

⑤④ Dispositif à multicouche pour la détection des rayonnements et procédé de dépôt par sublimation.

②② Date de dépôt : 22.12.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement Public — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 28.06.24 Bulletin 24/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 20.06.25 Bulletin 25/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : GRENET Louis, ANGLADE Christelle
et LEDEE Ferdinand.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement Public.

⑦④ Mandataire(s) : ATOUT PI LAPLACE.



Description

Titre de l'invention : Dispositif à multicouche pour la détection des rayonnements et procédé de dépôt par sublimation

[0001] **Champ d'application**

[0002] La présente invention concerne le domaine des dispositifs optoélectroniques pour la détection de rayonnement par effet photoélectrique. Plus particulièrement, l'invention concerne les structures planaires multicouches d'absorption de rayonnements et un procédé de fabrication par sublimation.

[0003] **Problème soulevé**

[0004] Les dispositifs optoélectroniques sont généralement constitués par assemblage d'une ou plusieurs structures photo détectrices à base de couches semiconductrices transformant un flux de photons incidents en porteurs de charges photo générés, et d'un circuit de lecture pour traiter le signal électrique issu des structures photo détectrices du dispositif optoélectronique.

[0005] Le temps de réponse d'un dispositif optoélectronique consiste à la vitesse d'établissement du signal électrique de lecture à partir des porteurs de charges photo générés suite à son illumination par un rayon incident. Il s'agit d'une caractéristique technique fondamentale qui détermine les performances du dispositif optoélectronique. Dans ce contexte, le temps de réponse dépend directement du facteur d'absorption de la structure photo détectrice mais aussi de la mobilité des charges dans le volume de la zone d'absorption et plus particulièrement au niveau de ses interfaces.

[0006] L'invention se propose de résoudre un problème technique dans ce domaine consistant à concevoir une structure photo détectrice pour un dispositif optoélectronique tout en améliorant le temps de réponse et la mobilité des charges par rapport aux solutions de l'état de l'art.

[0007] Pour mieux cerner le problème soulevé par l'invention, nous allons commencer par décrire la structure d'un dispositif de détection de rayonnement selon l'état de l'art. La [Fig.1] illustre une vue en coupe d'un exemple de pixel appartenant à un dispositif optoélectronique D0 détecteur de rayonnements à titre d'exemple non limitatif.

[0008] Le dispositif D0 de détection de rayonnements est un système hybride optoélectronique, comprenant : d'une part, une partie optique formée par une pluralité de structures photodétectrices Pxl_0 arrangées en lignes et en colonnes et d'autre part une partie électronique consistant en un circuit de lecture intégré 12. Ce circuit de lecture peut constituer le substrat du dispositif D0 ou être lui-même réalisé sur un substrat 11. Chaque pixel comprend une électrode inférieure dédiée 13 connectée au circuit de lecture 12 pour permettre une lecture individualisée de chaque pixel.

- [0009] Le circuit intégré de lecture 12 est constitué d'une pluralité de transistors et de couches minces en matériau conducteurs, semi-conducteurs ou diélectriques. Il peut être réalisé selon la technologie CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) et sert alors également de substrat 11, ou selon la technologie TFT (Thin Film Transistor à base de silicium amorphe), déposée sur le substrat 11 ou suivant tout autre type de technologie. La structure photodétectrice Pxl_0 du dispositif D0 est réalisée par un empilement de couches en matériaux sur un support Sup. Le support Sup comprend le circuit de lecture 12 et le substrat 11. L'axe de la structure photodétectrice Δ est l'axe perpendiculaire au plan horizontal (x,y) formé par la surface supérieure du support Sup. La structure photodétectrice Pxl_0 comprend une structure planaire d'absorption SPA_0 pour convertir un rayon incident R_0 en des porteurs de charges électriques photogénérées ; une électrode inférieure 13 pour collecter les porteurs de charges électriques photogénérées et une électrode supérieure 16. La structure planaire d'absorption SPA_0 et l'électrode supérieure 16 sont communs entre les structures photodétectrices Pxl_0 du dispositif D0. La pixellisation est réalisée par les électrodes inférieures 13 distinctes et formant une matrice.
- [0010] La structure planaire d'absorption SPA_0 convertit le flux de photons incidents avec une longueur d'onde λ en porteurs de charges négatives « électrons » dans la bande de conduction de la structure SPA_0 et/ou de charges positives « trous » dans la bande de valence de la structure SPA_0 . Une tension électrique V1 est appliquée entre l'électrode supérieure 16 et l'électrode inférieure 13 permet de déplacer les charges photogénérées vers l'électrode inférieure 13. La quantité de porteurs de charges photogénérées collectées par l'électrode détermine l'amplitude du signal de lecture associé au pixel Pxl_0 généré par le circuit de lecture 12.
- [0011] Les matériaux utilisés pour réaliser la structure planaire d'absorption SPA_0 et l'épaisseur de la structure planaire d'absorption sont déterminées par (ou adaptées en fonction de) l'énergie du rayonnement utilisé dans l'application visée. Dans ce contexte, la structure planaire d'absorption SPA_0 est constituée d'une couche d'absorption 15 en un premier matériau composé ABX_3 , avec:
- A choisi parmi un premier groupe de cations inorganiques comprenant le césium Cs, le rubidium Rb, le potassium K ou un alliage desdits éléments du premier groupe de cations inorganiques ;
 - B choisi parmi un second groupe de cations inorganiques comprenant le plomb Pb, l'étain Sn, le germanium Ge, le silicium Si ou un alliage desdits éléments du second groupe de cations inorganiques ;
 - X choisi parmi un groupe d'halogènes comprenant le brome Br, l'iode I, le chlore Cl ou un alliage desdits éléments du groupe de cations.
- [0012] Ce choix de matériau composé pour la couche d'absorption 15 présente une solution

émergente. En effet, le choix de matériau de type ABX_3 permet de détecter des rayonnements dans les domaines de fréquences X, gamma et du visible avec une bonne sensibilité de détection (par exemple $S > 1 \mu C.mGy^{-1}.cm^{-2}$ pour le rayonnement X).

- [0013] Cependant, le dispositif D0 selon l'état de l'art présente un temps de réponse (ie temps d'établissement ou disparition du photocourant) relativement lent supérieur à 50 ms. Cet inconvénient réduit les performances des solutions existantes dans le contexte des applications nécessitant des temps d'intégration courts (typiquement < 50 ms). Ce temps de réponse lent entraîne l'apparition d'images fantômes lors de la réalisation d'images successives, qui sont la trace des images précédentes. Ces artefacts réduisent la lisibilité des images détectées. De plus, le temps de réponse prolongé limite la possibilité d'analyse de l'évolution temporelle des images par exemple suite à l'injection d'un produit de contraste (cas de la fluoroscopie). Ils sont particulièrement néfastes pour les applications quantitatives telles que la tomosynthèse, pour lesquelles ils entraînent l'apparition de cercles sur les images reconstruites.
- [0014] L'inconvénient du temps de réponse trop lent dans ce type de structure s'explique par la présence de défauts structuraux au niveau de l'interface entre la couche d'absorption en ABX_3 et les électrodes de la structure photodéetectrice PxI_0 .
- [0015] Un problème technique à résoudre dans ce domaine consiste donc à concevoir une structure photo-déetectrice comprenant une couche d'absorption en ABX_3 tel que défini précédemment en améliorant le temps de réponse de ladite structure par rapport aux solutions de l'état de l'art.
- [0016] **Réponse au problème et apport solution**
- [0017] Pour pallier les limitations des solutions existantes en ce qui concerne la réduction du temps de réponse d'une structure photo-déetectrice comprenant une couche d'absorption en ABX_3 , l'invention propose plusieurs modes de réalisation d'une structure planaire d'absorption modifiée comprenant en outre une couche d'interface en un second matériau composé AB_2X_5 disposée entre d'une part la couche d'absorption et d'autre part l'électrode supérieure ou l'électrode inférieure.
- [0018] Plus spécifiquement, l'invention propose des solutions compatibles avec les applications visées avec un meilleur temps de réponse. En effet, l'insertion d'une couche d'interface AB_2X_5 permet d'inhiber l'effet des défauts au niveau de l'interface de la couche d'absorption en ABX_3 avec les couches adjacentes et plus particulièrement les électrodes de la structure photodéetectrice. La solution selon l'invention permet alors d'améliorer le temps de réponse du dispositif optoélectronique.
- [0019] La structure photo-déetectrice selon l'invention permet de concevoir des dispositifs optoélectroniques répondant aux besoins dans des domaines d'applications divers tel que l'imagerie pour le médical (radiologie, mammographie, tomographie...), l'inspection industrielle non-destructive, le domaine géophysique (analyse nature du

sol pour la recherche pétrolière), le domaine de la sécurité publique (contrôle des bagages, véhicules), le domaine de la recherche fondamentale et l'énergie photovoltaïque.

[0020] L'invention propose en outre plusieurs modes de réalisation d'un procédé de fabrication de la structure photodéetectrice selon l'invention basé sur la technique de « dépôt par sublimation dans l'espace rapproché » CSS (acronyme de l'expression en anglais Close-Space Sublimation). L'utilisation de la technique de « dépôt par sublimation dans l'espace rapproché » est bien maîtrisée pour réaliser des couches minces en ABX_3 . D'une manière générale, un dépôt d'une couche en un matériau par sublimation est possible lorsque son diagramme de phase binaire solide-liquide soit congruent et que le dépôt se fasse à l'équilibre thermodynamique. Dans les solutions de l'état de l'art, l'obtention de ces conditions spécifiques est maîtrisée pour les couches en ABX_3 (pour la couche d'absorption) mais pas pour les couches en AB_2X_5 (pour au moins une couche d'interface). En réponse à ce problème technique supplémentaire, l'invention propose un procédé de fabrication d'une structure photodéetectrice selon l'invention en exploitant les périodes transitoires vers l'équilibre thermodynamique lors d'un « dépôt par sublimation dans l'espace rapproché » CSS à partir d'une cible en ABX_3 .

[0021] Dans la section suivante, les différentes caractéristiques de l'invention sont exposées pour un exemple illustratif et non limitatif dans lequel l'élément A est le césium Cs, l'élément B est le plomb Pb et l'élément X est le brome Br. Nous soulignons que l'invention ne se limite pas à cette combinaison d'éléments chimiques et que les caractéristiques et les avantages de la structure photodéetectrice selon l'invention et celles du procédé selon l'invention restent valables pour les différentes combinaisons de matériaux à partir du premier groupe de cations inorganiques pour A, du second groupe de cations inorganiques pour B et du groupe d'halogènes pour X. Le choix des matériaux et des épaisseurs des couches est déterminé par le domaine d'application de la structure photodéetectrice selon l'invention. L'avantage lié à l'amélioration du temps de réponse par l'association de la couche d'interface AB_2X_5 avec la couche d'absorption ABX_3 ne se limite pas à l'exemple d'illustration exposé ci-dessous.

[0022] **Résumé/Revendications**

[0023] L'invention a pour objet une structure photodéetectrice comprenant :

- une structure planaire d'absorption pour convertir un rayon incident en des porteurs de charges électriques photogénérées ;
- une électrode inférieure pour collecter les porteurs de charges électriques photogénérées ;
- une électrode supérieure ;

Ladite structure planaire d'absorption étant confinée entre l'électrode inférieure et

l'électrode supérieure et comprenant :

- une couche d'absorption en un premier matériau composé ABX_3 ;
- une couche d'interface en un second matériau composé AB_2X_5 disposée entre d'une part la couche d'absorption et d'autre part l'électrode supérieure ou l'électrode inférieure ;

A étant choisi parmi un premier groupe de cations inorganiques comprenant le césium, le rubidium, le potassium ou un alliage desdits éléments du premier groupe de cations inorganiques ; B étant choisi parmi un second groupe de cations inorganiques comprenant le plomb, l'étain, le germanium, le silicium ou un alliage desdits éléments du second groupe de cations inorganiques ; X étant choisi parmi un groupe d'halogènes comprenant le brome, l'iode, le chlore ou un alliage desdits éléments du groupe de cations.

- [0024] Selon un aspect particulier de l'invention, la structure photo détectrice comprend en outre une couche de protection en un matériau inerte chimiquement par rapport à la structure planaire d'absorption et isolant électriquement. Ladite couche de protection étant confinée entre la structure planaire d'absorption et l'électrode inférieure.
- [0025] L'invention a également pour objet un dispositif de détection de rayonnements X ou γ comprenant au moins un pixel. L'au moins pixel comprend la structure photo-détectrice selon l'invention.
- [0026] Selon un aspect particulier de l'invention, le dispositif de détection de rayonnements X ou γ comprend en outre un circuit de lecture disposé sur un substrat configuré pour générer un signal de lecture à partir des porteurs de charges électriques collectés par l'électrode inférieure. Ledit circuit de lecture étant assemblé à la structure photo détectrice par un couplage direct ou indirect.
- [0027] Selon un aspect particulier de l'invention, le dispositif de détection de rayonnements X ou γ destiné à recevoir le rayon incident du côté du substrat. Le substrat, le circuit de lecture et l'électrode inférieure sont transparents à la longueur d'onde du rayon incident.
- [0028] Selon un aspect particulier de l'invention, la couche d'absorption présente une épaisseur comprise entre $50\mu\text{m}$ et $2000\mu\text{m}$.
- [0029] Selon un aspect particulier de l'invention, la couche d'interface présente une épaisseur comprise entre 10nm et $50\mu\text{m}$.
- [0030] Selon un aspect particulier de l'invention, la couche d'absorption est en CsPbBr_3 et la couche d'interface est en CsPb_2Br_5 .
- [0031] L'invention a également pour objet une cellule photovoltaïque comprenant la structure photo-détectrice selon l'invention.
- [0032] Selon un aspect particulier de l'invention, la couche d'absorption dans la cellule photovoltaïque présente une épaisseur comprise entre $0.1\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$.

- [0033] Selon un aspect particulier de l'invention, la couche d'interface présente une épaisseur comprise entre 5nm et 0.1µm.
- [0034] Selon un aspect particulier de l'invention, la couche d'absorption est en CsPb_3 et la couche d'interface est en CsPb_{25} ; avec x compris entre 0 et 0,5.
- [0035] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une structure photo-déetectrice selon l'invention comprenant les étapes suivantes :
- ii) réaliser une structure planaire d'absorption par la technique de sublimation dans l'espace rapproché à partir d'une source du premier matériau composé ABX_3 sur la face supérieure d'un support ; la source étant préchauffée à une première température comprise entre 350°C et 500°C ; le support étant préchauffé à une seconde température inférieure ou égale à la première température ;
 - iii) déposer une électrode supérieure sur la structure planaire d'absorption.
- [0036] Selon un aspect particulier de l'invention, l'étape ii) de réalisation de la structure planaire d'absorption comprenant les sous-étapes suivantes pour réaliser une couche d'interface disposée en dessous de la couche d'absorption :
- ii.a) monter le support en face de la source d'un dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché ;
 - ii.b) commander la seconde température à une différence de température par rapport à la première température supérieure ou égale à 200°C pour déposer la couche d'interface en un second matériau composé AB_2X_5 à partir de la source pendant un régime transitoire correspondant à un non-équilibre thermodynamique ; la durée du régime transitoire étant comprise entre 1min et 10min ;
 - ii.c) déposer la couche d'absorption constituée du premier matériau composé ABX_3 à partir de la source pendant un régime permanent correspondant à un équilibre thermodynamique.
- [0037] Selon un aspect particulier de l'invention, l'étape ii) de réalisation de la structure planaire d'absorption comprend les sous-étapes suivantes pour réaliser une couche d'interface disposée en dessous de la couche d'absorption :
- ii.a') monter le support en face de la source d'un dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché ;
 - ii.b') commander la seconde température à une différence de température par rapport à la première température supérieure ou égale à 200°C pour déposer la couche d'interface en un second matériau composé AB_2X_5 à partir de la source pendant un régime transitoire correspondant à un non-équilibre thermodynamique ; la durée du régime transitoire étant comprise entre 1min et 10min ;
 - ii.c') augmenter la seconde température pour obtenir une différence de température par rapport à la première température inférieure à 200°C de manière à déposer la couche d'absorption composée du premier matériau composé ABX_3 à partir de la

source.

[0038] Selon un aspect particulier de l'invention, l'étape ii) de réalisation de la structure planaire d'absorption comprend les sous-étapes suivantes pour réaliser une couche d'interface disposée au dessus de la couche d'absorption :

ii.a'') monter le support en face de la source d'un dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché ;

ii.b'') commander la seconde température à une différence de température par rapport à la première température inférieure à 200°C de manière à déposer la couche d'absorption constituée du premier matériau composé ABX_3 à partir de la source ;

ii.c'') désactiver le dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché et démonter le support ;

ii.d'') suite au refroidissement de la source, remonter le support en face de la source dudit dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché ;

ii.e'') commander la seconde température à une différence de température par rapport à la première température supérieure ou égale à 200°C pour déposer la couche d'interface en un second matériau composé AB_2X_5 à partir de la source pendant un régime transitoire correspondant à un non-équilibre thermodynamique ; la durée du régime transitoire étant comprise entre 1min et 10min.

Description Détaillée

[0039] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit en relation aux dessins annexés suivants.

[0040] [Fig.1] la [Fig.1] illustre une vue en coupe d'un exemple d'une structure photodéetectrice selon l'état de l'art. Cette figure a déjà été décrite.

[0041] [Fig.2a] la [Fig.2a] illustre une vue en coupe d'une structure photodéetectrice selon un premier mode de réalisation de l'invention appartenant à un dispositif de détection D1 de rayonnements X ou γ .

[0042] [Fig.2b] la [Fig.2b] illustre une vue en coupe d'une structure photodéetectrice selon un deuxième mode de réalisation de l'invention appartenant à un dispositif de détection D1 de rayonnements X ou γ .

[0043] [Fig.2c] la [Fig.2c] illustre une vue en coupe d'une structure photodéetectrice selon un troisième mode de réalisation de l'invention appartenant à un dispositif de détection D1 de rayonnements X ou γ .

[0044] [Fig.3] la [Fig.3] illustre la réponse de la structure photodéetectrice selon l'invention par rapport à celle de la structure photodéetectrice selon l'état de l'art suite à l'exposition d'une impulsion de rayonnement.

[0045] [Fig.4] la [Fig.4] illustre une vue en coupe d'une structure photodéetectrice d'un quatrième mode de réalisation de l'invention appartenant à une cellule photovoltaïque.

[0046] [Fig.5a] la [Fig.5a] illustre un procédé de fabrication pour réaliser un dispositif opto-

- électronique comprenant au moins une structure photodéetectrice selon l'invention.
- [0047] [Fig.5b] la [Fig.5b] illustre un dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché configuré pour la fabrication de la structure photodéetectrice selon l'invention.
- [0048] [Fig.6a] la [Fig.6a] illustre les sous-étapes selon un premier mode de réalisation l'invention pour réaliser la structure planaire d'absorption selon l'invention.
- [0049] [Fig.6b] la [Fig.6b] illustre les sous-étapes selon un deuxième mode de réalisation l'invention pour réaliser la structure planaire d'absorption selon l'invention.
- [0050] [Fig.6c] la [Fig.6c] illustre les sous-étapes selon un troisième mode de réalisation l'invention pour réaliser la structure planaire d'absorption selon l'invention.
- [0051] La [Fig.2a] illustre une vue en coupe d'une structure photodéetectrice PxI_1 selon un premier mode de réalisation de l'invention appartenant à un dispositif de détection D1 de rayonnements X ou γ .
- [0052] Le dispositif D1 de détection de rayonnements comprend une partie optique formée par une structure photodéetectrice PxI_1 et une partie électronique consistant en un circuit de lecture intégré 12 réalisé sur un substrat 11. La partie optique est configurée pour convertir un rayon incident $R\alpha$ à une quantité de porteurs de charges photogénérés. La partie électronique est configurée pour convertir les charges photogénérées à un signal électronique de lecture. Dans l'exemple illustré, le dispositif D1 est destiné à détecter un rayon incident $R\alpha$ du côté de la face inférieure du substrat 11. Le substrat 11 et le circuit de lecture 12 forment un support Sup sur lequel la partie optique formée par un ou plusieurs pixels est réalisée.
- [0053] Le circuit intégré de lecture 12 est réalisé au moyen d'une pluralité de transistors selon la technologie TFT (Thin Film Transistor à base de silicium amorphe) et de couches minces en matériau conducteurs, semi-conducteurs ou diélectriques déposés sur le substrat 11. Les matériaux utilisés pour la réalisation des composants du circuit intégré de lecture 12 sont transparents à la gamme de fréquence du rayon incident $R\alpha$. L'assemblage entre la partie optique et la partie électronique peut être réalisé par couplage direct ou par couplage indirect. Le couplage direct consiste à un dépôt direct des couches constituant la structure photodéetectrice PxI_1 sur la partie électronique constituant le support Sup. Le couplage indirect consiste à un assemblage de la partie optique déjà fabriquée à la partie électronique déjà fabriquée par des techniques d'hybridation tels que le collage hybride, la puce retournée (flip-chip en anglais), le câblage par fil (wire-bond) ou tout autres techniques spécifiques pour coupler électriquement et optiquement deux parties ayant des fonctions différentes (par exemple, le circuit de lecture 12 et la structure photo déetectrice PxI_1).
- [0054] Le substrat 11 est réalisé en un matériau transparent à la gamme de fréquence du rayon incident $R\alpha$ plus particulièrement les rayons X ou γ . À titre d'exemple, le

substrat 11 est réalisé en verre, ou en plastique, ou en polymide, ou en un semi-conducteur ou en métal ou en un empilement de plusieurs couches des matériaux précités.

- [0055] La structure photodéetectrice Px_1 comprend une structure planaire d'absorption SPA_1 pour absorber les photons du rayon incident et les convertir en charges photogénérés et une électrode supérieure 16 et une électrode inférieure 13 pour collecter lesdites charges et les acheminer vers le circuit de lecture 12.
- [0056] Avantagemement, la structure photodéetectrice Px_1 comprend une couche de protection 14 confinée entre l'électrode inférieure 13 et la structure planaire d'absorption SPA_1 . La couche de protection 14 est réalisée en un matériau inerte chimiquement par rapport à la structure planaire d'absorption SPA_1 . L'insertion de la couche de protection 14 permet d'empêcher les réactions chimiques induisant une dégradation de l'électrode inférieure 13 par des atomes provenant de la structure planaire d'absorption SPA_1 et inversement.
- [0057] Dans le cas où le dispositif D1 comprend une pluralité de pixels Px_1 formant une matrice, il est envisageable d'utiliser une couche de protection 14 commune à tous les pixels de ladite matrice. La mise en commune de la couche de protection 14 permet de simplifier le procédé de fabrication. Dans ce cas, la couche de protection est réalisée en un matériaux inerte chimiquement mais aussi isolant électriquement pour éviter de court-circuiter les pixels entre eux. La couche de protection 14 est réalisée en oxyde de zircon stabilisé à l'oxyde d'yttrium ($ZrO_2 : Y_2O_3$) qui est un oxyde inerte chimiquement par rapport au $CsPbBr_3$ et isolant électriquement (ou peu conducteur) selon le plan (X,Y) parallèle à la surface sur support Sup. On note que la couche de protection 14 n'empêche pas le transfert des porteurs de charges (électrons et/ou trous) de la structure d'absorption SPA_1 l'électrode inférieure 13 selon l'axe du pixel Δ . À titre d'exemple, la couche de protection 14 présente une épaisseur comprise entre 10 nm et 1000nm, de préférence 200nm.
- [0058] La structure planaire d'absorption SPA_1 comprend une couche d'absorption 15 en $CsPbBr_3$ apte à absorber des photons des rayons X et/ou gamma et une couche d'interface 17 en $CsPb_2Br_5$. La couche d'interface 17 est placée entre la couche d'absorption 15 et l'électrode inférieure 13. Dans le cas d'utilisation d'une couche de protection 14 sur la l'électrode inférieure 13, la couche d'interface 17 est confinée entre ladite couche de protection 14 et la couche d'absorption 15. D'une manière générale, la couche d'interface 17 est placée au niveau de l'interface inférieure de la couche d'absorption 15. La couche d'interface 17 en $CsPb_2Br_5$ permet un gain considérable en temps de réponse du dispositif optoélectronique D1 selon l'invention. La couche d'interface 17 présente une épaisseur significativement inférieure à celle de la couche d'absorption 15. Pour un dispositif de détection D1 de rayonnements X ou γ ,

l'épaisseur de la couche d'absorption 15 en CsPbBr_3 est comprise entre $50\mu\text{m}$ et $2000\mu\text{m}$. L'épaisseur de la couche d'interface 17 est comprise entre 10nm et $50\mu\text{m}$. L'Homme du métier adapte le dimensionnement de l'épaisseur de la couche d'absorption 15 selon l'application visée.

- [0059] Plus particulièrement, lorsque le dispositif de détection D1 est destiné à la mammographie, la valeur moyenne du spectre d'énergie absorbée est de 20keV . Ainsi, la couche d'absorption 15 présente une épaisseur comprise entre $50\mu\text{m}$ et $200\mu\text{m}$, de préférence égale à $100\mu\text{m}$. Alternativement, lorsque le dispositif de détection D1 est destiné à la radiologie médicale avec une valeur moyenne du spectre d'énergie absorbée de 50keV , la couche d'absorption 15 présente une épaisseur comprise entre $300\mu\text{m}$ et $1500\mu\text{m}$, de préférence égale à $1000\mu\text{m}$. Alternativement, lorsque le dispositif de détection D1 est destiné à la radiologie médicale avec une valeur centrale du spectre d'énergie absorbée de 90keV , la couche d'absorption 15 présente une épaisseur comprise entre $800\mu\text{m}$ et $2500\mu\text{m}$, de préférence égale à $2000\mu\text{m}$. Pour ces trois applications, ce sont principalement les modes de fonctionnement dynamiques qui sont visées, en particulier la tomosynthèse pour la mammographie, et la fluoroscopie et la tomographie pour la radiologie.
- [0060] L'électrode inférieure 13 est réalisée un matériau conducteur électriquement et transparent à la gamme de fréquence visée par le détecteur D1. Cela est particulièrement nécessaire dans le cas le dispositif D1 est destiné à détecter un rayon incident $R\alpha$ du côté de la face inférieure du substrat 11. À titre d'exemple, l'électrode inférieure 13 est réalisée en oxyde d'indium-étain (ITO pour l'anglais indium tin oxyde). À titre d'exemple, l'électrode inférieure 13 présente une épaisseur comprise entre 50 nm et 1000 nm , préférentiellement de 200 nm .
- [0061] L'électrode supérieure 16 est réalisée en un métal ou un oxyde transparent conducteur (ITO par exemple) à une épaisseur comprise entre 50 nm et 1000 nm (préférentiellement 200 nm) Alternativement, l'électrode supérieure 16 est composée d'un empilement de couches métalliques, d'oxyde transparent conducteur et de couches diélectriques (PMMA par exemple) afin de limiter les courants de fuite. Nous rappelons qu'une tension électrique $V1$ est appliquée entre l'électrode supérieure 16 et l'électrode inférieure 13 pour collecter les charges photogénérés vers l'électrode inférieure 13.
- [0062] La structure photodéetectrice PxI_1 permet ainsi d'améliorer le temps de réponse du dispositif optoélectronique D1 destiné à la détection de rayonnements de type X et/ou γ . Cela est obtenu grâce à l'insertion de la couche d'interface 17 en CsPb_2Br_3 entre l'électrode inférieure 13 (couche de collection des charges) et la couche d'absorption 15 (couche de génération des charges).
- [0063] La [Fig.2b] illustre une vue en coupe d'une structure photodéetectrice PxI_2 selon un

deuxième mode de réalisation de l'invention appartenant à un dispositif de détection D1 de rayonnements X ou γ . La structure photodéetectrice PxI_2 diffère de la structure photodéetectrice PxI_1 (1^{er} mode de réalisation) par l'intégration d'une seconde couche d'interface 18 en plus de la couche d'interface 17. La couche d'interface 18 en $CsPb_2Br_5$ est confinée entre l'électrode supérieure 16 et la couche d'absorption 15 en $CsPbBr_3$. Ainsi, la structure photodéetectrice PxI_2 comprend une structure planaire d'absorption SPA_2 composé d'une couche d'absorption 15 confinée entre deux couches d'interfaces 17 et 18. La seconde couche d'interface 18 présente les mêmes caractéristiques et avantages techniques que la première couche d'interface 17 appliqués à l'interface entre la couche d'absorption 15 et l'électrode supérieure 16. Ce mode de réalisation permet d'améliorer le temps de réponse du dispositif optoélectronique D1 pour un rayon incident du côté de l'électrode inférieure 13 mais aussi du côté de l'électrode supérieure 16.

[0064] La [Fig.2c] illustre une vue en coupe d'une structure photodéetectrice PxI_3 selon un troisième mode de réalisation de l'invention appartenant à un dispositif de détection D1 de rayonnements X ou γ . La structure photodéetectrice PxI_3 diffère de la structure photodéetectrice PxI_1 (premier mode de réalisation) par le suivant : La structure planaire d'absorption SPA_3 comprend une couche d'interface 18 en $CsPb_2Br_5$ est confinée entre l'électrode supérieure 16 et la couche d'absorption 15 en $CsPbBr_3$. Ainsi, la structure planaire d'absorption SPA_3 est composée d'une couche d'absorption 15 en $CsPbBr_3$ sur laquelle repose la couche d'interface 18 en $CsPb_2Br_5$. La couche d'interface 18 présente les mêmes caractéristiques et avantages techniques que la couche d'interface 17 décrite précédemment. Ce mode de réalisation permet d'améliorer le temps de réponse du dispositif optoélectronique D1 pour un rayon incident du côté de l'électrode supérieure 16.

[0065] D'une manière générale, l'amélioration du temps de réponse du dispositif D1 est optimale lorsque la couche d'interface 17,18 est disposée entre la couche d'absorption 15 et l'électrode placée du côté d'incidence des rayonnements. Avantagusement, l'insertion de la couche d'interface 17 entre la couche absorption 15 et électrode où la collection des charges photogénérées est réalisée permet d'améliorer le temps de réponse du dispositif optoélectronique.

[0066] La [Fig.3] illustre la réponse de la structure photodéetectrice PxI_1 selon le premier mode de réalisation par rapport à celle de la structure photodéetectrice PxI_0 selon l'état de l'art suite à l'exposition d'une impulsion de rayonnement de type rayon X.

[0067] La réponse des deux structures photodéetectrices PxI_0 et PxI_1 est évaluée par la mesure de la densité du photocourant (en $A.mm^{-2}$) dans les structures planaires d'absorption SPA_0 et SPA_1 . Chacune des structures photodéetectrices PxI_0 et PxI_1 est exposée à une impulsion en rayon X pendant 100ms avec l'application d'une tension $V_1=5V$. La

première courbe C0 correspond à la réponse de la structure photodéetectrice PxI_0 selon l'état de l'art. La première courbe C0 présente un temps de réponse supérieur à 50ms en front montant (soit supérieur à la moitié de la durée de l'impulsion). La première courbe C0 présente un temps de réponse supérieur à 75ms en front descendant (soit supérieur à la moitié de la durée de l'impulsion). La seconde courbe C1 correspond à la réponse de la structure photodéetectrice PxI_1 selon le premier mode de réalisation de l'invention. La seconde courbe C1 présente un temps de réponse inférieur à 5ms en front montant. La seconde courbe C1 présente un temps de réponse inférieur à 5ms en front descendant. La structure photodéetectrice PxI_1 présente ainsi une amélioration considérable du temps de réponse. Plus spécifiquement, Cette amélioration est avantageuse dans le contexte des applications de détection en temps réel. Les structures photodéetectrices PxI_2 et PxI_3 ont aussi présenté des résultats d'amélioration du temps de réponse par rapport à la structure PxI_0 de l'état de l'art.

[0068] La structure photodéetectrice selon l'invention est compatible aussi à des applications dans le domaine des générateurs photovoltaïques afin d'améliorer la collection des charges photogénérées et ainsi améliorer le rendement énergétique du générateur photovoltaïque. La [Fig.4] illustre une vue en coupe d'une structure photodéetectrice PV d'un quatrième mode de réalisation de l'invention appartenant à une cellule photovoltaïque D2. Similairement aux modes de réalisation de l'invention, La cellule photovoltaïque D2 comprend une structure photodéetectrice PV montée sur un support Sup. À titre d'exemple, le support est un substrat en un matériau semiconducteur, de préférence en silicium et la cellule solaire est une cellule solaire à hétérojonction de silicium.

[0069] La structure photodéetectrice PV comprend une électrode supérieure 16, une électrode inférieure 13 et une structure planaire d'absorption SPA_4 confinée entre les deux électrodes 13 et 16. Les électrodes 13 et 16 sont des multicouches composées de semiconducteurs et de métaux, permettant d'injecter sélectivement des électrons ou des trous. À titre d'exemple, l'électrode inférieure 13 est composée d'ITO et l'électrode supérieure 16 est composée d'un empilement $C_{60}/PCB/Ag$. La structure planaire d'absorption SPA_4 comprend une couche d'absorption 15 et une couche d'interface 17 placée entre la couche d'absorption 15 et l'électrode inférieure 13. Alternativement, La structure planaire d'absorption SPA_4 comprend une couche d'absorption 15 et une couche d'interface 17 placée entre la couche d'absorption 15 et l'électrode supérieure 16. Alternativement, la structure planaire d'absorption SPA_4 comprend une couche d'absorption 15 confinée entre d'une part une première couche d'interface 17 placée du côté de l'électrode inférieure 13 et d'autre part une seconde couche d'interface 18 placée du côté de l'électrode supérieure 16.

[0070] Pour une compatibilité avec une application en photovoltaïque, la couche

d'absorption 15 est réalisée en $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ et la couche d'interface 17, 18 est en $\text{CsPb}_2(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_5$; avec x compris entre 0 et 0,5. La couche d'absorption 15 présente une épaisseur comprise entre $0.1\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$, de préférence $0.3\mu\text{m}$. Une couche d'interface 17,18 présente une épaisseur comprise entre $0.005\mu\text{m}$ et $0.1\mu\text{m}$, de préférence $0.01\mu\text{m}$.

[0071] D'une manière générale, dans une structure planaire d'absorption comprenant une couche d'absorption en ABX_3 , l'insertion d'une couche d'interface en AB_2X_5 disposée entre ladite couche d'absorption 15 et une électrode 13,16 permet d'améliorer le temps de réponse du dispositif optoélectronique selon l'invention.

[0072] Nous rappelons que les matériaux utilisés pour implémenter l'invention sont définis de la manière suivante selon les applications visées :

- A est choisi parmi un premier groupe de cations inorganiques comprenant le césium Cs, le rubidium Rb, le potassium K ou un alliage desdits éléments du premier groupe de cations inorganiques ;
- B est choisi parmi un second groupe de cations inorganiques comprenant le plomb Pb, l'étain Sn, le germanium Ge, le silicium Si ou un alliage desdits éléments du second groupe de cations inorganiques ;
- X est choisi parmi un groupe d'halogènes comprenant le brome Br, l'iode I, le chlore Cl ou un alliage desdits éléments du groupe de cations.

[0073] L'invention propose en outre un procédé P1 de fabrication d'une matrice de structures photodétectrices selon l'invention. Les étapes de ce procédé sont illustrées à la [Fig.5a].

[0074] La première étape i) consiste à déposer la couche de protection 14 sur la face supérieure du support Sup (circuit de lecture 12+ substrat 11 par exemple) comprenant une matrice de plusieurs électrodes inférieure 13 distinctes préalablement fabriqué. Le dépôt de la couche de protection 14 est réalisable par des techniques de dépôt usuelles dans le domaine des micro et nanotechnologies. Il s'agit d'une étape optionnelle permettant d'empêcher les réactions chimiques induisant une dégradation de l'électrode inférieure 13.

[0075] La deuxième étape ii) consiste à déposer une structure planaire d'absorption SPA selon l'un quelconque des différents modes de réalisation décrit précédemment. Cette étape est réalisée par la technique de sublimation dans l'espace rapproché CSS à partir d'une source S1 du premier matériau composé ABX_3 sur la couche de protection 14. La [Fig.5b] illustre un dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché configuré pour la fabrication de la structure photodétectrice selon l'invention. D'une manière générale, le support Sup sur lequel au moins une couche en ABX_3 sera déposée, est placé au regard d'une source S1 en ABX_3 à une distance comprise entre 1mm et 20mm de préférence égale à 5mm. La source S1 est préchauffée à une première température T1 comprise entre 350°C et 500°C via le thermostat Th1. Le

support Sup est préchauffé à une seconde température T2. L'ensemble est placé dans une chambre fermée à une pression comprise entre 10^{-4} Pa et 10 Pa, de préférence égale à 1 Pa.

- [0076] D'une manière générale, afin de déposer une couche en un matériau prédéterminé par la technique de sublimation dans l'espace rapproché CSS, on utilise une source S1 en phase pure dudit matériau prédéterminé. La source peut être obtenue par mécano-synthèse. Les deux températures T1 et T2 sont maintenues à des valeurs proches avec une différence comprise entre 50°C et 150°C. Ce paramétrage « standard » est bien maîtrisé pour des couches en ABX_3 . Il s'agit d'un paramétrage dans lequel, le système est placé dans une configuration d'équilibre thermodynamique ou de quasi-équilibre thermodynamique. L'équilibre thermodynamique permet de réaliser un dépôt d'une couche en ABX_3 à partir d'une source en ABX_3 par sublimation. En effet, la différence de consigne de température ΔT entre la source S1 et le support sup est de l'ordre de 100°C (entre 50°C et 150°C). La distance entre la source S1 et le support sup étant faible, le matériau transporté en phase vapeur n'a pas le temps de refroidir et donc refroidit lentement sur la surface du support sup. On se situe donc proche de l'équilibre thermodynamique et un dépôt d'une couche en ABX_3 à partir d'une source en ABX_3 est réalisé. Cependant, Il a été démontré que le dépôt d'une couche en AB_2X_5 par un paramétrage « standard » avec une source en AB_2X_5 n'est pas possible. Dans ce contexte, l'invention propose une solution à travers plusieurs modes de réalisations de la troisième étape iii) afin de réaliser la structure planaire d'absorption selon l'invention. Les différents sous-étapes pour l'exécution de la troisième étape iii) selon l'invention seront détaillées ultérieurement.
- [0077] La troisième étape iii) consiste à déposer l'électrode supérieure 16 sur la face supérieure de la structure planaire d'absorption SPA préalablement fabriquée.
- [0078] La [Fig.6a] illustre les sous-étapes ii.a) – ii.c) selon un premier mode de réalisation l'invention pour réaliser la structure planaire d'absorption SPA selon l'invention. Ce mode réalisation permet de réaliser une couche d'interface 17 en AB_2X_5 disposée en dessous de la couche d'absorption 15 en ABX_3 .
- [0079] La première sous-étape ii.a) consiste à monter le support sup au regard de la source S1 d'un dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché CSS. La source S1 est un échantillon en phase pure du ABX_3 . La source S1 est préchauffée à une première température T1 comprise entre 350°C et 500°C via le thermostat Th1.
- [0080] La deuxième sous-étape ii.b) est destinée à déposer une couche en AB_2X_5 à partir de la source S1 en ABX_3 en se plaçant hors équilibre thermodynamique du matériau ABX_3 . Pour cela, le thermostat T2 est configuré pour commander la seconde température T2 à une valeur inférieure à la première température T1 La différence de température ΔT par rapport à la première température T1 est supérieure ou égale à 200°C. Cela

déclenche une phase transitoire pendant laquelle l'ensemble est hors-équilibre thermodynamique. Cela induit un dépôt d'une couche en AB_2X_5 à partir de la source S1 durant le régime transitoire à partir de la source en ABX_3 par sublimation. La couche déposée en AB_2X_5 correspond à la couche d'interface 17 décrite précédemment. La durée du régime transitoire est comprise entre 1min et 10min. Cette technique s'explique par le mécanisme suivant : En augmentant la différence de consigne de température ΔT ($\geq 200^\circ C$), Les particules subissent un refroidissement brutal lorsqu'elles rentrent en contact avec la surface du support sup. L'adhésion des particules provenant de la source S1 et déposées sur support sup ne se fait pas à l'équilibre thermodynamique et une phase en AB_2X_5 apparaît sous ces conditions particulières. Les conditions générales de pression et de distances restent inchangées par rapport à un dépôt « standard ».

[0081] À titre d'exemple illustratif et non limitatif, la source S1 est préchauffée à $T1=475^\circ C$ et le support sup est préchauffé à $T2=100^\circ C$. Cela permet de déposer une d'interface 17 en AB_2X_5 pendant 5min pour une épaisseur de $2\mu m$.

[0082] On souligne que le support sup est placé à quelques millimètres de la source S1 ce qui permet un transfert de chaleur entre les deux entités tout au long de la deuxième sous étape ii.b). De plus, l'apport de matière sublime réchauffe le support sup. Cet échange thermique va augmenter la température réelle $T2$ de support sup au-delà de la température consigne. Ainsi, la différence de température ΔT va progressivement se réduire pour atteindre une valeur inférieure à $200^\circ C$. Cela induit un passage aux conditions d'un dépôt « standard » tel que décrit précédemment, correspondant à un régime permanent d'équilibre thermodynamique.

[0083] Ainsi, la troisième sous-étape ii.c) est déclenchée spontanément via le passage du régime transitoire au régime permanent d'équilibre thermodynamique. La troisième sous-étape ii.c) consiste à déposer la couche d'absorption 17 en ABX_3 à partir de la source S1 pendant ledit régime permanent correspondant à un équilibre thermodynamique. Dans ce cas, le support n'est pas chauffé à une température comparable à celle de la source S1. Ainsi, ce mode de réalisation présente l'avantage d'éviter la dégradation des composants du circuit de lecture 12 (températures limites pour les transistors par exemple).

[0084] On obtient ainsi à l'issue des sous-étapes ii.a) – ii.c) une structure planaire d'absorption SPA comprenant l'empilement suivant cet ordre : une couche d'interface 17 en AB_2X_5 disposée en dessous de la couche d'absorption 15 en ABX_3 .

[0085] Alternativement, la [Fig.6b] illustre les sous-étapes ii.a') – ii.c') selon un deuxième mode de réalisation l'invention pour réaliser la structure planaire d'absorption selon l'invention. Ce mode réalisation permet aussi de réaliser une couche d'interface 17 en AB_2X_5 disposée en dessous de la couche d'absorption 15 en ABX_3 .

- [0086] La première sous-étape ii.a') est identique à la sous-étape ii.a) décrite dans le premier mode de réalisation. La deuxième sous-étape ii.b') est identique à la sous-étape ii.b) décrite dans le premier mode de réalisation.
- [0087] La troisième sous-étape ii.c') consiste à déposer la couche d'absorption 17 en ABX_3 à partir de la source S1. À la différence de la troisième sous-étape ii.c) du premier mode de réalisation, le thermostat T2 est configuré pour commander la seconde température T2 à une valeur inférieure ou égale à la première température T1 de manière à obtenir différence de température ΔT par rapport à la première température T1 strictement inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 50°C et 150°C. On se place ainsi dans les conditions d'un dépôt « standard » pour déposer la couche d'absorption 15 en ABX_3 à partir de la source S1 en ABX_3 . Ce mode de réalisation présente l'avantage d'obtenir une structure cristallographique plus robuste de la couche d'absorption 15 par rapport au dépôt à basse température du premier mode de réalisation.
- [0088] On obtient ainsi à l'issue des sous-étapes ii.a') – ii.c') une structure planaire d'absorption SPA comprenant l'empilement suivant cet ordre : une couche d'interface 17 en AB_2X_5 disposée en dessous de la couche d'absorption 15 en ABX_3 .
- [0089] Alternativement, la [Fig.6c] illustre les sous-étapes ii.a'') – ii.e'') selon un troisième mode de réalisation l'invention pour réaliser la structure planaire d'absorption SPA selon l'invention. Ce mode réalisation permet de réaliser une couche d'interface 18 en AB_2X_5 disposée au dessus de la couche d'absorption 15 en ABX_3 .
- [0090] La première sous-étape ii.a'') consiste à monter le support sup au regard de la source S1 d'un dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché CSS. La source S1 est un échantillon en phase pure du ABX_3 . La source S1 est préchauffée à une première température T1 comprise entre 350°C et 500°C via le thermostat Th1.
- [0091] La deuxième sous-étape ii.b'') consiste à commander la seconde température T2 à une différence de température ΔT par rapport à la première température T) inférieure à 200°C de manière à déposer la couche d'absorption 15 constituée du premier matériau composé ABX_3 à partir de la source S1. Avantagusement, la différence de température ΔT est comprise entre 50°C et 150°C pour améliorer la robustesse de la structure cristallographique de la couche d'absorption 15 déposée
- [0092] Ensuite, la troisième sous-étape ii.c'') consiste à désactiver le dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché (CSS) et démonter le support sup. Cela est nécessaire pour refroidir le support sup mais aussi la source S1. Il s'agit d'une étape de réinitialisation de l'état thermodynamique du système composé du support, de la source et de la chambre du dispositif de dépôt. La réinitialisation de l'état thermodynamique du système peut se faire en baissant significativement la température à une valeur inférieure à 200°C et/ou en augmentant la pression (dans la chambre du

dispositif de dépôt par sublimation pour arrêter la sublimation.

- [0093] Suite à la sous-étape de refroidissement, la quatrième sous-étape ii.d'') consiste à remonter le support sup en face de la source S1 dudit dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché CSS afin de déclencher le dépôt de la couche d'interface 18.
- [0094] Enfin, la sous-étape ii.e'') consiste à déposer la couche d'interface 18 de manière identique à celle décrite par la deuxième sous-étape ii.b) du premier mode de réalisation.
- [0095] On obtient ainsi à l'issue des sous-étapes ii.a'') – ii.e'') une structure planaire d'absorption SPA comprenant l'empilement suivant cet ordre : la couche d'absorption 15 en ABX_3 disposée en dessous de la couche d'interface 17 en AB_2X_5 .
- [0096] La structure planaire d'absorption SPA_1 décrite dans la [Fig.2a] peut être intégralement réalisée par le premier ou le second mode de réalisation du procédé de fabrication.
- [0097] La structure planaire d'absorption SPA_3 décrite dans la [Fig.2c] peut être intégralement réalisée par le troisième mode de réalisation du procédé de fabrication.
- [0098] La structure planaire d'absorption SPA_2 décrite dans la [Fig.2b] peut être intégralement réalisée par le premier ou le second mode de réalisation du procédé de fabrication (pour réaliser la couche d'interface 17) en combinaison avec le troisième mode de réalisation du procédé de fabrication (pour réaliser la couche d'interface 18).

Revendications

[Revendication 1]

Structure photodéetectrice (Px_1 , Px_2 , Px_3 , PV) comprenant :

- une structure planaire d'absorption (SPA_1 , SPA_2 , SPA_3 , SPA_4) pour convertir un rayon incident en des porteurs de charges électriques photogénérées ;
- une électrode inférieure (13) pour collecter les porteurs de charges électriques photogénérées ;
- une électrode supérieure (16) ;

ladite structure planaire d'absorption (SPA_1 , SPA_2 , SPA_3 , SPA_4) étant confinée entre l'électrode inférieure et l'électrode supérieure et comprenant :

- une couche d'absorption (15) en un premier matériau composé ABX_3 ;
- une couche d'interface (17,18) en un second matériau composé AB_2X_5 disposée entre d'une part la couche d'absorption (15) et d'autre part l'électrode supérieure (16) ou l'électrode inférieure (13) ;

A étant choisi parmi un premier groupe de cations inorganiques comprenant le césium (Cs), le rubidium (Rb), le potassium (K) ou un alliage desdits éléments du premier groupe de cations inorganiques ;
 B étant choisi parmi un second groupe de cations inorganiques comprenant le plomb (Pb), l'étain (Sn), le germanium (Ge) , le silicium (Si) ou un alliage desdits éléments du second groupe de cations inorganiques ;
 X étant choisi parmi un groupe d'halogènes comprenant le brome (Br), l'iode (I), le chlore (Cl) ou un alliage desdits éléments du groupe de cations.

[Revendication 2]

Structure photo détectrice (Px_1 , Px_2 , Px_3) comprenant :

- une structure planaire d'absorption (SPA_1 , SPA_2 , SPA_3) pour convertir un rayon incident en des porteurs de charges électriques photogénérées ;
- une électrode inférieure (13) pour collecter les porteurs de charges électriques photogénérées ;
- une électrode supérieure (16) ;

- une couche de protection (14) déposée sur l'électrode inférieure (13), la couche de protection (14) étant en un matériau inerte chimiquement par rapport à la structure planaire d'absorption (SPA) et isolant électriquement ;

ladite structure planaire d'absorption (SPA₁, SPA₂, SPA₃) étant disposée entre l'électrode inférieure et l'électrode supérieure et comprenant :

- une couche d'absorption (15) en un premier matériau composé ABX₃ ;
- une couche d'interface (17,18) en un second matériau composé AB₂X₅ confinée entre d'une part la couche d'absorption (15) et d'autre part la couche de protection (14) ;

A étant choisi parmi un premier groupe de cations inorganiques comprenant le césium (Cs), le rubidium (Rb), le potassium (K) ou un alliage desdits éléments du premier groupe de cations inorganiques ;
 B étant choisi parmi un second groupe de cations inorganiques comprenant le plomb (Pb), l'étain (Sn), le germanium (Ge) , le silicium (Si) ou un alliage desdits éléments du second groupe de cations inorganiques ;
 X étant choisi parmi un groupe d'halogènes comprenant le brome (Br), l'iode (I), le chlore (Cl) ou un alliage desdits éléments du groupe de cations.

[Revendication 3] Dispositif de détection (D1) de rayonnements X ou γ comprenant au moins un pixel (Px₁, Px₂, Px₃), l'au moins pixel (Px₁, Px₂, Px₃) comprenant la structure photo-déetectrice (Px₁, Px₂, Px₃) selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2.

[Revendication 4] Dispositif de détection (D1) de rayonnements X ou γ selon la revendication 3 comprenant en outre un circuit de lecture (12) disposé sur un substrat (11) configuré pour générer un signal de lecture à partir des porteurs de charges électriques collectés par l'électrode inférieure (13) ; ledit circuit de lecture (12) étant assemblé à la structure photo détectrice (Px₁, Px₂, Px₃) par un couplage direct ou indirect.

[Revendication 5] Dispositif de détection (D1) de rayonnements X ou γ selon la revendication 4 destiné à recevoir le rayon incident du coté du substrat (11) dans lequel le substrat (11), le circuit de lecture (12) et l'électrode in-

- férieure (13) sont transparents à la longueur d'onde du rayon incident.
- [Revendication 6] Dispositif de détection (D1) de rayonnements X ou γ selon l'une quelconque des revendications 3 à 5 dans lequel la couche d'absorption (15) présente une épaisseur comprise entre 50 μ m et 2000 μ m.
- [Revendication 7] Dispositif de détection (D1) de rayonnements X ou γ selon l'une quelconque des revendications 3 à 6 dans lequel la couche d'interface (17, 18) présente une épaisseur comprise entre 10nm et 50 μ m.
- [Revendication 8] Dispositif de détection (D1) de rayonnements X ou γ selon l'une quelconque des revendications 3 à 7 dans lequel la couche d'absorption (15) est en CsPbBr₃ et la couche d'interface (17, 18) est en CsPb₂Br₅.
- [Revendication 9] Cellule photovoltaïque (D2) comprenant la structure photo-déetectrice (PV) selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2.
- [Revendication 10] Cellule photovoltaïque (D2) selon la revendication 9 dans laquelle la couche d'absorption (15) présente une épaisseur comprise entre 0.1 μ m et 1 μ m.
- [Revendication 11] Cellule photovoltaïque (D2) selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10 dans laquelle la couche d'interface (17) présente une épaisseur comprise entre 5nm et 0.1 μ m.
- [Revendication 12] Cellule photovoltaïque (D2) selon la revendication 9 dans laquelle la couche d'absorption (15) est en CsPb(I_{1-x}Br_x)₃ et la couche d'interface (17, 18) est en CsPb₂(I_{1-x}Br_x)₅; avec x compris entre 0 et 0,5.
- [Revendication 13] Procédé de fabrication (P1) d'une structure photo-déetectrice (Px1, PV) selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 comprenant les étapes suivantes :
- ii) réaliser une structure planaire d'absorption (SPA) par la technique de sublimation dans l'espace rapproché (CSS) à partir d'une source (S1) du premier matériau composé ABX₃ sur la face supérieure d'un support (Sup); la source (S1) étant préchauffée à une première température (T1) comprise entre 350°C et 500°C ; le support (sup) étant préchauffé à une seconde température (T2) inférieure ou égale à la première température (T1) ;
 - iii) déposer une électrode supérieure (16) sur la structure planaire d'absorption (SPA);
- l'étape ii) de réalisation de la structure planaire d'absorption (SPA) comprenant la sous-étape suivante pour réaliser une couche d'interface (17) :
- commander la seconde température (T2) à une différence de température (ΔT) par rapport à la première température (T1) supérieure ou égale à

200°C pour déposer la couche d'interface (17) en un second matériau composé AB_2X_5 à partir de la source (S1) pendant un régime transitoire correspondant à un non-équilibre thermodynamique ;

[Revendication 14]

Procédé de fabrication (P1) selon la revendication 13 dans lequel l'étape ii) de réalisation de la structure planaire d'absorption (SPA) comprenant les sous-étapes suivantes pour réaliser une couche d'interface (17) disposée en dessous de la couche d'absorption (15) :

ii.a) monter le support (sup) en face de la source (S1) d'un dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché (CSS) ;

ii.b) commander la seconde température (T2) à une différence de température (ΔT) par rapport à la première température (T1) supérieure ou égale à 200°C pour déposer la couche d'interface (17) en un second matériau composé AB_2X_5 à partir de la source (S1) pendant un régime transitoire correspondant à un non-équilibre thermodynamique ; la durée du régime transitoire étant comprise entre 1min et 10min ;

ii.c) déposer la couche d'absorption (17) constituée du premier matériau composé ABX_3 à partir de la source (S1) pendant un régime permanent correspondant à un équilibre thermodynamique.

[Revendication 15]

Procédé de fabrication (P1) selon la revendication 13 dans lequel l'étape ii) de réalisation de la structure planaire d'absorption (SPA) comprend les sous-étapes suivantes pour réaliser une couche d'interface (17) disposée en dessous de la couche d'absorption (15) :

ii.a') monter le support (sup) en face de la source (S1) d'un dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché (CSS) ;

ii.b') commander la seconde température (T2) à une différence de température (ΔT) par rapport à la première température (T1) supérieure ou égale à 200°C pour déposer la couche d'interface (17) en un second matériau composé AB_2X_5 à partir de la source (S1) pendant un régime transitoire correspondant à un non-équilibre thermodynamique ; la durée du régime transitoire étant comprise entre 1min et 10min ;

ii.c') augmenter la seconde température (T2) pour obtenir une différence de température (ΔT) par rapport à la première température (T1) inférieure à 200°C de manière à déposer la couche d'absorption (17) composée du premier matériau composé ABX_3 à partir de la source (S1).

[Revendication 16]

Procédé de fabrication (P1) selon la revendication 13 dans lequel l'étape ii) de réalisation de la structure planaire d'absorption (SPA) comprend les sous-étapes suivantes pour réaliser une couche d'interface (18)

disposée au dessus de la couche d'absorption (15) :

ii.a'') monter le support (sup) en face de la source (S1) d'un dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché (CSS) ;

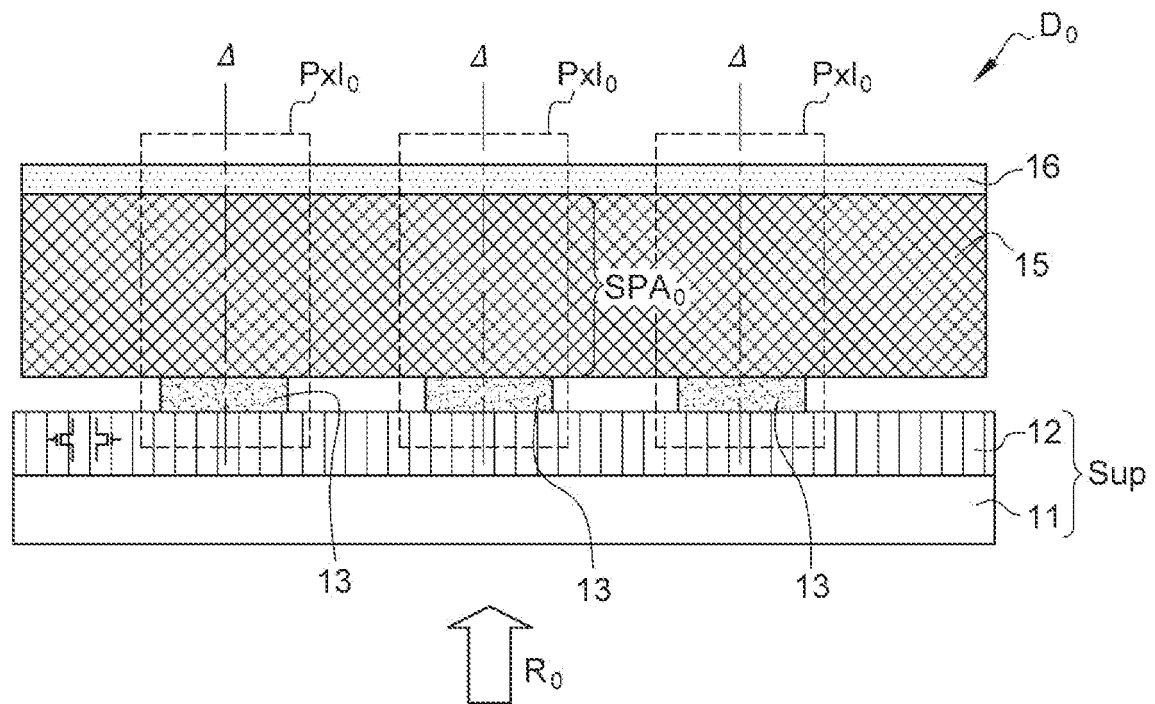
ii.b'') commander la seconde température (T2) à une différence de température (ΔT) par rapport à la première température (T1) inférieure à 200°C de manière à déposer la couche d'absorption (17) constituée du premier matériau composé ABX_3 à partir de la source (S1) ;

ii.c'') désactiver le dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché (CSS) et démonter le support (sup) ;

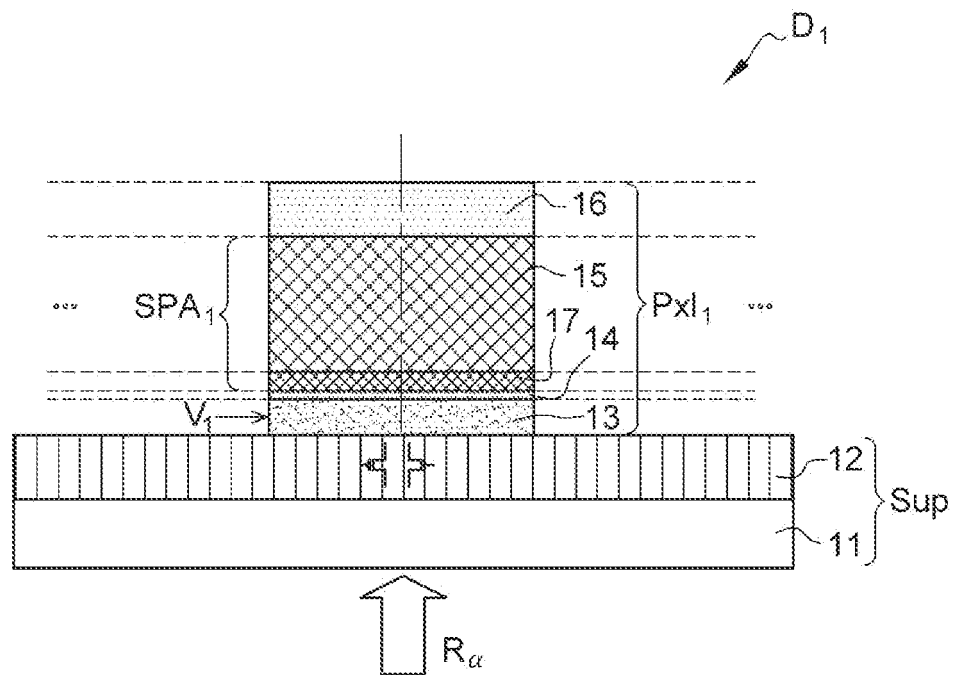
ii.d'') suite au refroidissement de la source (S1), remonter le support (sup) en face de la source (S1) dudit dispositif de dépôt par sublimation dans l'espace rapproché (CSS) ;

ii.e'') commander la seconde température (T2) à une différence de température (ΔT) par rapport à la première température (T1) supérieure ou égale à 200°C pour déposer la couche d'interface (17) en un second matériau composé AB_2X_5 à partir de la source (S1) pendant un régime transitoire correspondant à un non-équilibre thermodynamique ; la durée du régime transitoire étant comprise entre 1min et 10min.

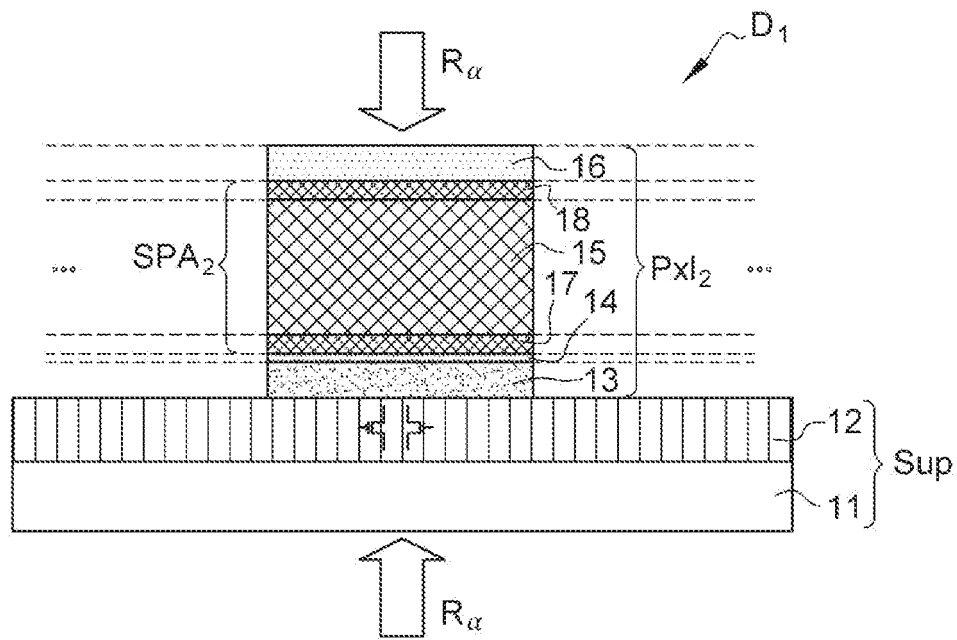
[Fig. 1]



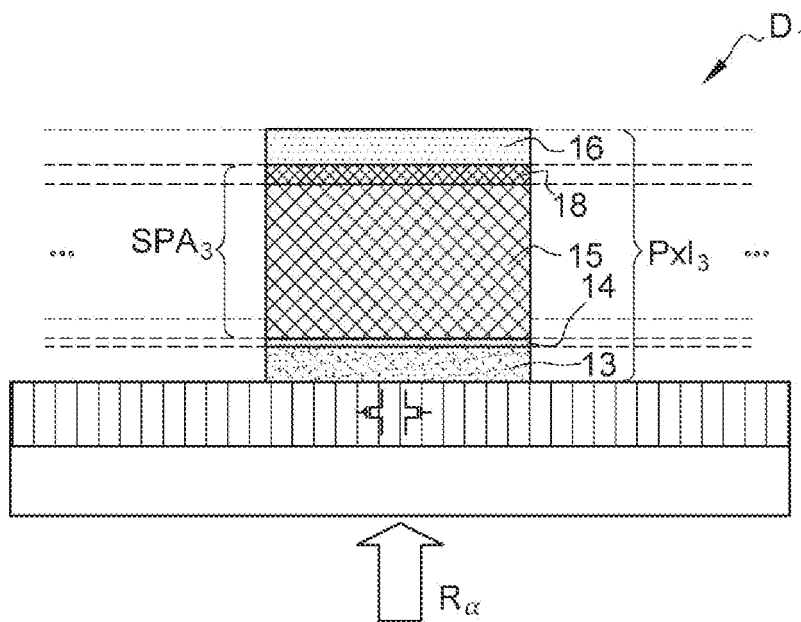
[Fig. 2a]



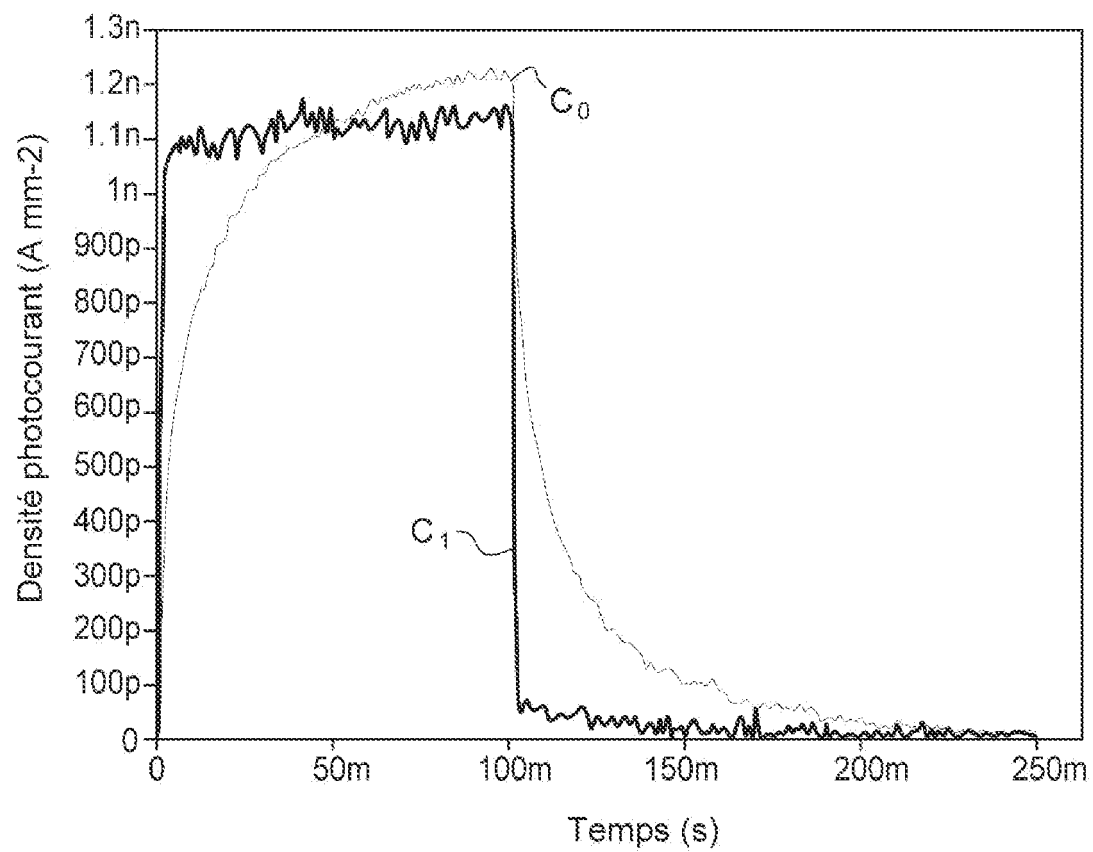
[Fig. 2b]



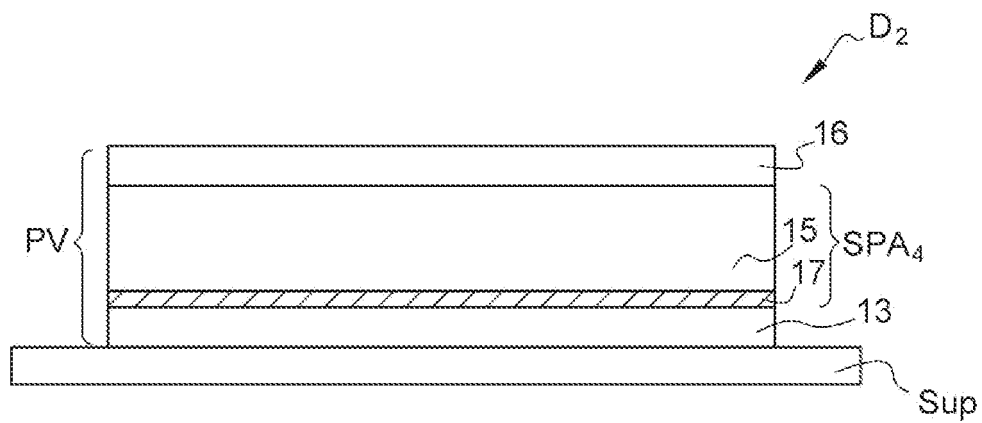
[Fig. 2c]



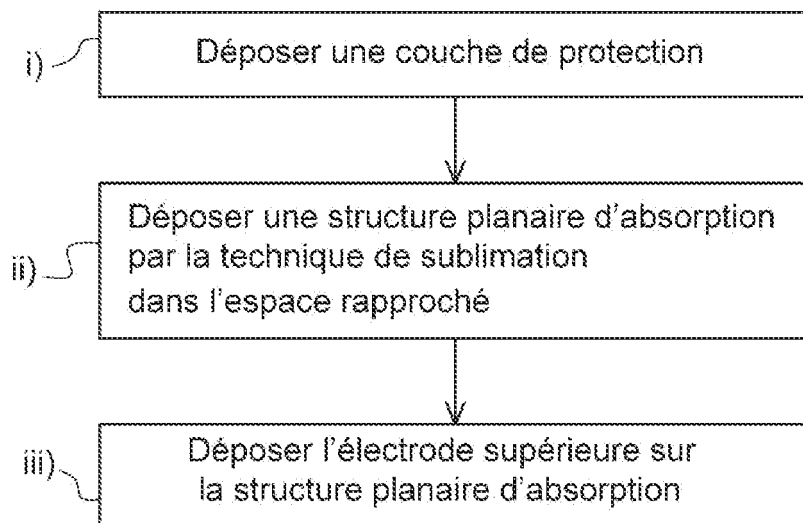
[Fig. 3]



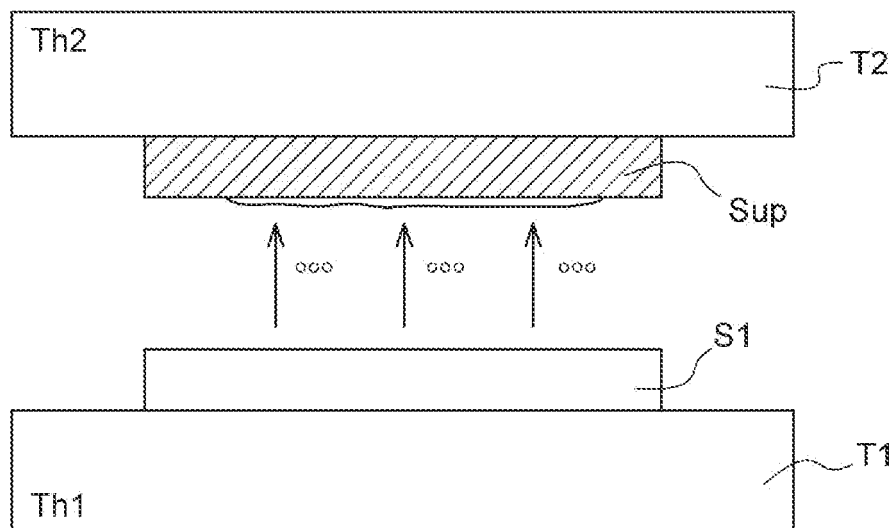
[Fig. 4]



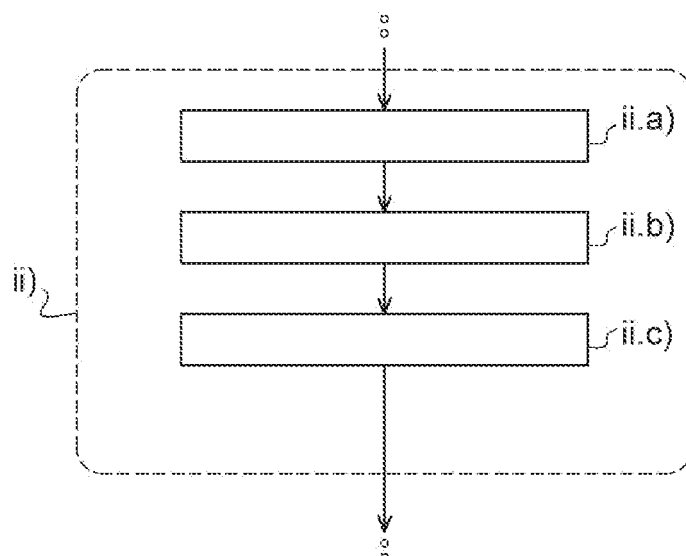
[Fig. 5a]



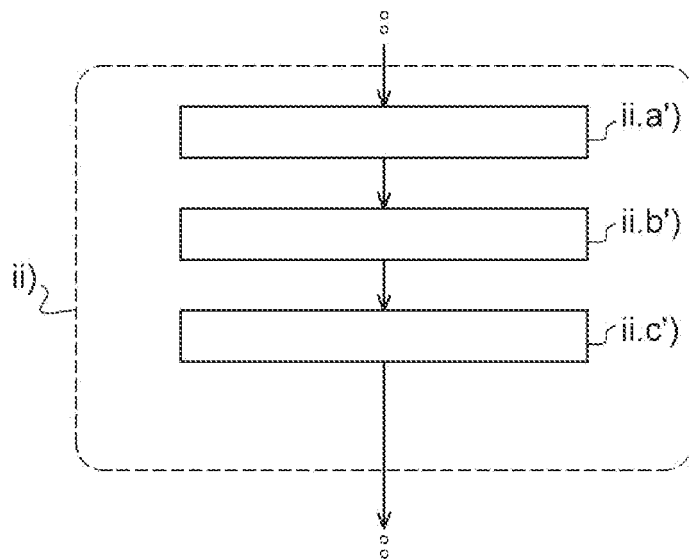
[Fig. 5b]



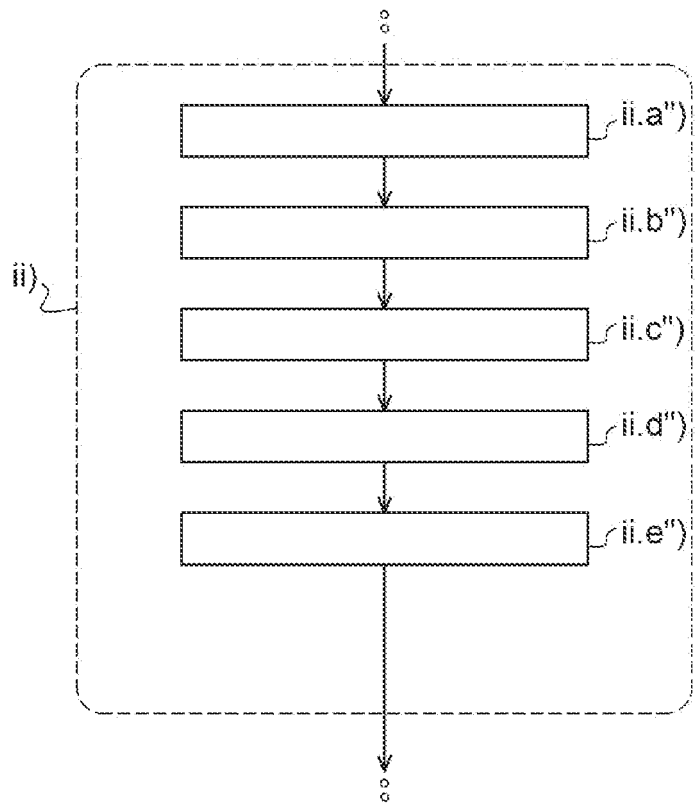
[Fig. 6a]



[Fig. 6b]



[Fig. 6c]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

LIU XIN ET AL: "Inorganic lead-based halide perovskites: From fundamental properties to photovoltaic applications", MATERIALS TODAY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 61, 24 novembre 2022 (2022-11-24), pages 191-217, XP087227336, ISSN: 1369-7021, DOI: 10.1016/J.MATTOD.2022.11.002 [extrait le 2022-11-24]

FR 3 111 919 B1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 26 août 2022 (2022-08-26)

LI HUAN ET AL: "Interface engineering using a perovskite derivative phase for efficient and stable CsPbBr₃ solar cells", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A, vol. 6, no. 29, 27 juin 2018 (2018-06-27), pages 14255-14261, XP093091730, GB
ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/C8TA03811B
Extrait de l'Internet:
URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2018/ta/c8ta03811b>

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT