obtenir des images anatomiques. La détection des rayons X peut être réalisée de manière directe, avec un semi-conducteur, ou indirecte, avec un scintillateur. La détection directe permet d'améliorer le contraste et la résolution spatiale des images. Cependant, il n'existe pas aujourd'hui de matériau semi-conducteur capable de concurrencer les scintillateurs à base de CsI:Tl en radiographie grande surface. C'est-à-dire qu'il n'existe pas de semi-conducteur pouvant être fabriqué en couche millimétrique et en grande surface avec une sensibilité aux photons X supérieure à celle du CsI:Tl ($1000e^-/X$) et un courant d'obscurité suffisamment faible pour assurer un rapport signal sur bruit supérieur à 1. L'enjeu est donc de taille pour trouver un tel matériau. Par ailleurs, trouver un semi-conducteur présentant également des performances en comptage permettrait d'envisager des techniques d'imagerie plus quantitatives que la radiographie conventionnelle.

Or, les performances des matériaux pérovskite halogénés publiées dans la littérature sont encourageantes. En effet, MAPbBr_3 , CsPbBr_3 , $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ et $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ont des sensibilités suffisantes pour être envisagés pour la radiographie médicale. De plus, leur courant d'obscurité respectifs, estimés à partir du paramètre $L/\rho\mu\tau$, sont théoriquement assez faibles pour les applications visées. L'étude de ces matériaux présente donc un véritable intérêt pour la radiographie médicale.

Toutefois, une étude exhaustive de tous ces matériaux n'est pas envisageable dans le cadre d'une thèse. Un choix de matériau modèle, MAPbBr_3 monocristallin, a donc été fait. Un choix d'électrodes, le chrome, a également été fait car ce dernier permet d'obtenir des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ linéaires en limitant les interactions aux interfaces.

Trente-sept dispositifs Cr/ MAPbBr_3 /Cr ont été fabriqués en croissance en solution et sont étudiés en détails dans les chapitres suivants.

Chapitre 2

Caractéristiques optoélectroniques des dispositifs

Cr/MAPbBr₃/Cr : état des lieux

Introduction du chapitre

L'objectif de ce chapitre est de faire un état des lieux des propriétés optoélectroniques d'intérêt des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr pour la radiographie médicale. Il se décompose en quatre parties.

Dans les deux premières parties, le courant d'obscurité et la sensibilité aux rayons X des dispositifs sont évalués tour à tour. Outre les valeurs de ces paramètres, leurs évolutions temporelles sont également étudiées.

La troisième partie s'intéresse à un paramètre qui n'a pas encore été introduit : le photocourant résiduel X, c'est-à-dire le photocourant restant après l'arrêt de l'irradiation X. Ce paramètre permet d'évaluer les performances dynamiques des dispositifs. Le dispositif 16 est utilisé comme cas d'étude et ses performances sont évaluées pour des applications d'angiographie (4Hz).

Pour aller plus loin dans l'étude applicative, la quatrième partie s'intéresse au comptage de photons gammas. Des expériences préliminaires sont réalisées pour évaluer la capacité des dispositifs à mesurer les photons de manière individuelle ainsi que leur résolution en énergie.

2.1 Courant d'obscurité et résistivité dynamique : une histoire de polarisation

Cette partie a pour objectif de quantifier le courant d'obscurité et la résistivité dynamique des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr à température et humidité ambiantes. Pour rappel, la résistivité dynamique a été définie au Chapitre 1 comme la pente de la linéarisation de la caractéristique courant-tension d'obscurité ($I-V_{\text{obs}}$).

Cette partie débute par la présentation des méthodes de mesure du courant d'obscurité et de la résistivité dynamique. Les valeurs de résistivité dynamique mesurées à partir des caractérisations courant-tension d'obscurité des dispositifs sont ensuite étudiées. Enfin, la stabilité de la résistivité dynamique et du courant d'obscurité est étudiée. Cette étude est réalisée à partir de valeurs obtenues pour des caractérisations courant-temps ($I-t_{\text{obs}}$) de deux heures et pour des caractérisations courant-tension ($I-V_{\text{obs}}$) répétées périodiquement sur une période de plusieurs mois.

2.1.1 Méthode de mesure : caractérisation $I-V_{\text{obs}}$ et $I-t_{\text{obs}}$

Le courant d'obscurité peut être mesuré en fonction de la tension de polarisation, c'est la caractérisation $I-V_{\text{obs}}$, ou en fonction du temps pour une tension de polarisation fixe, c'est la caractérisation $I-t_{\text{obs}}$. Ces mesures sont effectuées dans des conditions de température et d'humidité ambiantes.

Les caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ ont été mesurées selon le protocole suivant : l'échantillon est polarisé tel que le champ électrique suive un cycle en trois parties. Le cycle débute par une augmentation progressive du champ de 0V/mm à -50V/mm. Dans la deuxième partie du cycle, le champ augmente de -50V/mm à +50V/mm. Enfin, dans la dernière partie du cycle, le champ re-diminue de +50V/mm à 0V/mm. L'ensemble du cycle est réalisé avec un pas de 1V/s. Pour chaque caractérisation $I-V_{\text{obs}}$, 10 cycles sont réalisés successivement. L'ensemble des mesures

de courant d'obscurité ont été réalisées avec un « picoampèremètre pour résistances élevées » Keithley 6517.

La Figure 2.1 est un exemple de caractérisation $I-V_{\text{obs}}$ réalisée sur le dispositif 2. La stabilité et la linéarité des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ ont tendance à augmenter avec le nombre de cycle réalisés. Cette conclusion est valable pour l'ensemble des dispositifs. Dans la suite, l'étude des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ portera sur le dernier cycle de chaque caractérisation pour se placer dans les conditions les plus favorables (plus forte résistivité et hystérésis moindre).

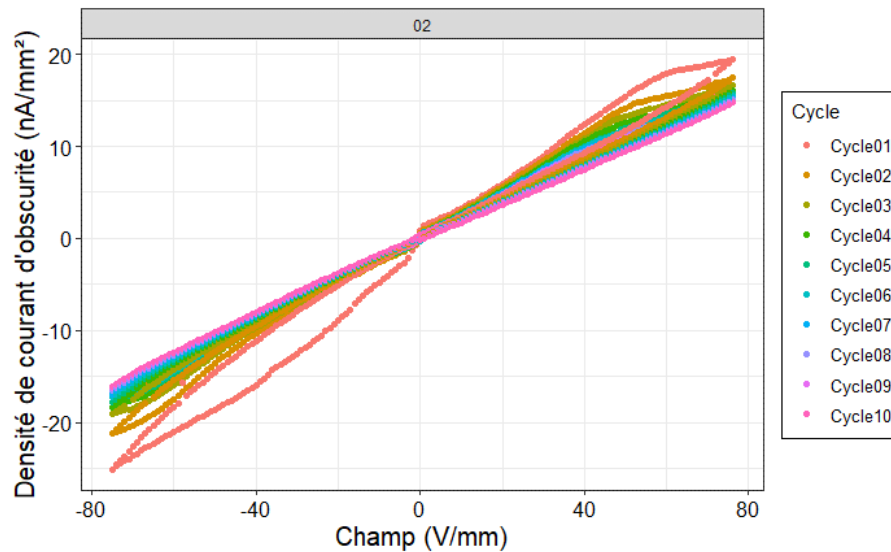


Figure 2.1 : Caractérisation $I-V_{\text{obs}}$ du dispositif 2 pour 10 cycles de mesure.

Les caractéristiques $I-t_{\text{obs}}$ ont été mesurées selon le protocole suivant : l'échantillon est polarisé en continu à la tension de polarisation d'intérêt et une mesure de courant d'obscurité est réalisée toutes les 5 secondes pendant toute la durée de la mesure.

2.1.2 Résultats expérimentaux

Pour rappel, les dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr polarisés à des champs entre -50V/mm et +50V/mm devraient conduire à des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ linéaires. En effet, les électrodes de chromes ont un travail de sortie équivalent au niveau de Fermi des cristaux ce qui en fait des

contacts neutres et le champ de polarisation est faible. D'autre part, d'après la littérature, les valeurs de résistivité dynamique devraient être comprises entre 10^7 et $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ (Tableau 1.5, page 50).

La Figure 2.2 représente le dernier cycle de la première caractérisation $I-V_{\text{obs}}$ réalisée sur chacun des trente-sept dispositifs présentés dans la partie 1.4.4.

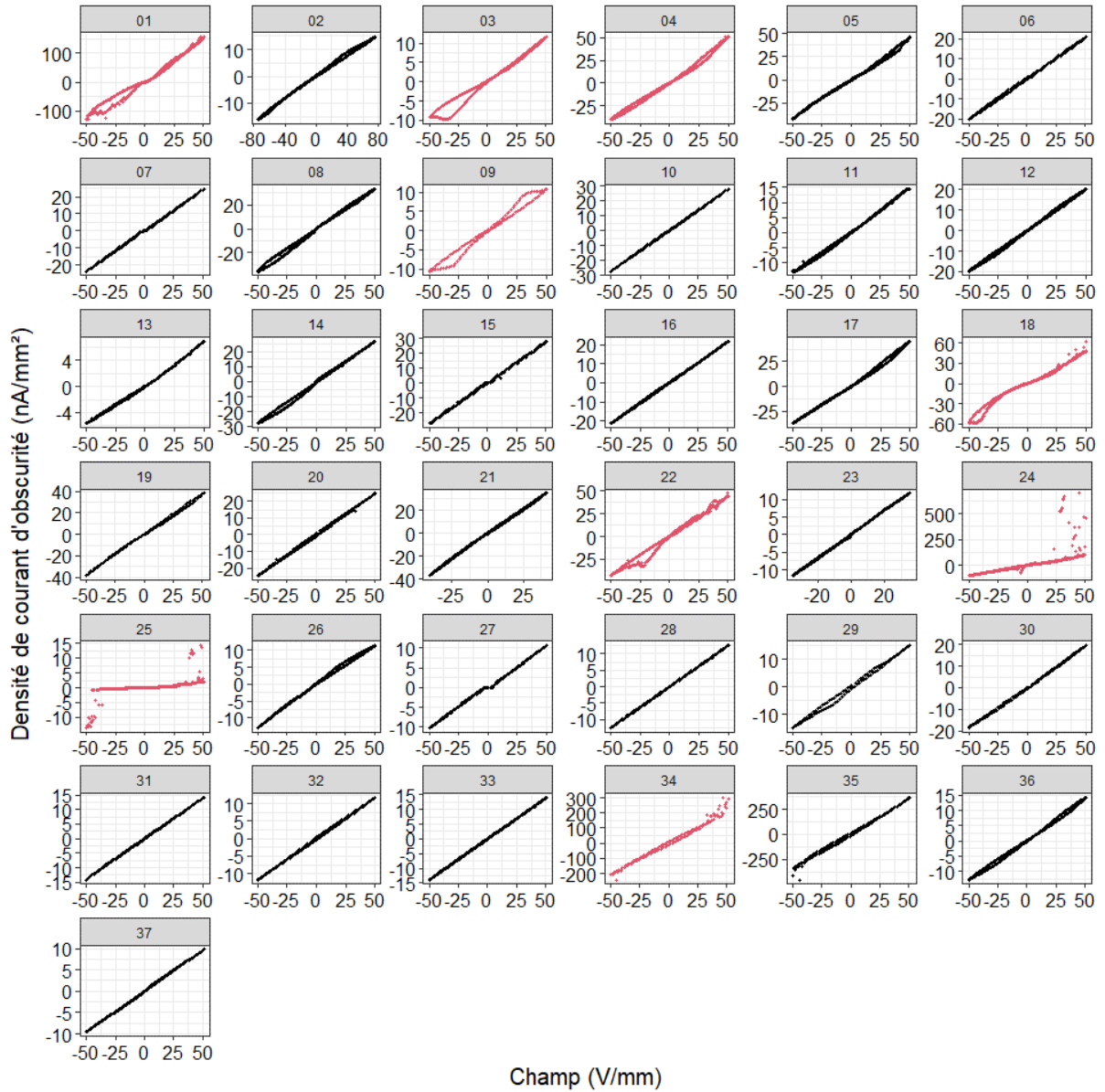


Figure 2.2 : Caractéristiques J-E_{obs} des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr. En noir, les caractéristiques linéaires. En rouge, les caractéristiques présentant un phénomène d'hystérésis ou une instabilité.

Les caractéristiques sont représentées sous la forme $J-E_{\text{obs}}$. Les échelles des densités de courant sont différentes pour chaque dispositif pour pouvoir étudier la forme des caractéristiques. L'objectif est de vérifier si ces caractéristiques sont bien linéaires.

Un ajustement linéaire a été réalisé pour chacune des caractéristiques de la Figure 2.2 et le coefficient de détermination R^2 a été calculé. Toutes les caractéristiques dont le R^2 est supérieur à 0.99 sont considérées comme linéaires. Elles sont représentées en noir sur la Figure 2.2. Les autres caractéristiques sont représentées en rouge. Sur les trente-sept dispositifs, vingt-huit présentent une caractéristique $I-V_{\text{obs}}$ linéaire (soit 75% des dispositifs). Dans la majorité des cas, le choix d'électrodes symétriques en chrome engendre donc bien des caractéristiques linéaires.

Parmi les neuf dispositifs qui ont une caractéristique non linéaire, trois (24, 25 et 34) présentent une instabilité du courant d'obscurité. Ils sont écartés de l'analyse. Les six dispositifs restants présentent un phénomène d'hystérésis qui sera étudié plus en détails dans la partie 2.1.4.

Il est à noter que les dispositifs 25 et 26 possèdent chacun un anneau de garde (électrode externe en forme d'anneau autour de l'électrode principale) dont le but est de vérifier l'effets des bords des cristaux sur la mesure du courant d'obscurité entre les électrodes principales. L'utilisation ou non de l'anneau de garde ne change pas les caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ de ces dispositifs de manière significative. Il semble donc que dans l'état actuel les courants de surface, circulant par les bords des cristaux, ne sont pas problématiques pour ces dispositifs.

La linéarisation des caractéristiques de la Figure 2.2 permet également de calculer la résistivité dynamique de chaque dispositif. La Figure 2.3 récapitule les valeurs de résistivités dynamiques obtenues pour chaque dispositif. Les valeurs en noir et en rouge correspondent respectivement aux dispositifs dont la caractéristique $I-V_{\text{obs}}$ est linéaire ou non.

La Figure 2.3 montre que la valeur de la résistivité ne dépend pas de la forme de la caractéristique.

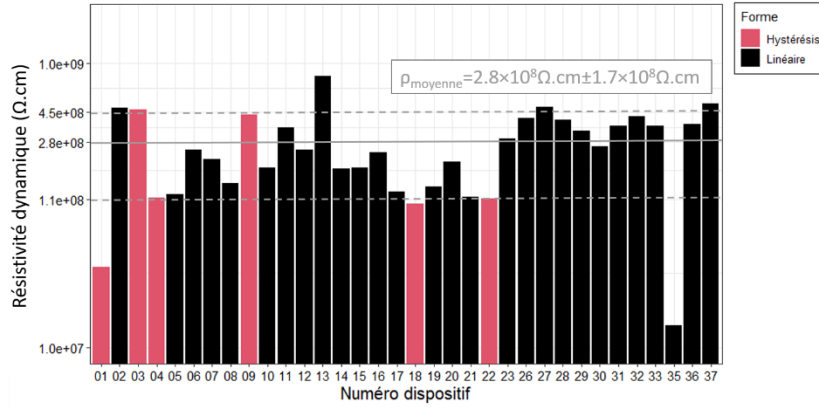


Figure 2.3 : Résistivité dynamique mesurée sur le 10^{ème} cycle de la première caractérisation J-E_{obs} de chaque dispositif. Le trait plein gris représente la moyenne et les traits pointillés l'écart type de la résistivité dynamique.

La résistivité dynamique moyenne sur l'ensemble des dispositifs est de $2.8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. La résistivité maximale, $8.1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, est obtenue pour le dispositif 13. La résistivité minimale, $1.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, est obtenue pour le dispositif 35. Ces valeurs appartiennent bien à la gamme attendue au vu de la littérature. Comment ces valeurs se traduisent-elles en termes de gamme de fonctionnement des dispositifs ?

La résistivité moyenne permet de calculer une valeur de champ maximal telle que le courant d'obscurité des dispositifs soit inférieur au courant seuil pour l'application d'intérêt. Pour rappel, les courants seuils ont été définis dans la partie 1.2.5 à partir des spécifications des applications.

Le Tableau 2.1 regroupe les valeurs de courant et de densité de courant seuils calculés pour MAPbBr₃. Comme défini au Chapitre 1, chaque ligne correspond à un des cas suivants :

1. La charge créée par le courant d'obscurité doit être inférieure à la charge créée par la dose maximale à détecter : $Q_I < Q_{Dose_{max}}$
2. La charge créée par le bruit du courant d'obscurité doit être inférieure à la charge créée par la dose minimale à détecter : $Q_{\sigma_I} < Q_{Dose_{min}}$
3. La charge créée par le bruit du courant d'obscurité doit être inférieure à la charge créée par le bruit des photons X : $Q_{\sigma_I} < Q_{\sigma_X}$

Il est à noter que le courant seuil dans le cas 3 est calculé en prenant en compte une absorption et efficacité d'induction totale des charges. Il s'agit donc d'une valeur seuil maximale. Dans le cas d'une absorption et/ou d'une induction des charge incomplète cette valeur serait plus basse.

Tableau 2.1 : Application numérique des courants et densités de courant seuils dans le cas de MAPbBr₃.

		Fluoroscopie	Angiographie	Mammographie
Cas 1 $Q_I < Q_{Dose_{max}}$	I_{seuil} (nA)	0.07	0.2	0.06
	J_{seuil} (nA/mm ²)	3	9	10
Cas 2 $Q_{\sigma_I} < Q_{Dose_{min}}$	I_{seuil} (nA)	1.6	530	24
	J_{seuil} (nA/mm ²)	68	22000	4300
Cas 3 $Q_{\sigma_I} < Q_{\sigma_X}$	I_{seuil} (nA)	0.5	3	0.1
	J_{seuil} (nA/mm ²)	19	125	220

Dans le cas de l'angiographie, la valeur de densité de courant d'obscurité seuil la plus restrictive est de 9nA/mm². Elle correspond au fait que la charge créée par le courant d'obscurité doit être inférieure à la charge créée par la dose maximale à détecter. Sachant que la résistivité moyenne des dispositifs est de $2.8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, la gamme de champs envisageables pour respecter les spécifications de l'angiographie est donc de $\pm 25 \text{V/mm}$. Le même raisonnement donne des gammes de champs envisageables pour la fluoroscopie et la mammographie de $\pm 10 \text{V/mm}$ et $\pm 30 \text{V/mm}$ respectivement.

La question reste de savoir si ces gammes de fonctionnement permettent d'atteindre des sensibilités suffisantes pour envisager des applications en radiographie médicale. Une vérification préliminaire est effectuée dans la partie 2.2.2. Une étude plus complète de la viabilité des dispositifs pour la radiographie médicale, basée sur une approche du type rapport signal sur bruit, est réalisée dans le Chapitre 7.

Donc, pour les dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr, la résistivité moyenne est de $2.8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Cette valeur est un facteur limitant pour la gamme de fonctionnement des dispositifs. Des améliorations au niveau de la résistivité des monocristaux et des propriétés d'interfaces avec les contacts permettraient d'envisager une gamme de fonctionnement plus large.

2.1.3 Stabilité temporelle à court terme : $I-t_{\text{obs}}$ en polarisation continue

L'évolution à court terme du courant d'obscurité a été étudiée à partir des caractérisations $I-t_{\text{obs}}$. Vingt-neuf des trente-sept dispositifs ont été mesurés pendant deux heures ou plus pour un champ de polarisation continu de +50V/mm. La Figure 2.4 représente les caractérisations $J-t_{\text{obs}}$ correspondant à ces mesures.

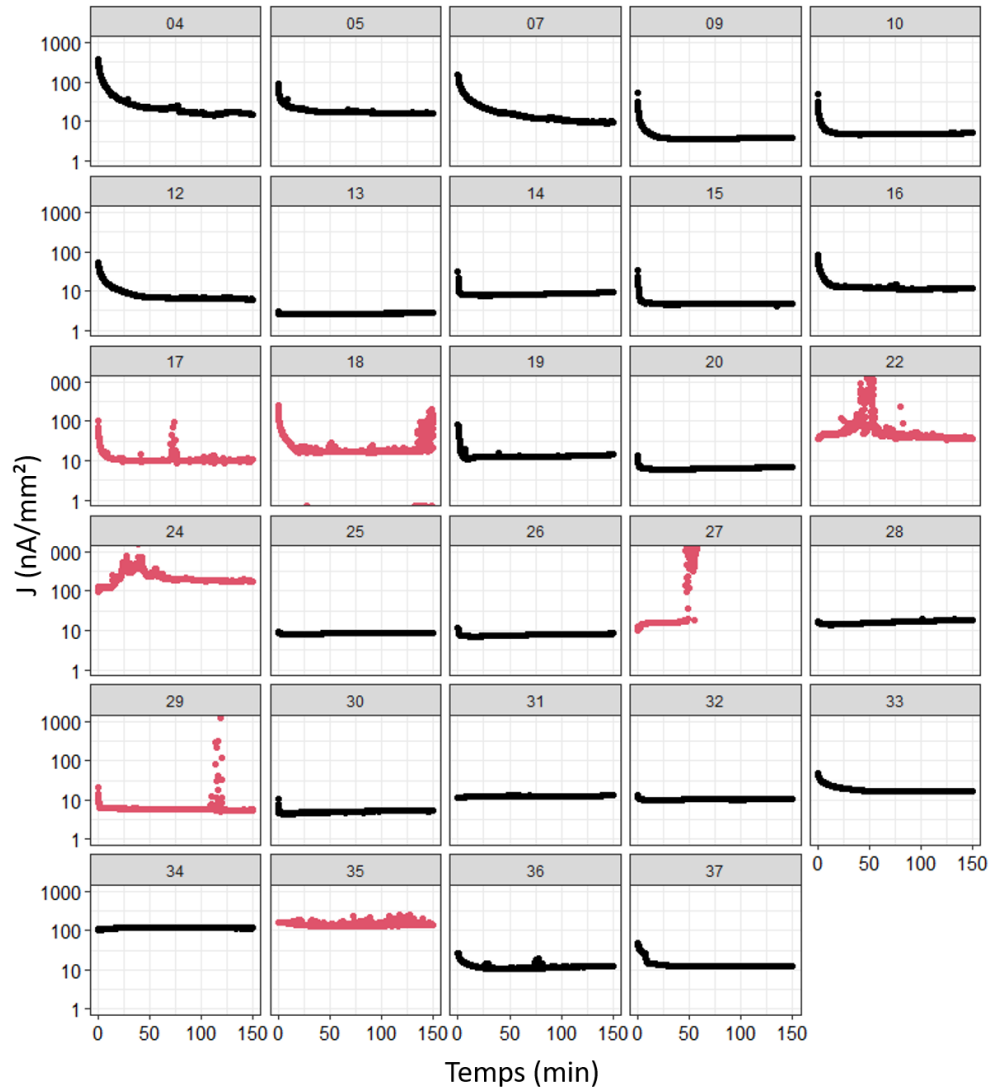


Figure 2.4 : Caractéristiques $J-t_{\text{obs}}$ des dispositifs polarisés à 50V/mm pour des durées de mesure supérieures à 2h.

Dans vingt-deux cas sur vingt-neuf (soit 76%), la densité de courant d'obscurité diminue avec le temps avant de se stabiliser. Dans les cas représentés en rouge sur la Figure 2.4, la densité de courant d'obscurité n'est pas stable dans le temps. Ces cas sont écartés pour l'étude des caractéristiques $J-t_{obs}$. Dans les cas restants, la densité du courant d'obscurité est stable dès le début de la mesure.

Il est à noter que les caractéristiques $J-t_{obs}$ instables (Figure 2.4) ne correspondent pas aux caractéristiques $I-V_{obs}$ présentant un phénomène d'hystérésis (Figure 2.2). Ces deux phénomènes ne semblent donc pas directement liés.

La durée de polarisation nécessaire pour atteindre la stabilité de la densité de courant varie entre quelques minutes et quelques dizaines de minutes en fonction des dispositifs. Dans la majorité des cas, la densité de courant d'obscurité se stabilise pour des valeurs de l'ordre de 10nA/mm^2 .

Le dispositif 34 est une exception notable. Il est stable autour de 100nA/mm^2 . Il est à noter que le dispositif 34 est le seul dispositif stable dont la croissance a été réalisée dans de l'acide hypobromeux ($\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$) au lieu du diméthylformamide (DMF). Les liens entre les conditions de croissance des dispositifs et leur courant d'obscurité sont étudiés de manière plus détaillée dans le Chapitre 5.

Un courant d'obscurité de 10nA/mm^2 correspond à une résistivité de $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Cette valeur est proche de la résistivité dynamique moyenne mesurée sur les caractéristiques $I-V_{obs}$. Les protocoles de caractérisations $I-V_{obs}$ et $I-t_{obs}$ conduisent donc à des résultats cohérents.

Donc globalement, le courant d'obscurité des dispositifs diminue pendant quelques minutes avant de se stabiliser à une valeur de l'ordre de 10nA/mm^2 à 50V/mm , ce qui correspond à une résistivité dynamique de $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. L'origine de la diminution du courant est discutée dans le Chapitre 4.

2.1.4 Stabilité temporelle à long terme

L'évolution des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$, présentées dans la partie 2.1.2, a été étudiée pour des durées de stockage des dispositifs de plusieurs mois. Il est à noter que les dispositifs n'ont pas été fabriqués en même temps et qu'une fois fabriqués, ils ont été stockés à l'air ambiant, sans encapsulation, et dans le noir entre deux caractérisations. De plus, l'histoire des caractérisations réalisées varie d'un dispositif à l'autre : les dispositifs n'ont pas été testés en même temps et le nombre de fois où ils ont été polarisés et/ou irradiés (X, laser, gamma...) varie. Les paramètres pouvant influencer sur les dispositifs sont donc nombreux et difficiles à décorrélérer. Toutefois, une tendance globale commune à l'ensemble des échantillons peut être observée.

Parmi les vingt-huit dispositifs qui présentent une caractéristique linéaire lors de leur première caractérisation $I-V_{\text{obs}}$, seuls trois (soit 10%) restent linéaires dans le temps. Pour les autres, un phénomène d'hystérésis apparaît après une durée variant entre un jour et plusieurs dizaines de jours en fonction des dispositifs. De plus, l'hystérésis a tendance à augmenter avec le temps sauf si le dispositif est cyclé plusieurs fois en tension selon le protocole de caractérisation $I-V_{\text{obs}}$. Dans ce cas, le phénomène d'hystérésis a tendance à diminuer. Si le dispositif est cyclé suffisamment de fois (entre +50V/mm et -50V/mm), la caractéristique $I-V_{\text{obs}}$ retrouve, peu ou prou, son aspect initial.

Les valeurs de résistivité dynamique varient, quant à elles, « aléatoirement » dans le temps sans cause évidente sauf si le dispositif est cyclé plusieurs fois en tension. Dans ce cas, la résistivité dynamique a tendance à augmenter avec le nombre de cycles.

La tendance générale observée sur les dispositifs présentant un phénomène d'hystérésis dès leur première caractérisation est identique. Le phénomène d'hystérésis a tendance à augmenter avec le temps sauf si le dispositif est cyclé en tension. Dans ce cas, le phénomène d'hystérésis diminue jusqu'à atteindre sa valeur initiale. Les valeurs de résistivité varient aléatoirement sauf lorsque le dispositif est cyclé en tension. Dans ce cas, les valeurs de résistivité dynamique augmentent.

A titre d'exemple, la Figure 2.5 représente l'évolution de la forme des caractéristiques I-V_{obs} et l'évolution de la valeur de la résistivité dynamique pour le dispositif 15.

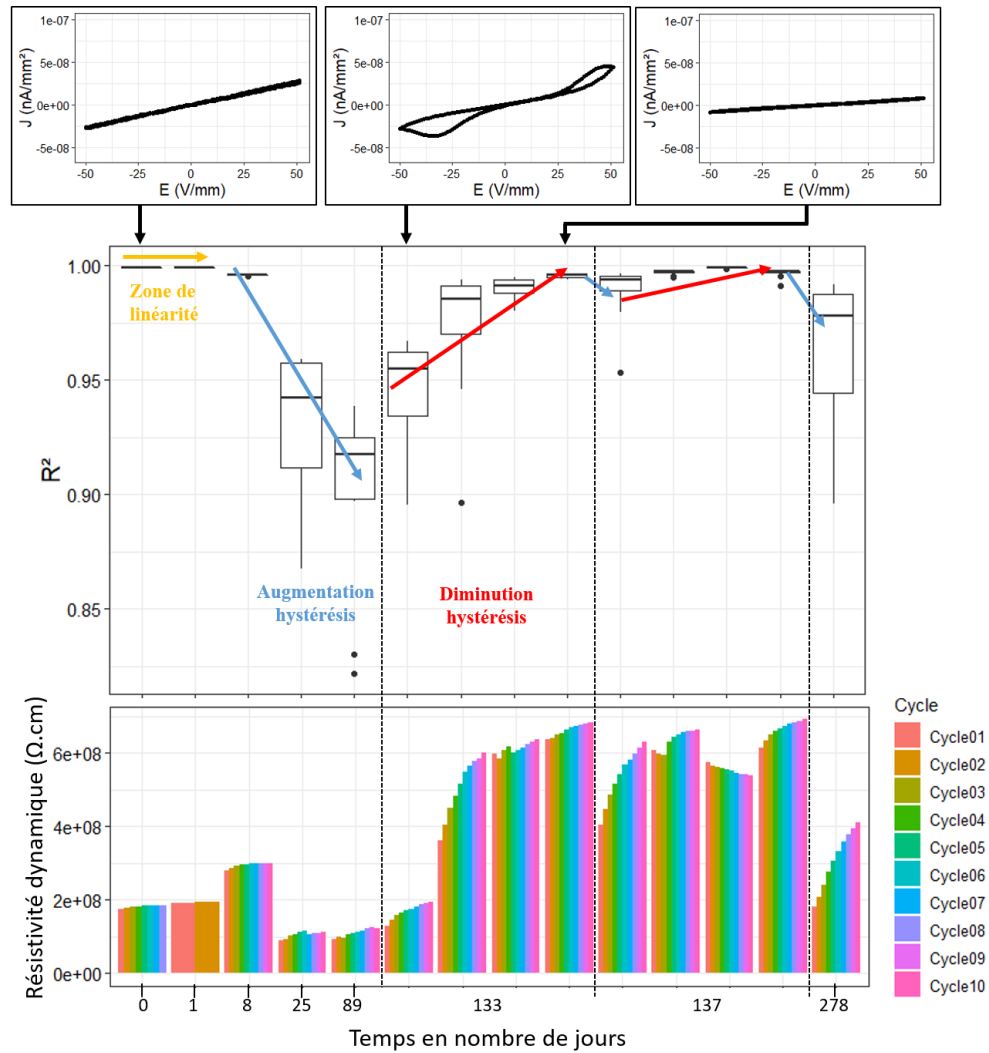


Figure 2.5 : Evolution du paramètre R^2 (en haut) et de la résistivité dynamique (en bas) du dispositif 15 en fonction du temps (stockage au noir et à l'air ambiant) et du nombre de cycles de tension réalisés par jour. Pour plus de lisibilité, l'axe des abscisses n'est pas linéaire.

Le graphique du haut s'appuie sur le paramètre R^2 pour représenter l'évolution de la forme des caractéristiques en fonction du temps et des cycles de tensions appliqués au dispositif. Chaque

boîte à moustache représente une caractérisation (10 cycles de tension) du dispositif. La valeur médiane du R^2 (trait horizontal en gras) est représentative de l'importance du phénomène d'hystérésis. Les valeurs des premiers et troisièmes quartiles (hauteur des rectangles inférieurs et supérieurs à la médiane) sont représentatives de la variabilité de la résistivité dynamique. Les valeurs extrémales sont représentées avec des traits verticaux. Dans le cas où les valeurs extrémales n'appartiennent pas à l'écart interquartile fois 1.5, elles sont représentées sous forme de points noirs.

Le graphique du bas représente l'évolution de la résistivité dynamique de ce même dispositif en fonction du temps et des cycles de tension auxquels le dispositif a été soumis. Chaque caractérisation est représentée par un ensemble de colonnes colorées correspondant aux cycles de tension réalisés.

Pour cet échantillon, lors des jours 0 et 1, la valeur du R^2 était proche de 1. La caractéristique mesurée était linéaire et la valeur de la résistivité dynamique était stable. C'est la zone de linéarité.

Entre le jour 8 et le jour 89, la valeur du R^2 a diminué et l'écart interquartile sur 10 cycles a augmenté. La valeur moyenne de résistivité sur les 10 cycles a varié sans tendance particulière entre 1×10^8 et $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Globalement, le phénomène d'hystérésis s'est amplifié sur cette période et la valeur de la résistivité dynamique était plus variable.

Au jour 133, quatre caractérisations ont été réalisées successivement. Entre la première et la quatrième caractérisation, la valeur de R^2 a augmenté et l'écart interquartile a diminué jusqu'à retrouver des valeurs proches du jour 0. Quant à la valeur de la résistivité dynamique, elle a augmenté de 1×10^8 à $7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

Du jour 133 à 137, la valeur du R^2 et de l'écart interquartile ont ré-augmenté.

Le jour 137, quatre caractérisations ont été réalisées. La valeur de R^2 a globalement augmenté et l'écart interquartile a diminué. La valeur de la résistivité dynamique a globalement augmenté malgré le fait que le troisième cycle sortait de la tendance.

Entre le jour 137 et le jour 278, la valeur de R^2 a diminué de nouveau, l'écart interquartile a augmenté et la valeur de la résistivité dynamique a diminué.

L'évolution générale du paramètre R^2 et de la résistivité dynamique illustré par la Figure 2.5 est valable pour tous les autres dispositifs testés. Les différences entre dispositifs résident dans leur histoire de caractérisation $I-V_{obs}$ (les dispositifs n'ont pas été testés en même temps ni le même nombre de fois) et dans la durée de la zone de linéarité. Cette zone est inexistante pour les dispositifs présentant de l'hystérésis lors de leur première caractérisation et a une durée variable pour les autres dispositifs. Plus rarement (10% des cas), la caractéristique est restée linéaire pendant toute la durée des caractérisations, soit plusieurs mois. Dans ce cas, la résistivité dynamique varie, mais moins que pour les autres dispositifs : $\pm 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ pour 5 caractérisations $I-V_{obs}$ réalisées sur un intervalle de 4 mois.

Donc le phénomène d'hystérésis et la variabilité de la résistivité dynamique augmentent avec le temps. Toutefois, ce phénomène semble être réversible lorsque les dispositifs sont cyclés en tension. D'autre part, la valeur de la résistivité dynamique varie dans le temps sans suivre une tendance précise sauf lorsque les dispositifs sont cyclés en tension. Dans ce cas, la valeur de la résistivité augmente. Les causes de ce comportement sont difficiles à déterminer au vu de la différence des histoires de chaque dispositif étudié.

2.1.5 Conclusion de la partie

La résistivité dynamique moyenne ($2.8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) des dispositifs actuels est un facteur limitant pour leur gamme de fonctionnement. Des améliorations au niveau de la résistivité des monocristaux et des propriétés d'interfaces avec les contacts permettraient d'envisager une gamme de fonctionnement plus large.

D'autre part, le courant d'obscurité des dispositifs polarisés pendant 2 heures diminue avec le temps jusqu'à atteindre une valeur stable. Les questions de la variabilité de la durée de stabilisation et de la valeur du courant d'obscurité stabilité sont abordées dans le Chapitre 4 et le Chapitre 5. Le Chapitre 4 s'intéresse aux liens entre le transport ionique et le courant d'obscurité. Quant au Chapitre 5, il étudie l'impact des conditions de croissance et de la qualité

des cristaux sur les propriétés optoélectroniques des dispositifs, notamment le courant d'obscurité.

Enfin, pour la majorité des dispositifs, un phénomène d'hystérésis apparaît sur les caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ et augmente avec le temps alors que les valeurs de résistivité dynamique semblent varier aléatoirement. Toutefois, cycliser les dispositifs en tension permet de diminuer le phénomène d'hystérésis et entraîne également l'augmentation des valeurs de résistivité dynamique et la diminution de leur variabilité. Les causes de ces phénomènes sont également étudiées dans les Chapitre 4 et Chapitre 5.

2.2 Sensibilité aux X

Cette partie a pour objectif de quantifier la sensibilité des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr. Elle débute par la présentation des méthodes de mesures, les conditions d'irradiation utilisées sont celles de l'angiographie. Après avoir présenté les résultats de mesure de la sensibilité en fonction de la polarisation, la stabilité de la sensibilité dans le temps est étudiée.

2.2.1 Méthode de mesure : irradiation normale

La sensibilité des dispositifs est calculée à partir des données de photocourant en fonction du temps sous irradiation X. Les conditions d'irradiation utilisées pour ces mesures sont les conditions RQA5 : tension de tube 70kV_p, filtration 2.5mm Al interne au tube + 21mm Al externe [21]. Le faisceau de rayons X est généré grâce à un générateur de hautes tensions pulsé emd Technologies CPX380 et un tube à rayons X pulsé Varian A286.

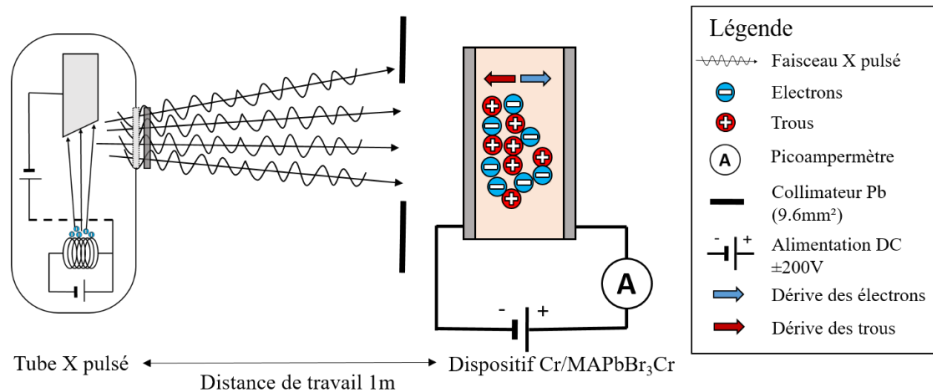


Figure 2.6 : Schéma de principe du banc d'irradiation normale.

Le dispositif à mesurer est placé dans un boîtier en laiton avec un trou au niveau d'une des électrodes pour ne pas atténuer les photons X. Le boîtier est placé à 1m du tube à rayons X. Un collimateur en plomb percé d'un trou circulaire d'une surface de 9.6mm² est aligné avec le trou du boîtier. Le dispositif est polarisé avec un Keithley 487. Le photocourant est mesuré et amplifié à l'aide d'un amplificateur de courant Keithley 428. L'ensemble des éléments de la chaîne d'acquisition sont commandés avec un logiciel LabVIEW par l'intermédiaire d'un module NI 6221.

Pour chaque mesure, le dispositif, polarisé à une tension V , est soumis à 10 impulsions X de 100ms à 4Hz générées par le tube à rayons X . L'intensité du tube à rayons X est de 100mA. Dans la suite, ce type de mesures sera appelé mesures d'irradiation normale car la direction du faisceau X est perpendiculaire aux électrodes. La Figure 2.6 schématise le banc de mesure d'irradiation normale.

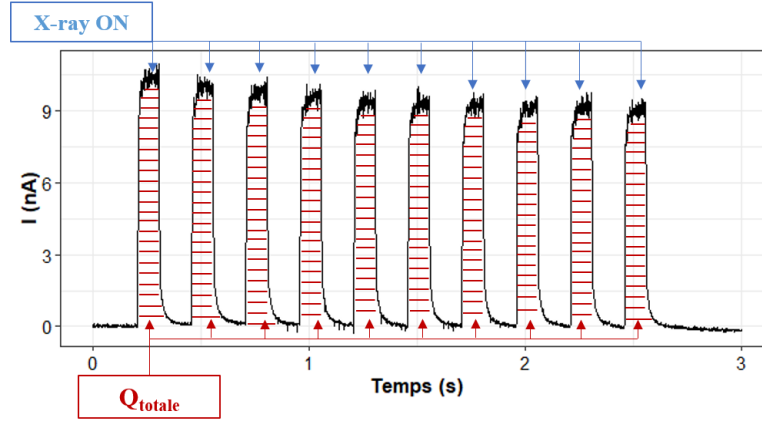


Figure 2.7 : Caractéristique I - t sous irradiation pour 10 impulsions.

A partir de la caractéristique I - t (Figure 2.7) sous irradiation la sensibilité est calculée en intégrant le photocourant sur la durée des impulsions (100ms) pour obtenir la charge totale mesurée (Q_{totale}). Avant d'intégrer le photocourant, le premier point de mesure de chaque impulsion est mis à zéro. Cette correction a pour but de s'affranchir des effets de dérive du courant d'obscurité. En effet, la partie 2.1.3 montre que le courant d'obscurité dépend de l'histoire de polarisation du dispositif. Ces variations peuvent donc créer un biais sur la mesure de la charge photo-générée.

La charge moyenne mesurée par impulsion est donc $Q_{\text{mes}} = Q_{\text{totale}}/10$. Cette valeur est divisée par la dose en entrée ($D_{\text{impulsionX}}$) et par la surface irradiée (S_{irrad}) pour revenir à une valeur de sensibilité en $\mu\text{C.mGy}_{\text{air}}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

La dose d'irradiation a été mesurée dans les conditions de l'expérience avec un dosimètre PTW UNIDOS et un détecteur TM7862 (Figure 2.8). La dose mesurée est de $D_{\text{impulsionX}} = 14.8 \mu\text{Gy}$ par impulsion X (10mAs à 1m). La dose a également été mesurée pour différentes intensités

de faisceau X pour vérifier la linéarité de la dose en fonction du paramètre mAs (produit de l'intensité du faisceau par la durée d'une impulsion).

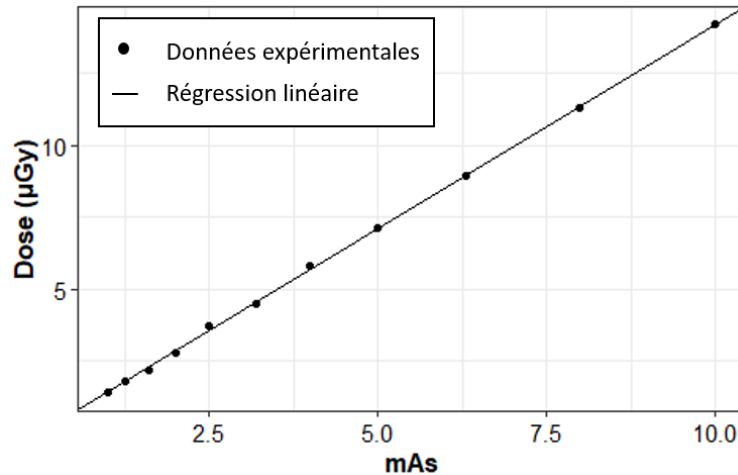


Figure 2.8 : Dose d'irradiation mesurée avec un dosimètre PTW UNIDOS à 1m du tube X en fonction du produit intensité de faisceau X-durée d'impulsion.

Il est à noter qu'il existe une dérive de la sensibilité en fonction du nombre d'impulsion réalisées. La Figure 2.9 représente la sensibilité en fonction du nombre d'impulsions pour le dispositif 15 polarisé à 50V/mm. La sensibilité diminue avec le nombre d'impulsions.

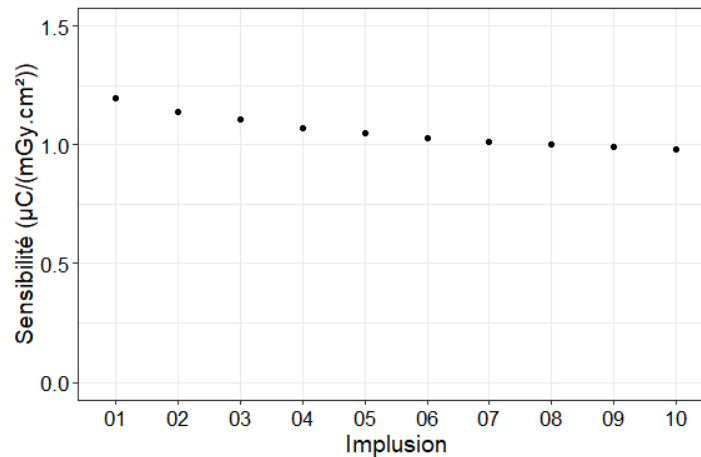


Figure 2.9 : Photocourant moyen en fonction du nombre d'impulsions X.

Ce comportement est représentatif de la dérive de la sensibilité pour l'ensemble des dispositifs.

La dérive de la sensibilité peut-être à l'origine d'artefacts sur les images de radiographie. Ce problème sera discuté plus en détails dans le Chapitre 7. Dans cette partie, la sensibilité est mesurée par moyennage sur les dix impulsions des caractéristiques I-t. La dérive de la sensibilité est donc négligée.

Pour chaque dispositif, la mesure de la caractéristique I-t sous polarisation et le calcul de la sensibilité sont réalisés pour un cycle de tensions de polarisation générant des champs entre $\pm 50\text{V/mm}$. Le pas de tension est de 10V entre chaque mesure. Le cycle démarre à 0V/mm , augmente jusqu'à 50V/mm puis diminue jusqu'à -50V/mm et ré-augmente jusqu'à 0V/mm . Deux mesures sont donc réalisées pour chaque tension de polarisation sauf pour les tensions extrémales.

La Figure 2.10 est un exemple de caractéristique de la sensibilité du dispositif 13 en fonction du champ de polarisation.

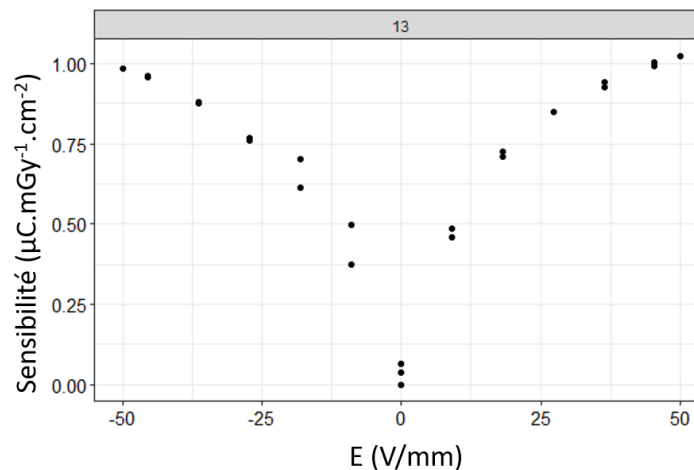


Figure 2.10 : Caractéristique S-V du dispositif 13.

Pour les besoins de l'analyse, les valeurs de sensibilité seront utilisées soit directement, soit sous forme normalisées et corrigées de l'épaisseur des dispositifs. La sensibilité normalisée et corrigée d'épaisseur permet de comparer les dispositifs entre eux en s'affranchissant de la variabilité de leur géométrie (épaisseurs varient entre 0.5 et 2.1mm). Son calcul s'effectue en

divisant la sensibilité par la sensibilité maximale théorique (définie dans la partie 1.2.4) et par l'efficacité d'absorption (définie dans la partie 1.2.1).

La sensibilité maximale théorique des dispositifs pour les conditions d'irradiation décrites plus haut est de $4.5\mu\text{C.mGy}_{\text{air}}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Ce calcul a été réalisé à partir du spectre X de SpekCalc à 70kV_p [8], de la dose mesurée et de l'énergie de bande interdite du matériau.

$$S_{\text{max}}^{\text{th}} = \frac{q \times \int n dE}{W_{\pm} \times \text{dose}} = 4.53 [\mu\text{C.mGy}_{\text{air}}^{-1}.\text{cm}^{-2}] \quad (\text{eq. 2. 1})$$

q [C] est la charge élémentaire. n est le nombre de photons X. E [eV] est l'énergie des photons X. $W_{\pm}$ [eV] est l'énergie de création de paires électrons-trous. $W_{\pm}=6.9\text{eV}$ pour MAPbBr₃.

Considérons le cas idéal pour lequel l'épaisseur du dispositif mesuré assure une efficacité d'absorption proche de 1, les propriétés de transport des électrons et des trous sont équivalentes ($\mu\tau_{\text{e}} \approx \mu\tau_{\text{h}}$) et la distribution du champ électrique le long de l'épaisseur est homogène ($E=V/L$). Alors, la sensibilité peut être écrite comme le produit de la dose par la somme des intégrales sur les temps de transit des courants de Ramo générés par les électrons et les trous.

$$S = D \times \int_0^{t_t} n_{\text{e-}}(x(t)) \times \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{e-}}}\right) \times \frac{q\mu_{\text{e-}}V}{L^2} dt + \int_0^{t_t} n_{\text{h+}}(x(t)) \times \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{h+}}}\right) \times \frac{q\mu_{\text{h+}}V}{L^2} dt [\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}] \quad (\text{eq. 2. 1})$$

Avec $n_{\text{e-/h+}}$ [cm⁻³] les distributions d'électrons et de trous dans l'épaisseur, q [C] la charge élémentaire, $\mu_{\text{e-/h+}}$ [cm².V⁻¹.s⁻¹] les mobilités des électrons et des trous, t_t le temps de transit.

Pour des propriétés de transport des électrons et des trous équivalentes, cette fonction est symétrique par rapport à la tension. La caractéristique S-V doit donc avoir une forme de symétrique. Un plateau de sensibilité est atteint lorsque la tension de polarisation est suffisante pour que l'induction des charges soit complète. D'un point de vue applicatif, il est intéressant d'utiliser un point de fonctionnement en tension supérieur à la tension pour laquelle le plateau de sensibilité est atteint. Cela permet de maximiser la sensibilité.

Sur la Figure 2.10, le plateau de sensibilité n'est pas atteint. Cette observation est discutée dans le Chapitre 3.

2.2.2 Résultats expérimentaux

La Figure 2.11 présente les caractéristiques S-E des trente-sept dispositifs pour leur première acquisition sous irradiation X. La sensibilité est normalisée et corrigée d'épaisseur.

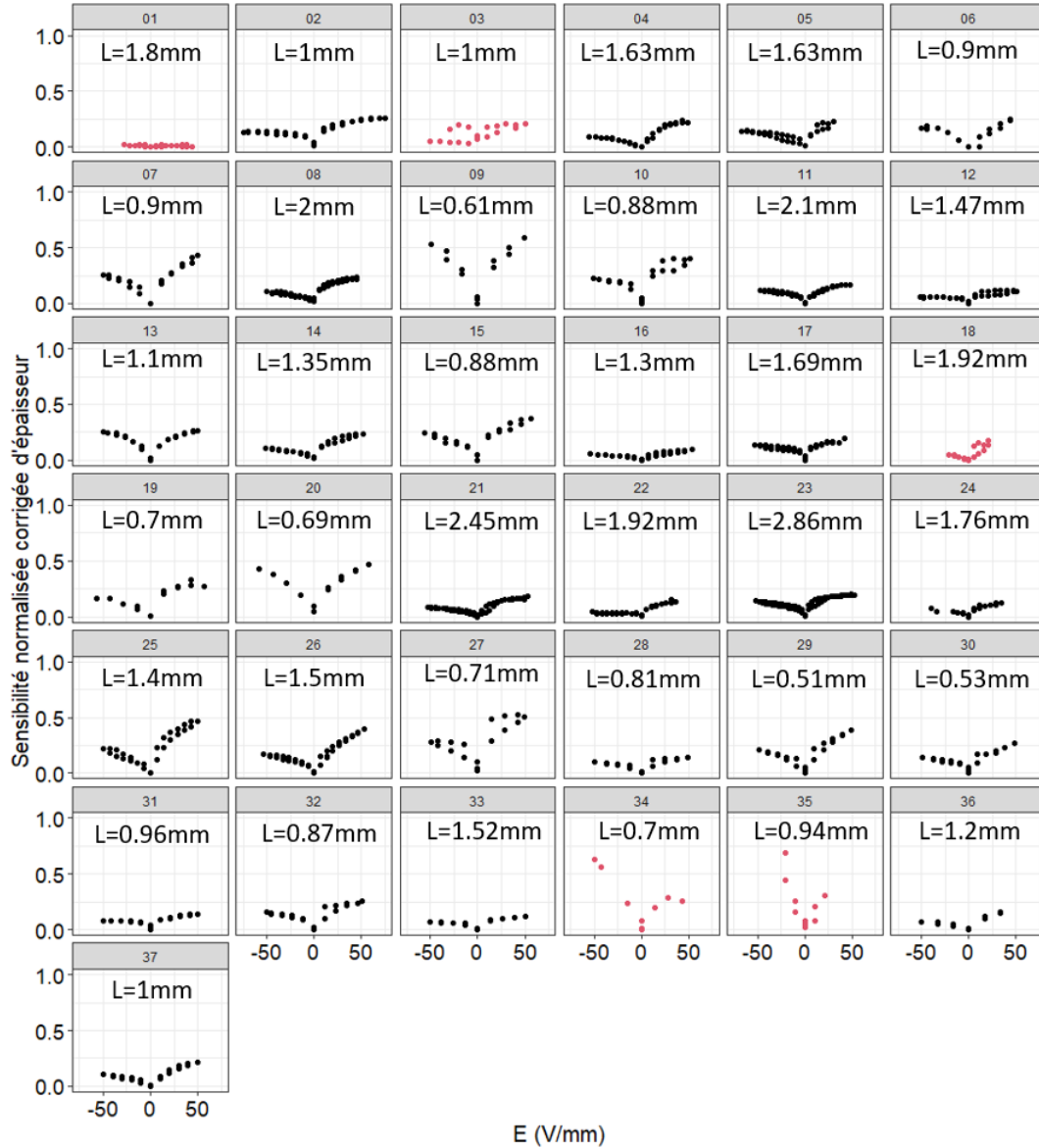


Figure 2.11 : Sensibilité normalisée et corrigée d'épaisseur pour les trente-sept dispositifs étudiés. En rouge, les dispositifs dont la forme des caractéristiques S-E n'est pas conforme à la forme théorique attendue.

Cinq des trente-sept dispositifs (1, 3, 18, 34 et 35, en rouge sur la Figure 2.11) présentent une caractéristique S-E avec une forme non conforme à la forme attendue. Ces dispositifs sont écartés de l'analyse. Il est à noter que les caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ de ces cinq dispositifs ont été étudiées dans la partie 2.1.2. Quatre d'entre elles (1, 3, 18 et 34) présentaient de l'hystérésis et/ou de l'instabilité. D'autre part, les caractéristiques $I-t_{\text{obs}}$ de trois de ces cinq dispositifs (18, 34 et 35) ont été étudiés dans la partie 2.1.3. Ces dispositifs présentaient tous un courant d'obscurité instable et/ou de valeur plus élevée (100nA/mm^2) que la moyenne (10nA/mm^2).

Sur les trente-deux dispositifs restants, quatre observations peuvent être faites. Premièrement, il existe une grande disparité des valeurs de sensibilité entre les dispositifs.

Deuxièmement, les valeurs de sensibilité n'atteignent pas la valeur maximale théorique pour les tensions utilisées. À 50V/mm , les valeurs de sensibilité corrigées d'épaisseur s'échelonnent entre 8% et 60% de la valeur de sensibilité maximale théorique. La sensibilité moyenne calculée à 50V/mm est de $1.2\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ soit environ 30% de la valeur maximale théorique. Cette valeur correspond bien à la gamme des valeurs publiées dans la littérature (Tableau 1.6). Une première piste d'explication est d'attribuer ces valeurs basses de sensibilité à une collecte incomplète des charges. En effet, à 50V/mm , le libre parcours moyen peut être estimé à $500\mu\text{m}$ à partir du produit $\mu\tau$ de $10^{-4}\text{cm}^2.\text{V}^{-1}$ publié dans la littérature (Tableau 1.5). Or les dispositifs ont une épaisseur moyenne de 1.3mm . Pour cette valeur, la sensibilité maximale atteignable correspond à 38% de la sensibilité maximale théorique. Donc la collecte incomplète des charges explique en partie, mais pas complètement, les valeurs basses de sensibilité. Une étude plus poussée est réalisée au Chapitre 3.

Troisièmement, les valeurs de sensibilité lorsque les dispositifs sont polarisés négativement sont plus faibles que lorsque les dispositifs sont polarisés positivement alors que la caractéristique S-V devrait théoriquement être symétrique.

Quatrièmement, certains dispositifs présentent un phénomène d'hystérésis sur les valeurs de sensibilité (ex : 10, 12, 27, 29 et 32).

L'étude des causes des trois premières observations est réalisée au Chapitre 3. L'étude des causes de la quatrième observation est adressée au Chapitre 4.

Par ailleurs, des gammes de fonctionnement des dispositifs ont été évaluées dans la partie 2.1.2 pour le courant d'obscurité maximum admissible pour une sensibilité de $4.5 \mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Ces gammes ont été évaluées dans le cas de l'angiographie ($\pm 25\text{V/mm}$), de la fluoroscopie ($\pm 10\text{V/mm}$) et de la mammographie ($\pm 30\text{V/mm}$). Les sensibilités moyennes correspondant à ces gammes de fonctionnement sont respectivement $0.72\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, $0.53\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ et $0.93\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Ces valeurs sont toutes supérieures à la sensibilité maximale des détecteurs commerciaux à base de CsI ($0.48\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$). Ce résultat est encourageant pour l'utilisation des dispositifs à base de pérovskite pour la radiographie médicale. Cependant, une étude plus complète sur les liens entre courant d'obscurité, sensibilité et bruit de mesure est nécessaire. C'est l'objet du Chapitre 7.

2.2.3 Stabilité temporelle (en stockage)

Dans cette partie, la stabilité temporelle de la sensibilité est étudiée. L'étude s'intéresse à cinq dispositifs (02, 14, 15, 27 et 28) dont la sensibilité a été mesurée plus de dix fois en l'espace de quelques mois. Les autres dispositifs ont été, pour la plupart, mesurés 2 fois à 24 heures d'intervalle. Dans ces conditions, certains dispositifs présentent des valeurs de sensibilité reproductibles (ex : 09, 11, 12, 13, 16, 31, 37) alors que d'autres présentent de la variabilité (ex : 04, 05, 06, 08, 10, 21, 23, 29, 35, 36).

La Figure 2.12 est une représentation en boîtes à moustaches de l'évolution temporelle des valeurs de sensibilité d'épaisseur mesurées sur les cinq dispositifs étudiés à $50\text{V/mm} \pm 8\text{V/mm}$. Les sensibilités médianes varient entre 0.8 et $2.4\mu\text{C.mGy}_{\text{air}}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Les écarts interquartiles sur les valeurs de sensibilité varient entre 0.2 et $1.2\mu\text{C.mGy}_{\text{air}}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ en fonction des dispositifs.

Pour le dispositif 2, l'écart interquartile est de $0.2\mu\text{C.mGy}_{\text{air}}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ pour 12 mesures réalisées sur 5 jours différents et sur un intervalle de 9 mois. Pour le dispositif 14, l'écart interquartile est de $1.2\mu\text{C.mGy}_{\text{air}}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Il est calculé pour 18 mesures réalisées sur 6 jours dans un intervalle de 5 mois. Pour le dispositif 15, l'écart interquartile est de $0.8\mu\text{C.mGy}_{\text{air}}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ pour 61 mesures

réalisées sur 9 jours différents et sur un intervalle de 9 mois. Pour le dispositif 27, l'écart interquartile est de $0.4\mu\text{C.mGy}_{\text{air}}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ pour 62 mesures réalisées sur 8 jours différents et sur un intervalle de 8 mois. Enfin, pour le dispositif 28, l'écart interquartile est de $0.5\mu\text{C.mGy}_{\text{air}}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ pour 30 mesures réalisées sur 6 jours différents et sur un intervalle de 8 mois.

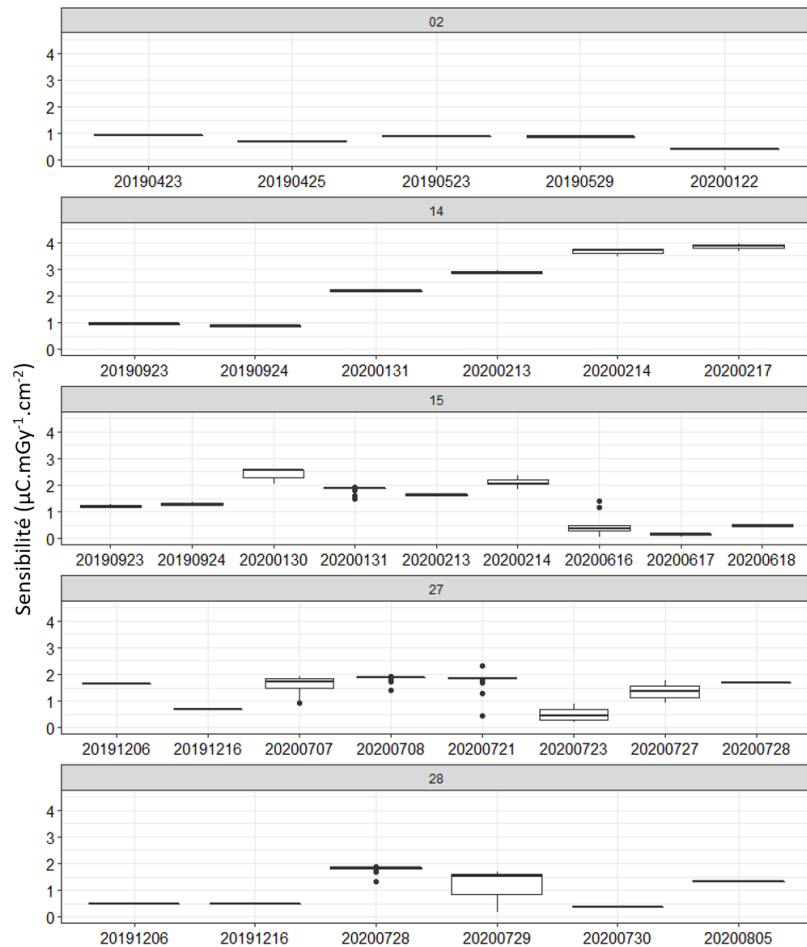


Figure 2.12 : Evolution des valeurs de sensibilité corrigée à 50V/mm pour les dispositifs 02, 14, 15, 27 et 28 en fonction de la date de caractérisation (format aaaammjj).

La variabilité des valeurs de sensibilité sur les dispositifs ne semble donc pas dépendre de la durée de collecte des données ni du nombre de données de sensibilité collectées. D'autre part, cette variabilité ne correspond pas à une tendance d'augmentation ou de diminution générale

des valeurs de sensibilité. On voit que, excepté pour le dispositif 14 dont les valeurs de sensibilité augmentent avec le temps, la variation des valeurs de sensibilité sur les autres dispositifs ne suit pas de tendance claire.

Les cinq échantillons étudiés ont tous été fabriqués au CEA, dans du DMF, sans convection forcée et avec des germes de bonne qualité (excepté pour le dispositif 02 dont la qualité du germe n'est pas connue). Les paramètres de croissances qui les différencient sont le type de rampe de croissance, la pureté des précurseurs et le niveau de contrainte. La Figure 2.13 représente l'écart type sur les valeurs de sensibilité des dispositifs en fonction de leur conditions de croissance. Il semble que les valeurs de sensibilité sont moins variables pour une rampe de croissance linéaire que pour une marche de croissance. D'autre part, dans le cas d'une rampe de croissance linéaire, la variabilité de la sensibilité semble diminuée quand la pureté des précurseurs augmente. Enfin, dans le cas d'une marche de croissance, la variabilité de la sensibilité semble augmenter avec la contrainte.

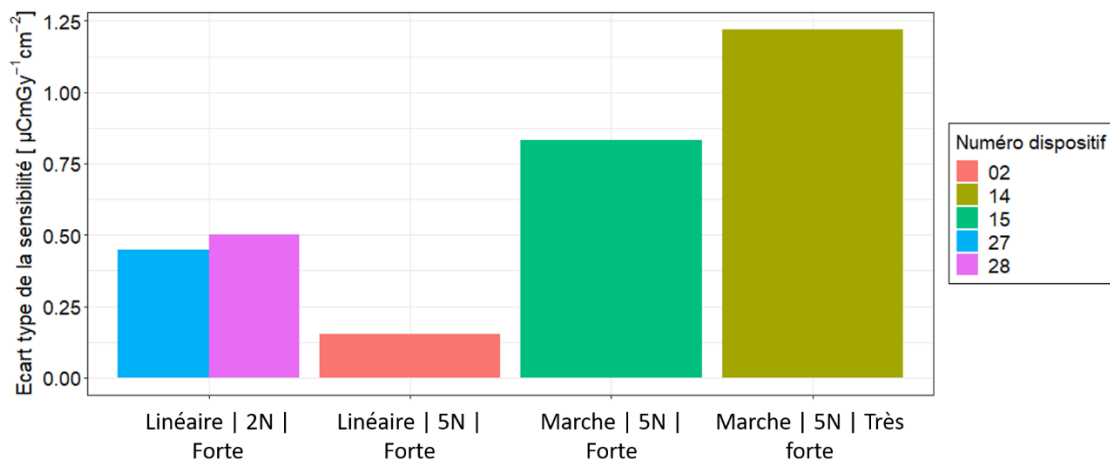


Figure 2.13 : Ecart type sur les valeurs de sensibilité des dispositifs 02, 14, 15, 27 et 28 en fonction leurs conditions de croissance. En abscisse les indicateurs sont organisés de la manière suivante « Type de rampe de croissance » | « Pureté des précurseurs » | « Niveau de contrainte sur les cristaux en sortie de croissance ».

Il est donc possible que le type de rampe de croissance, la pureté des précurseurs et la contrainte aient un impact sur la variabilité de la sensibilité. Ces observations doivent tout de même être modérées car elles ne sont faites que sur cinq dispositifs. Les causes de la variabilité temporelle de la sensibilité ne seront pas étudiées plus en détails dans le cadre de cette thèse car les données expérimentales sont limitées. Toutefois, le rôle des conditions de croissance sur la variabilité inter-dispositif de la sensibilité est étudié dans le Chapitre 5.

2.2.4 Conclusion de la partie

La sensibilité des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr a été mesurée en fonction de la tension de polarisation dans les conditions correspondant à l'angiographie.

Les dispositifs présentent des valeurs de sensibilité qui varient entre $0.4\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ et $2.7\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ à 50V/mm. Leur moyenne à 50V/mm est de $1.2\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ce qui est deux fois supérieur à la sensibilité maximale du CsI ($0.48\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) mais n'atteint que 30% de la sensibilité maximale théorique ($4.5\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$). La limite de la sensibilité maximale peut être en partie expliquée par une collecte des charges incomplète à 50V/mm. Par ailleurs, les caractéristiques sensibilité-tension (S-V) sont dissymétriques : les valeurs de sensibilité en polarisation négatives sont inférieures aux valeurs de sensibilité en polarisation positives. Les questions des causes de la variabilité de la sensibilité inter-échantillons, de la non atteinte de la valeur maximale théorique de la sensibilité et de la dissymétrie de la caractéristique S-V sont étudiées dans les Chapitre 3 et Chapitre 5. Le Chapitre 3 s'intéresse aux liens entre les propriétés de transport des dispositifs et leur sensibilité. Le Chapitre 5 étudie l'impact des conditions de croissance et de la qualité des cristaux sur les propriétés optoélectroniques des dispositifs, notamment la sensibilité.

Enfin, il existe une variabilité des valeurs de sensibilité intra-dispositif dans le temps. Cette variabilité semble liée aux conditions de croissance, en particulier au type de rampe de croissance, à la pureté des précurseurs et au niveau de contrainte sur les cristaux en sortie de croissance. Toutefois, cette conclusion doit être prise avec du recul car l'analyse n'a été réalisée

que sur cinq dispositifs en tout et avec un à deux dispositifs par condition. La question du rôle des conditions de croissances ne pourra pas être traitée plus en détails en ce qui concerne la variabilité temporelle de la sensibilité intra-dispositif par manque de données expérimentales. Cependant, elle sera traitée dans le Chapitre 5 concernant les causes de variabilité de la sensibilité inter-dispositif.

2.3 Photocourant résiduel : applications en radiographie dynamique (4Hz)

L'objectif de cette partie est de quantifier le photocourant résiduel des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr et de déterminer s'il permet d'envisager des applications d'imagerie dynamique. L'application étudiée dans cette partie est l'angiographie (4Hz). Le dispositif 16 polarisé à 10V est utilisé comme cas d'étude.

Le photocourant résiduel est le photocourant présent après l'arrêt de l'irradiation X (Figure 2.14). Il est aussi appelé trainage. Il est lié au dépiégeage des porteurs de charge piégés pendant l'irradiation. Les niveaux pièges responsables du trainage ont des constantes de temps dépiégeages de l'ordre du temps de mesure soit environ une centaine de millisecondes.

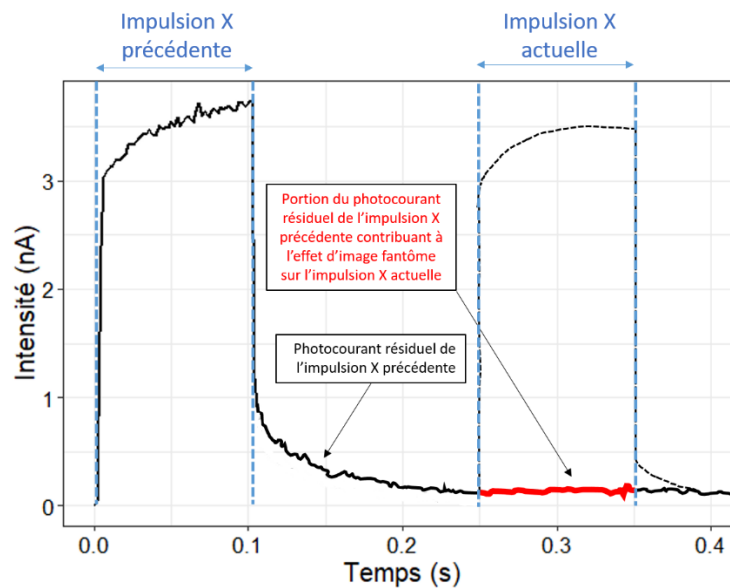


Figure 2.14 : Schéma explicatif du photocourant résiduel sur la caractéristique I-t d'une impulsion X.

Ce photocourant résiduel peut être problématique pour les applications d'imagerie dynamique comme l'angiographie. En effet, lors de la mesure d'impulsions X fréquentielles, si le trainage de l'impulsion X précédente n'est pas négligeable lorsque l'impulsion X courante est mesurée,

cela crée un phénomène d'image fantôme. C'est-à-dire que tout ou partie de l'image précédente est visible sur l'image actuelle.

Pour s'assurer qu'il n'y ait pas d'effet d'image fantôme, la dose équivalente du photocourant résiduel de l'impulsion précédente ($DE_{\text{résiduel}}$) doit être négligeable devant la dose équivalente de l'impulsion actuelle ($DE_{\text{impulsion}}$). Et idéalement, cette dose équivalente doit être inférieure à la dose minimale à mesurer pour l'application. Dans le cas de l'angiographie la dose minimale à mesurer est 250nGy (Tableau 1.2).

2.3.1 Méthode de mesure : irradiation normale adaptée à la mesure du photocourant résiduel

Le trainage est mesuré sur la caractéristique I-t sous irradiation X. Le montage expérimental et les conditions d'irradiation sont ceux décrits dans la partie 2.2.1. La mesure commence 4 secondes avant l'irradiation. L'irradiation dure 2.5 secondes pendant lesquelles 10 impulsions de 100ms à 4Hz sont tirées. Après l'irradiation, la mesure continue pendant 10 secondes pour pouvoir mesurer le photocourant résiduel sur des temps longs après l'irradiation. Le temps total de mesure est donc de 16.5 secondes.

Dans cette partie, l'objectif est de déterminer si le trainage permet d'envisager des applications d'angiographie. La portion de photocourant résiduel d'intérêt est donc celle entre 6.5 et 6.75 secondes. Le calcul de la dose équivalente de cette portion de photocourant résiduel s'effectue à partir de la mesure de la charge générée par ce photocourant résiduel $Q_{\text{résiduel}}$ et de la charge de générée par l'impulsion X précédente $Q_{\text{impulsion}}$. Sachant que dans les conditions de la mesure la dose équivalente d'une impulsion X ($DE_{\text{impulsion}}$) est de 14.8μGy (partie 2.2.1), la dose équivalente de la portion d'intérêt de photocourant résiduel ($DE_{\text{résiduel}}$) est :

$$DE_{\text{résiduel}} = \frac{Q_{\text{résiduel}}}{Q_{\text{impulsion}}} \times DE_{\text{impulsion}} [nGy] \quad (\text{eq. 2. 2})$$

La Figure 2.15 représente la mesure du photocourant résiduel sur une caractéristique I-t.

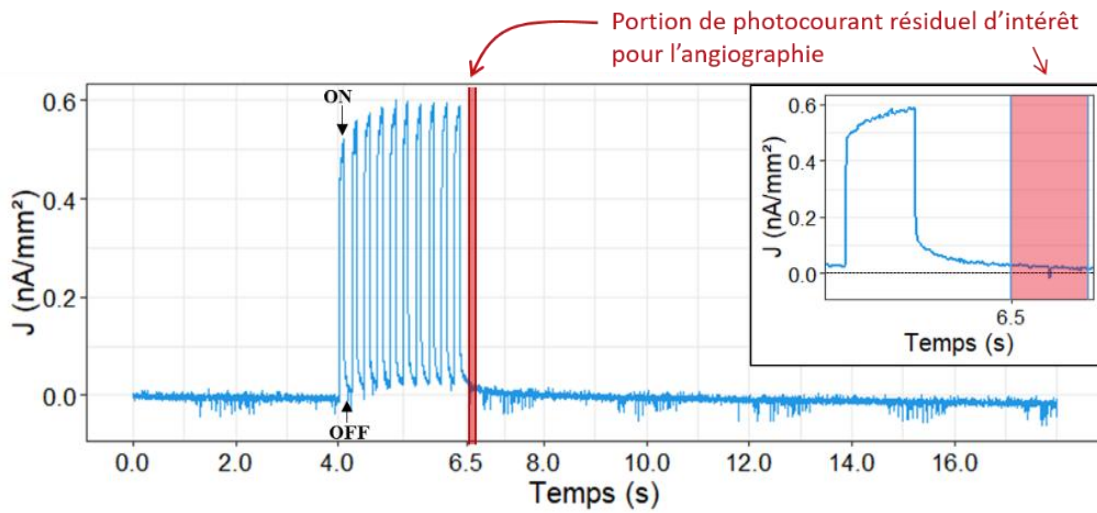


Figure 2.15 : Caractéristique I-t sous irradiation X du dispositif 16 polarisé à 10V pendant 11 minutes avant la mesure. Les annotations en bleu indiquent la présence (ON) ou l'absence (OFF) d'irradiation X.

La mesure du photocourant résiduel peut être rendue difficile par la présence d'un phénomène de dérive du courant d'obscurité. Dans la partie 2.1.3, il a été mis en évidence que lorsqu'un dispositif est polarisé, le courant d'obscurité a tendance à diminuer pendant plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes, avant d'atteindre une valeur stable. Il existe donc un phénomène de dérive du courant dans le temps d'autant plus important que la durée de polarisation est faible. Ce phénomène peut ne pas être négligeable même après plus d'une dizaine de minutes sous polarisation. La Figure 2.16 illustre le lien entre la dérive du courant d'obscurité et le temps de polarisation. Les caractéristiques I-t sous X ont été mesurées sur le dispositif 16 polarisé à 10V pour des durées de polarisation de 0, 4, 11, 14 et 19 minutes. Pour plus de lisibilité, seules les trois premières caractéristiques sont représentées. Il est à noter que le bruit de mesure diminue également quand la durée de polarisation des échantillons augmente. La mesure du photocourant résiduel peut être faite de deux manières différentes. La première méthode consiste à mesurer indifféremment le trainage et la dérive du courant d'obscurité. L'étude porte alors sur la valeur du courant réellement mesurée par le détecteur. La deuxième méthode consiste à corriger la caractéristique I-t de la dérive du courant d'obscurité avant la

mesure. Cette correction n'est pas réellement effectuée sur les imageurs, il s'agit uniquement d'évaluer le photocourant résiduel en le séparant du phénomène de la dérive du courant d'obscurité.

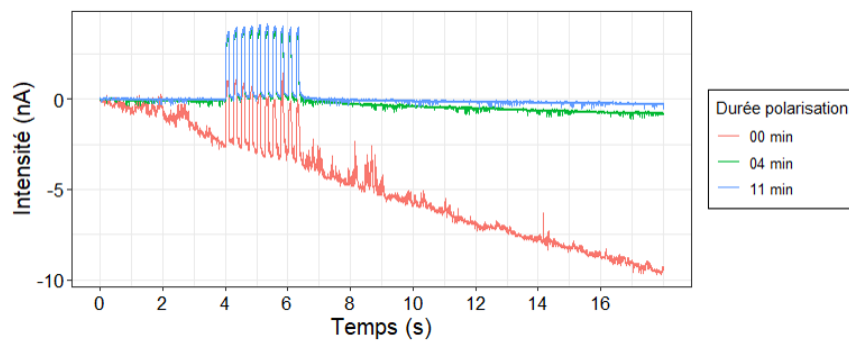


Figure 2.16 : Evolution de la dérive du courant d'obscurité du dispositif 16 dans les premières minutes après polarisation à 10V.

La correction de la dérive du courant d'obscurité est effectuée à partir des quatre premières secondes de mesure. Le dispositif n'ayant pas encore été irradié les effets observés durant ces premières secondes sont uniquement liés au courant d'obscurité. En faisant l'hypothèse que la dérive du courant d'obscurité est linéaire pendant le temps de mesure, la linéarisation des premiers points de mesure permet d'évaluer la dérive. Les valeurs ainsi estimées pour la dérive sont soustraites à l'ensemble des données expérimentales.

La Figure 2.17 montre la linéarisation de la caractéristique de la Figure 2.15. L'échelle des y est zoomée entre ± 0.5 nA pour plus de lisibilité. La linéarisation des quatre premières secondes de mesure est représentée en rouge sur la figure.

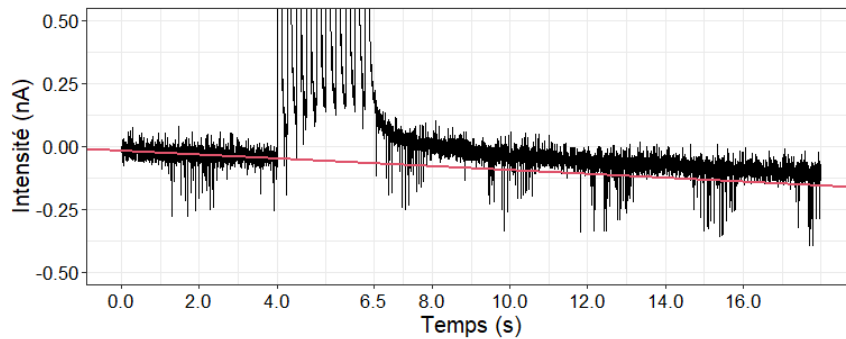


Figure 2.17 : Caractéristique I-t sous irradiation X du dispositif 16 polarisé à 10V pendant 11 minutes zoomée entre $\pm 0.5\text{nA}$. La droite en rouge correspond à l'estimation de la dérive du courant d'obscurité.

2.3.2 Résultats expérimentaux

La Figure 2.18 représente la dose équivalente du photocourant mesurée sans correction de la dérive du courant d'obscurité en fonction de la durée de polarisation du dispositif 16. L'échelle secondaire représente la dose équivalente du photocourant résiduel en pourcentage de la dose équivalente d'une impulsion X.

Quelle que soit la durée de polarisation, la dose équivalente du photocourant résiduel correspond à entre 3 et 8% de la dose équivalente d'une impulsion X. Le photocourant résiduel n'est donc pas négligeable devant l'impulsion X. D'autre part, la dose équivalente de trainage supérieure à 250nGy, la dose minimale à détecter en angiographie. Il est à noter que dans le cas présent la dérive du courant d'obscurité, négative, tend à compenser le photocourant résiduel, positif. La dose équivalente du photocourant résiduel décorrélée de la dérive du courant d'obscurité, pour les durées de polarisation faibles, est donc certainement supérieure aux valeurs de la Figure 2.18.

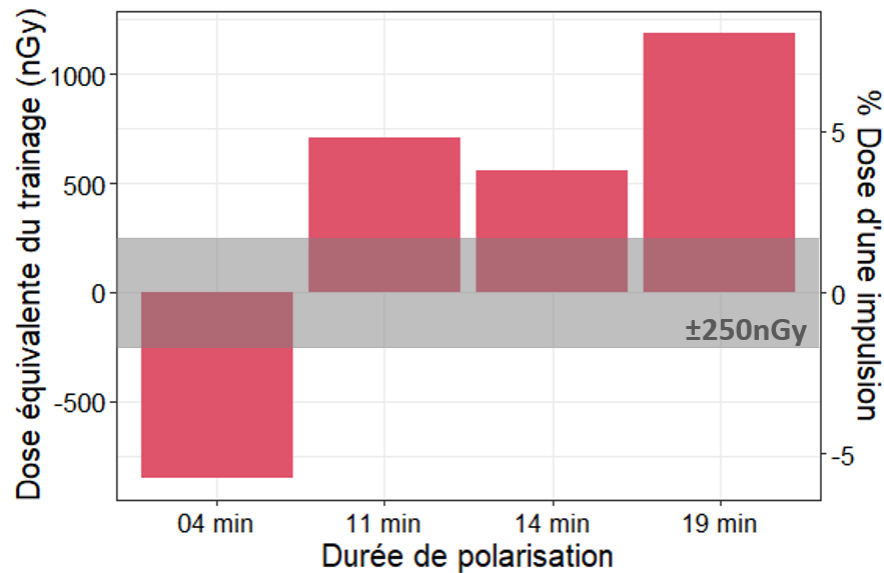


Figure 2.18 : Dose équivalente de trainage sans correction sur la dérive du courant d'obscurité du dispositif 16 en fonction de la durée de polarisation de ce dernier. L'échelle secondaire représente le pourcentage de la dose du trainage par rapport à la dose d'une impulsion X.

La Figure 2.19 représente la dose équivalente du photocourant mesurée avec correction de la dérive du courant d'obscurité en fonction de la durée de polarisation du dispositif 16. L'échelle secondaire représente la dose équivalente du photocourant résiduel en pourcentage de la dose équivalente d'une impulsion X.

Comme anticipé, la dose équivalente du photocourant résiduel avec correction de la dérive est supérieure à celle sans correction pour des durées de polarisation inférieures à 19 minutes. Quelle que soit la durée de polarisation, la dose équivalente du photocourant résiduel correspond à entre 4% et 7% de la dose équivalente d'une impulsion X. D'autre part, la dose équivalente de trainage est très supérieure à 250nGy, la dose minimale à détecter en angiographie.

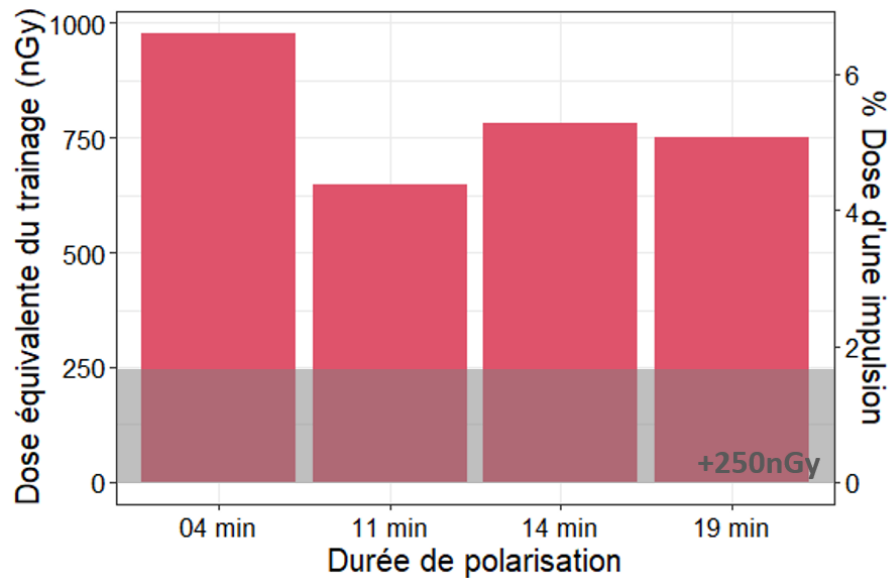


Figure 2.19 : Dose équivalente de trainage avec correction sur la dérive du courant d'obscurité du dispositif 16 en fonction de la durée de polarisation de ce dernier. L'échelle secondaire représente le pourcentage de la dose du trainage par rapport à la dose d'une impulsion X.

Donc le trainage du dispositif 16 est trop élevé pour envisager des applications d'angiographie (4Hz). Les application d'angiographie (30Hz) sont donc également inenvisageables.

2.3.3 Conclusion partie

L'étude du trainage sur le dispositif 16 montre une réponse dynamique insuffisante pour envisager des applications d'angiographie. Etant donné que le trainage résulte de phénomènes de piégeage-dépiégeage, une perspective pour améliorer les performances temporelles des dispositifs serait de diminuer la densité de pièges. En ce sens, l'étude des pièges dans le volume et au niveau des interfaces apparaît comme une piste d'étude intéressante.

Il est difficile d'étendre cette conclusion à tous les dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr car ceux-ci sont très divers. Le dispositif 16 présente un comportement qui est observé assez fréquemment sur les dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr. Toutefois, cela reste un type de comportement spécifique et

globalement le trainage varie en fonction des dispositifs et des tensions de polarisation. Une étude complète sur davantage de dispositifs serait appréciable mais elle n'a pas pu être réalisée dans cette thèse.

2.4 Comptage de photons : expériences préliminaires

Cette partie présente les résultats des expériences préliminaires de comptage de photons gamma réalisées avec des dispositifs Au/Cr/BCP/C₆₀/MAPbBr₃/Cr/Au pixélisés (pixels de 600µm). Les électrodes ont été choisis pour réduire le courant d'obscurité. La couche BCP est une couche bloquante pour les électrons. Ces mesures ont été réalisées vers la fin de la thèse en parallèle d'un travail sur les électrodes et les interfaces conduit par Marian Chapran. C'était, au moment des mesures, les électrodes les plus performantes que nous étions en mesure de réaliser.

2.4.1 Méthode de mesure : irradiation gamma

Le comptage de photons gammas est réalisé en irradiant avec une source gamma un dispositif Au/Cr/BCP/C₆₀/MAPbBr₃/Cr/Au polarisé à 20V (épaisseur du dispositif 1mm) et non refroidi. Le flux de photons gamma est suffisamment faible pour permettre de mesurer les photons de manière individuelle. Chaque photon absorbé crée un nombre de paires de porteurs de charges, donc un photocourant, proportionnel à son énergie (équation (1.3), page 29). Le photocourant induit par le transit des paires de porteurs de charge est intégré, amplifié et mesuré avec un oscilloscope Lecroy TDS 220 d'impédance d'entrée 1MΩ. La Figure 2.20 est un schéma de principe du banc de mesure des photons gammas en comptage. L'amplificateur de charge est détaillé dans la Chapitre 7 (Figure 6.2).

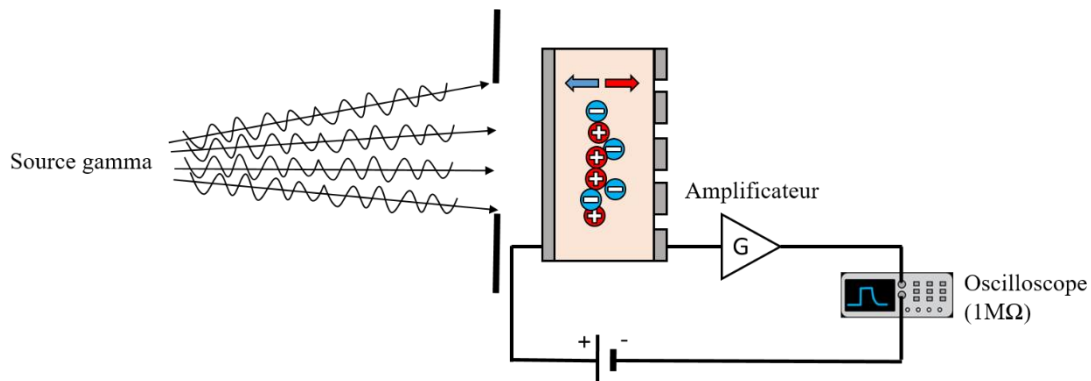


Figure 2.20 : Schéma de principe du banc de mesure des photons gammas en comptage.

2.4.2 Résultats expérimentaux

La Figure 2.21 représente la mesure de photons gammas en comptage pour une source américium 241 (59.5keV) et une source cobalt 57 (122keV). Pour chacune des sources, les caractéristiques photocourant-temps de plusieurs mesures de photons sont superposées. Pour chaque caractéristique, l'intégration du photocourant (la montée), la décharge de l'amplificateur (la descente) et le courant d'obscurité sont visibles.

Les dispositifs Au/Cr/BCP/C₆₀/MAPbBr₃/Cr/Au permettent de mesurer des photons de 59.5 et 122keV en comptage. Toutefois la précision sur l'énergie des photons mesurés est limitée par le bruit de mesure.

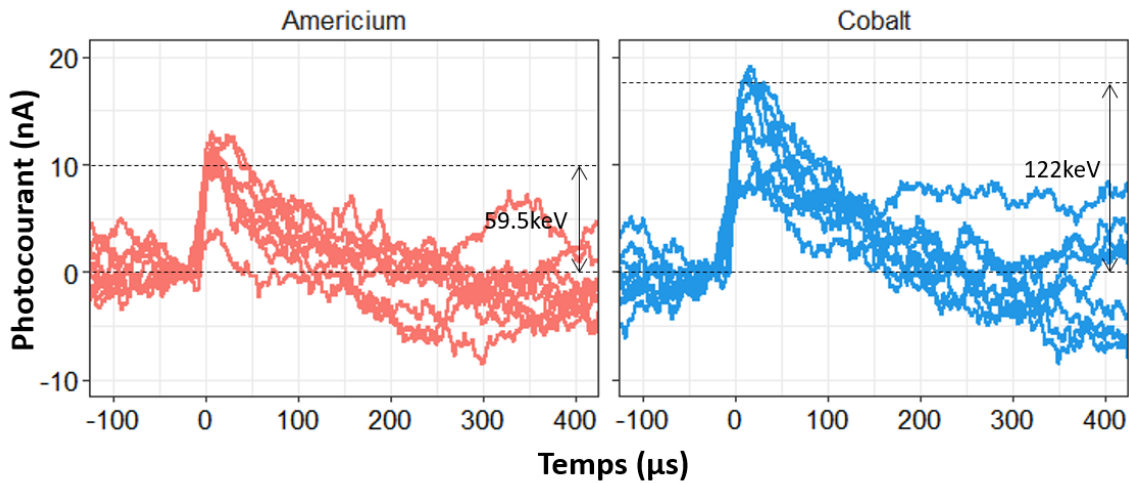


Figure 2.21 : Caractéristiques photocourant-temps correspondant à la mesure de plusieurs photons gammas par un dispositif Au/Cr/BCP/C₆₀/MAPbBr₃/Cr/Au pixélisé (pixels de 600μm) polarisé à 20V. En rouge, le dispositif est irradié par une source américium 241. En bleu, le dispositif est irradié par une source cobalt 57. Le montage est blindé avec du plomb.

Aucune collimation n'est utilisée.

La Figure 2.22 représente la mesure d'un photon gamma unique provenant d'une source américium. Le bruit de mesure est de l'ordre de 2/3 de l'amplitude du photocourant soit environ 40keV. Cette valeur est trop élevée pour envisager des applications en comptage de photons.

La question de l'origine de la valeur élevée du bruit de mesure se pose. Cette question est traitée au Chapitre 6.

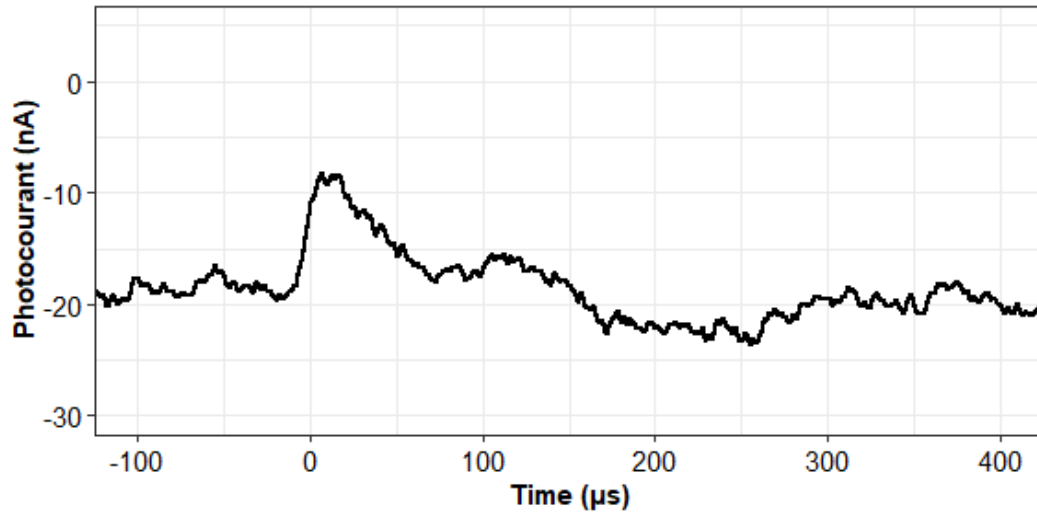


Figure 2.22 : Caractéristique photocourant-temps correspondant à la mesure d'un photon gamma par un dispositif Au/Cr/BCP/C₆₀/MAPbBr₃/Cr/Au pixélisé, irradié par une source américium 241.

2.4.3 Conclusion de la partie

Le dispositif Au/Cr/BCP/C₆₀/MAPbBr₃/Cr/Au pixélisé permet de mesurer des photons gammas d'énergie 59.5keV et 122keV en comptage. Cependant, la précision sur l'énergie est fortement limitée par le bruit de mesure. Pour envisager des applications en comptage il est essentiel de caractériser ce bruit pour pouvoir le filtrer et en comprendre l'origine. C'est l'objet du Chapitre 6.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre le courant d'obscurité, la sensibilité sous X, le photocourant résiduel et la capacité de comptage de photons des dispositifs à base de MAPbBr₃ ont été étudiés. L'objectif était de quantifier ces propriétés optoélectroniques d'intérêt pour des applications d'imagerie médicale.

L'étude du courant d'obscurité a montré que la majorité des dispositifs ont des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ linéaires. La résistivité dynamique a été définie comme la pente de la linéarisation des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ et mesurée à $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ en moyenne sur l'ensemble des dispositifs. Cela a permis d'estimer des gammes de fonctionnement plausibles des dispositifs pour des applications en angiographie ($\pm 25 \text{ V/mm}$), fluoroscopie ($\pm 10 \text{ V/mm}$) et mammographie ($\pm 30 \text{ V/mm}$). Le calcul a été réalisé en se basant sur le courant d'obscurité maximum admissible par les spécifications.

La stabilité du courant d'obscurité a été étudiée pour des polarisations continues sur des durées courtes (quelques heures) et en fonction du stockage sur des durées longues (quelques mois). Pour des durées courtes, le courant d'obscurité des dispositifs polarisés diminue avec le temps jusqu'à atteindre une valeur stable, de l'ordre de 10 nA/mm^2 à 50 V/mm pour la majorité des dispositifs. Pour des durées plus longues, un phénomène d'hystérésis apparaît sur la caractéristique $I-V_{\text{obs}}$ de la plupart des dispositifs et augmente avec le temps. Cependant, ce phénomène est réversible en cyclant les dispositifs en tension. Les cycles en tension permettent également d'augmenter de la valeur de la résistivité dynamique et de diminuer sa variabilité.

La sensibilité a été mesurée en moyenne à $1.2 \mu\text{C} \cdot \text{mGy}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 50 V/mm . C'est inférieur à la sensibilité maximale théorique ($4.5 \mu\text{C} \cdot \text{mGy}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) mais deux fois supérieur à la sensibilité d'imageurs commerciaux à base de CsI ($0.48 \mu\text{C} \cdot \text{mGy}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). De plus, les sensibilités moyennes mesurées pour les gammes de fonctionnement estimées pour l'angiographie, la fluoroscopie et la mammographie sont également supérieures à la sensibilité des imageurs commerciaux à base de CsI. À première vue, la sensibilité, bien qu'inférieure à sa valeur

théorique, semble suffisante pour envisager des applications d'imagerie médicale. Une étude du rapport signal sur bruit plus complète est toutefois nécessaire et sera réalisée au Chapitre 7.

Par ailleurs, l'étude des caractéristiques S-V a mis en avant une dissymétrie entre les valeurs de sensibilité pour des tensions positives et négatives. Elle a également montré que le plateau de sensibilité n'est pas atteint. Ces observations sont discutées dans le Chapitre 3.

L'étude du photocourant résiduel sur le dispositif 16 a montré que ses performances temporelles sont insuffisantes pour envisager des applications d'angiographie. Cependant, cette conclusion est difficilement généralisable au vu de la diversité des dispositifs. Une étude incluant plus de dispositifs est donc à envisager.

D'autre part, le photocourant résiduel résulte de phénomènes de piégeage-dépiégeage. Une piste d'amélioration pour les performances temporelles consiste donc à étudier la répartition de la densité de pièges dans les dispositifs en vue de la diminuer.

Les expériences préliminaires de comptage de photons gammas ont montré que les photons peuvent être mesurés individuellement mais que le bruit limite la résolution en énergie des dispositifs.

Finalement, de nombreuses questions ont été soulevées concernant le comportement de la sensibilité aux X et du courant d'obscurité des dispositifs. L'objectif des chapitres suivants est de comprendre l'origine des comportements observés.

Chapitre 3

**La sensibilité des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr : liens
avec les propriétés de transport.**

Introduction du chapitre

Dans le chapitre précédent, il a été montré que la sensibilité maximale théorique et le seuil de collecte complète ne sont pas atteints avec les dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr. Il a également été montré qu'il existe une dissymétrie sur la caractéristique S-V.

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'origine de ces comportements non idéaux. Pour ce faire, les propriétés de transport des porteurs de charge sont étudiées. En effet, la sensibilité, dont l'expression est développée ci-dessous, dépend de la densité, du temps de vie et de la mobilité des porteurs de charge ainsi que de la distribution du champ électrique dans le dispositif. Quantifier les propriétés de transport des porteurs de charge et la distribution du champ électrique est donc nécessaire pour comprendre les observations réalisées au chapitre précédent.

L'expression développée de la sensibilité à partir des équations (1.10), (1.1), (1.3) et (1.9) est :

$$S = \frac{1}{D \times S_{\text{electrode}}} \times (1 - e^{-\alpha L}) \times \int_0^{t_t} n_{e^-}(x(t)) \times e^{-t/\tau_{e^-}} \times \frac{q\mu_{e^-}E(x(t))}{L} dt \\ + \int_0^{t_t} n_{h^+}(x(t)) \times e^{-t/\tau_{h^+}} \times \frac{q\mu_{h^+}E(x(t))}{L} dt \quad [\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}] \quad (\text{eq. 3.1})$$

D [mGy_{air}] est la dose. $S_{\text{electrode}}$ [cm²] est la surface des électrodes du dispositif. α [cm⁻¹] est le coefficient d'absorption linéique. L [cm] est l'épaisseur du dispositif. $n_q(x(t))$ est le nombre de porteurs de charge q (électron e^- ou trous h^+) présents à la position x dans l'épaisseur du détecteur (x dépend du temps). τ_q [s] est le temps de vie des porteurs de charge q . μ_q [cm².V⁻¹.s⁻¹] est la mobilité des porteurs de charge q . q [C] est la charge élémentaire. E [V.cm⁻¹] est le champ électrique.

Le chapitre est décomposé en trois parties. Dans la première partie, la mobilité des porteurs de charge est mesurée par temps de vol laser. Dans la deuxième partie, le photocourant X est modélisé en fonction de la position d'irradiation sur la tranche des dispositifs. La modélisation de ces données permet d'émettre des hypothèses sur le produit mobilité-temps de vie et la distribution du champ électrique dans les dispositifs. Dans la troisième partie, la cohérence de ces hypothèses avec les données expérimentales de temps de vol laser et d'irradiation normale est testée.

3.1 Mobilité des porteurs de charge

Cette partie est consacrée à l'étude de la mobilité des porteurs de charge mesurée par temps de vol laser.

3.1.1 Méthode de mesure : temps de vol laser

La Figure 3.1 schématise l'expérience de temps de vol laser. Le laser utilisé est un laser N₂ pulsé de longueur d'onde 337nm et de temps d'impulsion de 800ps. Le faisceau laser est atténué par un filtre optique de coefficient de transmission $T=0.16$ avant d'irradier l'électrode semi-transparente (30nm de chrome) du dispositif Cr/MAPbBr₃/Cr testé.

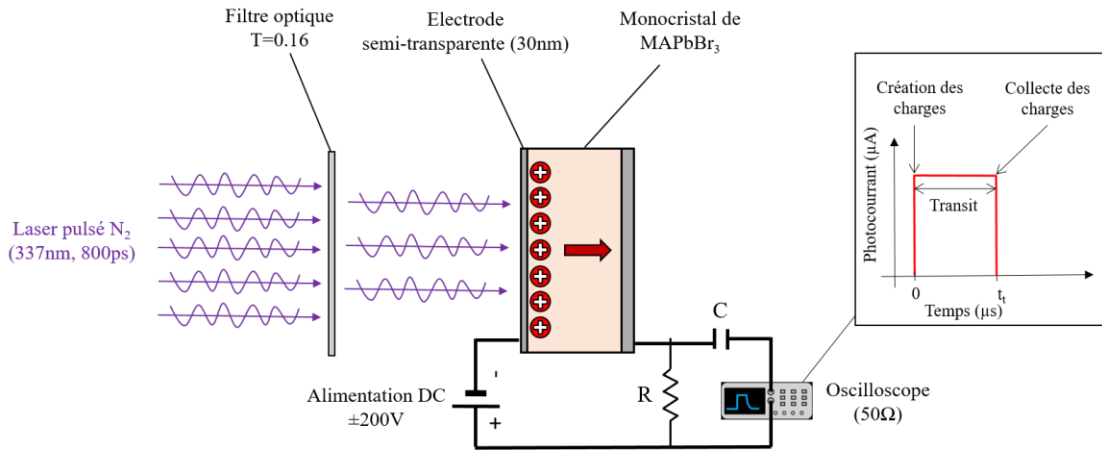


Figure 3.1 : Schéma de principe du temps de vol laser

L'absorption du faisceau laser dans la pérovskite crée un grand nombre de paires de porteurs de charge (paires électron-trou) dans la proximité immédiate (quelques dizaines de nanomètres) de l'électrode irradiée. Le dispositif étant polarisé, les charges dérivent vers leurs électrodes de collecte respectives. Les porteurs de charge pour lesquels l'électrode de collecte est l'électrode irradiée sont collectés quasi-instantanément. Les autres porteurs de charge transitent dans toute l'épaisseur du dispositif avant d'être collectés. Par exemple, si l'électrode irradiée est polarisée positivement, alors les électrons sont collectés instantanément alors que les trous doivent transiter avant d'être collectés. Le mouvement de transit des trous crée un photocourant jusqu'à

leur collecte. Il est possible de déterminer le temps de transit t_t des trous en mesurant la durée de ce photocourant. Un raisonnement similaire peut être fait pour les électrons.

La technique du temps de vol permet donc de mesurer de manière différenciée le photocourant de transit des électrons et des trous.

A partir du temps de transit, il est possible de calculer la mobilité μ des porteurs de charges.

$$\mu = \frac{L}{Et_t} [cm^2.V^{-1}.s^{-1}] \quad (\text{eq. 3. 1})$$

L [cm] est l'épaisseur du dispositif, E [V.cm⁻¹] est le champ électrique interne et t_t [s] est le temps de transit des porteurs de charge.

Dans l'hypothèse d'un dispositif sans pièges et avec un champ interne homogène, cette équation devient :

$$\mu = \frac{L^2}{Vt_t} [cm^2.V^{-1}.s^{-1}] \quad (\text{eq. 3. 2})$$

3.1.2 Impact des porteurs de charge photogénérés sur le champ électrique interne

L'irradiation laser crée un grand nombre de porteurs de charge dans un volume restreint.

Il est possible d'estimer ce nombre à partir de l'équation suivante :

$$N = \frac{E_{laser}}{E_{photon}} \times T_{filtre} \times \frac{S_{irrad}}{S_{laser}} \times T_{electrode} \quad (\text{eq. 3. 3})$$

E_{laser} [J] est l'énergie d'une impulsion laser. E_{photon} [J] est l'énergie des photons UV. T_{filtre} est le coefficient de transmission du filtre optique. S_{irrad} [cm²] est la surface de l'électrode irradiée par le faisceau X. Elle est limitée par l'ouverture du boîtier échantillon. S_{laser} [cm²] est la surface du faisceau laser sur le boîtier échantillon. $T_{electrode}$ est le coefficient de transmission de l'électrode semi-transparente.

Le Tableau 3.1 récapitule les valeurs de ces paramètres. À partir de ces valeurs, le nombre de paires de porteurs de charges créée est estimé entre 10^{10} et 10^{12} . L'incertitude provient de la valeur du coefficient de transmission de l'électrode semi-transparente.

Estimer le volume d'absorption de 95% du faisceau laser dans la pérovskite est difficile car la mesure de coefficient d'absorption est complexe. Cependant, une estimation maximale plausible du volume d'absorption peut être donnée en considérant que le faisceau incident est absorbé dans les 100 premiers nanomètres de la pérovskite. Le volume d'absorption serait alors de 10^{-5}cm^3 . Par suite, la densité de charges lors de leur création peut être estimée entre 10^{15} et 10^{17}cm^{-3} . Cette densité de charge est très supérieure à la densité de charge libre n_0 calculée à 10^9cm^{-3} à partir de l'équation (3.2).

$$n_0 = \frac{1}{\rho_{\text{dyn}} q \mu} \approx 10^9 [\text{cm}^{-3}] \quad (\text{eq. 3. 2})$$

$\rho_{\text{dyn}} [\Omega.\text{cm}]$ est la résistivité dynamique moyenne des dispositifs, $q [\text{C}]$ la charge élémentaire et $\mu [\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}]$ la mobilité des porteurs de charge.

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des valeurs des paramètres liés à l'estimation de la densité de porteurs de charges créées lors des expérience de temps de vol laser.

Symbole	Valeur	Commentaire
E_{laser}	$4 \times 10^{-4} \text{J}$	Puissance maximale du laser 500kW, durée d'une impulsion 800ps
E_{photon}	$5.9 \times 10^{-19} \text{J}$	Longueur d'onde du laser 337nm (soit 3.7eV)
T_{filtre}	0.10 - 0.50	-
S_{irrad}	$3\pi \text{mm}^2$	L'ouverture du boîtier échantillon collimate le faisceau laser.
S_{laser}	$100\pi \text{mm}^2$	-
T_{electrode}	0.01-0.002	Estimé à partir de sa valeur mesurée sur du quartz à 0.002. Ce coefficient est augmenté par la présence de MAPbBr ₃ au lieu de l'air.

Une telle concentration de charges peut engendrer une diminution importante du champ électrique à proximité de l'électrode irradiée et impacter le transit des charges. Dans ce cas, l'hypothèse du champ homogène n'est plus valable et le temps de transit mesuré dépend de la

densité de charge créée. Il est donc essentiel de vérifier que la densité des porteurs de charge créés n'engendre pas de biais sur la mesure du temps de transit.

La Figure 3.2 présente le photocourant de transit du dispositif 15 polarisé à -100V en fonction du coefficient de transmission du filtre optique. Quel que soit le coefficient de transmission du filtre optique, le temps de transit mesuré est constant et vaut environ 7.5μs. Donc, dans les conditions expérimentales utilisées, la densité de porteurs de charge créés par l'irradiation laser n'influe pas sur la mesure du temps de transit.

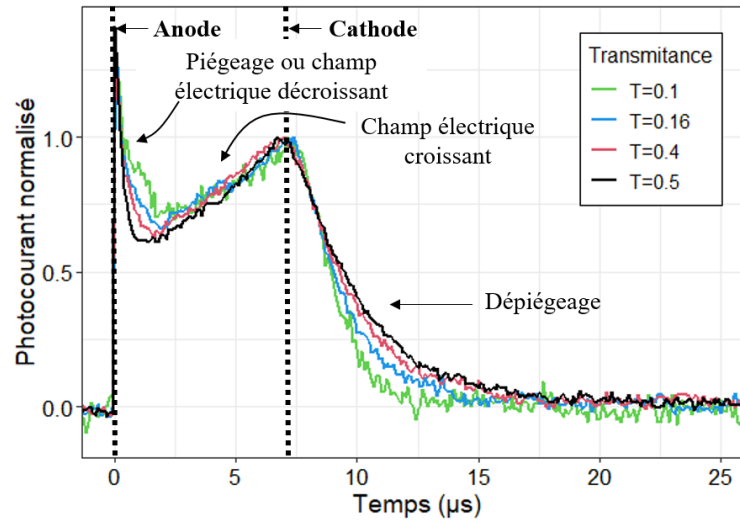


Figure 3.2 : Photocourant de transit des trous normalisé pour le dispositif 15 polarisé à -100V en fonction de la transmittance du filtre optique.

Par ailleurs, trois observations peuvent être faites sur la forme du photocourant de transit. Premièrement, le photocourant diminue drastiquement pendant la première microseconde de mesure ce qui crée un pic. Ce pic peut être attribué à une décroissance du champ électrique à proximité de l'électrode irradiée liée à la densité de charges créées. Il pourrait également être lié à des mécanismes de piégeage rapides [88]. Il est à noter que le pic est plus étroit quand la densité de porteurs augmente.

Deuxièmement, après le pic, le photocourant augmente de l'anode (électrode de collecte des électrons, à gauche sur la Figure 3.2) à la cathode (électrode de collecte des trous, à droite sur la Figure 3.2). Cela implique que la vitesse instantanée des porteurs de charge $v = \mu E$ augmente.

Si la mobilité μ est considérée comme une propriété intrinsèque des matériaux, alors l'augmentation du photocourant peut être attribuée à une augmentation du champ électrique interne de l'anode à la cathode.

Troisièmement, le photocourant diminue lentement après l'inflexion qui indique la collecte des porteurs de charge. Ce comportement peut être attribué à la collecte tardive des porteurs de charge dépiégés. De plus, plus le pic initial est étroit, plus la queue de dépiégeage est lente. Si la largeur du pic initial est attribuée à la densité de charges créées par irradiation, alors il apparaît que le temps caractéristique de dépiégeage des charges est également lié à cette densité.

Finalement, le fait que le photocourant ne soit pas constant indique que le champ électrique ne l'est probablement pas non plus. L'hypothèse du champ homogène de l'équation (3.2) est donc remise en cause. Malgré cela, le temps de transit n'est pas affecté de manière significative. Toutefois, il faut garder l'esprit que les valeurs de mobilité mesurées sont peut-être sous évaluées. La distribution du champ électrique est discutée plus en détails dans la partie 3.2.

3.1.3 Résultats expérimentaux

Les valeurs de mobilité présentées dans cette partie ont été mesurées au CEA sur les sept dispositifs listés dans le Tableau 3.2. Chacun des dispositifs a été mesuré au moins deux fois. Des expériences de temps de vol laser ont également été menées sur deux dispositifs à l'université de Surrey⁷ (montage de mesure identique), et sur trois dispositifs à la Charles University de Prague⁸ (montage de mesure différent, avec modulation de la tension, décrit dans une précédente publication [59]). Les valeurs de mobilité obtenues sont toutes cohérentes.

La mobilité de chacun des dispositifs mesurés au CEA varie en moyenne de $\pm 0.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ entre les deux séries de mesure. Cette variabilité de mesure intra-dispositif semble élevée.

⁷ Equipe de Paul Sellin.

⁸ Equipe d'Eduard Belas.

L'imprécision de mesure et la non constance du champ électrique sont des pistes d'explication quant à la variabilité de ces mesures.

La mobilité moyenne des trous mesurée sur l'ensemble des dispositifs est de $13\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1} \pm 3\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Le Tableau 3.2 récapitule les valeurs de mobilité mesurées. Les valeurs de mobilité varient entre $7\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $17\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ selon les dispositifs. Le lien entre la variabilité de la mobilité, les conditions de croissance et la qualité des cristaux est discuté dans le Chapitre 5. L'erreur sur la mobilité calculée est l'écart-type sur les mesures de mobilité de chaque dispositif.

Tableau 3.2 : Récapitulatif des paramètres géométriques et des valeurs de mobilité des dispositifs mesurées par temps de vol laser.

#	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Surface électrode (mm ²)	$\mu_{h+} (\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$\mu_{e-} (\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$
9	3.93	3.87	0.61	12.1	14.8 ± 1.3	-
15	5.7	4.8	0.88	19.6	12.1 ± 0.7	-
19	4.5	4.5	0.7	3.8	12.4 ± 0.4	20.7 ± 2.9
20	5.07	4.4	0.69	12.21	14.3 ± 1.1	-
27	5.6	4.9	0.71	18.3	7.7 ± 0.3	-
28	5.5	5.1	0.81	21.5	11.6 ± 0.6	-
31	5.9	5.9	0.96	21.6	17.1 ± 0.4	-
Moyenne	5.2	4.8	0.77	15.6	13 ± 3	

La Figure 3.3 représente les caractéristiques photocourant de trous-temps de tous les dispositifs mesurés.

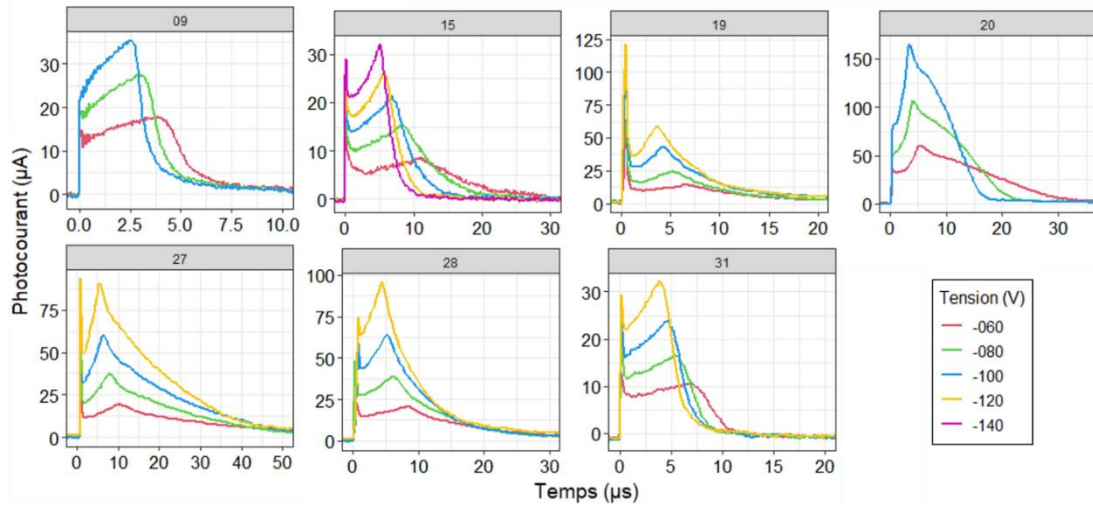


Figure 3.3 : Caractéristiques photocourant de trous-temps en fonction de la tension de polarisation des dispositifs mesurés par temps de vol laser.

Pour plus de lisibilité, les résultats d'une seule caractérisation sont présentés pour chaque dispositif.

Toutes les caractéristiques présentent une forme générale similaire à celle décrite dans la partie précédente. Le photocourant débute par un pic plus ou moins marqué. Il augmente ensuite quasi-linéairement de l'anode (électrode de collecte des électrons) vers la cathode (électrode de collecte des trous). Enfin, il diminue après l'inflexion marquant la collecte de la majorité des porteurs de charge.

Il est à noter que les temps de transit maximum mesurés pour les trous sont d'environ 10µs. Le temps de vie des trous est au moins supérieur au temps de transit. Cela donne une estimation du temps de vie minimal des trous supérieur à 10µs.

La Figure 3.4 représente les caractéristiques L^2/V -temps de transit de tous les dispositifs mesurés par temps de vol laser en configuration trous. Pour plus de lisibilité, les données tirées d'une seule caractéristique photocourant-temps pour chaque dispositif sont affichées.

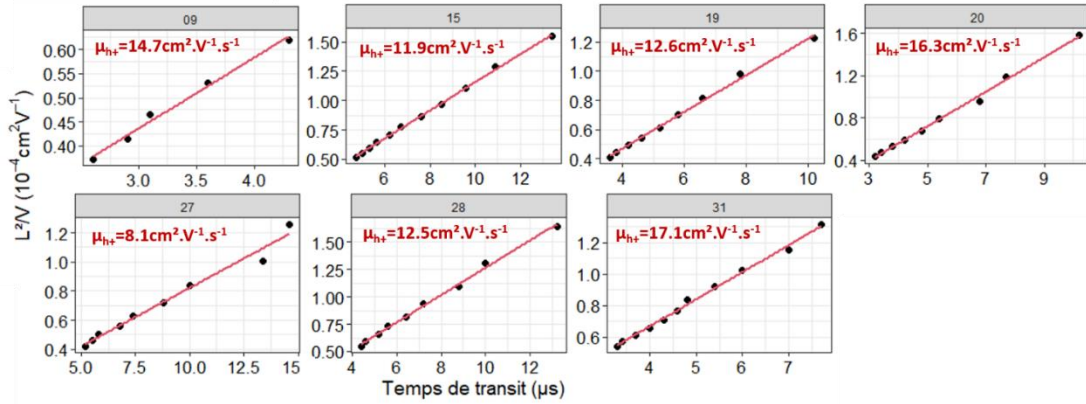


Figure 3.4 : Calcul de la mobilité des trous des dispositifs à partir des temps de transit mesurés sur la première caractéristique photocourant-temps de chaque dispositif.

La mobilité des électrons n'a pu être mesurée que sur le dispositif 19. Sur les autres dispositifs l'inflexion du photocourant n'était pas visible et ne permettait donc pas de mesurer le temps de transit des électrons. La Figure 3.6 illustre cela avec l'exemple du dispositif 15.

Le dispositif 19 a été mesuré deux fois. La mobilité moyenne des électrons mesurée sur ce dispositif 19 est de $20.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \pm 2.9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 3.2). L'incertitude sur cette mesure vient de la difficulté d'évaluer le temps de transit avec précision sur les caractéristiques photocourant-temps. En effet, l'inflexion du photocourant est arrondie et la forme du photocourant de transit varie entre les caractérisations. Les Figure 3.5A et B représentent les caractéristiques photocourant-temps du dispositif 19 pour la première et la deuxième caractérisation. La Figure 3.5C représente les caractéristiques L^2/V -temps de transit des deux caractérisations du dispositif 19.

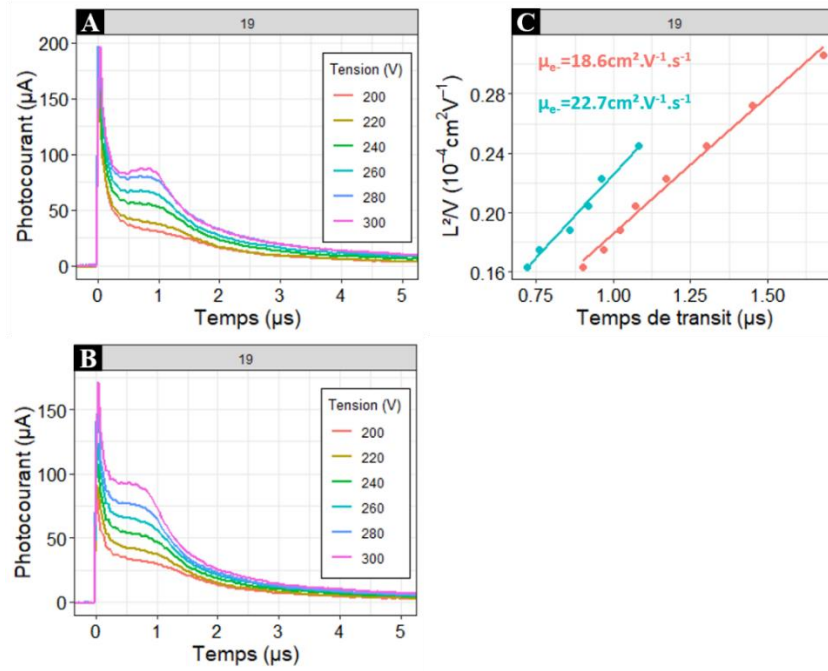


Figure 3.5 : A) et B) Première et deuxième caractéristiques photocourant d'électrons-temps du dispositif 19 en fonction de la tension de polarisation. C) Calcul de la mobilité des électrons du dispositif 19 pour la première (en rouge) et la deuxième caractérisation (en bleu). La valeur de la mobilité des électrons n'a pas été mesurée de manière aussi fiable que celle des trous puisqu'elle n'a pu être mesurée que sur un seul dispositif. Cependant, les valeurs mesurées semblent indiquer que les mobilités des trous et des électrons sont du même ordre de grandeur.

Par ailleurs, la difficulté de mesure de la mobilité des électrons laisse à penser que le temps de vie des électrons est inférieur à celui des trous. En effet, l'inflexion indiquant la collecte des électrons n'est pas visible, ou n'est visible que pour des tensions de polarisations élevées (cas du dispositif 19). Le libre parcours moyen des électrons ($\mu_e \cdot \tau_e \cdot E$) est donc inférieur à celui des trous. Or, si cette différence ne provient pas de la mobilité, elle doit provenir du temps de vie des porteurs de charge ou d'un dopage résiduel de type p.

Une estimation du temps de vie des électrons peut être faite à partir des Figures 3.5 et 3.6.

Sur la Figure 3.5, le temps de transit maximal mesuré est d'environ 1 μ s. Cela donne une estimation du temps de vie minimal des électrons.

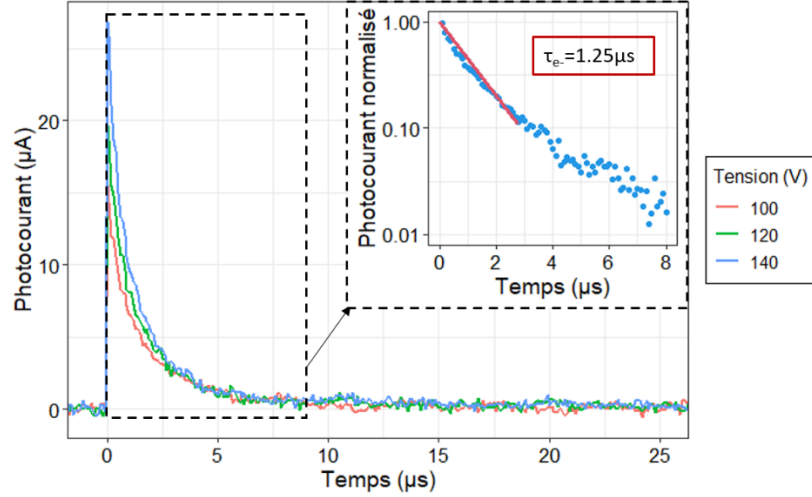


Figure 3.6 : Caractéristique photocourant-temps des électrons du dispositif 15 en fonction de la tension de polarisation.

La Figure 3.6 représente la caractéristique photocourant d'électrons-temps du dispositif 15. À gauche, la caractéristique est représentée en échelle linéaire, à droite, elle est représentée en échelle semi-logarithmique. La droite rouge modélise la densité du photocourant des électrons à partir l'expression du théorème de Ramo dérivé de l'équation (1.5) à laquelle un terme de piégeage est ajouté :

$$i_{e-} = n_{e-}(x(t)) \times \exp\left(\frac{-t}{\tau_{e-}}\right) \times \frac{q\mu_{e-}E(x(t))}{L} \quad (\text{eq. 3. 3})$$

Un temps de vie de 1.25 μ s permet de modéliser les données expérimentales. Cette valeur donne une estimation pour le temps de vie maximal des électrons.

Le temps de vie des électrons est donc estimé à 1 μ s alors que le temps de vie des trous est estimé à un minimum de 10 μ s.

3.1.4 Discussion

La différence hypothétique de temps de vie entre les électrons et les trous pourrait expliquer que les valeurs de sensibilité mesurées n'atteignent pas la sensibilité théorique maximale et que la collecte ne soit pas totale. En effet, si une partie des électrons est piégée, leur induction n'est pas totale. La valeur de sensibilité mesurée est alors limitée par les phénomènes de piégeage des électrons.

Cette différence de temps de vie pourrait également expliquer la dissymétrie observée sur les caractéristiques S-V. Dans la configuration de test utilisée, pour les tensions de polarisation négatives appliquées sur l'électrode irradiée, les sensibilités mesurées sont inférieures à celles mesurées pour les tensions de polarisation positives appliquées sur cette même électrode. Dans l'hypothèse d'un temps de vie des électrons inférieur à celui des trous, cette différence peut s'expliquer aisément. En effet, lors de l'irradiation X des dispositifs, le nombre de paires de porteurs de charge créées est plus grand près de l'électrode irradiée que plus loin dans l'épaisseur (Figure 3.7).

Si l'électrode irradiée est polarisée positivement, alors les électrons ont une distance plus faible à parcourir que les trous avant d'être collectés. Dans le contexte d'une collecte totale des porteurs de charge, les trous contribuent plus au photocourant totale car leur distance de transit est plus grande que celle des électrons. Si l'électrode irradiée est polarisée négativement alors ce sont les trous qui ont une distance plus faible que les électrons à parcourir. Les électrons devraient contribuer plus au photocourant totale. Cependant, si le temps de vie des électrons est trop faible, ils sont piégés avant d'atteindre leur électrode de collecte et l'induction n'est pas totale. Le photocourant mesuré est alors limité par le piégeage des électrons.

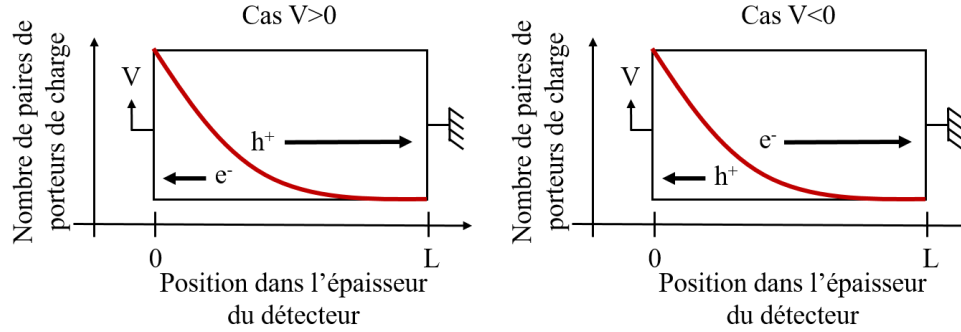


Figure 3.7 : Schéma explicatif de la collecte des charges lors des expériences d'irradiation normale. L'irradiation X est réalisée sur l'électrode polarisée.

3.1.5 Conclusion de la partie

La technique du temps de vol laser permet de mesurer la mobilité des électrons et des trous de manière différenciée. La mobilité des trous a été mesurée de manière reproductible sur sept dispositifs à $13\text{cm}^2.\text{V}^{-1} \pm 3\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.$ La mobilité des électrons n'a pu être mesurée que sur le dispositif $19 \text{ à } 20.7\text{cm}^2.\text{V}^{-1} \pm 2.9\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.$

Les valeurs de mobilité des monocristaux de MAPbBr₃ publiées dans la littérature sont comprises entre $28.4\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $217\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour les trous et entre $60\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $135\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour les électrons [55], [59], [72], [73], [89], [90]. Ces valeurs semblent élevées par rapport aux résultats obtenus dans cette thèse. Cependant, dans la plupart des cas, les calculs de mobilité des trous publiés sont réalisés à partir de photocourants de transit dispersifs, dont l'inflexion est peu visible. Les données sont affichées en échelle log-log pour estimer le temps de transit. La précision de ces valeurs de mobilité est donc sujette à discussion. Quant au calcul de la mobilité des électrons, il est soit absent, soit présenté comme impossible à cause d'un temps de vie des électrons trop faible, soit réalisé avec la méthode discutable décrite précédemment.

La difficulté de mesurer la mobilité des électrons semble indiquer que le temps de vie des électrons est plus faible que celui des trous $\tau_{e^-} < \tau_{h^+}$. Les données de temps de vol laser

permettent d'estimer un temps de vie des électrons d'environ 1 μ s et un temps de vie des trous à 10 μ s au minimum. Si cette hypothèse est confirmée elle pourrait expliquer que les valeurs de sensibilité théorique maximales ne sont pas atteintes. Une différence importante entre les temps de vie des électrons et des trous pourrait également expliquer la dissymétrie observée sur les caractéristiques S-V.

Enfin, la forme des photocourants de trous mesurés par temps de vol laser semble indiquer deux choses. D'une part, qu'il existe des mécanismes de piégeage-dépiégeage dans les dispositifs. D'autre part, que le champ électrique interne des dispositifs n'est pas homogène. Toutefois, l'expérience de temps de vol laser n'est pas résolue spatialement. Rien ne peut donc être affirmé sur la continuité et la forme du champ électrique dans le volume des dispositifs.

3.2 Propriétés de transport et distribution du champ électrique interne

L'objectif de cette partie est de tester les hypothèses énoncées dans la partie précédente : $\tau_e < \tau_{h+}$ et E non homogène. Pour cela les dispositifs sont mesurés en irradiation par la tranche. Cette technique permet de sonder à la fois la distribution du champ électrique dans le volume des dispositifs et de mettre en avant les différences pouvant exister entre les propriétés de transport (produits $\mu\tau$) des électrons et des trous.

3.2.1 Méthode de mesure : irradiation par la tranche

L'irradiation par la tranche consiste à balayer l'épaisseur des dispositifs avec un faisceau X collimaté par une fente d'environ 100 μ m (Figure 3.8).

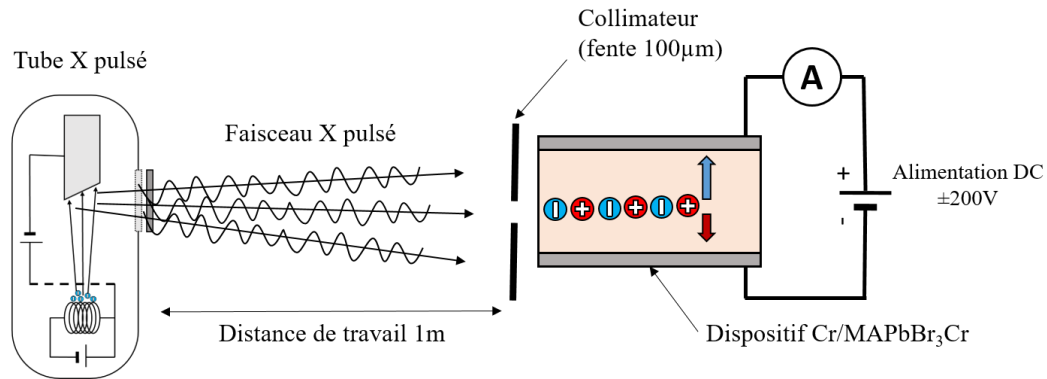


Figure 3.8 : Schéma de principe de la mesure d'irradiation par la tranche.

La largeur de la fente est réglée manuellement à l'aide d'un gabarit de 100 μ m d'épaisseur. Le balayage est réalisé sur toute l'épaisseur par pas de 100 μ m. Pour chaque position de balayage, le dispositif testé est irradié par 10 impulsions X. Les paramètres de configuration du tube X sont les mêmes que ceux utilisés dans le Chapitre 2. Ils sont rappelés dans le Tableau 3.3. Le photocourant moyen est mesuré pour chaque position de balayage.

J'ai conçu le montage d'irradiation par la tranche spécifiquement pour cette thèse.

Tableau 3.3 : Récapitulatif des paramètres de configuration du tube X pour les mesures d'irradiation par la tranche.

Tension de tube	70kV _p
Energie moyenne des photons X	50keV
Courant de tube	100mA
Filtration	0.8mm Be, 23.5mm Al (conditions RQA5)
Largeur des impulsions	100ms
Fréquence des impulsions	4Hz
Distance de travail	1m

Le photocourant mesuré peut être modélisé par l'équation suivante, dérivée de l'équation (1.7) :

$$I_{mes} = \frac{1}{t_{mes}} \left[\int_0^{t_t} n_{e^-}(x(t)) \times \frac{q\mu_{e^-}E(x(t))}{L} dt + \int_0^{t_t} n_{h^+}(x(t)) \times \frac{q\mu_{h^+}E(x(t))}{L} dt \right] \text{ (eq. 3.4)}$$

L'équation (3.4) montre que le photocourant dépend à la fois de la mobilité μ , du temps de vie τ et du champ électrique E . La contribution des électrons et des trous au photocourant mesuré dépend de la position de balayage. Plus l'irradiation est réalisée près de l'anode (électrode de collecte des électrons), plus la contribution des trous est importante. À l'inverse, plus de l'irradiation est réalisée près de la cathode (électrode de collecte des trous), plus la contribution des électrons est importante. À la limite, lorsque l'irradiation est réalisée au niveau de l'anode, respectivement de la cathode, seuls les trous, respectivement les électrons, contribuent au photocourant mesuré. Les expériences d'irradiation par la tranche permettent donc de sonder la distribution du champ électrique le long de l'épaisseur des dispositifs et les différences de produit $\mu\tau$ entre les électrons et les trous.

Lors des expériences d'irradiation par la tranche, le nombre moyen de paires de porteurs de charge générées lors de chaque impulsion est estimé à 10^9 avec l'équation suivante :

$$N_{mesure} = \frac{E_{ph}}{W_{\pm}} \times 3.0174 \times 10^6 \times D \times S_{irrad} \text{ (eq. 3.5)}$$

$E_{ph}/W_{\pm}$ est le nombre de paires générées par un photon X (voir équation (1.3)). Dans la norme IEC 62220 [21], le nombre de photons X par unité de surface et de dose dans les conditions de la mesure est $3.0174 \times 10^6 \text{ [cm}^{-2} \cdot \mu\text{Gy}^{-1}]$. $D \text{ [}\mu\text{Gy]}$ est la dose pour une impulsion, égale à $14 \mu\text{Gy}$ dans les conditions de la mesure (Figure 2.8). $S_{\text{irrad}} \text{ [cm}^2\text{]}$ est la surface irradiée, $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.

Le volume dans lequel les porteurs de charge sont générés est estimé à $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ à partir des paramètres géométriques moyens des dispositifs, de la largeur de la fente de collimation et de la longueur d'absorption des photons X de 50keV. Donc la densité de porteurs générée est de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Cette densité est inférieure de 3 à 5 ordres de grandeurs à celle générée lors des expériences de temps de vol laser (10^{15} - 10^{17} cm^{-3}), et supérieure de 3 ordres de grandeurs à la densité de charge intrinsèque (10^9 cm^{-3}). Ces considérations indiquent que le champ électrique est moins perturbé par la génération des porteurs de charges lors des expériences d'irradiation par la tranche que lors des expériences de temps de vol laser.

3.2.2 Résultats expérimentaux

Les expériences d'irradiation par la tranche ont été réalisées sur les dispositifs mesurés par temps de vol laser dont l'épaisseur est supérieure à 0.8mm. La taille de la fente de collimation rend difficile la mesure sur les dispositifs d'épaisseur plus faible. Pour chacun des dispositifs testés, le photocourant moyen a été mesuré en fonction de la position d'irradiation pour quatre tensions de polarisation : -40V, -20V, +20V et +40V. Les dispositifs testés sont listés dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Récapitulatif des paramètres géométriques de dispositifs testés en irradiation par la tranche.

#	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Surface électrode (mm ²)
15	5.7	4.8	0.88	19.6
28	5.5	5.1	0.81	21.5
31	5.9	5.9	0.96	21.6

La Figure 3.9 représente les caractéristiques photocourant-position d'irradiation des dispositifs testés en irradiation par la tranche. L'électrode 1 est à la masse et l'électrode 2 est polarisée.

Les caractéristiques positives correspondent à la polarisation négative de l'électrode 2. Dans ce premier cas, l'électrode 1 est l'anode et l'électrode 2 est la cathode. Les caractéristiques négatives correspondent à la polarisation positive de l'électrode 2. Dans ce deuxième cas, l'électrode 1 est la cathode et l'électrode 2 est l'anode. Lorsque l'irradiation est réalisée près de l'anode, les trous doivent transiter sur toute l'épaisseur avant d'être collectés alors que les électrons sont collectés quasi-instantanément. Les trous sont les contributeurs majoritaires du photocourant mesuré. À l'inverse, lorsque l'irradiation est réalisée près de la cathode, les électrons sont les contributeurs majoritaires du photocourant mesuré.

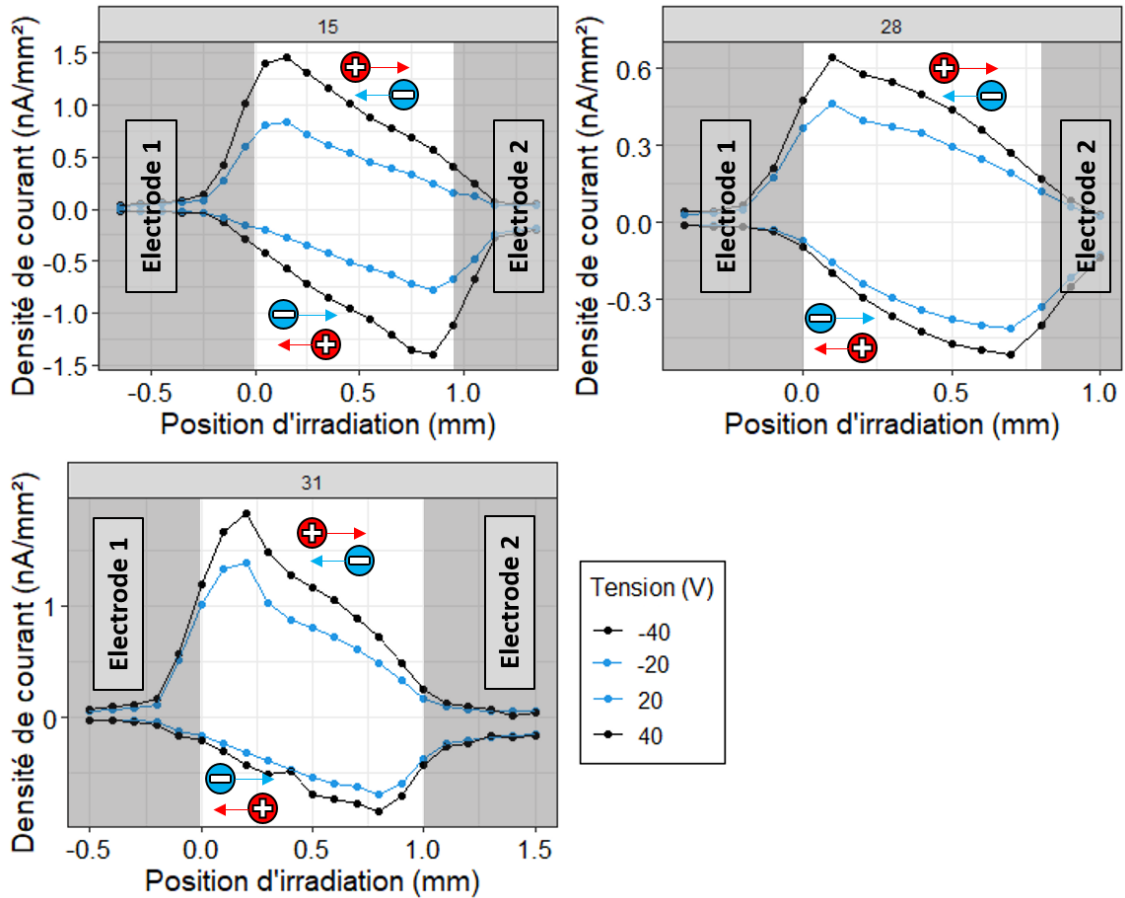


Figure 3.9 : Caractéristiques photocourant-position d'irradiation des dispositifs testés en irradiation par la tranche.

Il est à noter la densité de courant mesurée pour des positions d'irradiation hors de la tranche du dispositif devraient être nulle quelle que soit la tension de polarisation. Cependant, il existe une incertitude sur la largeur de la fente et sur la qualité de la collimation du faisceau X incident autour de la fente. Cela implique que lorsque la fente est proche des bords, le dispositif peut absorber quelques photons X. Un photocourant peut donc être mesuré pour des positions qui semblent être en dehors de l'épaisseur du dispositif.

La Figure 3.9 montre que pour tous les dispositifs testés le photocourant mesuré diminue entre l'anode et la cathode. Le photocourant est continu dans toute l'épaisseur ce qui indique que le champ électrique l'est également. Cela conforte les résultats de temps de vol laser.

La diminution du photocourant peut avoir trois origines possibles :

- Hypothèse 1 : Une distribution du champ électrique décroissante de l'anode à la cathode. Dans ce cas, les propriétés de transport sont considérées comme équivalentes ($\mu\tau_e \approx \mu\tau_h$).
- Hypothèse 2 : Des propriétés de transport des électrons inférieures à celles des trous ($\mu\tau_e < \mu\tau_h$). Dans ce cas, la distribution du champ est considérée homogène dans l'échantillon ($E=V/L$).
- Hypothèse 3 : Des propriétés de transport des électrons inférieures à celles des trous ($\mu\tau_e < \mu\tau_h$) et une distribution du champ électrique non homogène dans le volume de l'échantillon.

3.2.3 Modélisation théorique

L'objectif de cette sous-partie est de tester une à une les hypothèses qui viennent d'être formulées. Le test est réalisé en modélisant les données expérimentales avec l'équation (3.3). Pour plus de simplicité, seules les données du dispositif 15 polarisé à -40V sont utilisées pour illustrer les propos. Les résultats de modélisation des autres dispositifs sont discutés dans le texte.

3.2.3.1 Hypothèse 1

L'hypothèse 1 consiste à considérer que la forme décroissante du photocourant peut être expliquée par la distribution du champ électrique. Un champ linéairement décroissant de l'anode à la cathode provient d'une répartition homogène de charges négatives dans le cristal, donc d'un cristal dopé n.

Soit n [cm⁻³] la densité de charge répartie de manière homogène dans un cristal 1D d'épaisseur L . La densité linéique de charge est :

$$\rho(x) = \frac{n \times q}{L} \quad (\text{eq. 3. 6})$$

Avec q [C] la charge élémentaire.

Le champ généré par cette répartition de charge est :

$$E(x) = \int_0^L \frac{\rho(x)}{\epsilon_0} dx = \frac{nq}{L\epsilon_0} x + B \quad (\text{eq. 3. 7})$$

Avec ϵ_0 [F.cm⁻¹] la permittivité du vide et B [V.cm⁻¹] une constante.

Les conditions aux limites sont définies par la tension de polarisation appliquée sur le dispositif. L'électrode 1 est à la masse, $V(x = 0) = 0$ et l'électrode 2 est polarisée à la tension V , $V(x = L) = V$.

$$V(x) = \int_0^L -E(x) dx = -\frac{nq}{2L\epsilon_0} x^2 - Bx + C \quad (\text{eq. 3. 8})$$

C [V] est une constante. Les conditions aux limites impliquent :

$$C = 0 \text{ et } B = -\left(\frac{nq}{2\epsilon_0} + \frac{V}{L}\right) \quad (\text{eq. 3. 9})$$

Donc le champ généré par la densité de charge n est le suivant :

$$E(x) = \frac{nq}{L\epsilon_0} x - \left(\frac{nq}{2\epsilon_0} + \frac{V}{L}\right) = Ax + B \quad (\text{eq. 3. 10})$$

Pour un dispositif et une tension de polarisation donnée, le seul paramètre inconnu du champ est la densité de charges n . La densité de charge doit être telle que, quelle que soit la position dans l'épaisseur, le champ ne soit pas nul. Dans le cas décrit, cela se traduit par :

$$A \times L + B > 0 \quad (\text{eq. 3. 11})$$

$$n > \frac{2V\epsilon_0}{Lq} = -5.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3} \quad (\text{eq. 3. 12})$$

Une densité de charge inférieure à $5.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ en valeur absolue permet d'assurer un champ non nul dans toute l'épaisseur du dispositif.

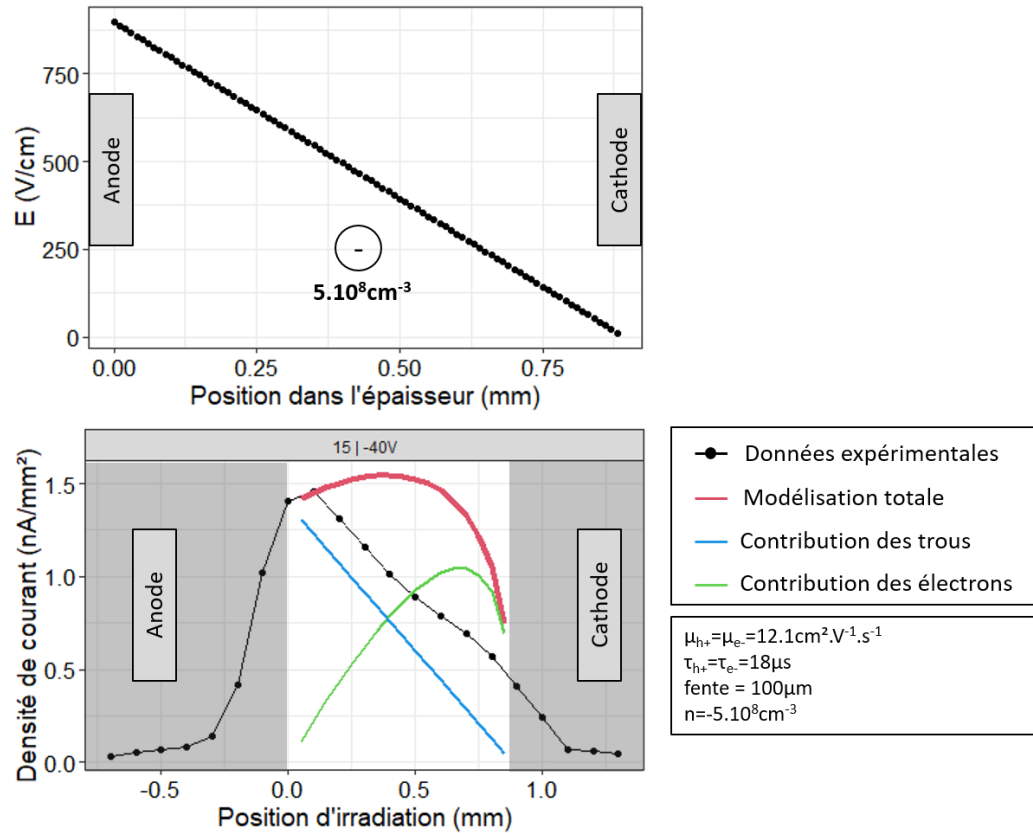


Figure 3.10 : En haut, représentation de la distribution du champ le long de l'épaisseur du dispositif pour une densité de charge de $-5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ répartie de manière homogène. En bas, modélisation des données expérimentales d'irradiation par la tranche du dispositif 15 polarisé à -40V pour l'hypothèse 1.

La Figure 3.10 représente la modélisation des données expérimentales du dispositif 15 polarisé à -40V dans le cas de l'hypothèse 1. Les données sont modélisées pour une densité de charge de $-5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, donc pour la pente du champ la plus élevée possible, et pour des produits $\mu\tau$ d'électrons et de trous équivalent ($2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ environ).

La valeur de $\mu\tau$ a été choisie à partir des valeurs de mobilité mesurées et des valeurs de temps de vie estimées dans la partie 3.1. Cette valeur correspond bien à la gamme des produits $\mu\tau$ rapportées dans la littérature pour MAPbBr₃ (Tableau 1.5).

Le graphique du haut représente la distribution du champ dans l'épaisseur du dispositif. Le graphique du bas représente la modélisation des données expérimentales (en noir) par l'équation (3.4). Le tracé rouge représente le modèle complet, les tracés bleu et vert représentent respectivement la contribution des trous et des électrons au modèle.

L'hypothèse 1 ne permet pas de modéliser les données expérimentales du dispositif 15. Cette conclusion est valable pour tous les dispositifs testés. Donc la distribution du champ électrique ne permet pas, à elle seule, d'expliquer les données d'irradiation par la tranche des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr.

3.2.3.2 Hypothèse 2

L'hypothèse 2 consiste à considérer que la forme décroissante du photocourant peut être expliquée par les propriétés de transport de charge : $\mu\tau_e < \mu\tau_h$. La distribution du champ dans l'épaisseur de l'échantillon est considérée homogène : $E(x) = -\frac{V}{L} \approx 450 \text{ V/cm}$.

La Figure 3.11 représente la modélisation des données expérimentales du dispositif 15 polarisé à -40V dans le cas de l'hypothèse 2. Les paramètres de modélisation sont listés à droite de la figure. Les mobilités et les temps de vie des électrons et des trous ont été choisis pour correspondre aux mobilités mesurées et aux temps de vie estimées dans la partie 3.1. L'ouverture de la fente du collimateur étant réglée manuellement, sa valeur peut varier autour de la valeur cible de 100 μm .

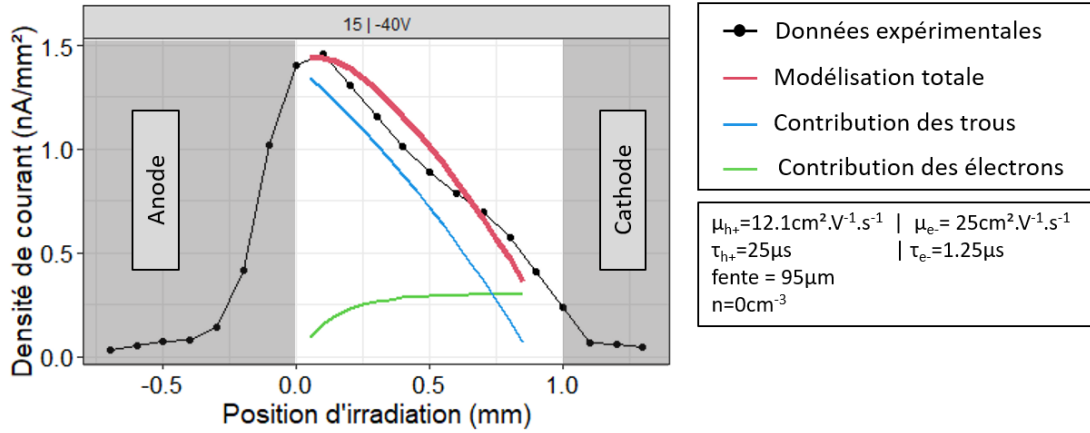


Figure 3.11 : Modélisation des données expérimentales d'irradiation par la tranche du dispositif 15 polarisé à -40V pour l'hypothèse 2. La distribution du champ électrique est considérée comme homogène.

L'hypothèse 2 permet de modéliser la forme générale du photocourant du dispositif 15. Cependant, un décalage subsiste entre les données expérimentales et la modélisation. Cette conclusion est valable pour les trois dispositifs polarisés à -40V. Les paramètres de modélisation varient selon les dispositifs entre $11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $17 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les mobilités de trous, entre $18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les mobilités d'électrons, entre 7 et 25 μs pour les temps de vie des trous, entre 0.5 et 1.5 μs pour les temps de vie des électrons et entre 95 et 115 μm pour la largeur de la fente.

Les propriétés de transport de charge permettent donc d'expliquer la forme générale du photocourant d'irradiation par la tranche mais il existe un écart entre les données expérimentales et la modélisation.

3.2.3.3 Hypothèse 3

L'hypothèse 3 consiste à considérer que la forme décroissante du photocourant est liée à la fois aux propriétés de transport de charge ($\mu\tau_e < \mu\tau_{h+}$), et à une distribution inhomogène du champ électrique.

La distribution inhomogène choisie en tant qu'hypothèse est un champ en forme de baignoire : c'est-à-dire qu'il est plus élevé près des électrodes que dans le volume (Figure 3.12.B). Cela implique qu'il existe une distribution de charges au voisinage de chaque électrode. Ces charges ont un signe opposé à la polarisation de l'électrode près de laquelle elles sont accumulées.

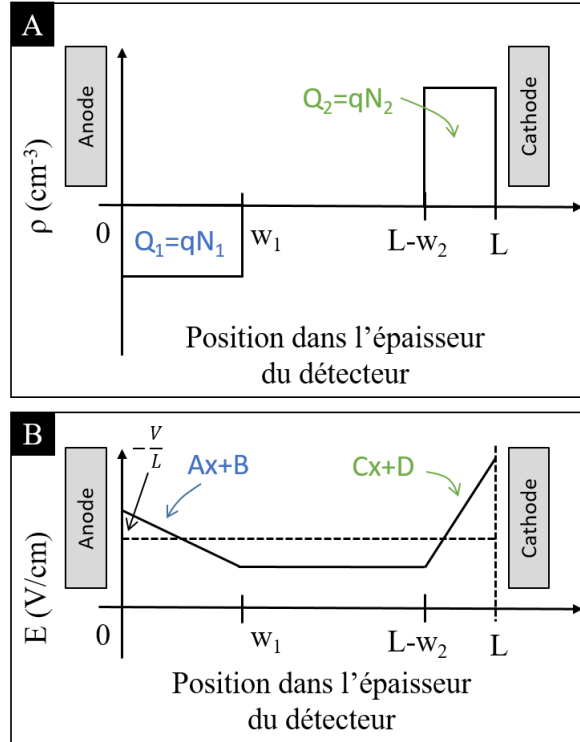


Figure 3.12 : A) Schéma représentatif de la répartition des charges liée à la migration des défauts chargés. B) Schéma représentatif de la distribution du champ électrique engendré par la répartition de charge de la Figure A. Le trait horizontal en pointillés représente la distribution homogène du champ à l'état initial.

Ce choix est fait car la forme de baignoire a un sens physique si l'on prend en compte les phénomènes de migration et l'accumulation aux interfaces des défauts mobiles chargés positivement (ex : lacunes de brome V_{Br}^+ , interstitiel de méthylammonium MA_i^+ , interstitiel de plomb Pb_i^{2+} ...) et chargés négativement (interstitiels de brome Br_i^- , lacunes de

méthylammonium V_{MA}^- , lacunes de plomb V_{Pb}^{2-} ...) [80], [91]. Les phénomènes de migration ioniques sont discutés en détails dans le Chapitre 4.

Considérons un dispositif contenant une densité de défauts mobiles chargés négativement N_1 et une densité défauts mobiles chargées positivement N_2 . Considérons pour plus de simplicité que ces densités sont équivalentes ($N_1 \approx N_2$), et qu'à l'état initial elles sont réparties de manière homogène dans le cristal. La densité de charge volumique globale est donc nulle.

Si une tension V est appliquée sur l'électrode 2 du dispositif, alors il existe un champ électrique constant égal à $-V/L$ dans l'échantillon. Ce champ entraîne la migration des défauts chargés négativement vers l'électrode positive et des défauts chargés positivement vers l'électrode négative.

Soit un dispositif polarisé pendant un temps t_{polar} . La Figure 3.12.A schématise la répartition des charges dans le dispositif à t_{polar} . Les paramètres w_1 , respectivement w_2 , représentent les longueurs à partir des électrodes 1, respectivement 2, dans lesquelles les défauts mobiles chargés négativement, respectivement les défauts mobiles chargés positivement, sont localisés à l'instant t_{polar} . Ces longueurs sont liées aux mobilités respectives des porteurs de charge. Plus la mobilité d'un type de défauts est élevée, plus la longueur w est faible. Pour plus de simplicité, seule la conduction des défauts chargés est prise en compte, la diffusion est négligée. Cela explique la limite franche entre des zones de distribution des charges à w_1 et w_2 .

L'équation (3.13) formalise la répartition de la densité de charge linéique dans le cristal présentée dans la Figure 3.12.A :

$$\rho(x) = \begin{cases} \frac{Q_1}{w_1}, & x \in [0; w_1] \\ 0, & x \in [w_1; L - w_2] \\ \frac{Q_2}{L - w_2}, & x \in [L - w_2; L] \end{cases} \quad (\text{eq. 3. 13})$$

Cette répartition de charges entraîne la déformation du champ électrique initial. La Figure 3.12.B schématise le champ résultant de la répartition de charge de la Figure 3.12.A.

$$E(x) = \begin{cases} \frac{Q_1}{\varepsilon_0 w_1} + B = Ax + B, & x \in [0; w_1] \\ Aw_1 + B = C(L - w_2) + D & x \in [w_1; L - w_2] \\ \frac{Q_2}{\varepsilon_0 (L - w_2)} + D = Cx + D, & x \in [L - w_2; L] \end{cases} \quad (\text{eq. 3. 14})$$

Les valeurs des constantes B et D peuvent être déterminées à partir de la neutralité électrique.

$$B = -\frac{V}{L} - Aw_1 + \frac{Aw_1^2}{2L} - \frac{C(L - w_2)w_2}{2L} \text{ et } D = Aw_1 + B - C(L - w_2) \quad (\text{eq. 3. 15})$$

La Figure 3.13 représente la modélisation des données expérimentales du dispositif 15 polarisé à -40V dans le cas de l'hypothèse 3. Les paramètres de modélisation sont listés à droite de la figure. Les mobilités et les temps de vie des électrons et des trous ont été choisi pour correspondre aux mobilités mesurées et aux temps de vie estimés dans la partie 3.1.

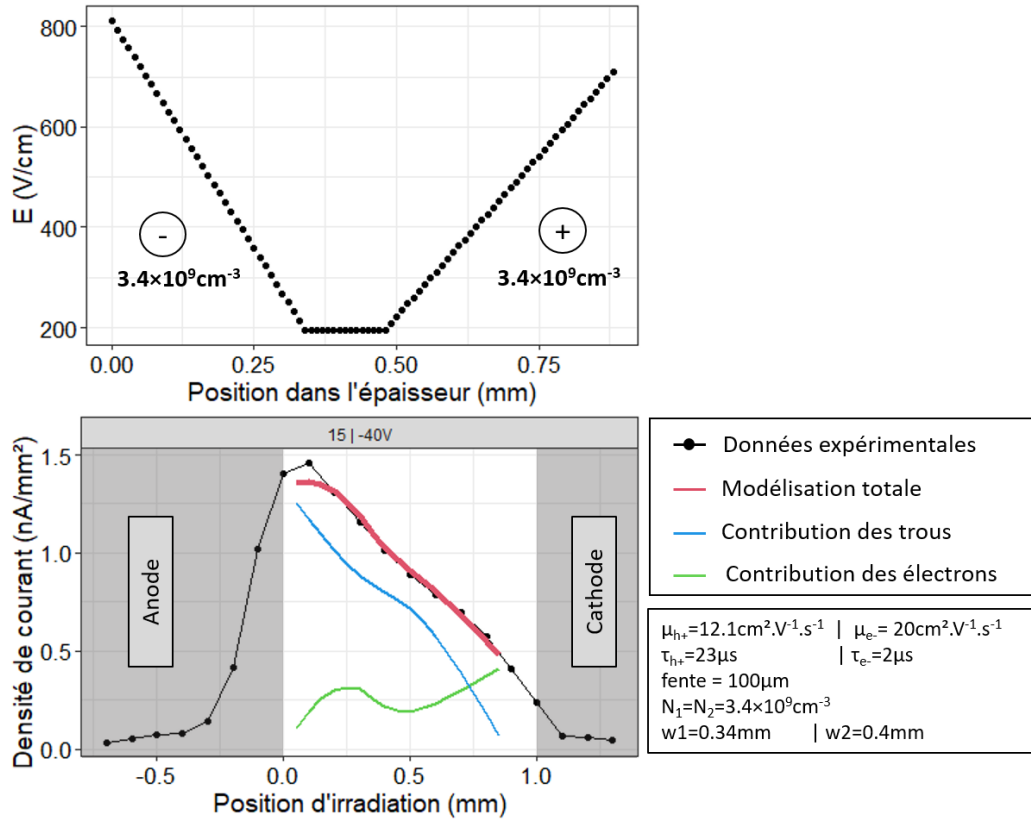


Figure 3.13 : En haut, représentation de la distribution du champ le long de l'épaisseur du dispositif pour une densité défauts chargés de $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. En bas, modélisation des données expérimentales d'irradiation par la tranche du dispositif 15 polarisé à -40V pour l'hypothèse 3.

L'hypothèse 3 permet de modéliser de manière plus fine le photocourant du dispositif 15 polarisé à -40V. Cette conclusion est valable pour les trois dispositifs polarisés à -40V. Toutefois, les paramètres de modélisation varient selon les dispositifs entre $11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $17 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les mobilités de trous, entre $15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les mobilités d'électrons, entre 10 et 15 μs pour les temps de vie des trous, entre 0.4 et 1 μs pour les temps de vie des électrons, entre 5×10^8 et $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ pour les densité de lacunes, entre 0.14 et 0.35 mm pour w_1 et entre 0.2 et 0.6 mm pour w_2 .

Notons que les valeurs de w_2 estimées lors des modélisations sont supérieures aux valeurs de w_1 quel que soit le dispositif. Cela pourrait indiquer une mobilité des défauts mobiles chargés négativement supérieure aux défauts mobiles chargés positivement.

Par ailleurs, le modèle, tel qu'il est décrit, implique que la distribution du champ évolue avec le temps. En effet, la distribution des défauts chargés dans le dispositif évolue avec la durée de polarisation. Il est possible de considérer que lorsqu'un dispositif est polarisé il existe une phase transitoire pendant laquelle les défauts chargés migrent et s'accumulent aux interfaces. Cette phase devrait s'arrêter lorsque le champ électrique interne créé par l'accumulation de ces porteurs de charge compense le champ appliqué. Toutefois, cette explication ne prend pas en compte la réactivité possible des défauts chargés avec les électrodes. En effet, la littérature montre que selon le type d'électrode il peut exister des réactions importantes aux interfaces pérovskite-électrode [81], [92]. Cette réactivité pourrait être une source d'instabilité temporelle pour le champ électrique.

Pour résumer, l'hypothèse d'un produit $\mu\tau$ des électrons plus faible que celui des trous, couplée à l'hypothèse d'une distribution du champ électrique en forme de baignoire, permet d'expliquer la forme du photocourant d'irradiation par la tranche.

3.2.4 Conclusion de la partie

Le photocourant d'irradiation par la tranche peut être modélisé en considérant les hypothèses suivantes : $\mu\tau_e < \mu\tau_{h+}$ et E en forme de baignoire. La différence entre les propriétés de transport des électrons et des trous et donc confirmée. L'hypothèse d'un champ en baignoire a été choisie car elle est cohérente avec la migration de défauts chargés dans le matériau. Elle permet d'expliquer les résultats d'irradiation X collimaté par la tranche. Cependant, sa validité doit être vérifiée pour les données expérimentales de temps de vol laser et d'irradiation normale. C'est l'objet de la partie suivante. Enfin, les résultats d'irradiation par la tranche montrent que la distribution du champ électrique est continue dans tout le volume des dispositifs.

3.3 Corrélation entre les techniques de mesure

L'objectif de cette partie est de vérifier si l'hypothèse d'une distribution du champ électrique en baignoire (hypothèse 3 de la partie précédente) est cohérente avec les résultats de temps de vol laser et d'irradiation normale.

La Figure 3.14 représente la modélisation des données expérimentales en temps de vol laser du dispositif 15 polarisé à -60V (en bas) et la distribution du champ électrique supposé (en haut).

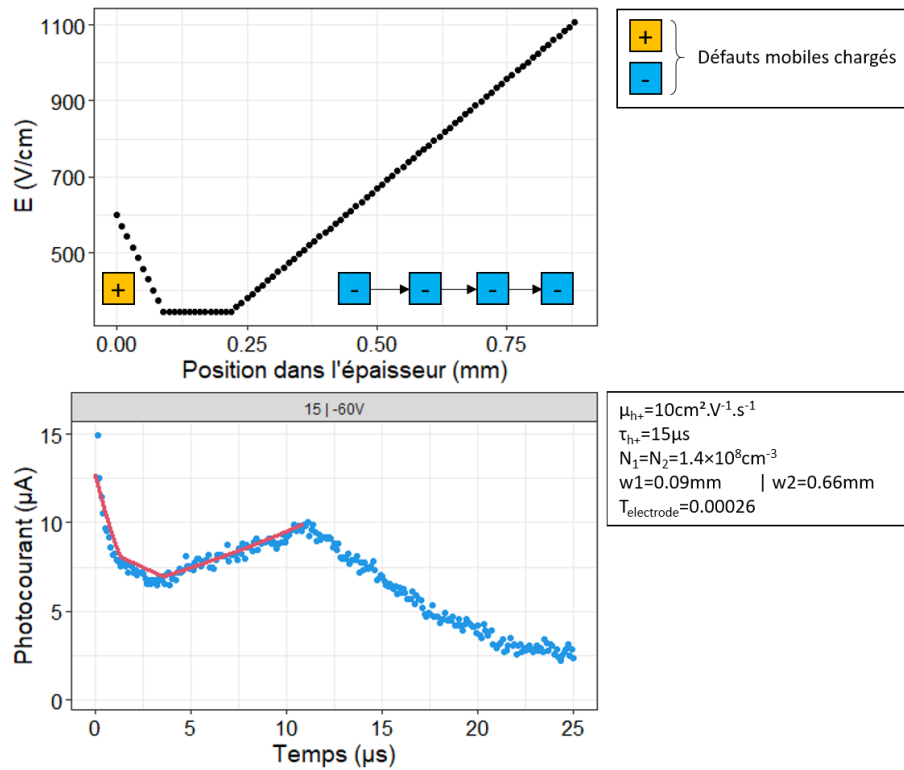


Figure 3.14 : Modélisation des données expérimentales de temps de vol du dispositif 15 polarisé à -60V (en bas) dans l'hypothèse d'une distribution du champ électrique en baignoire (en haut).

La tension de polarisation utilisée est de -60V, et non de -40V comme en irradiation par la tranche. Les raisons sont les suivantes. D'une part, -60V est la tension la plus basse en valeur absolue pour laquelle il est possible d'observer un photocourant de transit dans les conditions

de la mesure de temps de vol laser. D'autre part, les expériences d'irradiation par la tranche ont été réalisées avant les expériences de temps de vol laser. La tension de -40V pour l'irradiation par la tranche avait donc été choisie au préalable. Enfin, les expériences d'irradiations par la tranche son chronophages et le temps a manqué pour les refaire à -60V.

La Figure 3.14 montre qu'il est possible de modéliser la forme générale des données expérimentales avec les hypothèses : $\mu\tau_e < \mu\tau_{h+}$ et E en forme de baignoire. Toutefois, cette modélisation a des limites.

Premièrement, la répartition du champ électrique est différente de celle utilisée dans le cadre des données d'irradiation par la tranche. La densité de défauts chargés hypothétique est plus faible et les longueurs caractéristiques d'accumulation aux interfaces w_1 et w_2 sont respectivement plus faible et plus élevées que celles utilisées en irradiation par la tranche. Cela n'est pas forcément surprenant car la tension de polarisation du dispositif est différente. Or, il n'y a pas de raison de supposer que la distribution du champ électrique reste identique quand la tension de polarisation change. Dans le cas d'un contact Schottky, par exemple, la zone de déplétion augmente avec la racine carrée de la tension. Dans notre cas, si la distribution du champ électrique est liée au ions, alors elle peut dépendre de la tension. Cette observation implique également qu'il n'y a pas de raison de supposer que le champ reste en forme de baignoire quand la tension de polarisation change. Cependant, le propos ici n'est pas de prouver que la distribution du champ électrique à une forme spécifique. Il s'agit simplement de montrer que la forme supposée n'est pas contradictoire avec les données de temps de vol laser.

Deuxièmement, le coefficient de transmission de l'électrode semi-transparente estimé entre 0.01 et 0.004 dans la partie 3.1.1 est modélisé pour des valeurs 10 fois plus basses. Cela est plausible car les charges créées dans les premiers nanomètres se recombinaient facilement et, dans l'hypothèse où la surface du monocristal est endommagée lors du polissage (zone écrouie), les charges créées dans la partie endommagée ne seraient pas mesurées.

La Figure 3.15 représente la modélisation des données expérimentales en irradiation normale du dispositif 15 polarisé à entre -300V/mm et +225V/mm.

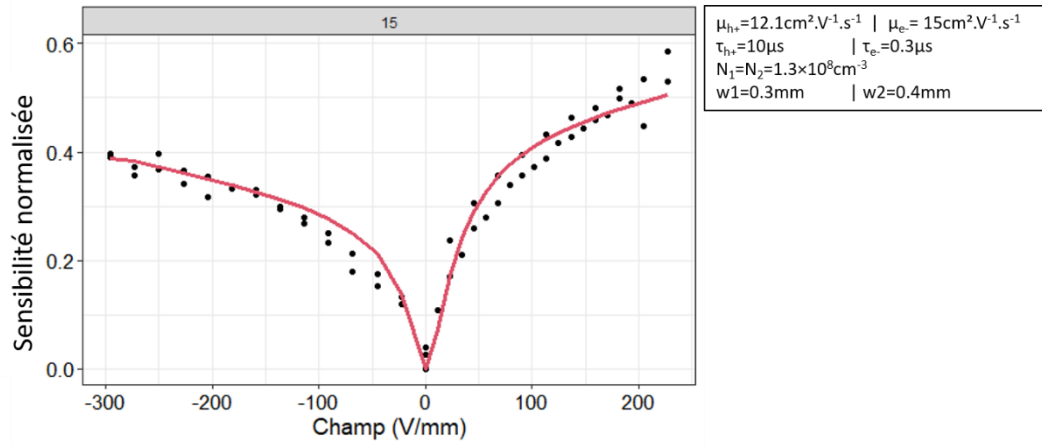


Figure 3.15 : Modélisation des données d'irradiation normale du dispositif 15.

Cette figure montre qu'il est possible de modéliser la forme générale des données expérimentales avec les hypothèses : $\mu\tau_{e-} < \mu\tau_{h+}$ et E en forme de baignoire.

Toutefois, comme dans le cas du temps de vol laser une limite de cette modélisation est que le champ postulé ne change pas de forme générale avec la tension alors que rien ne nous dit que ce soit le cas. La densité de défauts chargés hypothétique est un ordre de grandeur plus faible que celle utilisée dans le cadre de l'irradiation par la tranche. Les longueurs caractéristiques d'accumulation aux interfaces w_1 et w_2 sont équivalentes à celles utilisées en irradiation par le tranche.

Finalement, les hypothèses $\mu\tau_{e-} < \mu\tau_{h+}$ et E en forme de baignoire ne sont pas incompatibles avec les données expérimentales de temps de vol laser et d'irradiation normale. Par contre, les modélisations réalisées sont hautement spéculatives. Une limite évidente du raisonnement est que rien ne justifie que le champ ne change pas de forme avec la tension de polarisation.

Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était de comprendre l'impact des propriétés de transport sur la sensibilité des dispositifs. En particulier, il s'agissait d'expliquer pourquoi les valeurs de sensibilité théoriques maximales et le seuil de collecte complète des charges ne sont pas atteints, et de comprendre l'origine de la dissymétrie observée sur les caractéristiques S-V.

Dans la première partie, la mobilité des porteurs de charges des dispositifs a été mesurée par temps de vol laser. La mobilité des trous a été mesurée sur sept dispositifs à $13 \pm 2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en moyenne. La mobilité des électrons n'a pu être mesurée que sur le dispositif 19 à une valeur de $21 \pm 3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La difficulté de mesurer la mobilité des électrons a été attribuée à un temps de vie des électrons plus faible à celui des trous. Les temps de vie ont été estimés à $1 \mu\text{s}$ pour les électrons et à un minimum de $10 \mu\text{s}$ pour les trous. Par ailleurs, la forme du photocourant de transit indique un champ électrique non homogène.

Dans la deuxième partie, l'hypothèse $\tau_e < \tau_{h+}$ a été testée en irradiant les dispositifs par la tranche. Le photocourant d'irradiation par la tranche est décroissant de l'anode vers la cathode. Les hypothèses $\mu\tau_e < \mu\tau_{h+}$ et E en forme de baignoire ont permis de modéliser les données d'irradiation par la tranche.

Dans la dernière partie, la modélisation des données de temps de vol laser et d'irradiation normale a montré que les hypothèses $\mu\tau_e < \mu\tau_{h+}$ et E en forme de baignoire ne sont pas incompatibles avec les données expérimentales.

L'hypothèse $\mu\tau_e < \mu\tau_{h+}$ permet d'expliquer pourquoi les valeurs de sensibilité théorique maximales et le seuil de collecte complète des charges ne sont pas atteints. En effet, si une partie des électrons est piégée, leur induction n'est pas totale. La valeur de sensibilité mesurée est alors limitée par les phénomènes de piégeage des électrons.

L'hypothèse $\mu\tau_e < \mu\tau_{h+}$ permet également d'expliquer pourquoi les valeurs de sensibilité pour des tensions de polarisation négatives sur l'électrode irradiée sont inférieures à celles pour des

tensions de polarisation positives sur la même électrode. Lorsque l'électrode irradiée est polarisée positivement, les électrons sont collectés quasiment instantanément alors que les trous doivent transiter vers leur électrode de collecte. Les trous sont donc les contributeurs majoritaires au photocourant. À l'inverse, lorsque l'électrode irradiée est polarisée négativement, les électrons sont les contributeurs majoritaires. Or, si le produit mobilité-temps de vie des électrons est faible, ces derniers sont piégés avant d'être collecté. L'induction en polarisation négative n'est pas donc pas totale.

Chapitre 4

Courant d'obscurité des dispositifs

Cr/MAPbBr₃/Cr : liens avec la conduction ionique

Introduction du chapitre

Dans le Chapitre 2, il a été montré que le courant d'obscurité d'un dispositif dépend de son historique de polarisation. L'objectif de ce chapitre est de comprendre les liens entre le courant d'obscurité et les mouvements ioniques dans les dispositifs.

Pour rappel, le matériau pérovskite étudié pour notre étude est composé de deux cations et d'un anion (respectivement MA⁺, Pb²⁺ et Br⁻ pour MAPbBr₃). Or, les défauts chargés, lacunes et interstitiels, liés à ces ions (V_{MA}⁻, MA_i⁺, V_{Pb}²⁻, Pb²⁺, V_{Br}⁺, Br_i⁻) peuvent migrer sous l'effet d'un champ électrique ou d'un gradient de concentration ionique. Il existe donc des phénomènes de conduction et de diffusion ioniques dans les dispositifs à base de pérovskites.

Dans le cas des cristaux de MAPbBr₃ les défauts les plus mobiles sont les lacunes de brome V_{Br}⁺ [80]. Les ions de méthylammonium (MA⁺, d'énergie d'activation E_a=0.46eV) sont considérés comme plus mobiles que les ions de plomb (Pb²⁺, E_a=0.80eV), mais globalement les deux sont assez peu mobiles par rapport au brome (Br⁻, E_a=0.08eV) [93], [94]. Dans la suite, l'hypothèse simplificatrice suivante est faite : lorsqu'un dispositif est polarisé, les lacunes et les interstitiels de brome migrent vers les interfaces et s'accumulent à leur voisinage.

Dans ce chapitre, la spectroscopie d'impédance est utilisée dans le but de décorrélérer les effets électroniques des effets ioniques. En effet, les ions sont plus massifs et donc moins mobiles que les électrons (et les trous). Il existe donc une fréquence au-dessus de laquelle seuls les électrons sont mobiles. La spectroscopie d'impédance permet donc d'analyser les phénomènes électroniques à haute fréquence et les phénomènes ioniques à basse fréquence.

Le chapitre est organisé en trois parties. La première partie présente la méthode de mesure par spectroscopie d'impédance. Dans la deuxième partie, les données expérimentales à haute fréquence sont analysées pour vérifier si elles correspondent bien à des phénomènes volumiques. La permittivité relative et la résistivité volumique des dispositifs sont estimées. Dans la troisième partie, les données expérimentales sont analysées dans leur ensemble. L'hypothèse d'un dopage dynamique des dispositifs par les ions est avancée et la cohérence avec les différentes observations réalisées sur le courant d'obscurité est testée.

4.1 Méthode de mesure : spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance consiste à mesurer le courant d'obscurité $i(t)$ d'un dispositif soumis à une tension de polarisation $v(t)$:

$$v(t) = V_{DC} + V_{AC} = V_{DC} + V_m \sin(\omega t) \quad (\text{eq. 4. 1})$$

Avec $V_{DC} \in [-5V ; +5V]$ une tension de polarisation constante, V_{AC} une tension de perturbation fréquentielle déterminée par $V_m \in [20mV ; 50mV]$, l'amplitude maximale de perturbation, et $\omega \in [0.063\text{Rad.s}^{-1} ; 6.3 \times 10^6 \text{Rad.s}^{-1}]$ la pulsation.

L'impédance Z du dispositif est le rapport entre la tension de polarisation et le courant d'obscurité. En considérant un modèle de base pour un semi-conducteur, du type résistance en parallèle avec capacité (R//C), l'impédance peut être décomposée en une partie réelle et une partie complexe. Ces parties correspondent respectivement à R et à l'inverse du produit de C avec la pulsation ω [95]. L'unité imaginaire est notée j pour éviter les confusions avec le courant.

$$Z = Z' + jZ'' = R + \frac{1}{j\omega C} [\Omega] \quad (\text{eq. 4. 2})$$

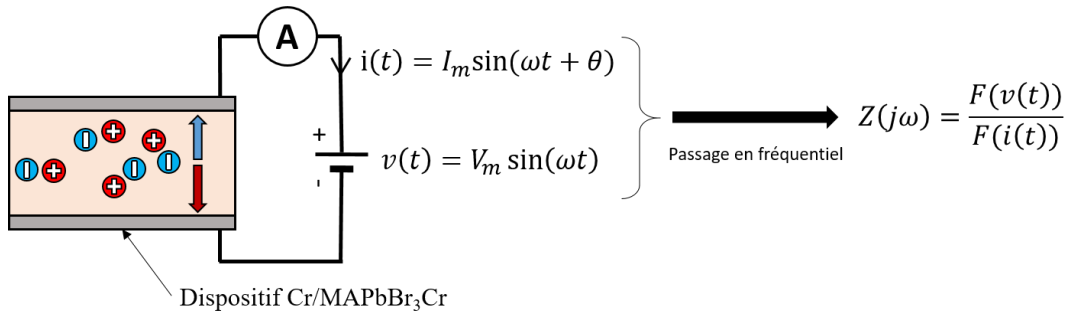


Figure 4.1 : Schéma de principe de l'expérience de spectroscopie d'impédance.

J'ai réalisé les expériences de spectroscopie d'impédance à l'Université Jaume I (UJI, Castelo) en collaboration avec l'équipe de Germà Garcìa-Belmonte [83]. Les mesures ont été réalisées avec un potentiomètre AUTOLAB piloté par le logiciel Nova. Cet équipement limite la gamme

de tensions de polarisation entre $\pm 5V$. L'ensemble des mesures ont été effectuées entre 10mHz et 1MHz dans les conditions de température et d'humidité ambiantes. Pour chaque série de mesure le dispositif testé est mesuré selon un cycle de 9 tensions de polarisation : 0V, +2.5V, +5V, +2.5V, 0V, -2.5V, -5V, -2.5V et 0V. Le dispositif est polarisé pendant 3 minutes avant la mesure. Chaque mesure dure environ 13 minutes.

La Figure 4.1 schématise l'expérience de spectroscopie d'impédance.

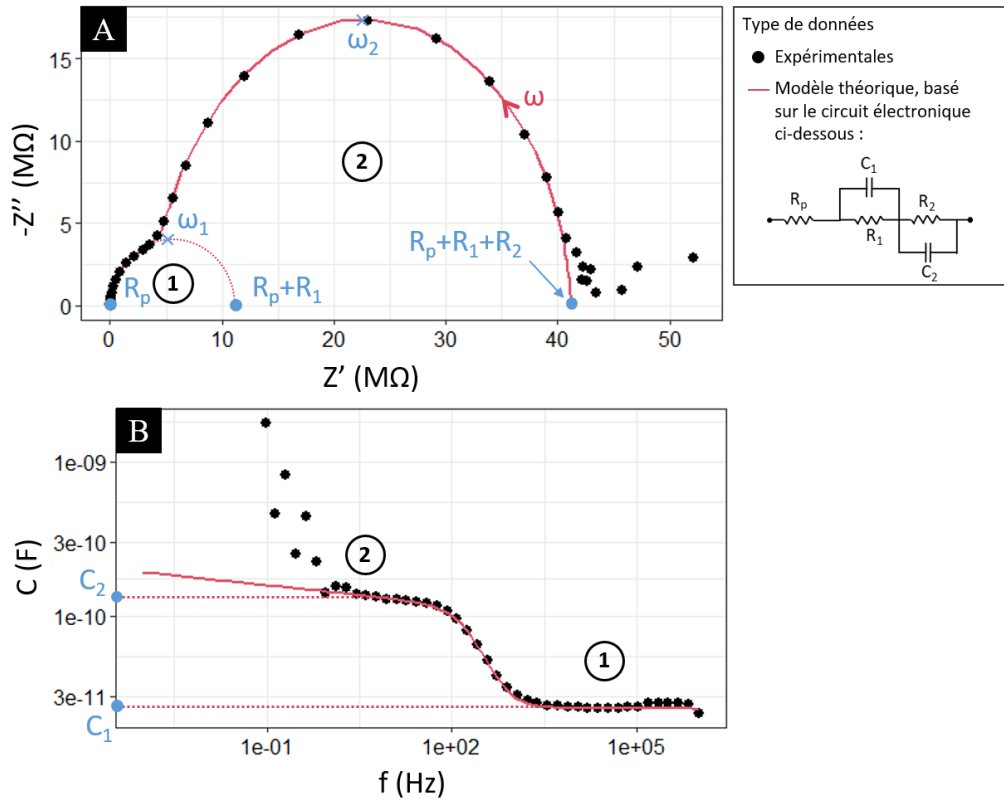


Figure 4.2 : Données de spectroscopie d'impédance du dispositif 10 polarisé à +2.5V. A) Tracé de Nyquist. B) Tracé de Bode.

Les résultats de mesure de spectroscopie d'impédance sont tracés soit en représentation de Nyquist (partie imaginaire de l'impédance en fonction sa partie réelle), soit en représentation de Bode. La terminologie « Bode » désigne ici uniquement le graphique de l'amplitude de la capacité $\left(C = \frac{-Z''}{\omega(Z'^2 + Z''^2)}\right)$ en fonction de la fréquence en échelle log-log. Les Figure 4.2A et B représentent respectivement le tracé de Nyquist et le tracé de Bode des données de

spectroscopie d'impédance du dispositif 10 polarisé à +2.5V. La forme de la réponse est caractéristique des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr polarisés.

Sur le tracé de Nyquist, les fréquences augmentent de la droite vers la gauche du tracé. Les données expérimentales (représentées par des points noirs) peuvent être décomposées en deux arcs de cercle : un petit arc à haute fréquence, noté 1, et un grand arc à basse fréquence, noté 2. Un arc de cercle correspond à la réponse d'un élément capacitif en parallèle avec un élément résistif (R//C). La ligne continue en rouge correspond à la modélisation des données expérimentales. La modélisation est réalisée avec Z-view⁹, un logiciel utilisé pour créer des circuits électriques équivalents. Le schéma électrique le plus simple permettant de modéliser une caractéristique de Nyquist à deux arcs est représentée dans la légende de la Figure 4.2.

R_p est la résistance pour une fréquence infinie, elle correspond à la somme des résistances parasites du montage.

R_1 et C_1 sont la résistance et la capacité à haute fréquence, elles correspondent à la dynamique du dispositif liée aux mouvements des électrons et des trous. Théoriquement, R_1 et C_1 dépendent uniquement de la géométrie des dispositifs.

$$R_1 = \frac{\rho_v L}{S_{\text{électrode}}} \quad (\text{eq. 4.3})$$

$$C_1 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S_{\text{électrode}}}{L} \quad (\text{eq. 4.4})$$

ρ_v [$\Omega \cdot \text{cm}$] est la résistivité volumique. La résistivité volumique est à différencier de la résistivité dynamique qui est mesurée par linéarisation de la caractéristique $I-V_{\text{obs}}$. Les différences entre résistivité volumique et résistivité dynamique sont discutées en détails dans la partie 4.3.3. L [cm] est l'épaisseur du dispositif. $S_{\text{électrode}}$ [cm^2] est la surface des électrodes du dispositif. $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ [$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$] ou $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$ [$\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$] est la permittivité du vide. ε_r est la permittivité relative du matériau.

⁹ <https://www.scribner.com/>

R_2 et C_2 sont la résistance et la capacité à basse fréquence. Elles correspondent à la dynamique du dispositif liée aux mouvements des ions et à leur accumulation aux interfaces. Elles dépendent donc de l'histoire de polarisation des dispositifs.

À priori R_p est négligeable devant R_1 et R_2 . Sur le tracé de Nyquist les intersections des arcs de cercles 1 et 2 avec l'axe des abscisses correspondent respectivement à $R_p + R_1$ et à $R_p + R_1 + R_2$. Enfin les pulsations caractéristiques, ω_1 et ω_2 , qui marquent le sommet de chacun des arcs de cercles sont liées aux temps de relaxation $\tau_1 = 2\pi / \omega_1 = R_1 C_1$ and $\tau_2 = 2\pi / \omega_2 = R_2 C_2^{1/\alpha}$. α est une constante entre 0 et 1 qui indique une déviation éventuelle de la réponse purement capacitive. Plus α est proche de 1 plus la réponse est capacitive.

La représentation de Bode consiste à tracer la capacité en fonction de la fréquence. Deux paliers de capacité sont visibles sur les données expérimentales (représentées par des points noirs). De la même façon que pour le diagramme de Nyquist, les données du diagramme de Bode sont modélisées (ligne continue rouge) avec Z-view à partir du circuit électrique équivalent représenté dans la légende de la Figure 4.2. Le premier palier, à haute fréquence, correspond à C_1 . Le deuxième palier, à basse fréquence, correspond à C_2 .

Cinq dispositifs ont été mesurés en spectroscopie d'impédance. Ces derniers sont listés dans le Tableau 4.1. Les dispositifs ont été choisis pour la diversité de leur géométrie. Cette diversité permet de vérifier la nature volumique de l'impédance à haute fréquence en estimant la permittivité relative ϵ_r et la résistivité volumique ρ_v . C'est l'objet de la partie suivante.

Tableau 4.1 : Récapitulatif des paramètres géométriques de dispositifs testés en spectroscopie d'impédance.

#	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Surface électrode (mm ²)
07	4.1	2.0	0.90	5.51
09	3.93	3.87	0.61	12.21
10	6.64	5.81	0.88	28.9
14	5.03	5.72	1.35	16.56
15	5.7	4.8	0.88	19.6

4.2 Impédance à haute fréquence : des phénomènes volumiques

4.2.1 Capacité haute fréquence et permittivité relative

Ici, l'objectif est de vérifier si la capacité à haute fréquence, C_1 , dépend bien de la géométrie des dispositifs, plus précisément si elle varie linéairement avec $\epsilon_0 S_{\text{électrode}}/L$, et d'estimer la permittivité relative de MAPbBr₃.

Tableau 4.2 : Récapitulatif des mesures de capacité et résistance à haute fréquence C_1 et R_1 .

#	Epaisseur (mm)	Surface électrode (mm ²)	C_1 (pF)	R_1 (M Ω)
07	0.90	5.51	6.3	-
09	0.61	12.21	12	13
10	0.88	28.9	25	5.9
14	1.35	16.56	11	23
15	0.88	19.6	14	7.7

La Figure 4.3 représente les capacités à hautes fréquences, mesurées à 100kHz sur les dispositifs non polarisés, en fonction de leur paramètres géométriques. Les valeurs des capacités hautes fréquences de tous les dispositifs mesurés sont récapitulées dans le Tableau 4.2.

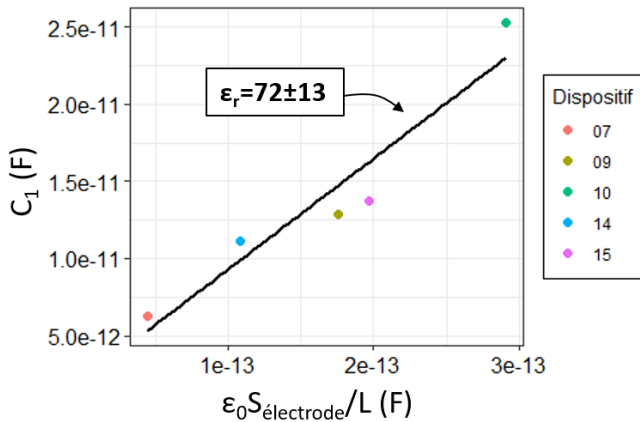


Figure 4.3 : Capacités haute fréquence, mesurées en spectroscopie d'impédance à 100kHz sur les dispositifs non polarisés, en fonction des paramètres géométriques des dispositifs. En noir, ajustement linéaire des données expérimentales.

Les données expérimentales, en couleurs sur la figure, sont bien linéaires avec $\varepsilon_0 S_{\text{électrode}}/L$. La droite de linéarisation est représentée en noir. Sa pente correspond à la permittivité relative du matériau $\varepsilon_r=72\pm13$. Cette valeur, élevée par rapport aux semi-conducteurs traditionnels, est en accord avec des résultats déjà publiés dans la littérature pour MAPbBr₃ qui donnaient un coefficient diélectrique d'environ 60 à 300K [96]–[98]. La capacité à haute fréquence, des dispositifs non polarisés, dépend donc bien d'effets volumiques.

De plus, la capacité volumique est indépendante de la tension de polarisation des dispositifs.

La Figure 4.4 représente les tracés de Bode du dispositif 10 pour les quatre premières tensions de polarisation du cycle de neuf tensions. Le palier à haute fréquence ($f>10\text{kHz}$) est constant quelle que soit la tension de polarisation. Pour plus de lisibilité, la Figure 4.4 représente un seul dispositif et seulement quatre des neuf tensions de polarisation mais les conclusions sont les mêmes pour tous les dispositifs et toutes les tensions de polarisation.

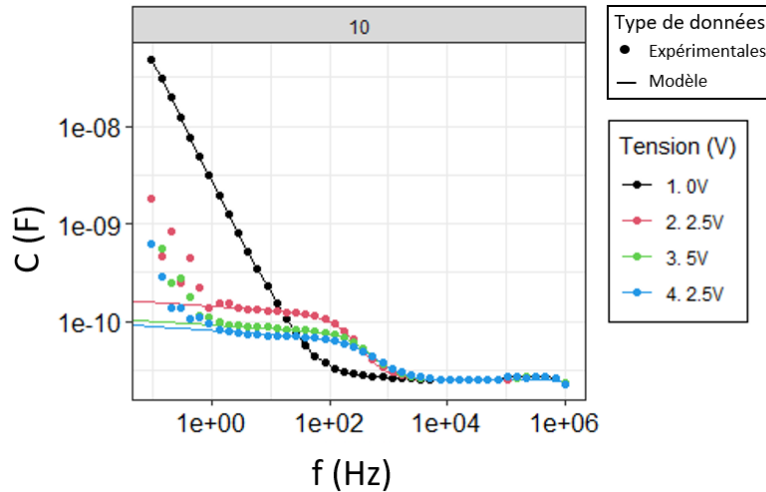


Figure 4.4 : Tracés de Bode des données de spectroscopie d'impédance du dispositif 10 en fonction de la tension de polarisation.

Il est à noter que lors de la première mesure de la série, quand le dispositif n'a pas encore été polarisé (courbe noire sur la Figure 4.4), seul le palier à haute fréquence est visible. L'étude des tracés de Bode des dispositifs montre que le comportement capacitif à haute fréquence ($f>10\text{kHz}$) dépend d'effets volumiques et ne dépend pas de la tension de polarisation.

À basse fréquence, la droite inversement proportionnelle à la fréquence indique une déviation de la réponse capacitive.

D'autre part, les réponses en basses fréquence des mesures 2 et 4 (Figure 4.4) de la série de polarisation (0V, +2.5V, +5V, +2.5V, 0V, -2.5V, -5V, -2.5V et 0V) toutes deux réalisées pour une même tension de polarisation de +2.5V, ne sont pas identiques. Ceci est également vrai pour les mesures 1, 5 et 9 à 0V et pour les mesures 6 et 8 à -2.5V (présentées dans la partie 4.3.2). Il apparaît donc que l'histoire de polarisation a bien un effet sur l'impédance basse fréquence des dispositifs. L'étude du lien entre l'histoire de polarisation et l'impédance des dispositifs est réalisée dans la partie 4.3.2.

4.2.2 Résistance haute fréquence et résistivité volumique

Ici, l'objectif est de vérifier si la résistance à haute fréquence R_1 dépend bien de la géométrie des dispositifs, plus précisément est linéaire avec $L/S_{\text{électrode}}$, et d'estimer la résistivité volumique.

La Figure 4.5 représente les résistivités haute fréquence, déduites des données de spectroscopie d'impédance sur les dispositifs non polarisés, en fonction de leur paramètres géométriques. Les valeurs des résistivités haute fréquence de tous les dispositifs testés sont récapitulées dans le Tableau 4.2. Les données expérimentales, en couleurs sur la figure, sont bien linéaires avec $L/S_{\text{électrode}}$. L'ajustement linéaire des données est représenté en noir. Sa pente correspond à la résistivité volumique des dispositifs, $\rho_v = 3.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm} \pm 6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. La résistivité haute fréquence, mesurée sur des dispositifs non polarisés, dépend donc bien d'effets volumiques. Notons que la valeur de la résistivité volumique est un ordre de grandeur en-dessous de la résistivité dynamique moyenne mesurée à $2.8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ (partie 2.1). Cette différence sera discutée en détails dans la partie 4.3.3.

Notons également que le dispositif 07 a été écarté de l'analyse ci-dessus car sa résistivité haute fréquence, mesurée sur le dispositif non polarisé, n'était pas constante. La raison de cette instabilité est probablement liée au fait que le dispositif 07 a été utilisé pour mettre en place le

banc de manipulation. Il a donc été polarisé peu de temps avant d'être mesuré sans polarisation. Une discussion plus détaillée sur le sujet est réalisée dans la partie 4.3.3.

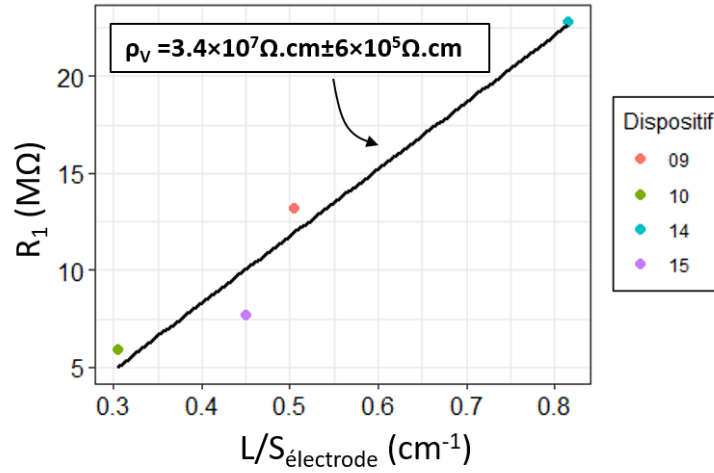


Figure 4.5 : Résistivités haute fréquence, mesurées en spectroscopie d'impédance sur les dispositifs non polarisés, en fonction des paramètres géométriques des dispositifs. En noir, l'ajustement linéaire des données expérimentales.

La nature volumique de la résistivité haute fréquence pour des dispositifs non polarisés a été établie. Explorons à présent l'effet de la tension de polarisation sur la résistance à haute fréquence.

La Figure 4.6A représente les tracés de Nyquist du dispositif 10 polarisé pour les quatre premières tensions de polarisation du cycle de mesure. Il est difficile de voir les arcs haute fréquence à cause de la grande taille des arcs basse fréquence. Pour rendre l'étude de la résistance à haute fréquence plus claire, la Figure 4.6B est un zoom sur les hautes fréquences de la Figure 4.6A. Les données expérimentales sont représentées par des points. La modélisation théorique est représentée par les traits pleins. Les traits pointillés schématisent la partie non visible de l'arc haute fréquence. Leur but est d'illustrer l'estimation de la valeur de résistance haute fréquence R_1 qui correspond l'intersection entre les traits en pointillés et l'axe des abscisses. Les valeurs estimées de R_1 sont reportées sur la Figure 4.6C.

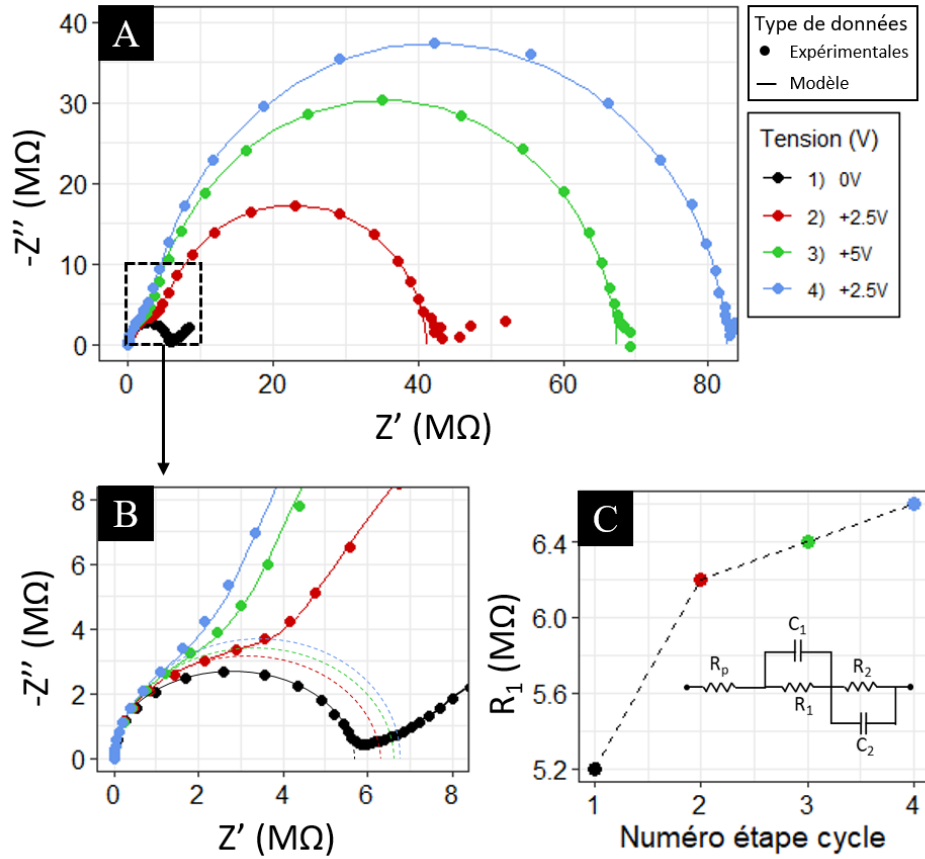


Figure 4.6 : A) Tracés de Nyquist des données de spectroscopie d'impédance du dispositif 10 en fonction de la tension de polarisation. B) Zoom sur l'arc à haute fréquence. C) Estimation du paramètre R_1 par modélisation des données expérimentales.

La Figure 4.6 montre que la résistance haute fréquence n'est pas constante avec la tension de polarisation. Pour les étapes 1 à 3 du cycle de mesure, le dispositif est polarisé entre 0 V et +5V et R_1 augmente avec la tension de polarisation. Lors de l'étape 4, la tension de polarisation du dispositif diminue à +2.5V mais la résistance R_1 continue à augmenter. La résistance haute fréquence semble donc augmenter avec la tension et le temps de polarisation.

Ce résultat est valable pour tous les dispositifs testés.

4.2.3 Conclusion de la partie

Finalement, l'étude de C_1 et R_1 montre que le comportement des dispositifs à haute fréquence dépend d'effets volumiques. Dans la suite C_1 et R_1 seront appelés indifféremment capacité et résistance haute fréquence ou volumiques. Par ailleurs, la résistance haute fréquence semble dépendre de la tension et de la durée de polarisation. La question est de comprendre pourquoi.

4.3 Migration ionique : un dopage dynamique

L'objectif de cette partie est de répondre à la question de l'origine de la dépendance de la résistivité haute fréquence avec la tension et la durée de polarisation.

4.3.1 Hypothèse du dopage dynamique par les ions

À priori, l'équation (4.3) laisse penser que R_1 ne dépend que des paramètres géométriques. Pourtant, les phénomènes de migration et d'accumulation des ions aux interfaces peuvent expliquer cette dépendance. En effet, l'expression développée de l'équation (4.3) est la suivante :

$$R_1 = \frac{\rho_V L}{S_{\text{électrode}}} = \frac{L}{n \times q \times \mu \times S_{\text{électrode}}} [\Omega] \quad (\text{eq. 4.5})$$

$n [\text{cm}^{-3}]$ est la densité de porteurs de charge libres. $q [\text{C}]$ est la charge élémentaire. $\mu [\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ est la mobilité des porteurs de charge.

Pour un semi-conducteur classique, la densité de porteurs de charge libres à température ambiante et à l'obscurité est une constante du dispositif. Elle dépend uniquement de son énergie de bande interdite et de sa distribution de dopants et de pièges. Toutefois, dans le contexte de la migration de défauts chargés, la densité de porteurs de charge libres dans le dispositif peut dépendre de la distribution de ces défauts [99]. L'hypothèse est que les défauts chargés agissent comme des dopants mobiles [83]. Lorsque le dispositif est polarisé, l'accumulation de ces ions aux interfaces engendre une diminution du dopage dans le volume du dispositif. La densité de porteurs de charge libres diminue par rapport à sa valeur initiale ce qui explique l'augmentation de la résistance volumique. Plus la tension de polarisation est élevée et le temps de polarisation est long, plus l'accumulation des ions aux interfaces est importante et, par suite, plus la résistance R_1 augmente. Et ceci est valable jusqu'à ce que l'équilibre entre la conduction et la diffusion ionique soit atteint. Dans le cas de MAPbBr₃, les lacunes de brome V_{Br}^+ sont les plus mobiles. Ces lacunes sont considérées comme des donneurs peu profonds [100].

4.3.2 Résultats expérimentaux

La question reste de savoir si l'hypothèse d'un dopage dynamique par les ions permet d'expliquer l'ensemble des données expérimentales. Dans cet objectif, la Figure 4.7 rassemble l'ensemble des données expérimentales et des données de modélisation théorique du dispositif 10. Pour simplifier, seul le dispositif 10 est présenté mais les conclusions sont les mêmes pour tous les dispositifs testés.

Sur la Figure 4.7, les graphiques A) et B) représentent respectivement la première et la deuxième partie du cycle de mesure. Les points correspondent aux données expérimentales. Les traits pleins correspondent à la modélisation théorique. Les quatre premières étapes du cycle de mesure, qui avait déjà été présentées dans la Figure 4.6, sont rappelées. Chaque caractéristique de Nyquist est numérotée en fonction de l'étape du cycle qu'elle représente.

Les graphiques C) à F) récapitulent l'estimation des paramètres R_1 , C_1 , R_2 et C_2 du modèle théorique. Pour rappel, R_1 et C_1 sont liés aux mouvements des électrons (et des trous) et correspondent aux phénomènes volumiques. R_2 et C_2 sont liés aux mouvements des ions et à leur accumulation aux interfaces. L'estimation du paramètre R_p n'est pas présentée car la résistance parasite, de l'ordre du $k\Omega$, est toujours négligeable devant les résistances R_1 et R_2 . Le graphique G) rappelle le circuit électronique sur lequel est basée la modélisation.

Enfin, le graphique H) schématise les phénomènes de migration des ions et leur accumulation aux interfaces. Dans un souci de lisibilité, seules les lacunes de brome V_{Br}^+ sont représentées. Le raisonnement reste le même avec les autres types de défauts chargés.

Dans la suite, la Figure 4.7 est étudiée, étape par étape, en prenant en compte l'hypothèse de dopage dynamique par les ions.

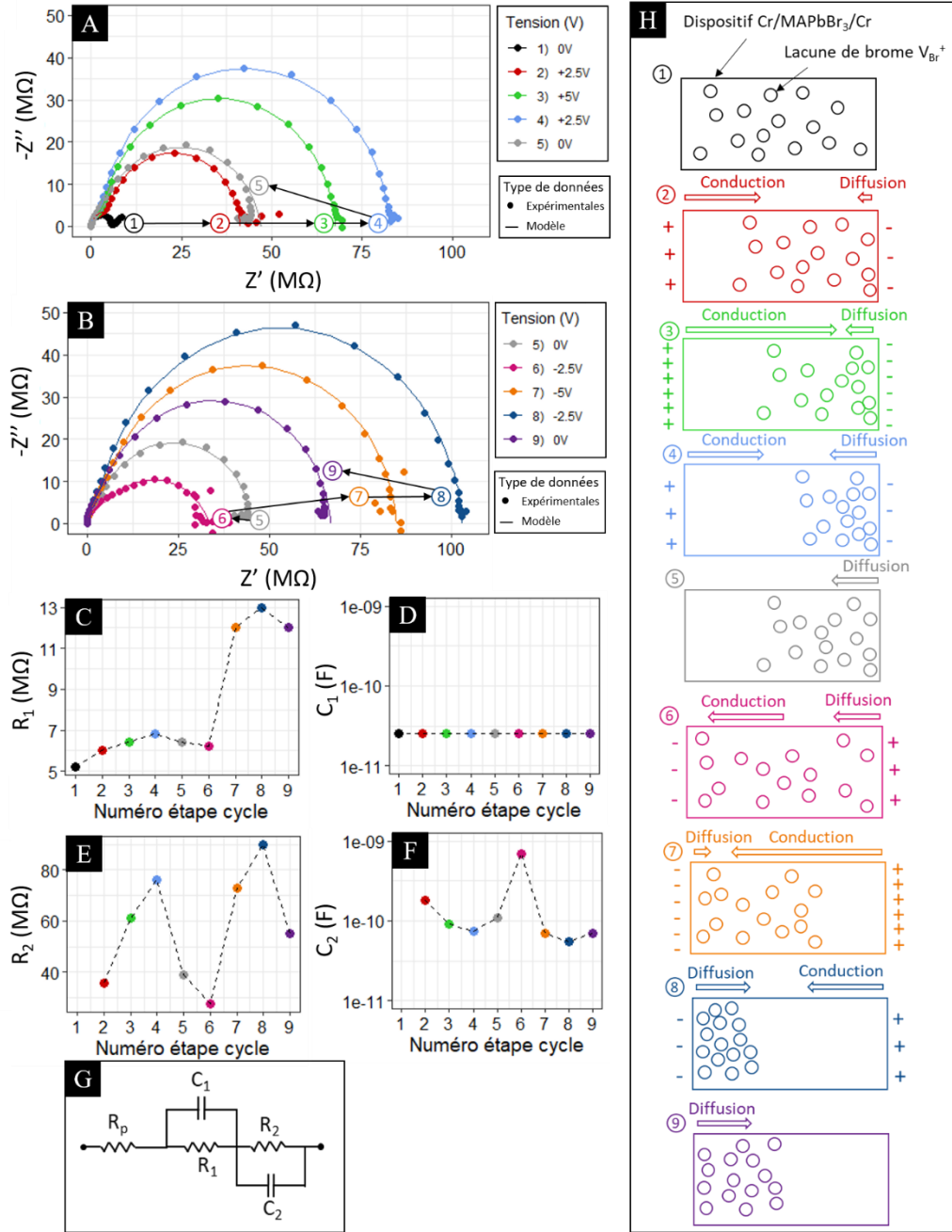


Figure 4.7 : A) et B) Evolution de l'impédance du dispositif 10 en fonction de l'histoire de polarisation. C), D), E) et F) Estimation des paramètres R_1 , C_1 , R_2 et C_2 par modélisation des données expérimentales. G) Schéma du circuit électronique de modélisation des dispositifs.

H) Schéma explicatif de la migration et de l'accumulation des lacunes de bromes en fonction de l'histoire de polarisation.

Le cycle de mesure commence avec le dispositif non polarisé. On fait l'hypothèse que les lacunes sont réparties de manière homogène dans le cristal. Le spectre d'impédance (en noir) présente un arc bien défini à haute fréquence et une réponse basse fréquence sous forme de droite. L'arc à haute fréquence est caractérisé par une valeur de résistance R_1 de $5.2\text{M}\Omega$ liée à la résistivité volumique et une valeur de capacité C_1 de 0.3 pF . La droite à basse fréquence montre que la réponse du dispositif dévie d'une réponse purement capacitive.

Lors de la deuxième étape du cycle (caractéristique rouge), le dispositif est polarisé à $+2.5\text{V}$. Les lacunes de brome, entraînées par le champ de polarisation migrent et s'accumulent près de l'électrode négative (à droite sur le schéma). L'apparition d'un arc bien défini à basse fréquence, rend compte de ce phénomène. Le regroupement des lacunes entraîne la diminution du dopage, donc de la densité de porteurs de charge libres, dans le volume. En conséquence la résistance haute fréquence R_1 augmente. L'accumulation des lacunes engendre des phénomènes de diffusion mais ces derniers sont minoritaires face à la conduction.

Lors de la troisième étape (caractéristique verte), le dispositif est polarisé à $+5\text{V}$. Les lacunes continuent à s'accumuler à l'interface, la taille de l'arc basse fréquence augmente, donc R_2 augmente. Le dopage diminue et la résistance volumique R_1 augmente. La diffusion reste minoritaire par rapport à la conduction.

Lors de la quatrième étape (caractéristique bleue claire), le dispositif est polarisé à $+2.5\text{V}$. Malgré une diminution de la conduction, cette dernière est toujours majoritaire face à la diffusion. Les lacunes continuent à s'accumuler à l'interface ce qui est illustré par l'augmentation de R_2 . Le dopage continue à diminuer et la résistance haute fréquence R_1 à augmenter.

Lors de la cinquième étape (caractéristique grise), le dispositif n'est plus polarisé. La diffusion des lacunes dans le volume (R_2 diminue) entraîne l'augmentation du dopage et la diminution de la résistance haute fréquence R_1 .

Lors de la sixième étape (caractéristique rose), le dispositif est polarisé à -2.5V. La diffusion des ions précédemment accumulés est dans le même sens que la conduction. Cela entraîne la migration rapide et l'accumulation des lacunes vers l'électrode de gauche sur le schéma. R_2 continue à diminuer marquant ainsi le fait que le début d'accumulation sur l'électrode de gauche n'a pas atteint le niveau de l'accumulation qui restait sur l'électrode de droite à l'étape précédente. Le dopage continue donc à diminuer (R_1 diminue).

Lors des étapes 7 et 8 (caractéristiques jaune et bleu foncée), le dispositif est polarisé à -5V puis à -2.5V. Les lacunes s'accumulent de plus en plus sur l'électrode de gauche, la résistance basse fréquence augmente. Le dopage diminue donc et la résistance haute fréquence augmente. La taille de l'arc basse fréquence à l'étape 8 est supérieure à celle de l'étape 4. Il apparaît donc que l'accumulation des lacunes est plus importante lors de la deuxième phase du cycle qu'elle ne l'était lors de la première phase.

Enfin, lors de l'étape 9 (caractéristique violette), La diffusion des lacunes dans le volume (R_2 diminue) entraîne l'augmentation du dopage et la diminution de la résistance haute fréquence. La rediffusion complète des lacunes dans le volume prend environ 24 heures.

Il est à noter que l'évolution de la résistance R_1 en fonction de l'histoire de polarisation implique que le temps de relaxation τ_1 n'est pas constant (varie entre 100 et 300 μ s). Cela traduit les changements physiques (dopage) qui adviennent avec l'histoire de polarisation. Par ailleurs, le temps de relaxation $\tau_2 = R_2 C_2^{1/\alpha}$ est quasiment constant pendant le cycle de mesure. Il vaut 3.5ms en moyenne.

Pour résumer, les données de spectroscopie d'impédance présentées dans la Figure 4.7 sont en accord avec l'hypothèse d'un phénomène de dopage dynamique dû aux mouvements ioniques. Elles montrent également que lors d'un cycle de tension, l'accumulation des défauts chargés près d'une électrode a tendance à être plus importante si elle suit une phase d'accumulation sur l'électrode opposée. Cette hypothèse serait à valider en faisant plusieurs cycles consécutifs.

4.3.3 Discussion

L'objectif de cette partie est de déterminer le lien entre les mécanismes de dopages dynamiques décrits dans la partie précédente et les observations sur le courant d'obscurité, la résistivité dynamique et l'impédance réalisées dans la partie 4.2 et au Chapitre 2.

Pour rappel, dans la partie 4.2, deux observations ont été réalisées. Premièrement, l'impédance du dispositif 07 non polarisé était instable. Deuxièmement, la résistivité volumique, calculée pour les dispositifs non polarisés à l'état initial, est un ordre de grandeur en-dessous de la résistivité dynamique.

L'instabilité du dispositif 07 non polarisé s'explique par le fait que ce dernier a été utilisé pour mettre en place le banc de mesure de spectroscopie d'impédance. Il a donc été polarisé peu avant de réaliser la série de mesure formelle. Donc, lorsque le dispositif a ensuite été mesurée sans polarisation, les défauts chargés accumulés aux interfaces pendant la phase de mise en place étaient en train de rediffuser dans le volume. Cela pourrait expliquer l'instabilité de la valeur de résistance haute fréquence observée.

Quant à la différence entre la résistivité volumique et la résistivité dynamique, elle s'explique par les modalités de mesure. La résistivité dynamique est mesurée à partir des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ des dispositifs. Elle est donc mesurée pour des dispositifs dans un état d'accumulation ionique. À l'inverse, la résistivité volumique est mesurée lorsque les dispositifs sont dans leur état initial, dans ce cas on fait l'hypothèse que les défauts chargés sont répartis de manière homogène. La différence provient donc du fait que dans le premier cas, le dopage volumique est plus faible que dans le deuxième cas. Cette différence est d'environ un ordre de grandeur.

Dans le Chapitre 2, trois observations ont été faite. Premièrement, un phénomène d'hystérésis apparaît sur la caractéristique $I-V_{\text{obs}}$ de la majorité des dispositifs et augmente avec le temps si le dispositif n'est pas cyclé en tension. Deuxièmement, la résistivité dynamique augmente, et l'hystérésis diminue, avec les cycles de tension jusqu'à atteindre une forme d'équilibre. Et troisièmement, le courant d'obscurité des dispositifs polarisés à une tension constante diminue avec le temps jusqu'à atteindre une valeur stable.

L'existence d'un phénomène d'hystérésis sur la caractéristique $I-V_{\text{obs}}$ est cohérente avec l'hypothèse d'un dopage dynamique. Pour l'expliquer, la Figure 4.8 présente le premier cycle de la première caractéristique $I-V_{\text{obs}}$ du dispositif 02. Cette caractéristique est représentative du comportement de l'ensemble des dispositifs présentant de l'hystérésis.

Le courant d'obscurité dans les phases « aller » du cycle de tension est supérieur, en valeur absolue, au courant d'obscurité dans les phases « retour ». Lors des phases « aller », les lacunes migrent vers les interfaces et entraînent la diminution progressive du dopage volumique. Lors des phases « retour », le dopage est plus faible que lors des phases « aller ». À tension de polarisation égale, la résistance volumique est donc plus grande au « retour » qu'à « l'aller » ce qui induit un courant d'obscurité plus faible en valeur absolue.

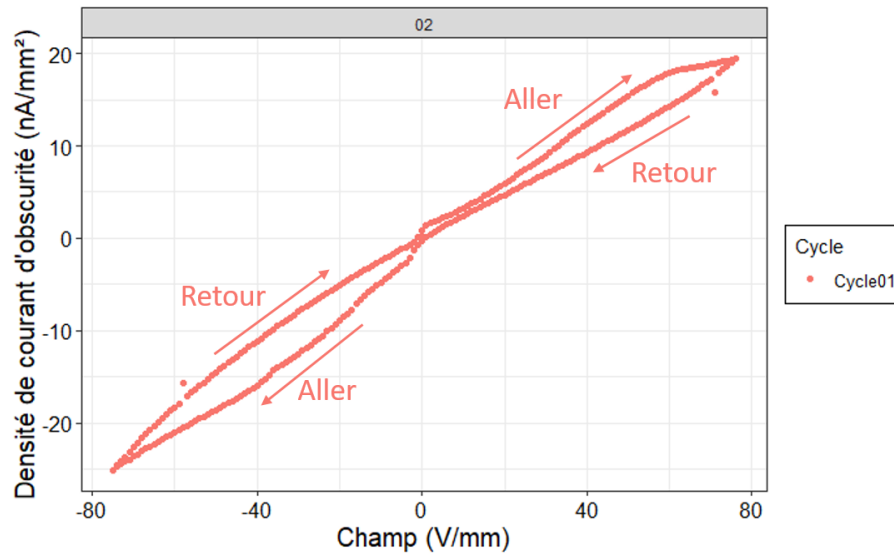


Figure 4.8 : Premier cycle de la première caractérisation $I-V_{\text{obs}}$ du dispositif 02.

Si le dopage dynamique permet d'expliquer l'existence d'un phénomène d'hystérésis, il ne permet pas d'expliquer l'apparition de ce phénomène sur des caractéristiques précédemment linéaires ni sa variabilité dans le temps. En effet, si la densité de lacunes mobiles est stable, il n'y a pas de raison que le phénomène d'hystérésis évolue avec le temps. L'explication est donc à chercher ailleurs. Des pistes d'étude pourraient être le vieillissement des dispositifs et les interactions des défauts chargés avec les électrodes.

L'augmentation de la résistivité dynamique et la diminution de l'hystérésis avec les cycles de tension sont, quant à elles, cohérentes avec les observations de la partie précédente. En effet, il a été montré que l'accumulation des ions aux interfaces est plus importante si elle suit une accumulation opposée. Il est donc possible d'extrapoler que l'accumulation des ions est de plus en plus importante au fur et à mesure des cycles. De plus, la stabilisation de la résistivité à partir d'un certain nombre de cycles peut correspondre à l'équilibre entre la conduction et la diffusion des lacunes.

Enfin, la diminution du courant d'obscurité avec le temps jusqu'à atteindre une valeur stable pour un dispositif polarisé à une tension de polarisation fixe est également cohérente avec le dopage dynamique. En effet, cela correspondrait à la diminution de la densité de porteur de charges libres lors de l'accumulation des lacunes aux interfaces. La stabilisation de la valeur serait encore une fois liée à l'atteinte d'un état d'équilibre entre la conduction et la diffusion des défauts chargés.

Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'effet du mouvement des ions sur le courant d'obscurité. La spectroscopie d'impédance a été utilisée comme moyen de décorréler les effets électroniques, à haute fréquence, des effets ioniques, à basse fréquence. Cette technique a été présentée dans la première partie du chapitre.

La linéarité des capacités et des résistances haute fréquence en fonction de la géométrie des dispositifs non polarisés a été vérifiée. La permittivité relative a été estimée à 72 ± 13 et la résistance volumique à $30 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm} \pm 0.06 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. Le caractère volumique des effets haute fréquence a donc été établi.

Par ailleurs, l'augmentation de la résistance haute fréquence avec la tension et la durée de polarisation a été observée.

Par suite, une hypothèse a été émise pour expliquer le lien entre la résistance haute fréquence et l'histoire de polarisation : les défauts chargés agiraient comme des dopants mobiles. Cette hypothèse est cohérente avec les données expérimentales de spectroscopie d'impédance.

Le dopage dynamique par les ions permet d'expliquer certains comportements du courant d'obscurité observés au Chapitre 2. En particulier, l'existence d'un phénomène d'hystérésis sur la caractéristique $I-V_{\text{obs}}$, la diminution de la résistivité et de l'hystérésis avec les cycles de tensions et la variation du courant d'obscurité avec le temps à tension constante sont expliqués. La différence entre résistivité dynamique et résistivité volumique est également expliquée par cette hypothèse.

Par contre, ni l'apparition du phénomène d'hystérésis sur des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ précédemment linéaires, ni son augmentation lorsque le dispositif n'est pas cyclé en tension pendant un certain temps ne peuvent être expliqués par l'hypothèse du dopage dynamique. Ces phénomènes pourraient être liés à des paramètres non étudiés, par exemple le vieillissement des dispositifs ou encore les éventuelles réactions ions-électrodes. En effet, les dispositifs sont

stockés à l'air ambiant sans encapsulation. Les conditions environnementales (température, hygrométrie...) ont donc peut être un impact sur les dispositifs.

Chapitre 5

**Conditions de croissance et qualité des cristaux :
impact sur les propriétés optoélectroniques des
dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr**

Introduction du chapitre

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence des caractéristiques des cristaux sur les propriétés optoélectroniques des dispositifs. En effet, les dispositifs étudiés ont été fabriqués à partir de cristaux dont les conditions de croissance et la qualité cristalline sont variables. Il est donc possible que tout ou partie de la variabilité des performances inter-dispositif résulte des caractéristiques spécifiques des cristaux.

Le chapitre est décomposé en quatre parties. La première partie présente la méthode d'analyse choisie. Dans les parties suivantes, l'étude de l'impact des caractéristiques des cristaux est respectivement réalisée sur la sensibilité des dispositifs, la mobilité des porteurs de charge et le courant d'obscurité.

Dans ce chapitre, seule la variabilité inter-dispositif est étudiée. Cependant, il a été montré dans le Chapitre 2 qu'il existe une forte variabilité intra-dispositif pour toutes les propriétés optoélectroniques étudiées. Les données expérimentales étudiées pour chaque propriété optoélectronique sont donc choisies pour limiter l'effet de la variabilité intra-dispositif. Les critères de choix sont expliqués au début de chaque partie.

Les paramètres liés aux conditions de croissance et à la qualité des cristaux sont respectivement répertoriés dans les Tableaux 1.7 et 1.8 pour l'ensemble des dispositifs. Pour rappel, les conditions de croissance incluent : le fournisseur, le solvant de croissance, la qualité du précurseur de PbBr₂ (2N ou 5N), la nature de la rampe thermique de croissance, le type de convection, le type de croissance et la qualité du germe. La qualité des cristaux est quant à elle définie par la cristallinité (monocristal ou polycristal) et l'état de contrainte mécanique interne avant polissage.

La Figure 5.1 présente la différence entre un polycristal (A) et un monocristal (B), la différence entre les cristaux dont la croissance a été réalisée dans du DMF (A et B) et ceux dont la croissance a été réalisée dans H₂O/ HBr (C), ainsi que la différence entre un cristal faiblement contraint (D) et un cristal fortement contraint (E).

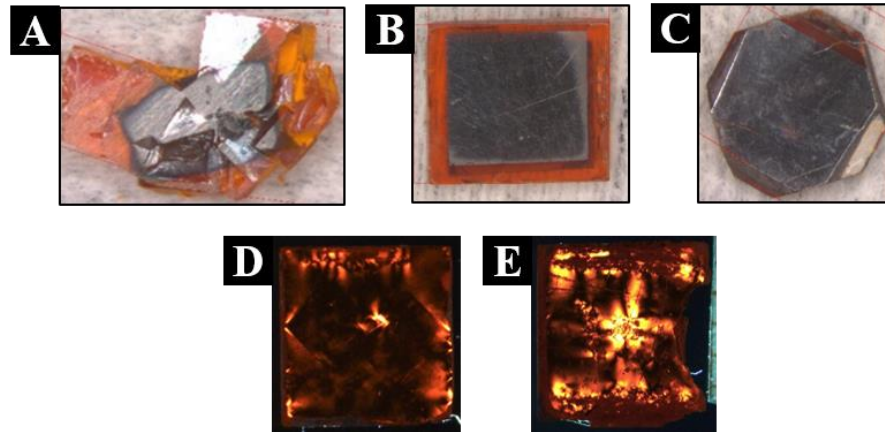


Figure 5.1 : A) Photographie d'un polycristal fabriqué dans DMF (dispositif 24). B) Photographie d'un monocristal fabriqué dans DMF (dispositif 27). C) Photographie d'un monocristal fabriqué dans H₂O/HBr (dispositif 34). D) Monocristal faiblement contraint sous polariseur-analyseur croisés. E) Monocristal fortement contraint sous polariseur-analyseur croisés.

5.1 Méthode d'analyse générale : diagramme en boîtes à moustaches

Dans ce chapitre, l'impact de chacune des caractéristiques spécifiques des cristaux est étudié indépendamment des autres sans considérer les éventuels effets combinés. En effet, sur les trente-sept dispositifs étudiés, chaque combinaison de caractéristiques est associée à un, deux ou, au maximum, trois cristaux. Etudier une caractéristique en particulier sur des cristaux dont toutes les autres caractéristiques seraient égales par ailleurs est donc inenvisageable. C'est pourquoi, dans la suite du chapitre, nous ferons l'hypothèse de l'indépendance des caractéristiques des cristaux.

Toutefois, il est à noter que des effets combinés de certaines caractéristiques ont déjà été observés : une rampe thermique de croissance linéaire associée à un germe de bonne qualité permet par exemple d'obtenir des cristaux de meilleure qualité [87].

L'analyse de l'impact de chacune des caractéristiques des cristaux sur les propriétés optoélectroniques est réalisée à partir de diagrammes du type boîtes à moustaches similaires à celui présenté dans la Figure 5.2.

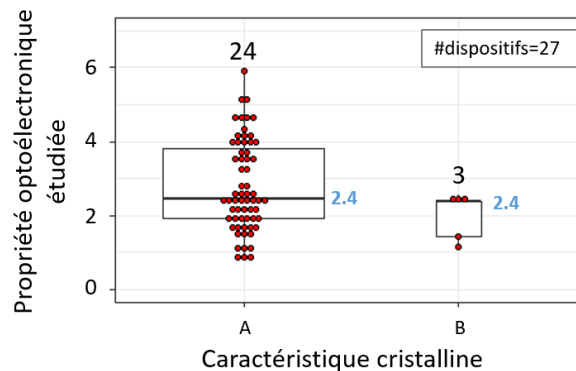


Figure 5.2 : Exemple de diagramme en boîtes à moustaches

Pour une propriété optoélectronique spécifique, le nombre de dispositifs étudiés est inscrit en noir dans l'encart. Ici, 27 dispositifs sont étudiés. Pour chacun des dispositifs, une mesure de la propriété optoélectronique est réalisée.

Les données de mesure (points rouges) sont réparties en fonction de la valeur de la caractéristique cristalline du dispositif correspondant. Le nombre de dispositifs mesurés associé à chaque valeur de la caractéristique étudiée apparaît en noir au-dessus des données correspondantes. Par exemple, 24 dispositifs possédant la caractéristique A ont été analysés.

Les boîtes à moustaches sont calculées à partir des séries de données pour chaque valeur de la caractéristique étudiée. Elles sont composées de deux rectangles séparés par un trait horizontal en gras, de traits verticaux et éventuellement de points noirs (ici absent).

Le trait horizontal en gras correspond à la médiane des données. La valeur de la médiane est également affichée en bleu à proximité de chaque boîte. La hauteur des rectangles correspond au premier (rectangle du bas) et au troisième (rectangle du haut) quartiles des données. Les traits verticaux correspondent soit aux valeurs extrémales, soit à 1.5 fois l'écart interquartile si les valeurs extrémales n'appartiennent pas à cet intervalle. Dans le cas où les valeurs extrémales n'appartiennent pas à 1.5 fois l'écart interquartile elles sont représentées par des points noirs. Pour finir, la largeur des boîtes est proportionnelle au nombre de valeurs traitées pour la caractéristique associée.

Dans le cadre de ce chapitre, il sera considéré qu'une caractéristique cristalline est influente sur une propriété optoélectronique s'il existe un écart significatif (>10%) entre les médianes calculées pour les valeurs de la caractéristique en question.

5.2 Sensibilité aux X

5.2.1 Méthode d'analyse

L'étude de l'impact des caractéristiques cristallines sur la sensibilité est réalisée uniquement sur les dispositifs dont la première caractéristique S-V (Figure 2.11) est conforme à la théorie. Vingt-sept dispositifs sont donc analysés.

Restreindre l'analyse à la première caractéristique S-V de chaque dispositif permet de s'affranchir de la variabilité intra-dispositif.

Les valeurs de sensibilité sont comparées à V/L^2 constant ($V/L^2=20\pm5$). Cela permet de se placer dans les conditions pour lesquelles la charge induite aux électrodes par le mouvement des porteurs de charge dans un détecteur planaire (équation 1.5) ne dépend pas de la géométrie des dispositifs. En d'autres termes, à V/L^2 constant, les différences de sensibilité observées sont directement liées au produit $\mu\tau$ (mobilité-temps de vie) des porteurs de charge de chaque dispositif.

5.2.2 Résultats d'analyse

La Figure 5.3 présente les liens entre les caractéristiques des cristaux et les valeurs de sensibilité normalisées et corrigées d'épaisseur mesurées à $V/L^2=20\pm5$ sur la première caractérisation S-V de chaque dispositif.

La qualité du germe, le type de convection, la cristallinité et l'état de contrainte n'influent pas sur la sensibilité des dispositifs. Par contre :

- Les deux cristaux de KAUST ayant été analysés engendrent des valeurs de sensibilité médianes 44% inférieures à ceux fournis par le CEA.
- Les cristaux fabriqués à partir d'un précurseur PbBr₂ de qualité 2N engendrent des valeurs de sensibilité médianes 20% inférieures à ceux fabriqués à partir d'un précurseur PbBr₂ de qualité 5N.
- Les rampes adaptatives longues (supérieures à 4 heures) engendrent des valeurs de sensibilité médianes entre 30% et 35% plus faibles que les autres.
- La croissance germée engendre des valeurs de sensibilité médianes 20% plus faibles de la croissance sans germe (nucléation spontanée).

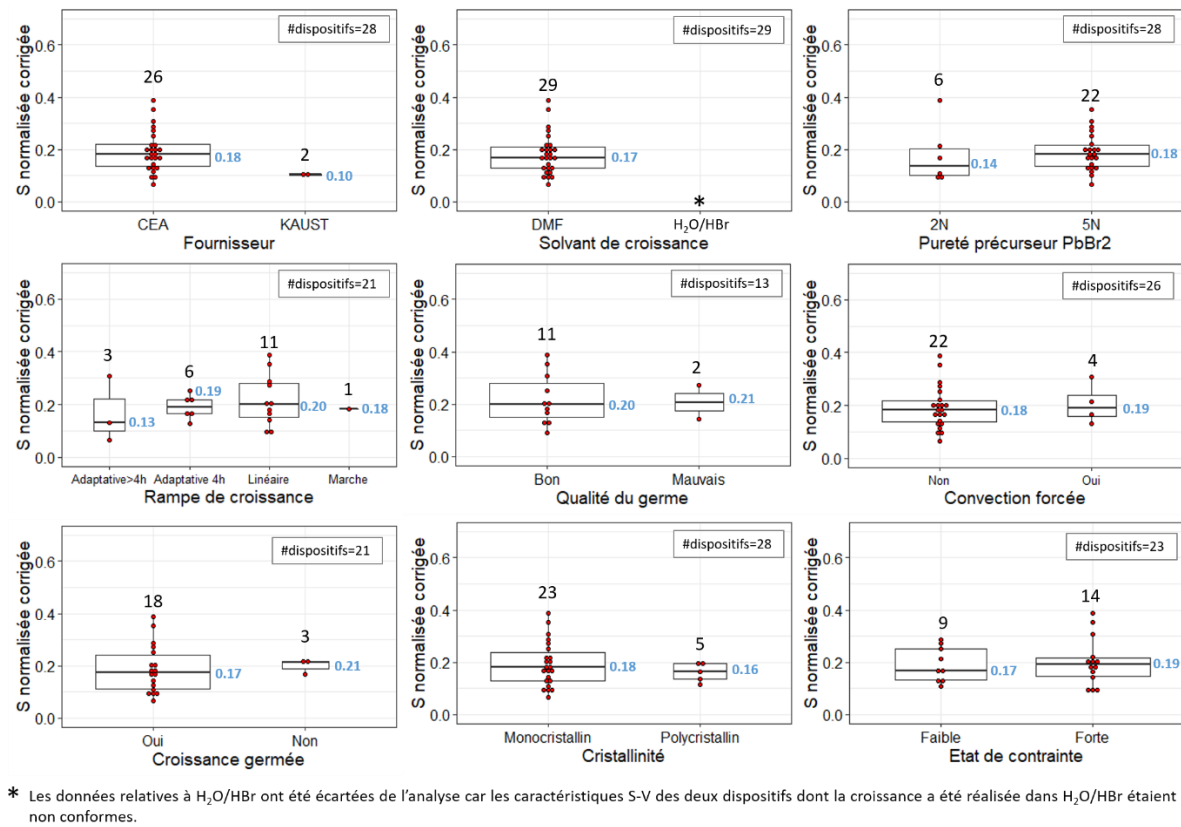


Figure 5.3 : Impact des conditions de croissance et la qualité des cristaux sur la sensibilité des dispositifs normalisée et corrigée d'épaisseur. Pour chaque caractéristique cristalline, le nombre de dispositifs est affiché en noir et la médiane des données en bleu.

Cependant, ces conclusions doivent être modérées car certaines catégories concernent peu de dispositifs par rapport aux autres. Par exemple, seuls deux dispositifs ont été fabriqués avec une rampe adaptative longue ou avec une marche. Il est donc possible que la taille des échantillons de données biaise les résultats.

Par ailleurs, les données de sensibilité des deux dispositifs (34 et 35) fabriqués à partir de cristaux dont la croissance a été réalisée dans du solvant H₂O/HBr ont été écartées. En effet, les caractéristiques S-V correspondantes étaient non conformes. Cette observation constitue une piste en faveur de l'utilisation du DMF pour la croissance cristalline.

5.2.3 Conclusion de la partie

L'analyse de l'impact des conditions de croissance et de la qualité des cristaux sur la sensibilité des dispositifs à $V/L^2=20\pm5$ semble montrer que les rampes adaptatives longues sont délétères par rapport aux autres rampes thermiques de croissance. D'autre part, le fournisseur CEA, le précurseur PbBr₂ de qualité 5N et la croissance non germée semblent être des caractéristiques favorables pour la sensibilité. Pour finir, la qualité des germes, le type de convection, la cristallinité et l'état de contrainte ne semblent pas influencer significativement sur la sensibilité des dispositifs. Si ce résultat est confirmé il permettrait d'envisager de réaliser des détecteurs polycristallins ce qui serait avantageux pour fabriquer des détecteurs grande surface.

5.3 Mobilité des porteurs de charge

5.3.1 Méthode d'analyse

L'étude de l'impact des caractéristiques cristallines sur la mobilité des porteurs de charge est réalisée sur les sept dispositifs dont la mobilité a été mesurée dans la partie 3.1.3. Tous ont été fabriqués dans du DMF à partir de germes de bonne qualité ou de qualité inconnue. L'impact de la qualité du germe n'est donc pas étudié. L'étude n'est réalisée que pour la mobilité des trous puisque la mobilité des électrons n'a pu être mesurée que sur un seul dispositif.

5.3.2 Résultats d'analyse

La Figure 5.4 présente le lien entre les paramètres de croissance, la qualité des cristaux et la mobilité des porteurs de charge.

La sensibilité est liée à la mobilité par l'efficacité d'induction de charges. Plus le produit mobilité-temps de vie des porteurs de charge est élevée, plus la sensibilité doit être élevée. Les résultats de cette étude devraient donc être cohérents avec ceux de l'étude précédente.

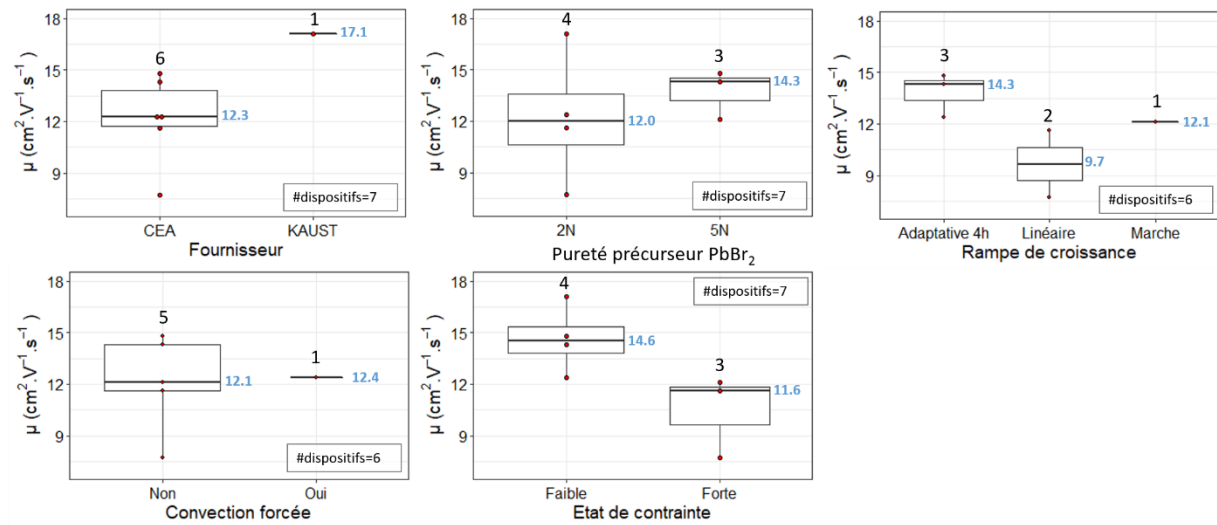


Figure 5.4 : Liens entre les valeurs de mobilité des dispositifs, les conditions de croissance et la qualité des cristaux. Pour chacune des valeurs des caractéristiques cristallines, le nombre de dispositifs est affiché en noir et la médiane des données en bleu.

Le type de convection ne semble pas influencer pas sur la mobilité des porteurs de charge. Par contre :

- L'unique dispositif provenant du fournisseur KAUST ayant été analysé engendre des valeurs de mobilité 40% plus élevées que les dispositifs du CEA. Ce résultat est contradictoire avec les observations faites sur la sensibilité, qui est plus faible pour les dispositifs provenant de KAUST.
- Les trois dispositifs de qualité de précurseurs 5N ont des mobilités médianes 20% plus élevées que les quatre dispositifs de qualité 2N. Ce résultat est cohérent avec les observations faites sur la sensibilité.
- Les rampes de croissance adaptatives de 4h engendrent des valeurs de mobilité médianes 47% plus élevées que la rampe linéaire et 18% plus élevées que la marche de croissance.
- Les quatre cristaux présentant un état de contrainte faible engendrent des valeurs de mobilité médianes 25% plus élevées que les trois présentant un état de contrainte élevé. Ce résultat est contradictoire avec les observations faites sur la sensibilité, qui ne dépend pas de l'état de contrainte.

Comme précédemment ces conclusions doivent être modérées car seuls sept dispositifs ont été analysés. En conséquence, chaque catégorie était représentée par un nombre restreint de dispositifs (un à six dispositifs en fonction des catégories).

Les incohérences relevées entre les conclusions relatives à la sensibilité et à la mobilité des porteurs sont peut-être dues au temps de vie des porteurs de charge. En effet, il est possible que l'impact des conditions de croissance et de la qualité des cristaux sur le temps de vie des porteurs de charge soit très différent de celui sur la mobilité.

Par contre, une pureté 5N pour le précurseur PbBr₂ engendre à la fois une meilleure sensibilité aux X et une meilleure mobilité. De plus, ce résultat est en accord avec l'article de Tisdale et al. de 2018 [101]. Dans cet article, l'auteur étudie l'effet de la pureté du précurseur PbBr₂ (1N ou 5N) sur la structure et les propriétés de transport de monocristaux de MAPbBr₃. Il montre qu'une pureté élevée a peu d'effet sur les inclusions d'impuretés mais est favorable pour le temps de vie et la collecte des porteurs de charge.

Enfin, le type de convection ne semble influencer ni sur la sensibilité, ni sur la mobilité des porteurs de charge.

5.3.3 Conclusion de la partie

Les paramètres de croissance et la qualité des cristaux semblent avoir un impact sur les variations de mobilité inter-dispositif. En particulier, les mobilités les plus élevées sont atteintes pour le cristal de KAUST, pour les cristaux de pureté 5N, pour ceux fabriqués avec une rampe adaptative courte (4 heures) et pour ceux faiblement contraints. Toutefois, ces conclusions ont été réalisées à partir de sept dispositifs uniquement. Un plus fort échantillonnage est nécessaire pour confirmer ces tendances.

5.4 Courant d'obscurité

5.4.1 Méthode d'analyse

Le courant d'obscurité a une dynamique complexe, qui dépend de l'histoire de polarisation du dispositif (Chapitre 2 et Chapitre 4). L'étude de l'impact des caractéristiques cristallines sur le courant d'obscurité est réalisée sur quatre paramètres qui permettent de rendre compte de la complexité du courant d'obscurité.

Le premier paramètre est le coefficient de détermination R^2 de la linéarisation du dernier cycle de la première caractérisation $I-V_{\text{obs}}$. Plus R^2 s'éloigne de 1 et moins la caractéristique est linéaire. Le second paramètre est la résistivité dynamique ρ_{dyn} . Elle est mesurée sur le dernier cycle de la première caractérisation $I-V_{\text{obs}}$ de chaque dispositif.

Analyser uniquement la première caractérisation permet de s'affranchir de la variabilité intra-dispositif et de s'assurer que la contribution de chaque dispositif est équivalente. En effet, l'histoire de polarisation et le nombre de caractérisations réalisées sont différents pour chaque dispositif ce qui pourrait entraîner un biais sur l'analyse. D'autre part, la linéarité est meilleure et la résistivité plus grande quand les dispositifs ont été cyclés plusieurs fois en tension. Etudier le dernier cycle de la première caractérisation permet donc de se placer dans les conditions les plus favorables.

Le troisième paramètre est la valeur de la densité de courant d'obscurité moyenne mesurée entre 6000 et 7000 secondes de polarisation continue sur les caractéristiques $I-t_{\text{obs}}$. Parmi les vingt-neuf dispositifs mesurés en $I-t_{\text{obs}}$ (partie 2.1.3), deux (27 et 35) sont écartés de l'étude car leur courant d'obscurité est trop instable entre 6000 et 7000 secondes.

Enfin, le quatrième paramètre est la durée de diminution du courant d'obscurité avant stabilisation lorsque le dispositif est polarisé à tension constante. Cette durée est mesurée en calculant l'intersection de deux droites tangentes aux caractéristiques $I-t_{\text{obs}}$: la première droite correspond à des temps de polarisation entre 0 et 100 secondes et la seconde à des temps de polarisation entre 5000 et 7500 secondes. Seuls quinze dispositifs, qui permettaient de mesurer clairement la durée de stabilisation du courant d'obscurité, ont été étudiés (04, 05, 07, 09, 10, 12, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 33, 36, 37).

5.4.2 Résultats d'analyse

5.4.2.1 Linéarité

La Figure 5.5 résume les liens entre la linéarité des caractéristiques I-V_{obs} des dispositifs (estimée par le paramètre R²), les conditions de croissance et la qualité des cristaux.

Les médianes des coefficients de détermination de toutes les caractéristiques cristallines étudiées sont toutes supérieures à 0.98. Les caractéristiques étudiées sont donc globalement linéaires et les différences entre les valeurs des caractéristiques sont faibles.

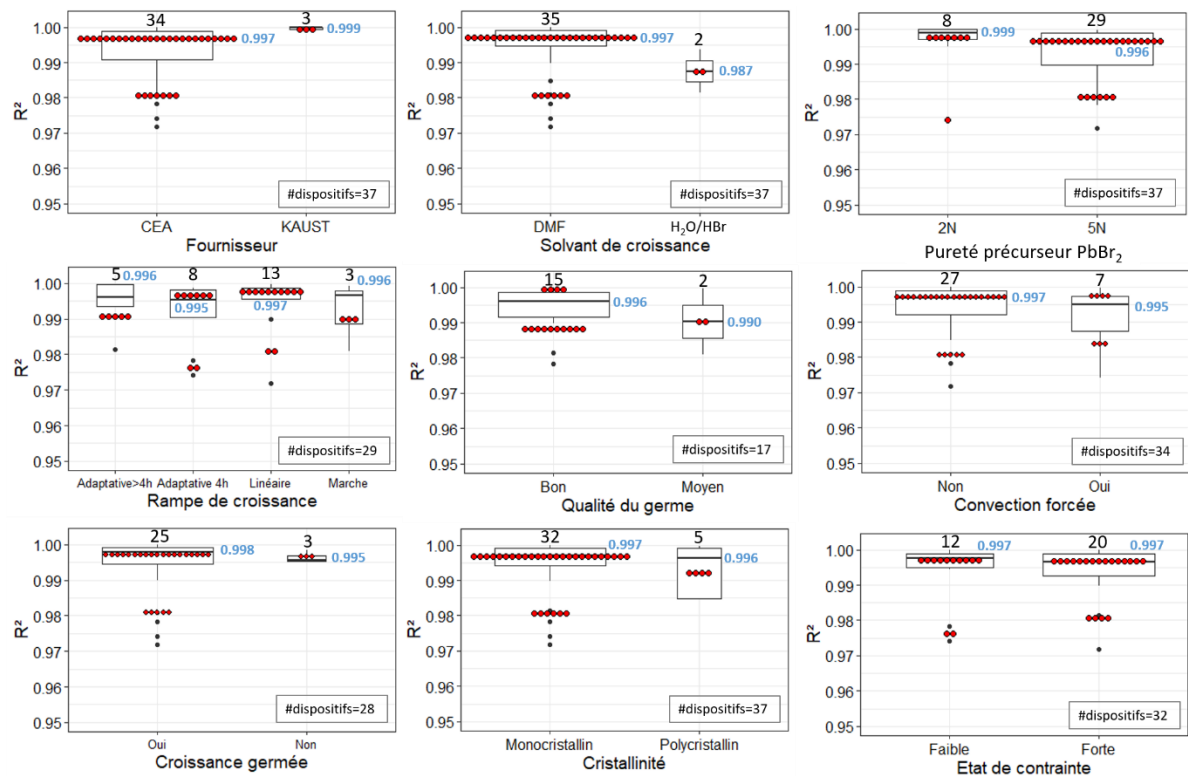


Figure 5.5 : Liens entre la linéarité de la caractéristique I-V_{obs} des dispositifs, les conditions de croissance et la qualité des cristaux. Pour chaque caractéristique cristalline, le nombre de dispositifs est affiché en noir et la médiane de R² des données en bleu.

Seul le type de solvant de croissance engendre une différence de plus de 1% entre les valeurs médianes du coefficient de détermination :

- Le DMF conduit à des dispositifs 1% plus linéaires que l'H₂O/HBr.

Les autres caractéristiques cristallines ne semblent pas avoir d'impact sur la linéarité des dispositifs dans les conditions de mesures.

5.4.2.2 Résistivité dynamique

La Figure 5.6 résume les liens entre la résistivité dynamique des dispositifs, les conditions de croissance et la qualité des cristaux.

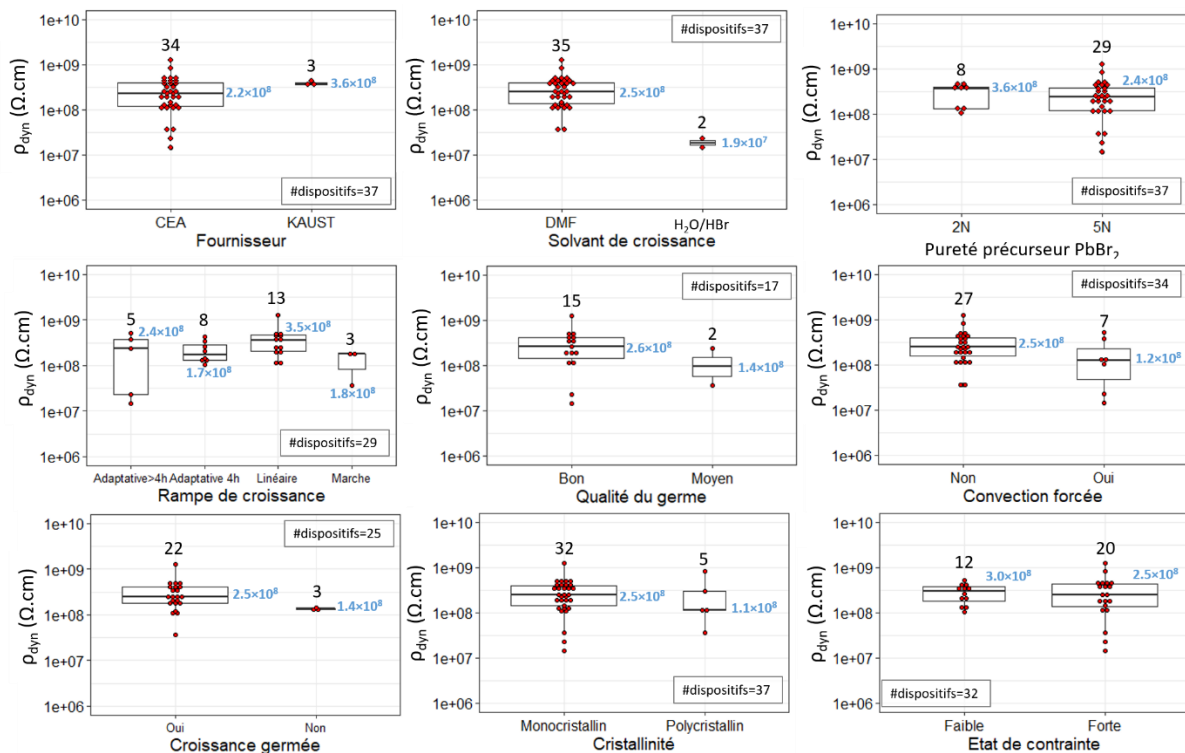


Figure 5.6 : Liens entre la résistivité dynamique des dispositifs, les conditions de croissance et la qualité des cristaux. Pour chaque caractéristique cristalline, le nombre de dispositifs est affiché en noir et la médiane des données en bleu.

Toutes les conditions de croissance et les caractéristiques de la qualité des cristaux semblent influencer sur les valeurs de résistivité dynamique :

- Les cristaux du CEA engendrent des valeurs médianes de résistivité dynamique 40% plus faibles que les trois cristaux de KAUST testés.
- Les deux cristaux fabriqués dans du solvant H₂O/HBr engendrent des valeurs de résistivités médianes 92% plus faibles que ceux fabriqués dans DMF.
- Les cristaux fabriqués à partir d'un précurseur PbBr₂ de pureté 5N conduisent à des valeurs médianes de résistivité dynamique 34% plus faibles que ceux fabriqués à partir d'un précurseur de pureté 2N. Si cette conclusion est vérifiée cela pourrait impliquer un fort gain sur les coûts de croissance de dispositifs.
- La rampe de thermique linéaire engendre des valeurs médianes de résistivité plus élevées que les autres rampes de croissance. Les rampes adaptatives courtes (4 heures) et les marches de croissances conduisent à des valeurs inférieures de 50% aux rampes linéaires. Les rampes adaptatives longues (>4 heures) conduisent à des valeurs inférieures de 30% aux rampes linéaires.
- Les germes de qualité moyenne engendrent des valeurs de résistivité médiane 46% plus faibles que les germes de bonne qualité.
- Les cristaux dont la croissance a été réalisé en convection forcée engendrent des valeurs de résistivité médiane 52% plus faibles que ceux dont la croissance a été réalisé en convection naturelle.
- Les cristaux dont la croissance a été réalisé sans germe engendrent des valeurs de résistivité médiane 44% plus faibles que ceux dont la croissance a été réalisée avec un germe.
- Les polycristaux engendrent des valeurs de résistivité médiane 56% plus faibles que les monocristaux.
- Les cristaux présentant un fort état de contrainte engendrent des valeurs de résistivité médianes 17% plus faibles que les cristaux présentant un faible état de contrainte.

Une fois de plus, la taille des échantillons de données doit être prise en compte pour relativiser les conclusions énoncées.

5.4.2.3 Courant d'obscurité stabilisé

La Figure 5.8 résume les liens entre le courant d'obscurité des dispositifs polarisés à tension constante pendant plus de 100 minutes, les conditions de croissance et la qualité des cristaux. Tous les dispositifs testés ont été fabriqués dans du DMF.

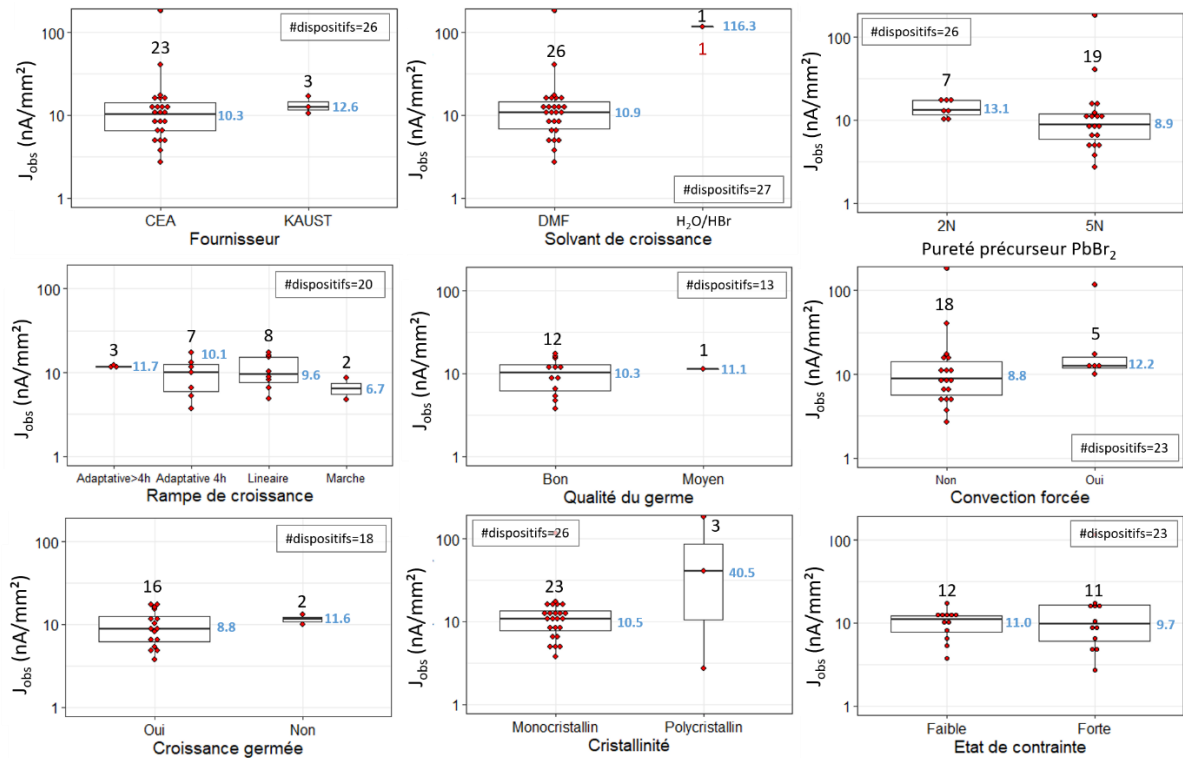


Figure 5.7 : Liens entre le courant d'obscurité des dispositifs, les conditions de croissance et la qualité des cristaux. Pour chaque valeur des caractéristiques cristallines, le nombre de dispositifs est affiché en noir et la médiane des données en bleu.

Pour la majorité des caractéristiques cristallines, sauf le type de solvant de croissance et la cristallinité, les valeurs de densité de courant mesurées sont proches de 10 nA/mm². Plus précisément, ces valeurs appartiennent à l'intervalle [6.6 nA/mm² ; 13.1 nA/mm²]. Toutefois les écarts entre les médianes des densités de courant semblent tout de même significatifs :

- Les cristaux du CEA permettent d'obtenir des valeurs de densité de courant médianes 17% plus faibles que ceux de KAUST. Cette conclusion est contradictoire avec les observations réalisées sur la résistivité dynamique.

- Les cristaux dont la croissance a été réalisée dans du DMF présentent des valeurs de densité de courant médianes 90% inférieures au cristal étudié dont la croissance a été réalisé dans H₂O/HBr. Un seul des deux cristaux fabriqués dans H₂O/HBr a été inclus dans l'analyse car la caractéristique $I-t_{obs}$ de l'autre cristal n'était pas stable. Cependant, les valeurs de densité de courant du deuxième cristal étaient supérieures à 100nA/mm². La conclusion n'est donc pas changée par l'exclusion du deuxième cristal.
- Les cristaux fabriqués à partir d'un précurseur PbBr₂ de qualité 5N engendrent des valeurs médianes de densité de courant d'obscurité 32% inférieures à celles des cristaux fabriqués à partir d'un précurseur PbBr₂ de qualité 2N. Cette conclusion est contradictoire avec les observations réalisées sur la résistivité dynamique.
- La marche de croissance engendre des valeurs médianes de densité de courant d'obscurité entre 30% et 40% plus faibles que les autres rampes de croissance. Pourtant ce type de rampe engendre les valeurs de résistivité dynamique les plus faibles.
- Les cristaux fabriqués en convection forcée engendrent des valeurs médianes de densité de courant d'obscurité 28% plus faibles que ceux fabriqués en convection naturelle.
- Les cristaux fabriqués par croissance germée engendrent des valeurs médianes de densité de courant d'obscurité 25% plus faibles que les cristaux fabriqués sans germe.
- Les germes de bonne qualité engendrent des valeurs médianes de densité de courant d'obscurité 7% plus faibles que ceux de qualité moyenne. Cette différence n'est pas significative. Il est donc possible de considérer que la qualité du germe n'a pas d'influence sur la valeur de la densité de courant stabilisée.
- Les monocristaux engendrent des valeurs médianes de densité de courant d'obscurité 74% plus faibles que les polycristaux.
- Les cristaux présentant un fort état de contrainte engendrent des valeurs médianes de densité de courant d'obscurité 12% inférieures aux cristaux présentant un faible état de contrainte. Cette différence n'est pas significative. Il est donc possible de considérer que l'état de contrainte des cristaux n'a pas d'influence sur la valeur de la densité de courant stabilisée.

Finalement, les caractéristiques qui engendrent les effets les plus significatifs sur la résistivité sont le type de solvant et la cristallinité. Le fournisseur, la qualité du précurseur PbBr₂ et le type de rampe de croissance ont des effets non négligeables. Cependant, ces effets sont contradictoires avec ceux observés sur la résistivité dynamique. Les méthodes de mesure des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ et $I-t_{\text{obs}}$ sont différentes, notamment en terme de durée de polarisation. Or, dans le Chapitre 4, l'hypothèse d'un dopage dynamique par les défauts mobiles chargée a été émise. L'histoire de polarisation semble donc étroitement liée au courant d'obscurité. En ce sens, les différences entre les méthodes de caractérisations $I-V_{\text{obs}}$ et $I-t_{\text{obs}}$ pourraient peut-être expliquer les contradictions observées entre les résultats de résistivité dynamique et de courant d'obscurité.

Enfin, le type de convection et le type de croissance ont des effets similaires sur le courant d'obscurité stabilisé et sur la résistivité dynamique.

5.4.2.4 Durée de la stabilisation du courant d'obscurité

La Figure 5.8 résume les liens entre la durée de stabilisation du courant d'obscurité pour les dispositifs polarisés à tension constante, les conditions de croissance et la qualité des cristaux. Tous les dispositifs testés ont été fabriqués avec des monocristaux dont la croissance a été réalisée dans du DMF.

La pureté du précurseur PbBr₂, le type de croissance et l'état de contrainte sur les cristaux en sortie de croissance ne semblent pas avoir d'influence sur la durée de stabilisation du courant d'obscurité. Par contre :

- Les dispositifs fournis par le CEA stabilisent leur courant d'obscurité 46% plus vite que ceux de KAUST.
- Les marches de croissance et les rampes adaptatives courtes (4 heures) stabilisent le courant d'obscurité entre 30% et 70% plus vite que les autres rampes de croissance.
- Les germes de bonne qualité stabilisent le courant d'obscurité 20% plus vite que le seul germe de qualité moyenne étudié.

- Les cristaux fabriqués en convection naturelle stabilisent le courant d'obscurité 37% plus vite que les cristaux fabriqués en convection forcée.

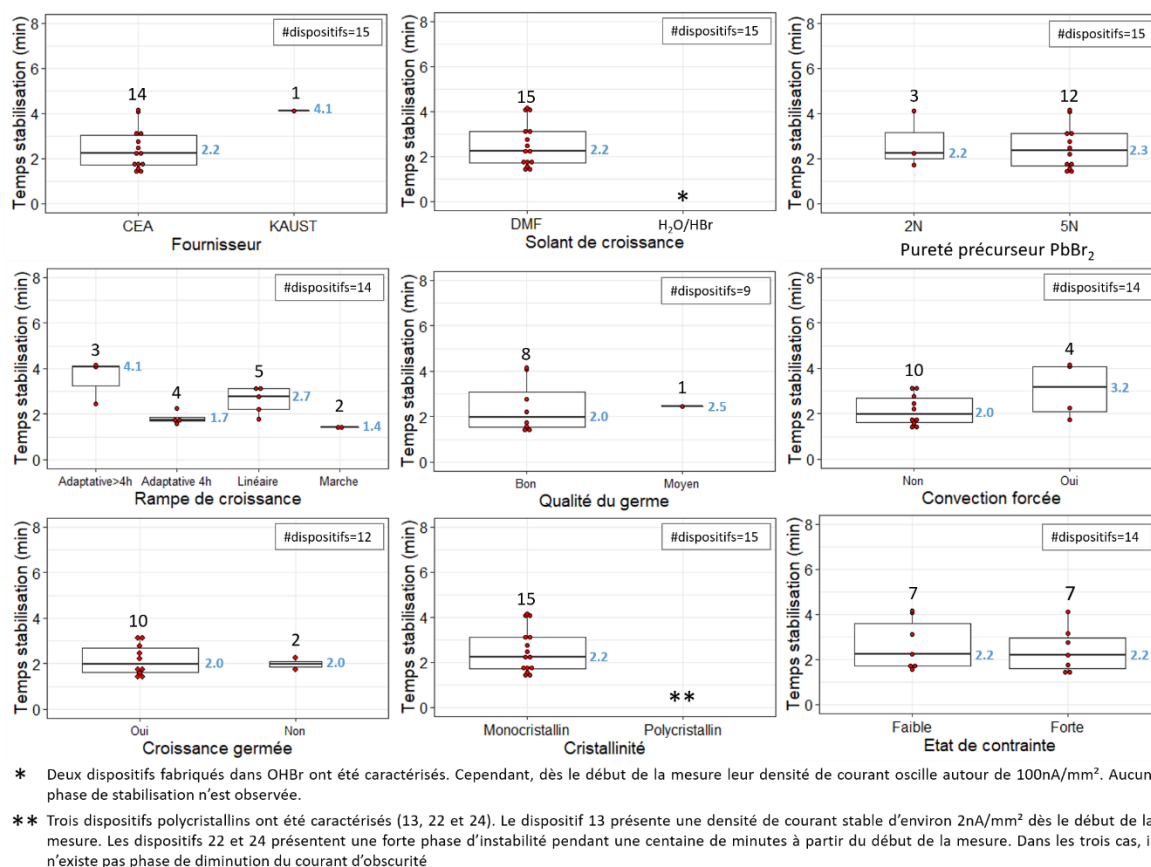


Figure 5.8 : Liens entre la durée de la stabilisation du courant d'obscurité, les conditions de croissance et la qualité des cristaux. Pour chaque valeur des caractéristiques cristallines, le nombre de dispositifs est affiché en noir et la médiane des données en bleu.

Par ailleurs, le temps de stabilisation du courant d'obscurité n'a pas pu être étudié à proprement parler sur le type de solvant de croissance ni sur la cristallinité. En effet, les deux dispositifs fabriqués dans H₂O/HBr présentaient des caractéristiques sans diminution initiale du courant d'obscurité (oscillation du courant d'obscurité autour de 100nA/mm² dès le début de la mesure). D'autre part, sur les trois monocristaux étudiés, un présentait un courant d'obscurité stable autour de 2nA/mm² dès le début de la mesure et les deux autres présentaient des caractéristiques I-t_{obs} instables et sans diminution initiale du courant d'obscurité.

Ces observations indiquent que la tendance globale des caractéristiques (courant d'obscurité diminue pendant quelques minutes avant de se stabiliser) n'est pas retrouvée sur les dispositifs polycristallins et ceux dont la croissance a été réalisée dans H₂O/HBr.

5.4.3 Conclusion de la partie

Dans cette partie, l'influence des conditions de croissance et de la qualité des cristaux sur le courant d'obscurité a été étudiée à partir de quatre paramètres : la linéarité, la résistivité, le courant d'obscurité stabilisé et la durée de stabilisation du courant d'obscurité.

Le Tableau 5.1 récapitule les caractéristiques cristallines ayant un effet positif sur la linéarité, la résistivité ainsi que la valeur stabilisée et le temps de stabilisation du courant d'obscurité. Les données en gras correspondent à des caractéristiques dont l'influence est clairement marquée. Celles en italiques correspondent à des caractéristiques dont l'influence est moins marquée et/ou dont l'interprétation est rendue difficile par la taille des échantillons de données.

Tableau 5.1 : Récapitulatif des liens entre la résistivité dynamique, le courant d'obscurité et les paramètres de croissance et de qualité des cristaux. En gras influence positive marquée.

En italique influence positive moins marquée et/ou interprétation difficile.

	Linéarité des courbes I-V _{obs}	Résistivité dynamique	I _{obs} stabilisé	t _{stabilisation} I _{obs}
Fournisseur	-	<i>KAUST</i>	<i>CEA</i>	<i>CEA</i>
Solvant de croissance	DMF	DMF	DMF	-
Pureté précurseurs	-	<i>2N</i>	<i>5N</i>	-
Rampe température	-	<i>Linéaire</i>	<i>Marche</i>	<i>Marche ou Adaptatif 4h</i>
Qualité germe	-	<i>Bon</i>	<i>Bon</i>	<i>Bon</i>
Type de convection	-	<i>Sans</i>	<i>Sans</i>	<i>Sans</i>
Type de croissance	-	<i>Germée</i>	<i>Germée</i>	-
Cristallinité	-	<i>Monocristal</i>	Monocristal	-
Etat de contrainte	-	<i>Faible</i>	<i>Fort</i>	-

Finalement, il est difficile d'établir l'impact des conditions de croissance et de la qualité des cristaux sur le courant d'obscurité et la résistivité dynamique. Seules deux conclusions peuvent être tirées sans ambiguïté. La première est que les dispositifs fabriqués dans H₂O/HBr sont

moins linaires, moins résistifs et présentent des densités de courant d'obscurité plus fortes que les dispositifs fabriqués dans du DMF. La seconde est que les monocristaux engendrent des courants d'obscurité plus faibles que les polycristaux.

Les caractéristiques cristallines ne permettent donc pas d'expliquer toute la variabilité du courant d'obscurité.

Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'impact des conditions de croissance et de la qualité des cristaux sur les propriétés optoélectroniques des dispositifs, en particulier la sensibilité, la mobilité et le courant d'obscurité.

L'analyse a été rendue difficile par la taille des échantillons de données étudiés. En effet, les paramètres de certaines caractéristiques ne concernaient que peu de dispositifs. Peu de corrélations ont donc pu être clairement établies.

Dans le cas de la sensibilité, le fournisseur CEA, le précurseur PbBr₂ de qualité 5N et la croissance non germée semblent être des caractéristiques favorables pour la sensibilité. Au contraire, l'utilisation de rampes de croissances adaptatives longues (>4 heures) est un facteur défavorable. Par ailleurs, qualité du germe, le type de convection, la cristallinité et l'état de contrainte ne semble pas influencer sur la sensibilité aux X.

Dans le cas de la mobilité, les cristaux de KAUST, la pureté 5N, les rampes adaptatives courtes et les germes faiblement contraints sont des facteurs favorables. Le type de convection ne semble pas influencer sur la mobilité des porteurs de charge (1 seul dispositif).

Enfin, dans le cas du courant d'obscurité, le solvant DMF engendre des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ plus linéaires, une résistivité dynamique plus élevée et une densité de courant stabilisée plus faible que H₂O/HBr. Quant aux monocristaux, ils conduisent à des valeurs de résistivité dynamique plus élevées et à des valeurs de courant d'obscurité stabilisées plus faibles que les polycristaux.

Il semble donc que les monocristaux fabriqués par croissance germée dans du DMF avec des rampes de croissance courtes (<4 heures) et à partir du précurseur PbBr₂ de qualité 5N engendrent globalement les meilleures performances.

Dans l'objectif de faire des détecteurs X grande surface, le passage à l'utilisation de polycristaux paraît inévitable. Ce passage ne devrait pas avoir d'impact sur la sensibilité des dispositifs ni sur la linéarité de la caractéristique $I-V_{\text{obs}}$. Par contre, il semble que la résistivité

dynamique diminuerait de moitié et que le courant d'obscurité serait plus instable et environ 4 fois plus élevé qu'avec les monocristaux.

Outre la problématique de la taille des échantillons de données, il est possible que des caractéristiques cristallines qui n'ont pas été prises en compte dans l'étude soient à l'origine de la variabilité des propriétés optoélectroniques inter-dispositif. La densité de défauts ponctuels et la contrainte sur les cristaux après polissage sont des exemples de paramètres qui n'ont pas été traités. Par ailleurs, une piste à étudier pourrait être les interfaces. En effet, même si le procédé de polissage et de dépôt d'électrode est le même pour tous les dispositifs, chaque cristal a été traité indépendamment. Une autre piste consisterait à s'intéresser aux conditions environnementales. En effet, l'hygrométrie et la température ne sont pas contrôlées. Enfin, des contaminations pourraient également avoir lieu car les dispositifs sont stockés à l'air.

Pour finir, rappelons que ce chapitre n'analysait que la variabilité inter-dispositif alors qu'il existe une forte variabilité intra-dispositif. Il est donc possible que les paramètres à l'origine de la variabilité intra-dispositif masquent l'effet des paramètres à l'origine de la variabilité inter-dispositif.

Chapitre 6

**Identification de l'origine du bruit sur les dispositifs
Cr/MAPbBr₃/Cr pour les fréquences d'intérêt de la
spectroscopie gamma**

Introduction du chapitre

D'un point de vu global, le comptage de photons gammas a de nombreux intérêts applicatifs comme la scintigraphie, les contrôles douaniers ou encore l'astrophysique. Dans le cadre de cette thèse, l'intérêt d'évaluer les performances des dispositifs en comptage de photons est double. D'une part, cela permet d'étendre l'évaluation des dispositifs à des champs d'applications plus larges que la radiographie conventionnelle. D'autre part, dans le cadre de l'étude des propriétés de transport du matériau, les mesures en comptage de photons permettent de vérifier la cohérence des valeurs de produit mobilité-temps de vie estimées avec des méthodes en intégration. Cependant, les expériences préliminaires de comptage de photons gammas en mode non refroidi (à température ambiante), présentées dans la partie 2.4, ont montré que la précision de la mesure est limitée par de le bruit de mesure dont l'amplitude est équivalente à plusieurs dizaines de keV. La Figure 6.1 est un rappel de la Figure 2.21.

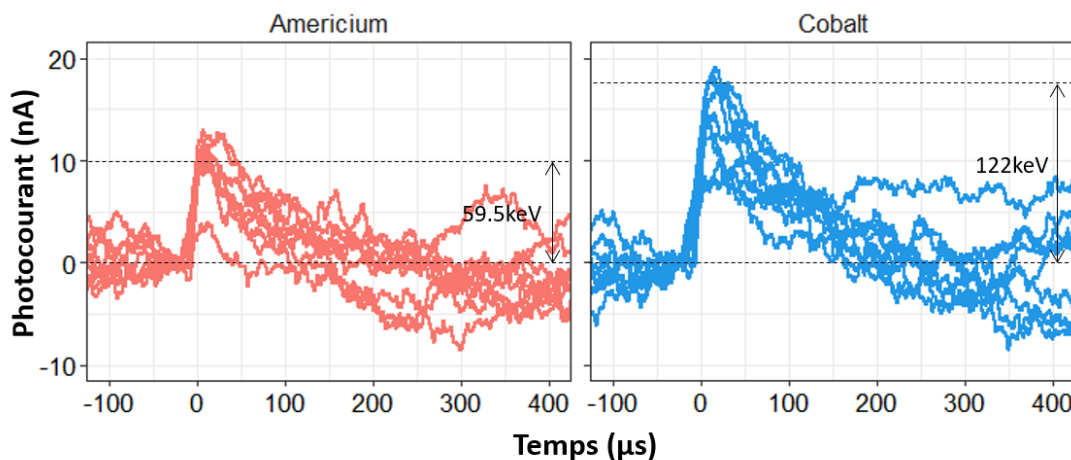


Figure 6.1 : Caractéristiques photocourant-temps correspondant à la mesure de plusieurs photons gammas par un dispositif Au/Cr/BCP/C₆₀/MAPbBr₃/Cr/Au pixelisé (pixels de 600 μm) polarisé à 20V. En rouge, le dispositif est irradié par une source américium 241. En bleu, le dispositif est irradié par une source cobalt 57.

Dans l'état actuel, les dispositifs ne peuvent donc pas être utilisés en comptage. Dans cette partie, les spectres de bruit du montage dispositif-chaîne de mesure sont étudiés.

L'objectif de ce chapitre est d'identifier la ou les sources de bruit principales.

Le chapitre est organisé en trois parties.

Dans la première partie, le contexte méthodologique et théorique est présenté. La partie commence par la présentation du banc de mesure. Le modèle théorique est ensuite expliqué et les paramètres intrinsèques au banc de mesure de bruit (la capacité parasite et la transconductance du transistor d'entrée) sont estimés.

Dans la deuxième partie, les données expérimentales et théoriques de spectroscopie de bruit pour les dispositifs non polarisés sont analysées. Cette analyse permet de confirmer la pertinence du modèle électronique choisi.

Dans la troisième partie, la stabilité temporelle et les composantes fréquentielles des spectres de bruit des dispositifs polarisés sont étudiées.

6.1 Contexte méthodologique et théorique : spectroscopie de bruit

L'objectif de cette partie est de présenter le montage expérimental de spectroscopie de bruit et d'introduire le modèle théorique. Le modèle servira de base d'étude pour identifier la ou les sources de bruit principales des données expérimentales.

6.1.1 Montage de mesure

La Figure 6.2 représente le montage expérimental de spectroscopie de bruit. L'objectif est de mesurer la densité spectrale de puissance du bruit des dispositifs en fonction de la tension de polarisation.

Les dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr peuvent être modélisés par une résistance, $R_{éch}$, en parallèle avec une capacité, $C_{éch}$. Le dispositif à tester est monté dans un boîtier en laiton. Il est polarisé à une tension $V_{éch}$ par l'intermédiaire de la résistance de polarisation $R_0=470M\Omega$ et est relié à la chaîne d'amplification par l'intermédiaire de la capacité de liaison C_0 . La chaîne d'amplification est constituée d'un étage d'amplification de charge et d'un étage d'adaptation d'impédance.

Le diagramme de Bode de l'amplificateur est mesuré avant chaque mesure de spectroscopie de bruit. Comme dans le Chapitre 4, la terminologie « Bode » désigne uniquement le spectre de l'amplitude du gain. La phase n'est pas représentée.

Une valeur de référence est nécessaire pour mesurer le diagramme de Bode. Ici la référence choisie est la charge produite par un photon gamma de 511keV. Elle est simulée par un générateur de fonctions Agilent 33250A couplé avec une capacité d'injection $C_{inj}=1pF$. La charge théorique maximale produite par un photon de 511keV dans MAPbBr₃ est : $Q_{th} = q \frac{E_{ph}}{W_{\pm}} = 12fC$.

L'amplitude des fonctions générées par le générateur de fonctions (Agilent) est donc réglée à $V_{géné} = \frac{Q_{th}}{C_{inj}} = 12mV$. Les fonctions générées sont sinusoïdales et de fréquences variables entre

10kHz et 20MHz. Pour chaque fréquence, la différence entre l'amplitude de sortie et d'entrée est mesurée pour déterminer le gain de l'amplificateur G_{dB} [dB]. Le gain est ramené en V/fC ($G_{V/fC}$) par division de G_{dB} par la capacité d'injection (graphique en bleu sur la Figure 6.2).

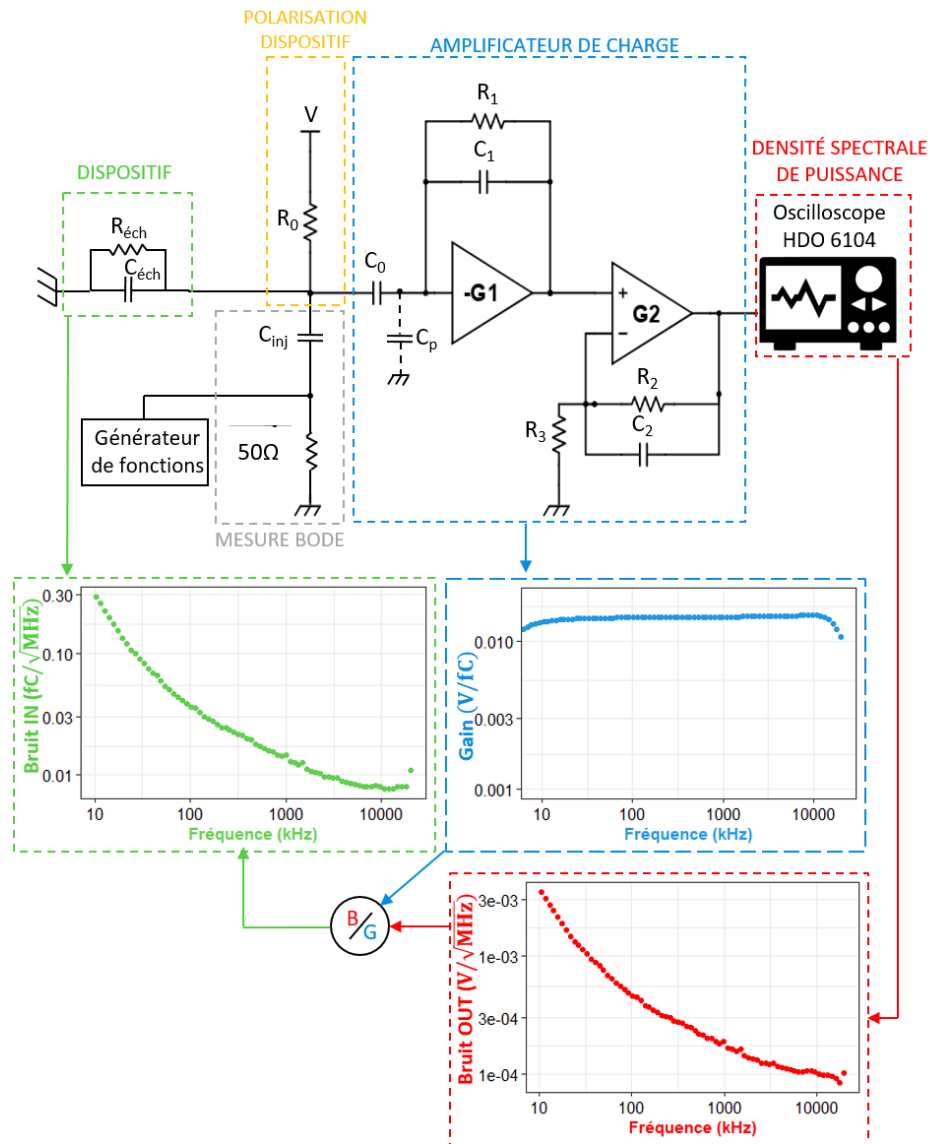


Figure 6.2 : Schéma représentatif de la chaîne de mesure de spectroscopie de bruit.

Le courant de bruit en sortie de l'amplificateur est mesuré par un oscilloscope Teledyne LeCroy HDO6104 d'impédance d'entrée 1MΩ. L'oscilloscope calcule la densité spectrale de puissance du bruit en sortie. Le spectre du bruit en sortie de l'amplificateur, c'est-à-dire la racine de la

densité spectrale de puissance, est ensuite enregistré par un programme LabVIEW pour être traité. (graphique en rouge sur la Figure 6.2).

Le traitement consiste à diviser le bruit en sortie par le diagramme de Bode de l'amplificateur pour obtenir le bruit en entrée de l'amplificateur (graphique en vert sur la Figure 6.2).

6.1.2 Modèle théorique

La densité spectrale de puissance du bruit peut être modélisée à partir des expressions algébriques des sources de bruit théoriques. Les sources de bruits principales sont le dispositif et l'électronique d'amplification.

Le bruit du dispositif peut être décomposé en deux composantes : le bruit shot (aussi appelé bruit de grenaille ou bruit blanc) et le bruit en 1/f.

Le bruit de grenaille du dispositif est lié à son courant d'obscurité. Il est considéré comme "blanc en courant". C'est à dire qu'il est constant en fréquence lorsqu'il est représenté en unités de densité spectrale de courant [A²/Hz].

Le bruit en 1/f du dispositif est proportionnel à l'inverse de la fréquence pour une représentation en unités de courant [A²/Hz]. Il est lié aux hétérogénéités du matériau comme les fluctuations du rythme des générations et recombinaisons des porteurs, les fluctuations de la mobilité effective dans le matériau ou encore les phénomènes de piégeage et de dépiégeage. À basse fréquence (f < 100kHz), c'est-à-dire pour des temps supérieurs au temps de transit des porteurs, le nombre de phénomènes physiques qui entrent en jeu augmente, ce qui explique l'augmentation du bruit.

La densité de puissance du bruit du dispositif est la somme du bruit de grenaille et du bruit en 1/f :

$$\gamma_{ech}(f) = 2qI_{obs} + \frac{I_f^2}{f} \left[\frac{A^2}{Hz} \right] \quad (\text{eq. 6. 1})$$

Avec q [C] la charge élémentaire, I_{obs} [A] le courant d'obscurité, I_f [A] le coefficient caractéristique du bruit en 1/f et f [Hz] la fréquence.

Le bruit de l'électronique d'amplification est essentiellement lié aux composants situés en amont du préamplificateur de charge : la résistance et le transistor d'entrée.

La résistance d'entrée du montage est composée de la résistance de polarisation R_0 en parallèle avec la résistance du dispositif $R_{éch}$, dans la suite elle sera désignée comme R parallèle, $R_{||}=R_0R_{éch}/(R_0+R_{éch})$. Elle est source de bruit thermique, « blanc en courant ». Sa densité spectrale de puissance (dsp) est :

$$\gamma_R(f) = \frac{4kT}{R_{||}} \left[\frac{A^2}{Hz} \right] \quad (\text{eq. 6. 2})$$

Avec k [J/K] la constante de Boltzmann, T [K] la température et $R_{||}$ [Ω] la résistance d'entrée.

Le transistor d'entrée produit deux composantes de bruit : un bruit de grenaille, « blanc en tension » [V^2/Hz] et un bruit en $1/f$. Sa densité spectrale de puissance est :

$$\gamma_{tr}(f) = \frac{4kT}{g} + \frac{A_f}{f} \left[\frac{V^2}{Hz} \right] \quad (\text{eq. 6. 3})$$

Avec k [J/K] la constante de Boltzmann, T [K] la température, g [S] la transconductance du transistor d'entrée, A_f [V^2] le coefficient caractéristique du bruit en $1/f$ et f la fréquence. Les coefficients g et A_f sont propres à la technologie d'amplification utilisée. Dans le cas du montage utilisé, la transconductance du transistor (2SK715) est estimée à 110mS (voir partie 6.1.3). Le coefficient de bruit A_f est de l'ordre de $10^{-12} V^2$ [22]. Une estimation plus précise est faite dans la partie 6.1.3.

Les contributions des différentes sources de bruit donnent une densité spectrale de bruit globale exprimée en charge [C^2/Hz]:

$$\gamma(f) = C^2\gamma_{tr} + \frac{1}{4\pi^2f^2}(\gamma_{ech} + \gamma_{R||}) \left[\frac{C^2}{Hz} \right] \quad (\text{eq. 6. 4})$$

En unités de charges, les bruits shots et $1/f$ du transistor restent respectivement blancs et proportionnels à $1/f$. Par contre, les bruits shots et en $1/f$ du dispositif sont divisés par f^2 et deviennent donc proportionnels à $1/f^2$ et $1/f^3$ respectivement. Le bruit thermique des résistances est lui aussi divisé par f^2 et devient donc proportionnel à $1/f^2$.

La capacité qui multiplie le bruit du transistor est égale à la somme de la capacité de rétroaction C_1 , de la capacité du dispositif $C_{éch}$, de la capacité d'injection C_{inj} et de la capacité parasite C_p .

La valeur de la capacité de rétroaction est 0.1pF. Les valeurs des capacités des dispositifs utilisés varient entre 3 et 15pF. La valeur de la capacité d'injection est de 1pF. La capacité parasite est la somme des capacités du boîtier porte-échantillon, du boîtier d'amplification et des connecteurs. La capacité du boîtier porte échantillon est estimée à 2-3pF par mesure au capacimètre. La capacité du boîtier d'amplification et des connecteurs ne peut pas être directement mesurée au capacimètre car la mesure mélange la capacité parasite et les capacités du montage d'amplification. Elle est donc évaluée par le calcul à partir de données expérimentales réalisées sur le montage de mesure du Bode (partie 6.1.3). Sa valeur est estimée à 13.4pF.

La Figure 6.3 représente le modèle du bruit et ses différentes composantes fréquentielles pour les paramètres suivants :

- $I_{obs}=1nA$
- $I_f=2pA$
- $R_0=470M\Omega$
- $g=67mS$
- $A_f=0.4\times 10^{-12}V^2$
- $C=14pF$

Les valeurs de ces paramètres ont été choisi dans un but uniquement illustratif. Elles ne correspondent pas aux valeurs d'un dispositif en particulier. Dans cet exemple, le bruit en $1/f$ du dispositif domine à basse fréquence. Le bruit est ensuite dominé par le bruit de grenaille du dispositif. Finalement, c'est le bruit en $1/f$ du transistor d'entrée, puis bruit de grenaille du transistor valorisés par la capacité du montage qui dominent à haute fréquence. Le bruit thermique de la résistance parallèle est toujours négligeable.

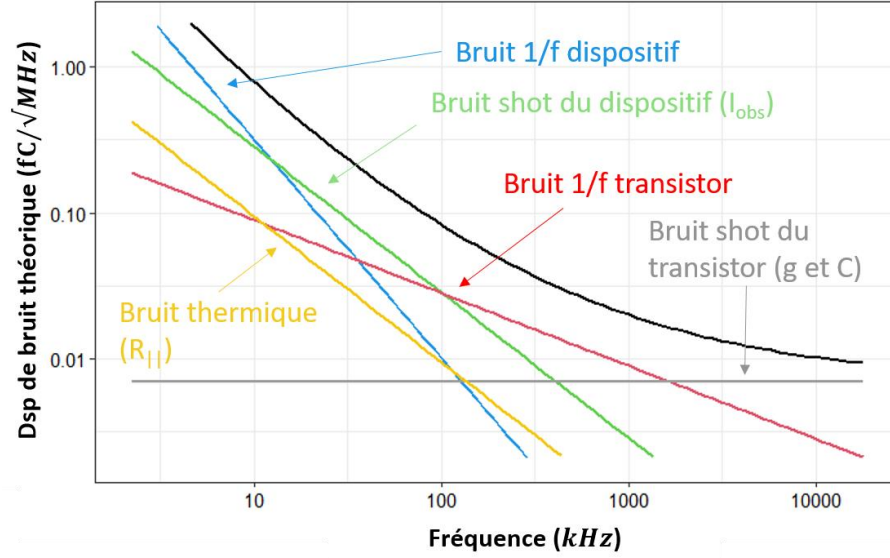


Figure 6.3 : Composantes du spectre de bruit théorique d'un dispositif monté sur une chaîne d'amplification.

6.1.3 Estimations : capacité parasite et transconductance du transistor d'entrée

La capacité parasite du montage d'amplification et des connecteurs ainsi que la transconductance du transistor d'entrée ne sont pas connues. Elles peuvent être estimées à partir des valeurs théoriques et expérimentales du bruit du montage à haute fréquence sans dispositif.

Le bruit théorique du montage est la racine carrée de la densité spectrale de bruit exprimée dans l'équation (6.4) :

$$q_{th}(f) = \sqrt{C^2 \times \gamma_{tr} + \frac{1}{4\pi^2 f^2} (\gamma_{ech} + \gamma_{R||})} \left[\frac{C}{\sqrt{Hz}} \right] \quad (\text{eq. 6.5})$$

Dans le cas d'un montage sans dispositif, les densités spectrales de bruit liées au dispositif (γ_{ech}) sont nulles. D'autre part, pour des fréquences élevées (10MHz), le bruit en 1/f du transistor et le bruit thermique ($\gamma_{R||}$) sont négligeables. Le bruit théorique du montage peut donc être simplifié :

$$q_{th}(f = 10MHz) = C \sqrt{\frac{4kT}{g}} \left[\frac{C}{\sqrt{Hz}} \right] \quad (\text{eq. 6.6})$$

C est la capacité composée. C'est la somme de la capacité d'injection C_{inj} , de la capacité de rétroaction ($C_1=0.1pF$) et de la capacité parasite du boîtier d'amplification C_p .

$$q_{th}(f = 10MHz) = (C_{inj} + C_1 + C_p) \times \sqrt{\frac{4kT}{g}} \left[\frac{C}{\sqrt{Hz}} \right] \quad (\text{eq. 6.7})$$

La capacité parasite C_p et la transconductance g sont deux inconnues. Il s'agit de déterminer leurs valeurs en revenant à un système de deux équations à deux inconnues. Dans l'hypothèse où la capacité parasite ne dépend pas de la valeur de la capacité d'injection (C_{inj}), il suffit de mesurer expérimentalement la valeur du bruit pour deux capacités d'injection ($C_A=1pF$ et $C_B=3.2pF$) pour obtenir ce système :

$$\begin{cases} q_{exp}(f = 10MHz, C_A = 1pF) = (C_A + C_1 + C_p) \times \sqrt{\frac{4kT}{g}} = A \\ q_{exp}(f = 10MHz, C_B = 3.2pF) = (C_B + C_1 + C_p) \times \sqrt{\frac{4kT}{g}} = B \end{cases} \quad (\text{eq. 6.8})$$

A et B ont été respectivement mesurés à $5.6 \times 10^{-21} C/\sqrt{Hz}$ et $6.45 \times 10^{-21} C/\sqrt{Hz}$.

La résolution de ce système donne :

$$\begin{cases} C_p = \frac{A(C_B + C_1) - B(C_A + C_1)}{B - A} = 13.4pF \\ g = \frac{C^2 \times 4kT}{A^2} = 110mS \end{cases} \quad (\text{eq. 6.9})$$

La capacité totale composée pour le calcul de la transconductance du transistor d'entrée est :

$$C = C_{inj} + C_1 + C_p = 1 + 0.1 + 13.4 = 14.5pF \quad (\text{eq. 6.10})$$

La valeur de transconductance a également été estimée par simulation PSpice à 67mS¹⁰ ($I_{\text{drain}}=10\text{mA}$). Il existe donc une gamme de valeurs possibles pour la transconductance du transistor d'entrée entre environ 67mS et 110mS.

6.1.4 Conclusion de la partie

Le modèle théorique postulé comprend les bruits de grenaille et 1/f du transistor d'entrée, le bruit thermique et les bruits de grenaille et 1/f du dispositif. Les paramètres de ce modèle sont : la transconductance du transistor d'entrée (g), le coefficient caractéristique du bruit en 1/f du transistor d'entrée (A_f), la capacité composée (C), la résistance d'entrée ($R_{\parallel}$), le courant d'obscurité (I_{obs}) et le coefficient caractéristique du bruit en 1/f du dispositif (I_f).

La transconductance g est estimée entre 67mS et 110ms. Le coefficient caractéristique du bruit en 1/f du transistor d'entrée A_f est de l'ordre du pV^2 . Il sera estimé plus précisément dans la partie suivante. La capacité composée C est estimée entre 19.5 et 32.5pF en fonction des valeurs des différentes capacités du montage : la capacité parasite du boîtier porte échantillon (2-3pF), la capacité du dispositif (3-15pF en fonction du dispositif), la capacité d'injection (1pF), la capacité de rétroaction (0.1pF) et la capacité parasite du boîtier d'amplification (13.4pF). La valeur de la résistance d'entrée $R_{\parallel}$ ($12\text{M}\Omega$ - $56\text{M}\Omega$) dépend de la résistance du dispositif. Le courant d'obscurité I_{obs} dépend de $R_{\parallel}$ et de la tension de polarisation. Pour finir, le coefficient caractéristique du bruit en 1/f du dispositif I_f est de l'ordre du pA.

¹⁰ Cette simulation a été réalisée par Kim-Abdoul-Carime, Guillaume Montémont et Patrice Ouvrier-Bufferet. Mes remerciements à eux.

6.2 Etude sans polarisation : cohérence entre modèle théorique et résultats expérimentaux

Dans cette partie, l'objectif est de vérifier l'accord entre le modèle théorique et les spectres expérimentaux. La partie débute par un rappel des propriétés des dispositifs étudiés. Elle s'intéresse ensuite au spectre de bruit à polarisation nulle de composants électroniques discrets. Cette étude permet de vérifier l'estimation des paramètres de transconductance g et de capacité parasite C_p ainsi que de réaliser une estimation plus précise du coefficient A_f . Enfin, les spectres de bruit des dispositifs sont étudiés pour les dispositifs non polarisés. Cela permet de vérifier si le modèle théorique résistance en parallèle une capacité permet bien de décrire les dispositifs.

6.2.1 Propriétés des dispositifs étudiés

Les dispositifs 15 et 36 sont étudiés dans ce chapitre. Le Tableau 6.1 rappelle leurs propriétés géométriques et récapitule leurs valeurs de capacité $C_{éch}$ et de résistance $R_{éch}$ volumique. $C_{éch}$ et $R_{éch}$ ont été calculés à partir des valeurs de permittivité relative $\epsilon_r=72\pm13$ et de résistivité et $\rho_{vol}=3\times10^7 \pm 0.9\times10^7 \Omega.cm$ tirées des données de spectroscopie d'impédance (partie 4.3.2 et [83]).

Les dispositifs sont considérés comme des condensateurs plan :

$$C_{éch} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S_{électrode}}{L} \quad (\text{eq. 6. 11})$$

Tableau 6.1 : Récapitulatif des propriétés géométriques et physiques des dispositifs 15 et 36.

Numéro dispositif	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Surface électrode (mm ²)	Capacité (pF)	Résistance (M Ω)
15	5.7	4.8	0.88	19.6	15 $\pm$ 2.4	13 $\pm$ 4
36	4.1	2.5	1.2	5.6	3.1 $\pm$ 0.5	64 $\pm$ 19

6.2.2 Spectre de bruit de composants électroniques discrets

Avant de s'intéresser à la mesure de spectre de bruit sur des détecteurs, il est nécessaire de s'assurer que l'estimation de la valeur des paramètres g et C_p réalisée dans la partie précédente conduit bien à une cohérence entre le modèle théorique et les données expérimentales. Pour cela, le spectre de bruit d'un montage de composants électroniques discrets, qui simulent le détecteur, est mesuré et modélisé à polarisation nulle.

Le circuit électronique est choisi pour être représentatif des dispositifs étudiés dans le chapitre. Or, comme indiqué dans la partie 6.1.1, les dispositifs peuvent être modélisés par une résistance en parallèle avec une capacité.

Pour se rapprocher au mieux des conditions d'expérience sur les dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr, les valeurs des composants électroniques sont choisies à partir des valeurs estimées de la résistance et de la capacité volumique du dispositif 15 (Tableau 6.1).

La Figure 6.4 représente les spectres de bruit théorique et expérimental du circuit électronique modélisant le dispositif 15 à polarisation nulle. Dans ces conditions, l'équation théorique de bruit ne dépend que de la densité spectrale de puissance du bruit du transistor d'entrée et de la résistance d'entrée :

$$q_{th}(f) = \sqrt{C^2 \times \gamma_{tr} + \frac{1}{4\pi^2 f^2} \gamma_{R\parallel}} \left[\frac{C}{\sqrt{Hz}} \right] \quad (\text{eq. 6. 12})$$

$$q_{th}(f) = \sqrt{C^2 \times \left(\frac{4kT}{g} + \frac{A_f}{f} \right) + \frac{1}{4\pi^2 f^2} \times \frac{R_0 \times R_{éch}}{R_0 + R_{éch}}} \left[\frac{C}{\sqrt{Hz}} \right] \quad (\text{eq. 6. 13})$$

Le bruit thermique lié à $R_{\parallel}$ domine à basse fréquence, alors que le produit du bruit du transistor et de la capacité composée domine à haute fréquence. Pour les fréquences intermédiaires ($f \approx 200\text{kHz}$ - 2000kHz), c'est le paramètre A_f qui domine. Le Tableau 6.2 récapitule les valeurs des paramètres utilisés pour la modélisation.

Tableau 6.2 : Paramètres de modélisation des données expérimentales de la Figure 6.4

C (pF)	g (mS)	A _f (pV ²)	R ₀ (MΩ)	R _{éch} (MΩ)
32.5	85	0.12	470	13

La Figure 6.4 montre que le modèle théorique permet bien de rendre compte des données expérimentales pour les valeurs de transconductance et de capacité parasite estimées dans la partie précédente. La valeur du coefficient A_f a été ajustée pour rendre compte des données expérimentales. Plus A_f est élevée, moins le coude du spectre observé aux fréquences intermédiaires (200kHz-2000kHz) est prononcé.

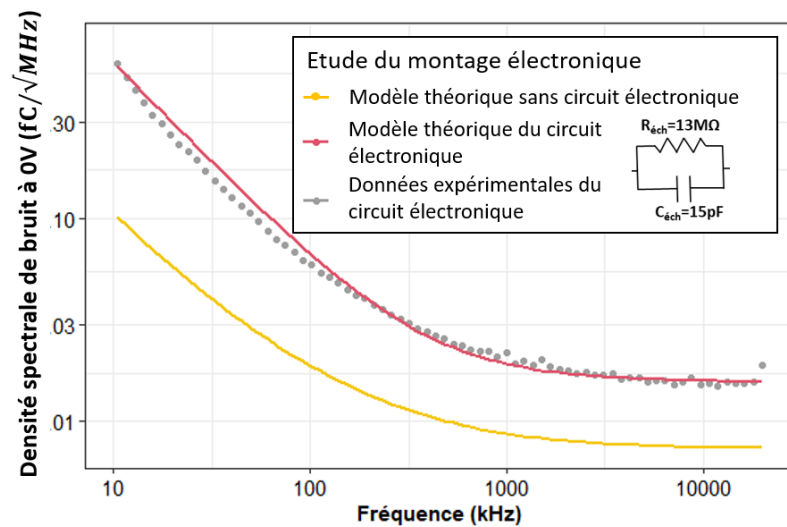


Figure 6.4 : Spectres de bruit théorique (en rouge) et expérimental (en gris) du circuit électronique modélisant le dispositif 15 à polarisation nulle. En jaune, le spectre de bruit théorique de référence, c'est-à-dire du montage sans circuit électronique.

Le spectre de bruit de référence, en jaune, permet d'illustrer l'effet de l'ajout du circuit électronique au montage. La densité spectrale de bruit augmente significativement lorsque le circuit électronique est ajouté au montage. Un effet significatif des dispositifs sur la densité spectrale de bruit est donc attendu.

Pour résumer, le modèle théorique permet bien de représenter les données expérimentales de spectroscopie avec les paramètres g et C_p estimés précédemment moyennant un ajustement de la valeur du coefficient A_f (0.12pV²).

6.2.3 Spectres de bruit des dispositifs sans polarisation

L'objectif de cette partie est de vérifier si les spectres de bruit des dispositifs non polarisés sont bien cohérents avec le modèle théorique. Un dispositif non polarisé influe sur le spectre de bruit uniquement via sa résistance $R_{éch}$ et sa capacité $C_{éch}$ par l'intermédiaire de la résistance d'entrée $R_{||}$ et de la capacité composée C . Si le spectre de bruit du dispositif correspond au modèle théorique alors l'estimation des valeurs de $R_{éch}$ et $C_{éch}$ à partir des données de spectroscopie d'impédance sera confirmée.

La Figure 6.5 est construite à partir de la Figure 6.4. Le spectre de bruit du dispositif 15 (en noir) est comparé au spectre théorique (en rouge) et au spectre du circuit électrique (en gris) construit à partir des paramètres du dispositif.

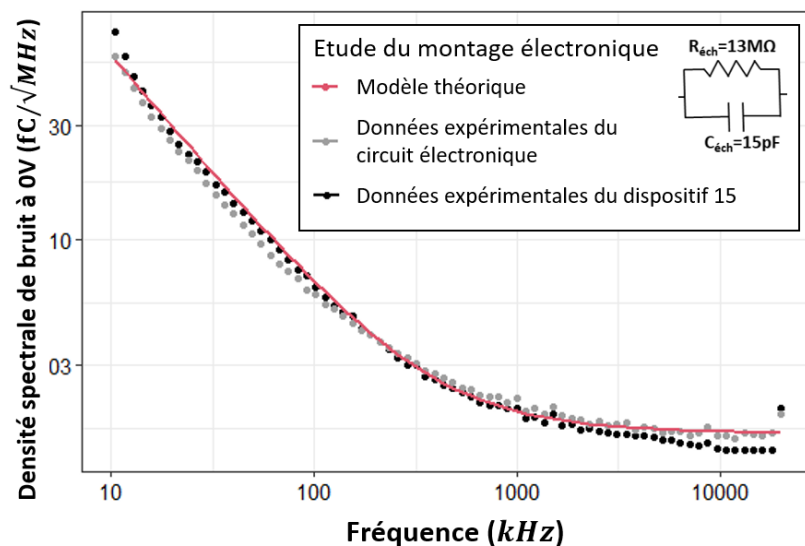


Figure 6.5 : Comparaison du spectre de bruit du dispositif 15 non polarisé au spectre théorique et au spectre expérimental du circuit électronique construit à partir des paramètres du dispositif.

Il y a une bonne cohérence entre les trois spectres ce qui confirme l'estimation des paramètres $R_{éch}$ et $C_{éch}$ du dispositif 15. Le dispositif 36 présente également un bon accord entre les données théoriques et les données expérimentales.

Donc les dispositifs non polarisés se comportent bien comme une résistance en parallèle avec une capacité. De plus, les résultats de spectroscopie de bruit sont cohérents avec les résultats de spectroscopie d'impédance.

6.2.4 Conclusion de la partie

L'étude des spectres de bruit de composants électronique a permis de vérifier que l'estimation des paramètres g et C_p conduit à une bonne adéquation entre le modèle théorique et les données expérimentales. La valeur de A_f a également été estimée avec plus de précision. D'autre part, l'étude des spectres de bruit des dispositifs non polarisés a montré la validité du modèle $R_{éch}/C_{éch}$.

6.3 Spectres de bruit des dispositifs polarisés : prévalence du bruit en 1/f

Dans cette partie, l'objectif est d'identifier les sources de bruit principales des dispositifs polarisés. La partie débute par l'étude de la stabilité temporelle des spectres de bruit des dispositifs polarisés et la mise en place d'une procédure de mesure pour s'affranchir des effets temporels potentiels. Les spectres de bruit sont ensuite analysés en fonction de la tension de polarisation. Enfin, une étude des composantes fréquentielles du bruit permet de répondre à l'objectif initial.

6.3.1 Stabilité temporelle des spectres

La Figure 6.6 montre l'évolution temporelle du dispositif 15 polarisé entre 0V et -50V par pas de 10V. Pour chaque tension de polarisation, le dispositif est polarisé pendant 15 minutes sans revenir à 0V entre les mesures.

Les spectres de bruit à 0V, -10V et -20V restent stables pendant toute la durée de la mesure. À -30V, le bruit basse fréquence varie de manière non monotone pendant tout la durée de la mesure. À -40V, le spectre change de forme entre 5 et 10 minutes de polarisation. Il passe d'une forme de spectre attendue à un spectre moins bruité en basse fréquence et présentant un épaulement en milieu de spectre. Cette nouvelle forme "épaulée" reste stable pendant le temps de mesure. Enfin, à -50V la forme de spectre épaulé est observée dès le début de la polarisation et reste stable pendant toute la durée de la mesure. Après l'arrêt de la polarisation, le dispositif retrouve la forme de spectre attendue en quelques minutes. Le changement de forme est un phénomène réversible.

Finalement, la Figure 6.6 montre que le dispositif 15 n'est pas stable lorsqu'il est polarisé pendant plus de 10 minutes à des tensions de polarisation supérieures à -30V. Le modèle théorique utilisé ne permet pas de rendre compte de la complexité du comportement temporelle des dispositifs. Dans le cadre de cette étude, le choix est fait de laisser de côté la variabilité temporelle des dispositifs. Il est donc nécessaire d'envisager une procédure de mesure adaptée

pour étudier les spectres de bruits en fonction de la tension de polarisation en s'affranchissant de l'instabilité temporelle du dispositif.

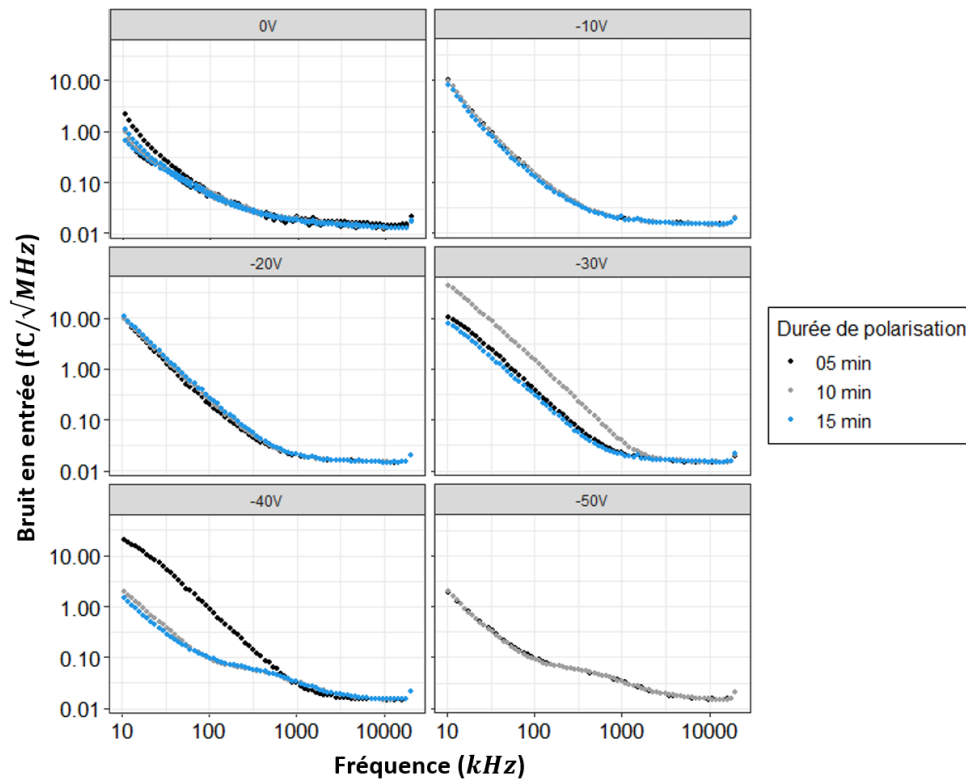


Figure 6.6 : Spectres de bruit du dispositif 15 polarisé entre 0V et -50V en fonction de la durée de polarisation.

Dans la suite, le dispositif est laissé 24 heures sans polarisation entre deux cycles de mesure. Un cycle de mesure consiste à polariser le dispositif entre 0V et -90V par pas de 10V. Chaque tension de polarisation est appliquée pendant environ une minute, le temps de mesurer un spectre de bruit.

Les résultats du dispositifs 36 sont différents de ceux du dispositif 15. En effet, les spectres de bruit restent stables pendant 15 minutes quelle que soit la tension de polarisation entre 0V et -90V. Toutefois, par précaution, la procédure de mesure détaillée plus haut est également appliquée à ce dispositif.

6.3.2 Résultats préliminaires

Dans le cas d'un dispositif polarisé, l'équation théorique de bruit est la suivante :

$$q_{th}(f) = \sqrt{C^2 \left(\frac{4kT}{g} + \frac{A_f}{f} \right) + \frac{1}{4\pi^2 f^2} \left(2qI_{obs} + \frac{I_f^2}{f} + \frac{4kT}{R_{||}} \right)} \left[\frac{C}{\sqrt{Hz}} \right] \quad (\text{eq. 6.14})$$

Les paramètres g , A_f , C et $R_{||}$ sont indépendants de la tension de polarisation. Le courant d'obscurité augmente avec la tension de polarisation. Le paramètre I_f englobe de nombreux phénomènes physiques, sa dynamique temporelle n'est pas connue a priori.

La Figure 6.7 représente les spectres de bruit du dispositif 15 en fonction de la tension de polarisation. Le bruit à haute fréquence ($f > 1000 \text{ kHz}$) ne dépend pas de la tension de polarisation. Ce résultat est cohérent avec le modèle théorique. À haute fréquence le bruit dépend uniquement de g et C . Ces observations sont également valables pour le dispositif 36.

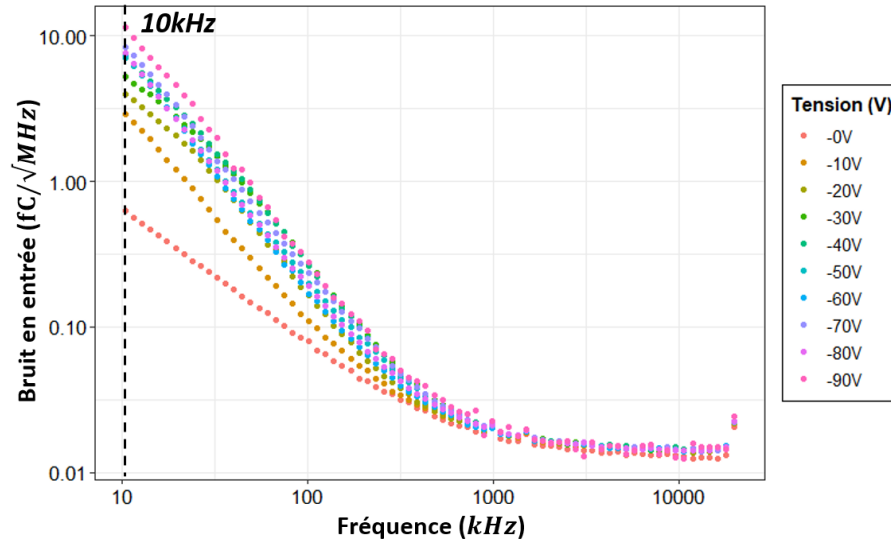


Figure 6.7 : Spectres de bruit du dispositif 15 en fonction de la tension de polarisation.

Le bruit à basse fréquence ($f = 10 \text{ kHz}$) augmente avec la tension de polarisation. Pour plus de lisibilité, les données expérimentales du bruit à 10 kHz sont reportées dans la Figure 6.8. L'augmentation du bruit à 10 kHz n'est pas complètement monotone mais présente une

tendance générale linéaire. Le bruit basse fréquence du dispositif 36 présente le même type de tendance.

La question est de savoir ce qui provoque cette augmentation. Le courant d'obscurité augmente avec la tension de polarisation, mais suffit-il à expliquer l'augmentation du bruit en basse fréquence ?

Pour vérifier cette hypothèse, la droite théorique du bruit due uniquement au courant d'obscurité (I_f est négligé) à 10kHz est tracée en bleu sur la Figure 6.8. Le courant d'obscurité a été mesuré à l'aide d'un Keithley SMU 2602B. À partir de ces valeurs le bruit de grenaille du dispositif a été calculé. La pente de la droite est un ordre de grandeur plus faible que la droite de linéarisation des données expérimentales tracée en rouge. Le courant d'obscurité ne peut donc pas expliquer seul l'augmentation du bruit basse fréquence. Le coefficient I_f ne peut pas être considéré comme négligeable.

La question est à présent de savoir si le coefficient I_f est bien à bien une incidence sur le bruit basse fréquence et dans quelle proportion le coefficient I_f et le courant d'obscurité y contribuent ?

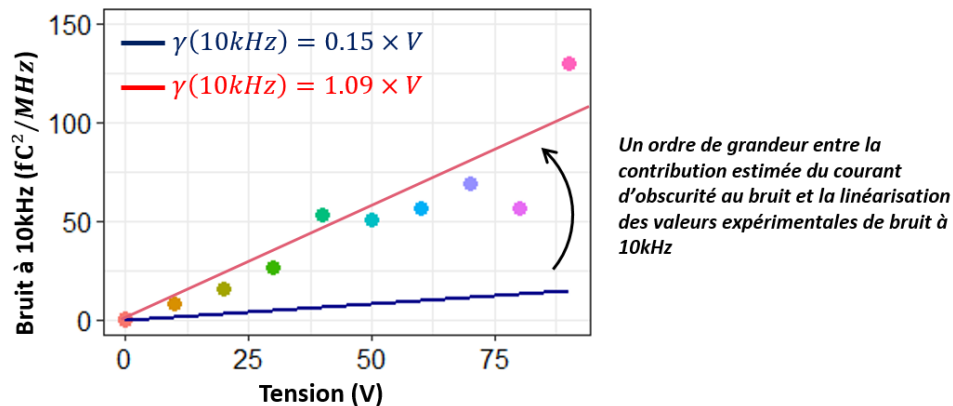


Figure 6.8 : Bruit à 10kHz du dispositif 15 en fonction de la tension de polarisation. La droite rouge est une linéarisation des valeurs de bruit expérimentales. La droite bleue correspond à

la valeur théorique du bruit dans l'hypothèse où le courant d'obscurité explique à lui seul l'augmentation du bruit en basse fréquence.

6.3.3 Analyse des composantes fréquentielles

La dynamique du bruit $1/f$ du dispositif en fonction de la tension de polarisation n'est pas connue. Vérifier l'influence théorique du bruit en $1/f$ du dispositif en modélisant les données expérimentales n'est donc pas envisageable. Toutefois, une analyse des composantes fréquentielles du bruit est possible.

La Figure 6.9 illustre l'analyse des composantes fréquentielles du bruit du dispositif 15 sans polarisation (en haut) et avec polarisation (en bas). Les données expérimentales sont représentées en noires sur les graphiques. Les droites de couleurs superposées aux données expérimentales correspondent à des pentes fréquentielles : respectivement $1/f^3$, $1/f^2$, $1/f$ et constante pour les couleurs bleue, verte, rouge et grise.

Sur le graphique du haut, les données expérimentales du dispositif 15 non polarisé peuvent être décomposées en trois composantes fréquentielles : une composante constante, une composante en $1/f$ et une composante en $1/f^2$. Dans la partie 6.2, il a été établi que le bruit des dispositifs non polarisés est composé du bruit de grenaille et du bruit $1/f$ du transistor d'entrée ainsi que du bruit thermique de la résistance d'entrée dont la signature fréquentielle est en $1/f^2$. Les composantes fréquentielles qui apparaissent sur la Figure 6.9 correspondent bien à ce qui est attendu. Ces conclusions sont également valables pour le dispositif 36.

Sur le graphique du bas, les données expérimentales du dispositif 15 polarisé peuvent être décomposées en deux composantes fréquentielles majoritaires quelle que soit la tension de polarisation. Ces composantes ont respectivement une signature fréquentielle en $1/f^3$ de 10kHz à environ 200kHz puis constante à haute fréquence. Cette composante en $1/f^3$ correspond au bruit en $1/f$ du dispositif. Il apparaît donc que le bruit en $1/f$ du dispositif domine largement le bruit basse et moyenne fréquence ($f < 200\text{kHz}$) lorsque le dispositif est polarisé et ce quelle que soit la tension de polarisation.

Ces conclusions sont également valables pour le dispositif 36.

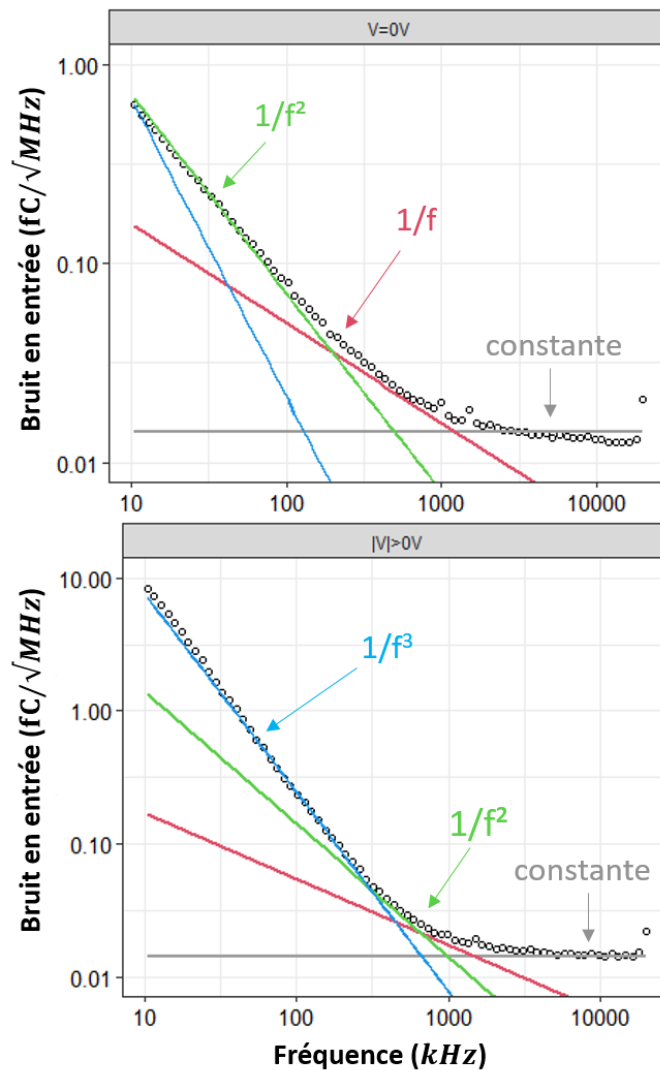


Figure 6.9 : Analyse des composantes fréquentielles du spectre de bruit du dispositif 15 à 0V (en haut) et sous polarisation (en bas). En noir, les données expérimentales. En bleu, vert, rouge et gris les pentes $1/f^3$, $1/f^2$, $1/f$ et constante.

6.3.4 Conclusion de la partie

L'analyse des composantes fréquentielles du bruit des dispositifs polarisés a montré que le bruit en $1/f$ des dispositifs domine largement les autres sources de bruit de 10kHz à 200kHz. L'influence du bruit de grenaille, lié à la valeur du courant d'obscurité des dispositifs, est négligeable par rapport au bruit en $1/f$.

Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'identifier la ou les sources de bruit principales des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr.

Le montage expérimental de spectroscopie de bruit et le modèle théorique ont d'abord été présentés. La vérification de l'adéquation entre le modèle théorique et les données expérimentales a ensuite été réalisée à partir des spectres de bruit de composants électroniques discrets. Le montage électronique utilisé pour cette vérification était un circuit R//C, modèle d'un dispositif. La comparaison des spectres des dispositifs non polarisés au modèle théorique a permis d'établir qu'à polarisation nulle, les dispositifs se comportent comme leur modèle électronique idéal équivalent $R_{\text{éch}}//C_{\text{éch}}$. Enfin, l'étude des spectres de bruit des dispositifs polarisés a montré que le bruit entre 10kHz et 200kHz est dominé par le bruit en $1/f$ des dispositifs. Le bruit de grenaille de ces derniers est négligeable.

Le bruit en $1/f$ des dispositifs regroupe tous les phénomènes physiques hétérogènes du matériau et de ses interfaces. Des exemples de ces phénomènes incluent : les fluctuations du rythme des générations et recombinaisons des porteurs, les fluctuations de la mobilité effective dans le matériau ou encore les phénomènes de piégeage et de dépiégeage avec de nombreux niveaux pièges. La compréhension de l'origine du bruit en $1/f$ sort du cadre de cette thèse mais constitue un sujet d'étude essentiel pour la réduction du bruit des dispositifs.

Une autre approche de réduction du bruit consisterait à le filtrer. C'est théoriquement possible mais cela obligerait à travailler à des fréquences élevées pour les applications de comptage. Or, la mobilité des dispositifs, mesurée au Chapitre 3, est de l'ordre de $10\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ce qui limite la fréquence de comptage possible. Un compromis doit donc être trouvé entre le déficit balistique et le bruit. Il s'agit également là d'un sujet d'étude à part entière qui sort du cadre de cette thèse.

Pour finir, dans ce chapitre, l'étude du bruit a porté sur les fréquences de la spectroscopie gamma (10kHz à 20MHz). Il serait intéressant de réaliser une étude similaire pour des fréquences entre 1Hz et 1KHz. Cela permettrait d'évaluer le bruit des dispositifs pour les applications de radiographie médicale telles que l'angiographie (4Hz) ou la fluoroscopie (30Hz).

Chapitre 7

Synthèse : le potentiel des dispositifs

Cr/MAPbBr₃/Cr pour la radiographie médicale

Introduction du chapitre

L'objectif de ce chapitre de synthèse est de répondre à la question de la viabilité des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr pour la radiographie médicale à partir de l'ensemble des informations qui ont été développées dans le manuscrit. Une analyse du type « rapport signal sur bruit » (SNR) est proposée.

La sensibilité permet d'avoir une vision globale de l'aspect « signal ». En effet, elle regroupe les propriétés d'absorption des photons X, de création des porteurs de charge et d'induction puis de collecte des charges aux électrodes (Chapitre 1).

Le bruit d'un imageur de radiographie a différents contributeurs : le bruit du semi-conducteur servant à l'absorption du faisceau de photons X et le bruit de l'électronique de lecture. Le bruit des images obtenues contient également le bruit des photons X.

Le bruit du semi-conducteur, ici le dispositif Cr/MAPbBr₃/Cr, peut lui-même être décomposé en son bruit de grenaille (lié au courant d'obscurité) et en son bruit en 1/f (lié aux hétérogénéités du matériau). Théoriquement, le courant de bruit de grenaille du dispositif est égal à $\sqrt{2qI_{obs}/t}$ [A]. Il est souvent considéré comme le contributeur majoritaire au bruit d'un imageur. Toutefois, l'étude du Chapitre 6 a montré que dans le cas des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr, le bruit en 1/f des dispositifs est majoritaire devant le bruit de grenaille.

Le bruit de l'électronique de lecture n'a pas été étudié dans le manuscrit puisque les dispositifs ne sont pas intégrés sur des panneaux plats de lecture adaptés à la radiographie. Cependant, il peut être estimé à 2300 électrons rms pour un panneau plat avec des transistors en silicium amorphe.

Dans une chaîne de détection X, le bruit des imageurs doit être comparé au bruit des photons X. Ce bruit constitue la limite physique de la précision de mesure. Il est théoriquement égal à la racine du nombre de photons (Chapitre 2).

La comparaison du bruit des imageurs et du bruit d'une dose donnée de photons X permet de se ramener à une dose équivalente de bruit (NED) ce qui permet de connaître la plus faible dose à laquelle des images cliniques peuvent être réalisées.

Le présent chapitre est séparé en trois parties. Dans la première partie, la sensibilité et la dose équivalente de bruit (NED) sont estimées expérimentalement et/ou théoriquement. Dans la deuxième partie, la sensibilité et la NED sont comparées pour des applications d'angiographie, de fluoroscopie et de mammographie. L'objectif est de montrer dans quelles conditions le rapport signal sur bruit est favorable. Dans la dernière partie, les limites des dispositifs relatives à leur stabilité et à la création d'artéfacts de mesure sont discutées.

7.1 Méthodes d'estimation du signal et du bruit des dispositifs

7.1.1 Le signal : sensibilité expérimentale moyenne, sensibilité théorique

Le signal, c'est-à-dire la sensibilité des dispositifs, peut être mesurée expérimentalement ou estimé avec un modèle théorique.

La mesure expérimentale de la sensibilité a été réalisée dans le Chapitre 2 entre $\pm 50 \text{ V/mm}$ sur trente-sept dispositifs dans les conditions de l'angiographie (Figure 2.11). Cinq de ces dispositifs ont été écartés de l'étude car leurs caractéristiques S-V n'étaient pas conformes à la théorie. À partir des données expérimentales des trente-deux dispositifs restant, il est possible de calculer la sensibilité moyenne en fonction du champ électrique (Figure 7.1).

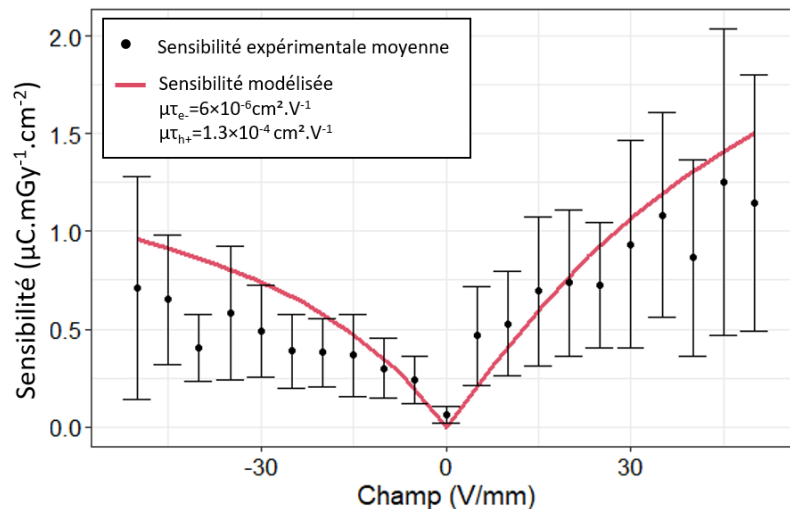


Figure 7.1 : En noir, la sensibilité moyenne sur trente-deux dispositifs en fonction du champ électrique. En rouge, la sensibilité modélisée.

La diversité des dispositifs en termes de géométrie et de sensibilité mesurée engendre des écarts types importants sur les valeurs moyennes (représentés par les barres d'erreurs).

En moyenne, les trente-deux dispositifs ont une épaisseur de 1.3mm et une surface d'électrode de 14.3mm². L'épaisseur de 1.3mm correspond à l'épaisseur nécessaire pour absorber 85% d'un flux de photons X avec le spectre RQA5.

Par ailleurs, un modèle théorique de la sensibilité, basé sur le théorème de Ramo, a été décrit au Chapitre 3 :

$$S = \frac{1}{D \times S_{\text{irrad}}} \times (1 - e^{-\alpha L}) \times \int_0^{t_t} n_{e-}(x(t)) \times e^{-t/\tau_{e-}} \times \frac{q\mu_{e-}E(x(t))}{L} dt + \int_0^{t_t} n_{h+}(x(t)) \times e^{-t/\tau_{h+}} \times \frac{q\mu_{h+}E(x(t))}{L} dt \quad [\mu\text{C} \cdot \text{mGy}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (\text{eq. 7. 1})$$

D [mGy] est la dose. S_{irrad} [cm²] est la surface des dispositifs qui est irradiée. α [cm⁻¹] est le coefficient linéique d'absorption. Il dépend du spectre de l'énergie des photons X incidents (50keV en moyenne pour l'angiographie et la fluoroscopie, 20keV en moyenne pour la mammographie). L [cm] est épaisseur nécessaire pour absorber 85% du flux de photons X incident (1.3mm pour l'angiographie et la fluoroscopie, 80μm pour la mammographie). n_q(x(t)) est le nombre de paires de porteurs de charges q (électrons e- ou trous h+) en fonction de la position dans l'épaisseur. Il dépend du coefficient linéique d'absorption et de l'énergie des photons incidents. τ_q [s] et μ_q [cm².V⁻¹.s⁻¹] sont le temps de vie et la mobilité des porteurs de charge q (électrons e- ou trous h+). Les gammes de valeurs de μτ_q (μτ_{e-}=10⁻⁶-10⁻⁵cm².V⁻¹, μτ_{h+}=1×10⁻⁴-3×10⁻⁴cm².V⁻¹) utilisées pour la modélisation sont celles qui ont été estimées dans le Chapitre 3. E(x(t)) est le champ électrique dans les dispositifs. Pour plus de simplicité il est considéré ici comme constant (E=V/L), même s'il a été montré qu'il ne l'est pas (hypothèse du champ en forme de baignoire, Chapitre 3).

À titre d'exemple, la sensibilité est modélisée sur Figure 7.1, dans le cas de l'angiographie, pour des produits μτ de 6×10⁻⁶cm².V⁻¹ et 1.3×10⁻⁴cm².V⁻¹ pour les électrons et les trous respectivement.

7.1.2 Le bruit : mesuré ou théorique ?

La chaîne de mesure d'irradiation par la tranche ne permet pas de mesurer convenablement le bruit des dispositifs. Dans ce chapitre, nous nous contenterons donc d'estimer le bruit des dispositifs à partir de la formule théorique du bruit de grenaille. Le courant d'obscurité est estimé à partir la valeur de la résistivité dynamique moyenne des dispositifs ($3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) et de l'épaisseur nécessaire pour absorber 85% du flux de photons X incident (1.3mm pour l'angiographie et la fluoroscopie, 80 μm pour la mammographie). C'est une approximation puisque le courant d'obscurité est variable dans le temps.

Cette méthode conduit à une sous-estimation du bruit des dispositifs puisque le bruit en $1/f$ n'est pas pris en compte. Cependant, cela permet d'avoir une idée de ce à quoi l'on pourrait s'attendre dans le meilleur cas.

Comme mentionné dans l'introduction, le bruit de l'électronique d'un panneau plat est estimé à 2300 électrons rms.

Enfin, le bruit des X peut théoriquement être mesuré à partir du bruit de la sensibilité des dispositifs irradiés par des photons de haute énergie. Cependant, il existe une dérive de la sensibilité en fonction du nombre de tirs de photons X réalisés sur les dispositifs (Chapitre 2). Ce phénomène empêche la mesure du bruit des X. Pour cette raison, dans ce chapitre, le bruit des X est estimé par sa valeur théorique.

7.1.3 NED

À partir de l'estimation du bruit des imageurs, la dose équivalent peut être calculée :

$$NED = \frac{2 \frac{I_{obs}}{q} \times t_{mes} + \sigma_{lecture}^2}{\frac{E_{ph}}{W_{\pm}} \times \sqrt{n_X \times S_{pixel}}} [nGy] \quad (\text{eq. 7.2})$$

Avec I_{obs} [A] le courant d'obscurité, q [C] la charge élémentaire, t_{mes} [s] la durée de mesure, $\sigma_{lecture}=2300e^-$ le bruit de lecture du panneau plat, E_{ph} [eV] l'énergie des photons X, $W_{\pm}$ [eV] l'énergie de création de paires, n_X [$nGy^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$] le nombre de photons X incident par unité de

dose et de surface, S_{pixel} [cm²] la taille des pixels de l'imageur mentionnée dans les spécifications.

La valeur calculée est donc une valeur de NED minimale car le bruit des dispositifs et le bruit des photons X sont tous deux sous-estimés.

7.2 Etude du rapport signal sur bruit des dispositifs

Dans cette partie, l'objectif est de déterminer si les valeurs de sensibilité mesurées et la sensibilité modélisée sont suffisantes pour envisager des applications en radiographie médicale, en particulier en angiographie, en fluoroscopie et en mammographie.

Les spécifications de ces techniques d'imagerie, déjà présentées dans le Chapitre 1, sont rappelées dans le Tableau 7.1.

Tableau 7.1 : Spécifications des imageurs pour la fluoroscopie, l'angiographie et la mammographie.

	Fluoroscopie	Angiographie	Mammographie
Taille des pixels (μm)	154	154	75
Temps de mesure, t_{mes} (ms)	33	250	1100
Dose minimale à détecter (nGy)	5	250	6000
Dose maximale à détecter (nGy)	3000	65000	4000000
Energie moyenne des photons X, E_{ph} (keV)	50	50	20
Nombre de photons X par unité de surface et de dose, n_x (cm ⁻² .nGy) [21]	3017.4	3017.4	595

7.2.1 Cas de l'angiographie

La Figure 7.2 présente le cas de l'angiographie. Sur cette figure, les points noirs avec des barres d'erreurs représentent la sensibilité moyenne expérimentale en fonction de la densité de courant d'obscurité, telle qu'elle a été présentée dans la Figure 7.1. La sensibilité théorique est également représentée (en violet) en fonction de la densité de courant d'obscurité pour une gamme de produits $\mu\tau$ d'électrons entre 10^{-6} et 10^{-5} cm².V⁻¹ et de trous entre 1×10^{-4} et 3×10^{-4} cm².V⁻¹. La gamme de $\mu\tau$ basse représente les propriétés de transport minimales des dispositifs. La gamme de $\mu\tau$ haute représente les meilleures propriétés de transports

typiquement mesurées sur les dispositifs. Enfin, la NED est représentée en fonction de la densité de courant d'obscurité et de la sensibilité (fond coloré).

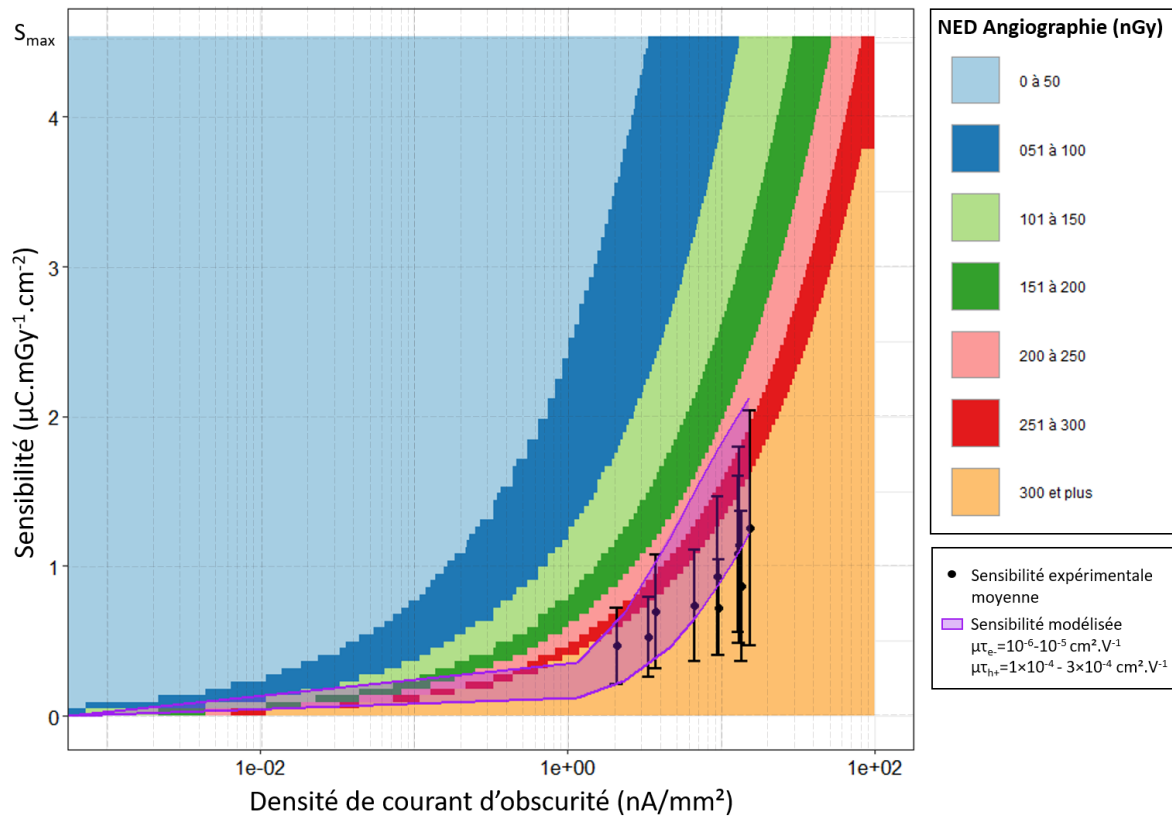


Figure 7.2 : Graphique de la sensibilité en fonction de la densité de courant d'obscurité (sensibilité expérimentale en noire et théorique en violet) et de la NED en fonction de la densité de courant d'obscurité et de la sensibilité (fond coloré) dans le cas de l'angiographie. La sensibilité des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr est suffisante si elle correspond à des valeurs de NED inférieures à 250nGy.

D'après le Tableau 7.1, la dose minimale à détecter en angiographie est 250nGy. La sensibilité expérimentale pour une valeur de densité de courant d'obscurité spécifique doit donc correspondre à une valeur de NED inférieure à ce seuil pour assurer un rapport signal sur bruit suffisant pour l'application. Les couleurs utilisées pour représenter la NED sont telles que la dose minimale à détecter correspond à la limite entre le rose et le rouge.

Il est à noter que pour des valeurs de densité de courant basses ($<0.01\text{nA/mm}^2$), la sensibilité nécessaire pour atteindre le seuil de NED est faible. Cela vient du fait que la NED est calculée uniquement à partir du bruit de courant d'obscurité et de l'électronique de lecture (négligeable dans le cas de l'angiographie), et en considérant des efficacités d'absorption des photons X et d'induction des charges complètes. La NED est donc sous-estimée et correspond uniquement au courant d'obscurité. Donc pour un courant d'obscurité nul, la NED est également nulle.

Sur la Figure 7.2, il apparaît que le sensibilité moyenne expérimentale correspond à des valeurs de NED supérieures à 250nGy quel que soit la densité de courant d'obscurité. Cependant, les valeurs de sensibilité expérimentales sont moyennées pour des dispositifs présentant une grande variabilité de géométrie et de sensibilité. Dans le cas d'un dispositif avec une géométrie adaptée (épaisseur de 1.3mm) et des produits $\mu\tau$ électrons et trous plausibles par rapport aux résultats du Chapitre 3 ($\mu_{h+}=13\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $\tau_{h+}=23\mu\text{s}$, $\mu_e=20\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $\tau_e=0.5\mu\text{s}$ donc $\mu\tau_{h+}=3\times 10^{-4}\text{cm}^2.\text{V}^{-1}$ et $\mu\tau_{h+}=1\times 10^{-5}\text{cm}^2.\text{V}^{-1}$), la sensibilité est représentée par la courbe violette supérieure. Les valeurs de sensibilité correspondent alors à des valeurs de NED inférieures à 250nGy sur quasiment toute la gamme de mesure ($\pm 50\text{V/mm}$), sauf entre 0.6nA/mm^2 et 2nA/mm^2 . Donc les meilleurs dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr avec une géométrie adaptée permettent d'atteindre les spécifications en NED de l'angiographie.

Finalement, les dispositifs avec des épaisseurs adaptées, tels qu'ils sont fabriqués actuellement, permettent d'atteindre la limite des spécifications. Cependant, pour s'assurer d'être au-dessus de la limite de 250nGy de manière reproductible, augmenter la résistivité des dispositifs d'un facteur 2 serait intéressant. D'autre part, le temps de vie des électrons limite actuellement l'efficacité d'induction des charges. La sensibilité, même si elle est suffisante, pourrait potentiellement être améliorée en travaillant à réduire la densité de pièges des électrons.

7.2.2 Cas de la fluoroscopie

La Figure 7.3 est construite sur le même principe que la Figure 7.2 mais étudie le cas de la fluoroscopie. Il est important de noter que les valeurs de sensibilité n'ont pas été mesurées dans les conditions de la fluoroscopie. Les valeurs utilisées sont les mêmes que pour la Figure 7.2

et ont été mesurées dans les conditions de l'angiographie, à plus forte dose. Ces valeurs sont comparées à la NED calculée en fonction de la densité de courant d'obscurité et de la sensibilité pour les spécifications de la fluoroscopie. L'intérêt de cette figure est d'extrapoler nos résultats pour évaluer les performances que pourraient avoir ces dispositifs pour la fluoroscopie.

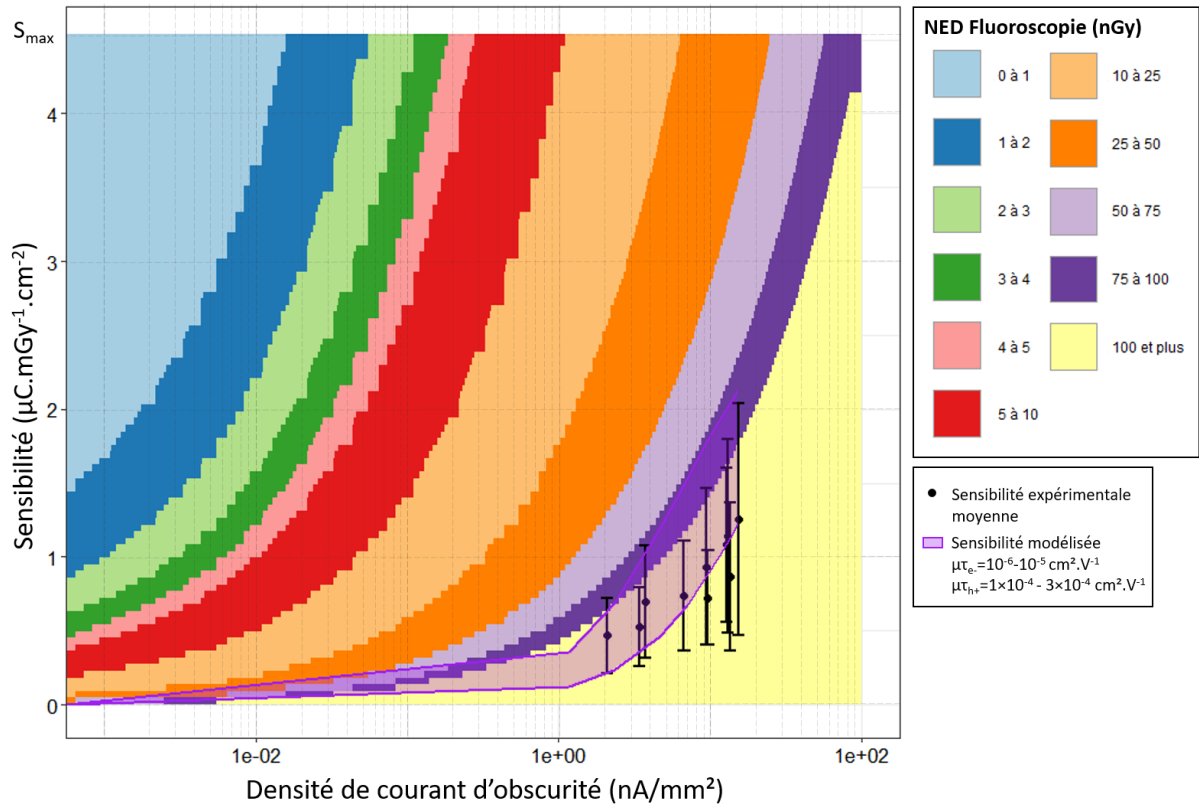


Figure 7.3 : Graphique de la sensibilité en fonction de la densité de courant d'obscurité (sensibilité expérimentale en noire et théorique en violet) et de la NED en fonction de la densité de courant d'obscurité et de la sensibilité (fond coloré) dans le cas de la fluoroscopie. La sensibilité des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr est suffisante si elle correspond à des valeurs de NED inférieures à 5nGy.

D'après le Tableau 7.1, la dose minimale à détecter en fluoroscopie est 5nGy. La sensibilité expérimentale pour une valeur de densité de courant spécifique doit donc correspondre à une valeur de NED inférieure à ce seuil pour assurer un rapport signal sur bruit suffisant pour

l'application. Les couleurs utilisées pour représenter la NED sont telles que la dose minimale à détecter correspond à la limite entre le rose et le rouge.

Sur la Figure 7.3, il apparaît que quelle que soit la densité de courant d'obscurité, la sensibilité moyenne des dispositifs correspond à des valeurs de NED supérieures à 50nGy, soit au moins 10 fois plus que le seuil de 5nGy. Donc théoriquement il faudrait diminuer le courant d'obscurité et/ou augmenter la sensibilité des dispositifs pour envisager des applications en fluoroscopie. Pour les valeurs de sensibilité actuelles, la résistivité doit être augmentée de 2 à 3 ordres de grandeurs pour respecter les spécifications.

7.2.3 Cas de la mammographie

La Figure 7.4 est construite sur le même principe que la Figure 7.2 mais étudie le cas de la mammographie.

La sensibilité n'a pas été mesurée expérimentalement dans les conditions de la mammographie. L'énergie des X utilisée en mammographie est beaucoup plus faible qu'en radiologie générale (20keV contre 50 keV) car il n'y a pas d'os à traverser. L'épaisseur de MAPbBr₃ nécessaire pour absorber 85% des photons X incidents n'est plus que de 80µm. Le nombre de photons X est plus élevé pour bien délimiter les contours des régions d'intérêt. La sensibilité maximale en mammographie est de 0.28µC.mGy⁻¹.cm⁻².

Notons que le bruit du circuit de lecture utilisé pour construire le graphique est le même que pour les cas de l'angiographie et la fluoroscopie. En réalité l'électronique de lecture de la mammographie est différente de celle des autres techniques d'imagerie. Le bruit sera donc différent.

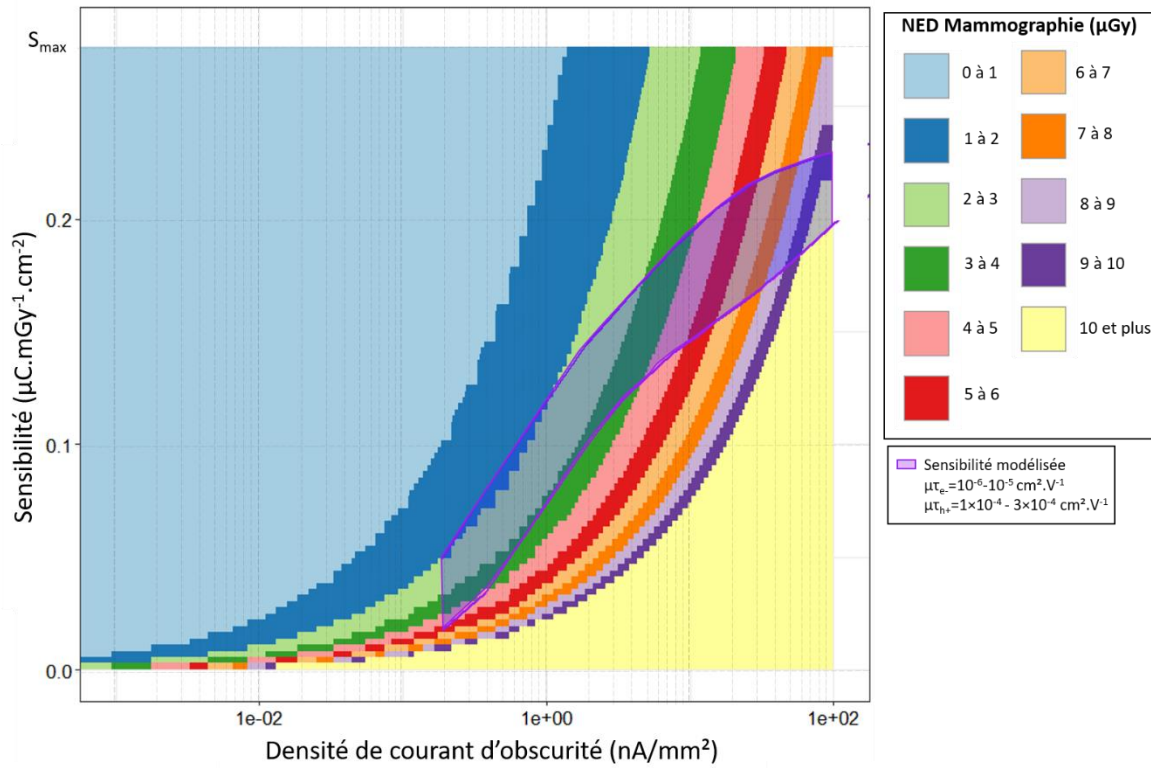


Figure 7.4 : Graphique de la sensibilité théorique en fonction de la densité de courant d'obscurité (en violet) et de la NED en fonction de la densité de courant d'obscurité et de la sensibilité (fond coloré) dans le cas de la mammographie. La sensibilité des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr est suffisante si elle correspond à des valeurs de NED inférieures à 6μGy.

D'après le Tableau 7.1, la dose minimale à détecter en mammographie est de 6μGy. Les valeurs de sensibilité théoriques correspondent à des valeurs de NED inférieures à 6μGy pour des densités de courant d'obscurité inférieures à 20nA/mm². Pour la résistivité moyenne actuelle des dispositifs ($3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) cela correspond à une gamme de fonctionnement de $\pm 60 \text{ V/mm}$. Les couleurs utilisées pour représenter la NED sont telles que la dose minimale à détecter correspond à la limite entre le rose et le rouge.

Il semble donc que les propriétés des dispositifs sont suffisantes pour envisager des applications de mammographie. Ce résultat reste à confirmer avec des données expérimentales.

7.2.4 Conclusion de la partie

Les valeurs de sensibilité moyenne et de NED ont été comparées en fonction de la densité de courant d'obscurité pour l'angiographie, la fluoroscopie et la mammographie.

Dans le cas de l'angiographie, seuls les dispositifs présentant une épaisseur adaptée et des produits $\mu\tau$ réalistes pour les meilleurs d'entre eux ($\mu\tau_{h+}=3\times10^{-4}\text{cm}^2.\text{V}^{-1}$ et $\mu\tau_{h+}=1\times10^{-5}\text{cm}^2.\text{V}^{-1}$) permettent de respecter les spécifications.

Dans le cas de la fluoroscopie, le courant d'obscurité élevée conduit à des valeurs de NED 10 fois supérieures à la spécification.

Dans le cas de la mammographie les propriétés optoélectroniques des dispositifs sont suffisantes et permettent d'envisager une gamme d'utilisation de $\pm 60\text{V/mm}$. Cependant ce résultat reste à confirmer avec des données expérimentales.

Par ailleurs, il faut garder à l'esprit que toutes ces conclusions sont basées sur des valeurs de NED sous-estimées. Le bruit des imageurs sera sans doute plus important car le bruit des dispositifs et le bruit des photons X ont tous deux été sous-estimés. Idéalement, il faudra donc améliorer les propriétés optoélectronique des dispositifs. La résistivité doit être augmentée de 2 à 3 ordres de grandeurs ($\rho\approx 10^{10}\text{-}10^{11}\Omega.\text{cm}$) et la sensibilité pourrait atteindre des valeurs plus proches de la sensibilité théorique maximale si la densité de piège des électrons était réduite.

7.3 Discussion sur les limites des dispositifs

Les problématiques liées au bruit ne sont pas les seules qui limiteraient les performances d'imageurs réalisés à partir des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr. La variabilité inter et intra dispositif constitue l'un des principaux verrous pour l'application à l'heure actuelle. Parmi les phénomènes liés à cette variabilité, la dérive du courant d'obscurité a été mise en avant car elle est dépendante de l'histoire de polarisation des dispositifs. Par ailleurs, la dérive de la sensibilité et le photocourant résiduel (Chapitre 2) sont également problématiques pour la réalisation d'imageurs.

Lorsque les dispositifs sont polarisés en continu, le courant d'obscurité a tendance à diminuer pendant plusieurs minutes avant de se stabiliser. Le Chapitre 4 a permis de montrer que la

migration ionique dans les dispositifs est probablement à l'origine de l'instabilité du courant d'obscurité pendant les premières minutes de polarisation. La stabilité du courant d'obscurité est essentielle en radiographie car les images sont corrigées d'offset. C'est-à-dire qu'une image de noir est réalisée avant d'imager le patient puis est soustraite à l'image du patient en post traitement. Une instabilité du courant d'obscurité engendrera donc un biais sur l'image finale. Deux voies peuvent être envisagées pour répondre à ce problème.

La première voie consisterait à attendre une dizaine de minutes après la mise sous tension d'un imageur avant de faire des images. Il s'agirait, en quelques sorte, d'une phase de « préchauffage » de l'imageur. Cette voie ne peut être envisageable que si la stabilité du courant d'obscurité est assurée après cette phase. Les données $I_{\text{obs-t}}$ présentées dans le Chapitre 2 n'ont été mesurées que pendant deux heures. Des études préliminaires sur les dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr montrent que la stabilité du courant d'obscurité sur plusieurs jours dépend des dispositifs. Certains présentent une bonne stabilité quand d'autres présentent de fortes déviations. Une étude plus poussée est nécessaire. D'autre part, il est probable que la stabilité du courant d'obscurité soit liée à la stabilité des ions accumulés aux interfaces. Le type d'électrode et leur réactivité est probablement critique dans la stabilité du courant d'obscurité sur le long terme. Ce sujet est en cours d'étude au CEA par un post-doctorant, Marian Chapran. La deuxième voie consisterait à limiter la diffusion ionique. Cela pourrait permettre d'avoir un courant d'obscurité stable dès la mise sous tension des imageurs. Une stratégie pour limiter la diffusion ionique dans les monocristaux de MAPbBr₃ est de réaliser une solution solide avec quelques pourcents de chlore [102]. L'ajout de chlore déformerait la maille de MAPbBr₃ et augmenterait l'énergie d'activation des défauts chargés. Ce sujet est en cours d'étude au CEA dans le cadre de la thèse de Javier Mayén.

Concernant la dérive de la sensibilité, il a été montré au Chapitre 2 que la sensibilité a tendance à diminuer avec le nombre de tirs X réalisés. Ce type de comportement est observé sur certains semi-conducteurs, par exemple CdTe [103]. Il est souvent appelé « effet de polarisation ». Un effet de polarisation peut apparaître lorsqu'un type de porteur de charge est piégé de manière préférentielle dans un semi-conducteur. Par exemple, dans le cas d'un dispositif irradié sur son

électrode polarisée positivement, imaginons que les électrons sont piégés de manière préférentielle. Alors, il y aura une densité de pièges chargés négativement près de l'électrode positive. Si cette densité est suffisante, elle peut entraîner la diminution du champ dans le photoconducteur en créant une zone de charge d'espace. Il existera un champ décroissant près de l'électrode irradiée et un champ faible, voire nul, dans le reste du dispositif. L'induction de charges aux électrodes par les paires photo-générées n'aura lieu que dans la partie proche de l'électrode irradiée donc la sensibilité sera fortement diminuée. La mise en place d'un effet de polarisation est progressive car elle est liée au remplissage des niveaux pièges. Cela explique la diminution progressive de la sensibilité. Si la densité de pièges est suffisante la sensibilité diminuera jusqu'à devenir nulle.

D'autre part, dans les imageurs, il est possible que la dérive de la sensibilité soit inhomogène. Dans ce cas, elle peut être spatialement corrélée ou non entre les pixels. Si la dérive de la sensibilité est liée à une densité de pièges provenant de défauts 1D ou 2D (joints de grain, dislocations, mâcles...), alors il est aisé de comprendre qu'elle puisse être corrélée spatialement. Au contraire, une dérive liée à une densité de pièges provenant de défauts 0D (lacunes, interstitiels...) ne sera pas corrélée spatialement.

Dans le cas d'une absence de corrélation spatiale, la dérive de la sensibilité crée un bruit blanc sur les images. Dans le cas contraire, des artefacts pourront être créés. En effet, si la dérive de la sensibilité est similaire sur plusieurs pixels adjacents alors des « tâches » plus claires ou plus sombres peuvent apparaître sur l'image. Limiter la dérive de la sensibilité est donc cruciale pour obtenir des imageurs fonctionnels. Une étude de la répartition des pièges dans le matériau est donc nécessaire.

Enfin, l'étude du photocourant résiduel (Chapitre 2) a montré que ce dernier est trop élevé sur les dispositifs actuels pour envisager des applications d'imagerie dynamique comme l'angiographie (4Hz). Pour rappel, le photocourant résiduel est le photocourant restant après l'arrêt de l'irradiation X. Il est lié au dépiégeage de porteurs de charges piégés pendant l'irradiation. Pendant la prise d'une série d'image en radiographie dynamique, s'il reste du photocourant résiduel de l'impulsion X précédente lorsque l'impulsion X actuelle est mesurée, alors un phénomène d'image fantôme peut apparaître sur l'image actuelle. C'est-à-dire que tout

ou partie de l'image précédente est visible sur l'image actuelle. Il est donc important de minimiser le photocourant résiduel pour éviter les artefacts de mesure. Tout comme pour la dérive de la sensibilité, le photocourant résiduel est lié à la répartition des pièges dans le matériau ce qui appuie encore la nécessité d'une étude sur le sujet.

Pour résumer, la dérive du courant d'obscurité, la dérive de la sensibilité et le photocourant résiduel sont des phénomènes qui limitent les performances des imageurs. Deux voies sont étudiées pour améliorer la stabilité du courant d'obscurité : l'utilisation d'électrodes peu réactives chimiquement et l'ajout de chlore dans la maille MAPbBr₃. Dans le cas de la dérive de la sensibilité et du photocourant, la densité de piège dans le matériau est cruciale. Une étude sur le sujet est donc nécessaire.

Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la viabilité des dispositifs Cr/MAPbBr₃/Cr pour des applications de radiographie médicale.

Dans la première et la deuxième partie, la comparaison des valeurs de courant d'obscurité, ramenées en doses équivalentes de bruit, avec les valeurs de sensibilité a permis une analyse du type « rapport signal sur bruit » (SNR). Les applications d'angiographie, de fluoroscopie et de mammographie ont été étudiées. Les dispositifs semblent convenir pour les applications d'angiographie et de mammographie. Toutefois, en angiographie, augmenter la résistivité d'un facteur 2 permettrait de se placer confortablement au-dessus des spécifications. Quant à la fluoroscopie, il faudrait augmenter la résistivité de 2 à 3 ordres de grandeurs ($\rho \approx 10^{10}$ - $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$) pour qu'elle soit envisageable. Il est toutefois important de rappeler que ces conclusions sont basées sur des valeurs de NED sous-estimées. En réalité, le bruit sera vraisemblablement plus élevé.

Dans la troisième et dernière partie, les facteurs limitant pour les imageurs potentiels ont été discutés. Le manque de reproductibilité inter et intra-dispositif est l'un des verrous principaux pour l'application. Il semble notamment lié à la variabilité du courant d'obscurité. Deux voies

sont en cours d'étude pour stabiliser le courant d'obscurité : le développement d'électrodes peu réactives chimiquement et le dopage des cristaux au chlore. D'autre part, la répartition des pièges dans le matériau doit également être étudiée pour limiter la dérive de la sensibilité et le photocourant résiduel. Ces deux phénomènes pourraient entraîner des artefacts sur les images radiographiques s'ils ne sont pas limités.

Conclusion générale

Dans ce manuscrit de thèse, le potentiel des dispositifs à base de pérovskites a été exploré pour la radiographie médicale. Cette exploration est organisée en sept chapitres.

Dans le premier chapitre, l'intérêt des pérovskites halogénées a été démontré en tant que candidates pour la détection X directe en imagerie médicale. Cette classe particulière de semi-conducteurs présente des modes de croissance et des propriétés optoélectroniques remarquables. Outre la possibilité de les faire croître en solution à basse température, les pérovskites halogénées sont sensibles aux rayons X et ont théoriquement des courants d'obscurité suffisamment faibles pour les applications envisagées. Toutefois, il existe de nombreux type de pérovskites halogénées et une étude exhaustive n'est pas envisageable dans le cadre d'une thèse. Un choix de matériau modèle a donc été fait : le méthylammonium tribromure de plomb (MAPbBr_3). Trente-sept dispositifs photoconducteurs ont été réalisés en déposant des électrodes de chrome par évaporation thermique sur les faces opposées de monocristaux de MAPbBr_3 obtenus par croissance en solution.

Dans le deuxième chapitre, les performances des dispositifs $\text{Cr}/\text{MAPbBr}_3/\text{Cr}$ ont été quantifiées en termes de courant d'obscurité, de sensibilité aux X, de photocourant résiduel et de comptage de photons (dans le cas du comptage de photons, l'étude a porté sur un dispositif pixélisé du type $\text{Au}/\text{Cr}/\text{BCP}/\text{C}_{60}/\text{MAPbBr}_3/\text{Cr}/\text{Au}$).

Le courant d'obscurité a été évalué à partir des caractéristiques courant-tension ($I\text{-}V_{\text{obs}}$) et courant-temps ($I\text{-}t_{\text{obs}}$). La résistivité dynamique moyenne a été mesurée à $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ à partir de la linéarisation des caractéristiques $I\text{-}V_{\text{obs}}$. L'évolution du courant d'obscurité a également été étudiée. Sa dynamique semble être liée à l'histoire de polarisation des dispositifs. Dans le cas de cycles en tension ($I\text{-}V_{\text{obs}}$), des phénomènes d'hystérésis et une variabilité de la résistivité dynamique ont été observés. Dans le cas d'une polarisation continue pendant plusieurs heures ($I\text{-}t_{\text{obs}}$), le courant d'obscurité a montré une tendance à diminuer jusqu'à atteindre une valeur stable.

La sensibilité aux X a été mesurée en irradiant les dispositifs par un faisceau X pulsé (4Hz, 10mAs, 70kV_p). La valeur moyenne de la sensibilité aux X a été mesurée à $1.2\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ à 50V/mm. Cette valeur est inférieure à la sensibilité maximale théorique ($4.5\mu\text{C.mGy}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) mais deux fois supérieure à la sensibilité des imageurs commerciaux à base de CsI. D'autre part, une dissymétrie entre les valeurs de sensibilité pour des tensions positives et négatives a été observée.

Le photocourant résiduel a été mesuré sur un dispositif (le dispositif 17). Sa valeur moyenne est trop élevée pour envisager des applications d'angiographie. Les applications de fluoroscopie sont également inenvisageables à ce stade. Par contre, la radiographie conventionnelle pourrait être envisageable.

Quant aux performances de comptage de photons, elles sont limitées par le bruit des dispositifs.

Dans le troisième chapitre, le lien entre la sensibilité des dispositifs et leurs propriétés de transport a été exploré. Les données de temps de vol laser et d'irradiation par la tranche ont permis de faire l'hypothèse de propriétés de transport des électrons inférieures à celles des trous ce qui pourrait expliquer les observations faites sur la sensibilité. Par ailleurs, l'hypothèse d'une distribution d'un champ électrique en forme de baignoire a été faite pour pouvoir modéliser les données expérimentales. Cette forme de champ est cohérente avec l'accumulation de défauts mobiles chargés aux électrodes lorsque les dispositifs sont polarisés.

Dans le quatrième chapitre, le lien entre le mouvement des défauts chargés et le courant d'obscurité a été étudié. L'étude des données de spectroscopie d'impédance a conduit à faire l'hypothèse d'un dopage dynamique des dispositifs par les défauts mobiles chargés. Lorsque les dispositifs sont polarisés, la résistivité volumique diminue au fur et à mesure de l'accumulation des défauts aux interfaces. Ce phénomène est réversible car les défauts rediffusent dans le volume lorsque la polarisation est arrêtée.

Dans le cinquième chapitre, l'impact des conditions de croissance et de la qualité des cristaux sur les performances des dispositifs a été étudié. Peu de corrélations ont pu être clairement établies à cause de la taille limitée des séries de données. Les cristaux fournis par le CEA et ceux dont la croissance a été réalisée à partir du précurseur PbBr₂ de qualité 5N engendrent de

meilleures performances en termes de sensibilité. Les cristaux issus de synthèse dans le solvant DMF engendrent des caractéristiques $I-V_{\text{obs}}$ plus linéaires, une résistivité dynamique plus élevée et une densité de courant stabilisée plus faible que lorsqu'ils sont synthétisés dans un autre solvant de type H_2O/HBr . Les monocristaux conduisent, quant à eux, à des valeurs de courant d'obscurité stabilisées plus faibles que les polycristaux. Enfin, le précurseur $PbBr_2$ de pureté 5N, les rampes adaptatives courtes et les germes faiblement contraints sont des facteurs favorables pour la mobilité.

Il est possible que des caractéristiques cristallines qui n'ont pas été prises en compte dans l'étude soit à l'origine de la variabilité des propriétés optoélectroniques. Des exemples de caractéristiques restant à étudier incluent la densité de défauts ponctuels, la contrainte sur les cristaux après polissage, la préparation des interfaces, le type d'électrode et les conditions de stockage.

Le sixième chapitre concernait l'identification des sources de bruit limitantes pour la spectroscopie gamma. L'étude des spectres de bruit des dispositifs polarisés a montré que le bruit entre 10kHz et 200kHz est dominé par le bruit en $1/f$ des dispositifs alors que le bruit de grenaille est négligeable. La compréhension de l'origine du bruit en $1/f$ est un sujet d'étude qui reste à explorer. D'autres pistes d'étude incluent la recherche d'un compromis entre le déficit balistique des dispositifs et leur bruit, ou encore l'étude du bruit pour les fréquences de la fluoroscopie ou de l'angiographie.

Dans le septième et dernier chapitre, la viabilité des dispositifs $Cr/MA\text{PbBr}_3/Cr$ pour les applications d'imagerie médicale a été étudiée. La comparaison de la dose équivalente de bruit théorique minimale avec la sensibilité des dispositifs a permis de valider le potentiel des dispositifs pour l'angiographie et la mammographie. Par contre, la fluoroscopie semble inenvisageable avec les dispositifs actuels à cause de leur courant d'obscurité trop élevé. En outre, sachant que la NED réelle sera vraisemblablement plus grande que la NED théorique, les propriétés optoélectroniques doivent être améliorées. Idéalement la résistivité doit être augmentée de 2 à 3 ordres de grandeurs et la densité de défauts doit être diminuée pour améliorer la sensibilité.

Par ailleurs, les facteurs limitants pour les imageurs potentiels fabriqués à partir de pérovskites ont été discutés. La variabilité du courant d'obscurité, la dérive de la sensibilité et le photocourant résiduel sont particulièrement problématiques. Des études sont en cours au CEA pour stabiliser le courant d'obscurité. Des études sur la répartition des pièges sont également nécessaires pour limiter la dérive de la sensibilité et le photocourant résiduel.

Finalement, cette étude a démontré le potentiel des pérovskites halogénées pour la radiographie médicale et mis au jour les limites qu'il faudra dépasser pour pouvoir envisager des produits commerciaux. De nombreuses questions restent à explorer. L'avenir du sujet s'annonce riche et passionnant.

Bibliographie

- [1] K. H. Ng, J. H. D. Wong, et S. K. Tan, « Technical Specifications of Medical Imaging Equipment », in *Defining the Medical Imaging Requirements for a Rural Health Center*, C. Borrás, Éd. Singapore: Springer Singapore, 2017, p. 49-74. doi: 10.1007/978-981-10-1613-4_4.
- [2] M. Spahn, « X-ray detectors in medical imaging », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 731, p. 57-63, déc. 2013, doi: 10.1016/j.nima.2013.05.174.
- [3] J.-P. Moy, « Recent developments in X-ray imaging detectors », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 442, n° 1, p. 26-37, mars 2000, doi: 10.1016/S0168-9002(99)01196-1.
- [4] S. O. Kasap et J. A. Rowlands, « Photoconductor selection for digital flat panel x-ray image detectors based on the dark current », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 18, n° 2, p. 615-620, mars 2000, doi: 10.1116/1.582237.
- [5] Aspérule, Français : *La tumeur est visible comme un épaississement au sommet du thorax. La superposition de la clavicule et de la première côte gêne l'analyse*. 2020. Consulté le: mars 18, 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pancoast_RX_face.jpg
- [6] Cour des Comptes, « L'IMAGERIE MÉDICALE Communication à la commission des affaires sociales du Sénat ». avr. 2016. Consulté le: mars 29, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ccomptes.fr/fr/publications/limagerie-medicale>
- [7] « File:Tube RX a fenetre laterale.png - Wikimedia Commons ». https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tube_RX_a_fenetre_laterale.png (consulté le mars 25, 2021).
- [8] G. Poludniowski, G. Landry, F. DeBlois, P. M. Evans, et F. Verhaegen, « SpekCalc: a program to calculate photon spectra from tungsten anode x-ray tubes », *Phys. Med. Biol.*, vol. 54, n° 19, p. N433–N438, sept. 2009, doi: 10.1088/0031-9155/54/19/N01.
- [9] C. D. N. Chan, Français : *Interaction rayonnement - matière (absorption, diffusion)*. 2015. Consulté le: mars 25, 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Interaction_rayonnement_matiere_incidence_svg.svg
- [10] J.-P. Ponpon, *Détecteurs à semi-conducteurs : Principes et matériaux pour la détection et l'imagerie des rayonnements nucléaires.*, Ellipses. Ellipses Edition Marketing S.A., 2007.
- [11] NIST, *XCOM*. [En ligne]. Disponible sur: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>
- [12] S. Kasap et al., « Amorphous and Polycrystalline Photoconductors for Direct Conversion Flat Panel X-Ray Image Sensors », *Sensors*, vol. 11, n° 5, p. 5112-5157, mai 2011, doi: 10.3390/s110505112.
- [13] C. A. Klein, « Bandgap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors », *J. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 4, p. 2029-2038, mars 1968, doi: 10.1063/1.1656484.

- [14] C.-H. Su, « Energy band gap, intrinsic carrier concentration, and Fermi level of CdTe bulk crystal between 304 and 1067K », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 8, p. 084903, avr. 2008, doi: 10.1063/1.2899087.
- [15] « ESA Science & Technology - The Future of Compound Semiconductors », <https://sci.esa.int/web/sci-ft/-/41034-the-future-of-compound-semiconductors> (consulté le mars 26, 2021).
- [16] S. O. Kasap, M. Zahangir Kabir, et J. A. Rowlands, « Recent advances in X-ray photoconductors for direct conversion X-ray image detectors », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, n° 3, p. 288-292, juin 2006, doi: 10.1016/j.cap.2005.11.001.
- [17] Y. He *et al.*, « Demonstration of Energy-Resolved γ -Ray Detection at Room Temperature by the CsPbCl₃ Perovskite Semiconductor », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, n° 4, p. 2068-2077, févr. 2021, doi: 10.1021/jacs.0c12254.
- [18] S. Ramo, « Currents Induced by Electron Motion », *Proc. IRE*, vol. 27, n° 9, p. 584-585, sept. 1939, doi: 10.1109/JRPROC.1939.228757.
- [19] K. Hecht, « Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in isolierenden Kristallen », *Z. Für Phys.*, vol. 77, n° 3, p. 235-245, mars 1932, doi: 10.1007/BF01338917.
- [20] I. Ben-Yaacov et U. K. Mishra, *Unipolar Space Charged Limited Transport*.
- [21] « International Standard IEC 62220-1 ». International Electrotechnical Commission, 2003. Consulté le: août 07, 2019. [En ligne]. Disponible sur: http://www.umich.edu/~ners580/ners-bioe_481/lectures/pdfs/2003-10-IEC_62220-DQE.pdf
- [22] G. Montémont, « Optimisation des performances de détecteurs CdTe et CdZnTe en spectrométrie gamma », Université Joseph Fourier, CEA Grenoble, 2000.
- [23] X. Zhao et M. Wang, « Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells », *Mater. Today Energy*, vol. 7, p. 208-220, mars 2018, doi: 10.1016/j.mtener.2017.09.011.
- [24] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, et T. Miyasaka, « Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 17, p. 6050-6051, mai 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [25] NREL, « Best Research cell efficiency ».
- [26] S. Yakunin *et al.*, « Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites », *Nat. Photonics*, vol. 9, n° 7, p. 444-449, juill. 2015, doi: 10.1038/nphoton.2015.82.
- [27] R. C. Murty, « Effective Atomic Numbers of Heterogeneous Materials », *Nature*, vol. 207, n° 4995, Art. n° 4995, juill. 1965, doi: 10.1038/207398a0.
- [28] S. R. Miller, V. Gaysinskiy, I. Shestakova, et V. V. Nagarkar, « Recent advances in columnar CsI(Tl) scintillator screens », in *Penetrating Radiation Systems and Applications VII*, sept. 2005, vol. 5923, p. 59230F. doi: 10.1117/12.625927.
- [29] Z. Li, F. Zhou, H. Yao, Z. Ci, Z. Yang, et Z. Jin, « Halide perovskites for high-performance X-ray detector », *Mater. Today*, févr. 2021, doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.028.
- [30] K. M. Oh *et al.*, « Measurement of the electrical properties of a polycrystalline cadmium telluride for direct conversion flat panel x-ray detector », *J. Instrum.*, vol. 9, n° 01, p. P01010–P01010, janv. 2014, doi: 10.1088/1748-0221/9/01/P01010.

- [31] N. Baier, A. Brambilla, G. Feuillet, A. Lohstroh, S. Renet, et P. Sellin, « EBIC and IBIC Imaging on Polycrystalline CdTe », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 576, n° 1, p. 5-9, juin 2007, doi: 10.1016/j.nima.2007.01.109.
- [32] J. H. Won *et al.*, « The X-ray sensitivity of semi-insulating polycrystalline CdZnTe thick films », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 591, n° 1, p. 206-208, juin 2008, doi: 10.1016/j.nima.2008.03.057.
- [33] PubChem, « Mercuric iodide ». <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24485> (consulté le mars 25, 2021).
- [34] G. Maculan *et al.*, « CH₃NH₃PbCl₃ Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 19, p. 3781-3786, oct. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b01666.
- [35] M. Caputo *et al.*, « Electronic structure of MAPbI₃ and MAPbCl₃ : importance of band alignment », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, oct. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-50108-0.
- [36] T. Oku, *Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells*. IntechOpen, 2015. doi: 10.5772/59284.
- [37] « Materials Project ». <https://materialsproject.org/> (consulté le mars 25, 2021).
- [38] G. Mannino *et al.*, « Temperature-Dependent Optical Band Gap in CsPbBr₃, MAPbBr₃, and FAPbBr₃ Single Crystals », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, n° 7, p. 2490-2496, avr. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c00295.
- [39] Q. Han *et al.*, « Single Crystal Formamidinium Lead Iodide (FAPbI₃): Insight into the Structural, Optical, and Electrical Properties », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 11, p. 2253-2258, 2016, doi: 10.1002/adma.201505002.
- [40] H. Zhu *et al.*, « Screening in crystalline liquids protects energetic carriers in hybrid perovskites », *Science*, vol. 353, n° 6306, p. 1409-1413, sept. 2016, doi: 10.1126/science.aaf9570.
- [41] F. Zhang *et al.*, « Formamidinium Lead Bromide (FAPbBr₃) Perovskite Microcrystals for Sensitive and Fast Photodetectors », *Nano-Micro Lett.*, vol. 10, n° 3, p. 43, avr. 2018, doi: 10.1007/s40820-018-0196-2.
- [42] « Critical Comparison of FAPbX₃ and MAPbX₃ (X = Br and Cl): How Do They Differ? | The Journal of Physical Chemistry C ». <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.8b00602> (consulté le mars 30, 2021).
- [43] F. Valadares, I. Guilhon, L. K. Teles, et M. Marques, « Electronic Structure Panorama of Halide Perovskites: Approximated DFT-1/2 Quasiparticle and Relativistic Corrections », *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, n° 34, p. 18390-18400, août 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c03672.
- [44] M. Z. Kabir et S. Kasap, « Photoconductors for X-Ray Image Detectors », in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, S. Kasap et P. Capper, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 1-1. doi: 10.1007/978-3-319-48933-9_45.
- [45] S. O. Kasap, « X-ray sensitivity of photoconductors: application to stabilized a-Se », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 33, n° 21, p. 2853, 2000, doi: 10.1088/0022-3727/33/21/326.

- [46] Y. M. Ivanov *et al.*, « The possibilities of using semi-insulating CdTe crystals as detecting material for X-ray imaging radiography », *Phys. Status Solidi C*, vol. n/a, n° 3, p. 840-844, 2003, doi: <https://doi.org/10.1002/pssc.200306258>.
- [47] J. Franc *et al.*, « CdTe and CdZnTe crystals for room temperature gamma-ray detectors », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 434, n° 1, p. 146-151, sept. 1999, doi: [10.1016/S0168-9002\(99\)00448-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00448-9).
- [48] P. J. Sellin, A. W. Davies, A. Lohstroh, M. E. Ozsan, et J. Parkin, « Drift mobility and mobility-lifetime products in CdTe:Cl grown by the travelling heater method », *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 52, n° 6, p. 3074-3078, déc. 2005, doi: [10.1109/TNS.2005.855641](https://doi.org/10.1109/TNS.2005.855641).
- [49] P. Fougères, P. Siffert, M. Hageali, J. M. Koebel, et R. Regal, « CdTe and Cd_{1-x}Zn_xTe for nuclear detectors: facts and fictions », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 428, n° 1, p. 38-44, juin 1999, doi: [10.1016/S0168-9002\(98\)01578-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01578-2).
- [50] A. Zuck, M. Schieber, O. Khakhan, et Z. Burshtein, « Near single-crystal electrical properties of polycrystalline HgI₂ produced by physical vapor deposition », *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 50, n° 4, p. 991-997, août 2003, doi: [10.1109/TNS.2003.814544](https://doi.org/10.1109/TNS.2003.814544).
- [51] Y. C. Kim *et al.*, « Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging », *Nature*, vol. 550, n° 7674, p. 87-91, oct. 2017, doi: [10.1038/nature24032](https://doi.org/10.1038/nature24032).
- [52] Y. He *et al.*, « Resolving the Energy of γ -Ray Photons with MAPbI₃ Single Crystals », *ACS Photonics*, vol. 5, n° 10, p. 4132-4138, oct. 2018, doi: [10.1021/acsphotonics.8b00873](https://doi.org/10.1021/acsphotonics.8b00873).
- [53] W. Wang *et al.*, « Electronic-Grade High-Quality Perovskite Single Crystals by a Steady Self-Supply Solution Growth for High-Performance X-ray Detectors », *Adv. Mater.*, vol. 32, n° 33, p. 2001540, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202001540>.
- [54] E. Lukosi *et al.*, « Methylammonium lead tribromide semiconductors: Ionizing radiation detection and electronic properties », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 927, p. 401-406, mai 2019, doi: [10.1016/j.nima.2019.02.059](https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.02.059).
- [55] H. Wei *et al.*, « Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals », *Nat. Photonics*, vol. 10, n° 5, p. 333-339, mai 2016, doi: [10.1038/nphoton.2016.41](https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.41).
- [56] Q. Xu *et al.*, « Detection of charged particles with a methylammonium lead tribromide perovskite single crystal », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 848, p. 106-108, mars 2017, doi: [10.1016/j.nima.2016.12.062](https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.12.062).
- [57] X. Liu, H. Zhang, B. Zhang, J. Dong, W. Jie, et Y. Xu, « Charge Transport Behavior in Solution-Grown Methylammonium Lead Tribromide Perovskite Single Crystal Using α Particles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 26, p. 14355-14361, juill. 2018, doi: [10.1021/acs.jpcc.8b03512](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03512).
- [58] L. Li *et al.*, « Enhanced X-ray Sensitivity of MAPbBr₃ Detector by Tailoring the Interface-States Density », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 7, p. 7522-7528, févr. 2019, doi: [10.1021/acsami.8b18598](https://doi.org/10.1021/acsami.8b18598).
- [59] A. Musiienko *et al.*, « Deep levels, charge transport and mixed conductivity in organometallic halide perovskites », *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, n° 4, p. 1413-1425, avr. 2019, doi: [10.1039/C9EE00311H](https://doi.org/10.1039/C9EE00311H).

- [60] Y. He *et al.*, « High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr₃ single crystals », *Nat. Commun.*, vol. 9, n° 1, p. 1-8, avr. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04073-3.
- [61] Y. He *et al.*, « Perovskite CsPbBr₃ single crystal detector for alpha-particle spectroscopy », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 922, p. 217-221, avr. 2019, doi: 10.1016/j.nima.2019.01.008.
- [62] L. Pan, Y. Feng, P. Kandlakunta, J. Huang, et L. R. Cao, « Performance of Perovskite CsPbBr₃ Single Crystal Detector for Gamma-Ray Detection », *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 67, n° 2, p. 443-449, févr. 2020, doi: 10.1109/TNS.2020.2964306.
- [63] C. C. Stoumpos *et al.*, « Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr₃: A New Material for High-Energy Radiation Detection », *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, n° 7, p. 2722-2727, juill. 2013, doi: 10.1021/cg400645t.
- [64] D. N. Dirin, I. Cherniukh, S. Yakunin, Y. Shynkarenko, et M. V. Kovalenko, « Solution-Grown CsPbBr₃ Perovskite Single Crystals for Photon Detection », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 23, p. 8470-8474, déc. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b04298.
- [65] L. Yin *et al.*, « Controlled Cooling for Synthesis of Cs₂AgBiBr₆ Single Crystals and Its Application for X-Ray Detection », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 7, n° 19, p. 1900491, 2019, doi: 10.1002/adom.201900491.
- [66] B. Yang *et al.*, « Heteroepitaxial passivation of Cs₂AgBiBr₆ wafers with suppressed ionic migration for X-ray imaging », *Nat. Commun.*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, avr. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09968-3.
- [67] Q. Sun *et al.*, « Optical and electronic anisotropies in perovskitoid crystals of Cs₃Bi₂I₉ studies of nuclear radiation detection », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 46, p. 23388-23395, nov. 2018, doi: 10.1039/C8TA09525F.
- [68] Y. Zhang *et al.*, « Nucleation-controlled growth of superior lead-free perovskite Cs₃Bi₂I₉ single-crystals for high-performance X-ray detection », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, mai 2020, doi: 10.1038/s41467-020-16034-w.
- [69] S. Shrestha *et al.*, « High-performance direct conversion X-ray detectors based on sintered hybrid lead triiodide perovskite wafers », *Nat. Photonics*, vol. 11, n° 7, p. 436-440, juill. 2017, doi: 10.1038/nphoton.2017.94.
- [70] Y. Song *et al.*, « Atomistic Surface Passivation of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Single Crystals for Highly Sensitive Coplanar-Structure X-Ray Detectors », *Research*, vol. 2020, sept. 2020, doi: 10.34133/2020/5958243.
- [71] F. Ye *et al.*, « High-Quality Cuboid CH₃NH₃PbI₃ Single Crystals for High Performance X-Ray and Photon Detectors », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, n° 6, p. 1806984, 2019, doi: 10.1002/adfm.201806984.
- [72] X. Wang *et al.*, « PIN Diodes Array Made of Perovskite Single Crystal for X-Ray Imaging », *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 12, n° 10, p. 1800380, oct. 2018, doi: 10.1002/pssr.201800380.
- [73] W. Wei *et al.*, « Monolithic integration of hybrid perovskite single crystals with heterogenous substrate for highly sensitive X-ray imaging », *Nat. Photonics*, vol. 11, n° 5, p. 315-321, mai 2017, doi: 10.1038/nphoton.2017.43.

- [74] H. Zhang *et al.*, « High-sensitivity X-ray detectors based on solution-grown caesium lead bromide single crystals », *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, n° 4, p. 1248-1256, janv. 2020, doi: 10.1039/C9TC05490A.
- [75] W. Pan *et al.*, « Hot-Pressed CsPbBr₃ Quasi-Monocrystalline Film for Sensitive Direct X-ray Detection », *Adv. Mater.*, vol. 31, n° 44, p. 1904405, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201904405>.
- [76] J. Li *et al.*, « Rubidium Doping to Enhance Carrier Transport in CsPbBr₃ Single Crystals for High-Performance X-Ray Detection », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 1, p. 989-996, janv. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b14772.
- [77] « A Photoconductor Intrinsically Has No Gain | ACS Photonics ». <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsp Photonics.8b00805> (consulté le avr. 27, 2021).
- [78] « Understanding the Stability of MAPbBr₃ versus MAPbI₃: Suppression of Methylammonium Migration and Reduction of Halide Migration | The Journal of Physical Chemistry Letters ». <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.0c01822> (consulté le avr. 06, 2021).
- [79] J. Hölzl et F. K. Schulte, « Work function of metals », in *Solid Surface Physics*, J. Hölzl, F. K. Schulte, et H. Wagner, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer, 1979, p. 1-150. doi: 10.1007/BFb0048919.
- [80] Y. Luo *et al.*, « Direct Observation of Halide Migration and its Effect on the Photoluminescence of Methylammonium Lead Bromide Perovskite Single Crystals », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 43, p. 1703451, nov. 2017, doi: 10.1002/adma.201703451.
- [81] J. Carrillo *et al.*, « Ionic Reactivity at Contacts and Aging of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n° 9, p. 1502246, mai 2016, doi: 10.1002/aenm.201502246.
- [82] J. T. Tisdale *et al.*, « Dynamic Impact of Electrode Materials on Interface of Single-Crystalline Methylammonium Lead Bromide Perovskite », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, n° 18, p. 1800476, sept. 2018, doi: 10.1002/admi.201800476.
- [83] M. García-Batlle *et al.*, « Moving Ions Vary Electronic Conductivity in Lead Bromide Perovskite Single Crystals through Dynamic Doping », *Adv. Electron. Mater.*, vol. 6, n° 10, p. 2000485, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/aelm.202000485>.
- [84] L. R. Jordan, A. J. Betts, K. L. Dahm, P. A. Dearnley, et G. A. Wright, « Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel », *Corros. Sci.*, vol. 47, n° 5, p. 1085-1096, mai 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2003.10.018.
- [85] S. Amari, « Etude des matériaux pérovskites pour la détection directe des rayonnements ionisants », Université Grenoble Alpes, CEA-LITEN, 2020.
- [86] « Quantum Solutions ». <https://qdot.inc/> (consulté le mai 18, 2021).
- [87] S. Amari, J.-M. Verilhac, E. Gros D'Aillon, A. Ibanez, et J. Zaccaro, « Optimization of the growth conditions for high quality CH₃NH₃PbBr₃ hybrid perovskite single crystals », *Cryst. Growth Des.*, janv. 2020, doi: 10.1021/acs.cgd.9b01429.
- [88] A. Musiienko *et al.*, *Deciphering the Effect of Traps on the Electronic Charge Transport Properties of Methylammonium Lead Tribromide Perovskites*. 2019.
- [89] D. Shi *et al.*, « Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals », *Science*, vol. 347, n° 6221, p. 519-522, janv. 2015, doi: 10.1126/science.aaa2725.

- [90] S. Jiang *et al.*, « Balance lead in solution-processed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{Cl}_{(3-x)}$ single crystals for high performance X-ray detection », *Mater. Lett.*, vol. 236, p. 26-29, févr. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.10.055.
- [91] M. Ahmadi, L. Collins, K. Higgins, D. Kim, E. Lukosi, et S. V. Kalinin, « Spatially Resolved Carrier Dynamics at MAPbBr_3 Single Crystal–Electrode Interface », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 44, p. 41551-41560, nov. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b16287.
- [92] J. Pospisil *et al.*, « Reversible Formation of Gold Halides in Single-Crystal Hybrid-Perovskite/Au Interface upon Biasing and Effect on Electronic Carrier Injection », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 0, n° 0, p. 1900881, doi: 10.1002/adfm.201900881.
- [93] A. Senocrate *et al.*, « The Nature of Ion Conduction in Methylammonium Lead Iodide: A Multimethod Approach », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, n° 27, p. 7755-7759, 2017, doi: 10.1002/anie.201701724.
- [94] J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, et F. De Angelis, « Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation », *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n° 7, p. 2118-2127, 2015, doi: 10.1039/C5EE01265A.
- [95] J. Ross Macdonald et W. B. Johnson, « Fundamentals of Impedance Spectroscopy », in *Impedance Spectroscopy*, Second Edition., John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [96] M. Maeda, M. Hattori, A. Hotta, et I. Suzuki, « Dielectric Studies on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl and Br) Single Crystals », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 66, n° 5, p. 1508-1511, mai 1997, doi: 10.1143/JPSJ.66.1508.
- [97] J. N. Wilson, J. M. Frost, S. K. Wallace, et A. Walsh, « Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites », *APL Mater.*, vol. 7, n° 1, p. 010901, janv. 2019, doi: 10.1063/1.5079633.
- [98] S. Govinda *et al.*, « Behavior of Methylammonium Dipoles in MAPbX_3 (X = Br and I) », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n° 17, p. 4113-4121, sept. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcllett.7b01740.
- [99] C. Li, A. Guerrero, S. Huettnner, et J. Bisquert, « Unravelling the role of vacancies in lead halide perovskite through electrical switching of photoluminescence », *Nat. Commun.*, vol. 9, n° 1, p. 5113, nov. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07571-6.
- [100] S. G. Motti *et al.*, « Defect Activity in Lead Halide Perovskites », *Adv. Mater.*, vol. 31, n° 47, p. 1901183, 2019, doi: 10.1002/adma.201901183.
- [101] J. T. Tisdale *et al.*, « Precursor purity effects on solution-based growth of MAPbBr_3 single crystals towards efficient radiation sensing », *CrystEngComm*, vol. 20, n° 48, p. 7818-7825, 2018, doi: 10.1039/C8CE01498A.
- [102] H. Wei *et al.*, « Dopant compensation in alloyed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite single crystals for gamma-ray spectroscopy », *Nat. Mater.*, vol. 16, n° 8, p. 826-833, août 2017, doi: 10.1038/nmat4927.
- [103] A. Jahnke et R. Matz, « Signal formation and decay in CdTe x-ray detectors under intense irradiation », *Med. Phys.*, vol. 26, n° 1, p. 38-48, 1999, doi: 10.1118/1.598475.