



HAL
open science

Nano-imageries synchrotron (Fluorescence X, diffraction X et photoluminescence) appliquées à l'étude du lien entre structure/propriété à l'échelle nanométrique dans les pérovskites hybrides pour le photovoltaïque

Antoine Loncle

► **To cite this version:**

Antoine Loncle. Nano-imageries synchrotron (Fluorescence X, diffraction X et photoluminescence) appliquées à l'étude du lien entre structure/propriété à l'échelle nanométrique dans les pérovskites hybrides pour le photovoltaïque. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT: 2022UPASP122 . tel-03903109

HAL Id: tel-03903109

<https://theses.hal.science/tel-03903109v1>

Submitted on 16 Dec 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nano-imageries synchrotron (Fluorescence X, diffraction X et photoluminescence) appliquées à l'étude du lien entre structure/propriété à l'échelle nanométrique dans les pérovskites hybrides pour le photovoltaïque

Synchrotron X-ray nano-imaging (X-ray Fluorescence, X-ray Diffraction and XEOL) applied on the structural and properties studies of hybrid perovskite materials for photovoltaic system

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 576 : particules, hadrons, énergie et noyau :
instrumentation, imagerie, cosmos et simulation (PHENIICS)
Spécialité de doctorat : Science des Matériaux
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans les unités de recherche **Synchrotron SOLEIL (Université Paris-Saclay)** et le **Laboratoire de Physique des Solides (LPS) (Université Paris-Saclay, CNRS)**, sous la direction de **Kadda MEDJOUBI**, scientifique de ligne et le co-encadrement de **Vincent JACQUES**, chargé de recherche.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 14 novembre 2022, par

Antoine LONCLE

Composition du Jury

Membre du jury avec voix délibérative

Sophie KAZAMIAS Professeure des universités, Université Paris Saclay	Présidente
Michel GOLDMANN Professeur des universités, Université Paris Cité	Rapporteur & examinateur
Thomas Walter CORNELIUS Chargé de recherche, HDR, Université Aix Marseille	Rapporteur & examinateur
Andrew THOMPSON Responsable de ligne, Synchrotron SOLEIL	Examineur
Yves GARREAU Professeur des universités, Université Paris Diderot	Examineur

Titre : Nano-imagerie synchrotron (Fluorescence X, diffraction X et photoluminescence X) appliquée à l'étude du lien entre structure/propriété à l'échelle nanométrique dans les pérovskites hybrides pour le photovoltaïque

Mots clés : Pérovskites ; structure cristallographique ; composition chimique locale ; Synchrotron ; nanofluorescence X ; nano-diffraction des rayons X.

Résumé : La famille des composés pérovskites attire une grande attention pour la richesse des propriétés qu'ils présentent. Les oxydes de pérovskites sont des isolants qui ont par exemple été largement étudiés pour leurs propriétés multiferroïques et leurs applications, comme récemment en spintronique. Ces dernières années, les pérovskites hybrides suscitent un intérêt majeur dans le domaine des semi-conducteurs grâce à leur gap proche des énergies du spectre visible permettant l'absorption des longueurs d'onde allant du visible jusqu'au proche infrarouge les rendant extrêmement intéressants pour les applications photovoltaïques, avec des rendements record atteignant 25%. La facilité de synthèse combinée à ces propriétés semiconductrices en font des matériaux intéressants également dans le domaine des détecteurs et des LED. Malgré des performances impressionnantes, les propriétés optoélectronique sont limitées par la stabilité de ces matériaux. En effet, les variations de température, d'humidité ou d'éclairage dégradent leurs propriétés intrinsèques. Comprendre et caractériser les mécanismes physiques qui induisent la dégradation ou l'optimisation des propriétés optoélectroniques et structurales des pérovskites permettront de trouver des solutions pour l'amélioration de la stabilité des pérovskites hybrides. Des études récentes ont montré que les pérovskites hybrides multi-cations et à halogènes mixtes sont plus stables vis-à-vis de la dégradation. Néanmoins, ces matériaux subissent un phénomène de ségrégation et de formation de clusters d'halogènes sous illumination ou sous tension qui entraînent un changement des propriétés optiques, électroniques et structurales du matériau.

Ces changements se produisent à l'échelle locale micrométrique ou sub-micrométrique, dans les grains de films polycristallins. Dans cette thèse, nous avons développé et utilisé des modalités d'analyse basées sur l'utilisation de nanofaisceaux de rayons X pour analyser les propriétés physico-chimiques de films de pérovskites hybrides à halogènes mixtes sur la ligne NANOSCOPIUM du synchrotron SOLEIL. L'influence de la lumière visible, donnant lieu au processus de migration ionique dans ces matériaux, a été étudié par couplage de nanofluorescence X et nanodiffraction, permettant d'analyser l'évolution de la stoechiométrie et de la structure cristalline locale. Par ailleurs, les propriétés de luminescence exaltée par les rayons X ont été étudiées à l'échelle nanométrique grâce au développement du nano-XEOL sur NANOSCOPIUM et couplée à la nano-XRF. Enfin, l'effet des rayons X sur ces couches, à haute et basse dose, a été étudié en détail, et montré que les propriétés physico-chimique et optoélectroniques sont très sensibles à l'irradiation X. Ce travail ouvre des perspectives sur l'analyse des couches pérovskites par nanofaisceaux de rayons X, ainsi que de nouvelles possibilités de couplage de modalités sur la ligne NANOSCOPIUM.

Title : Synchrotron X-ray nano-imaging (X-ray Fluorescence, X-ray Diffraction and XEOL) applied on the structural and properties studies of hybrid perovskite materials for photovoltaic system.

Keywords : Perovskites ; crystallographic Structure ; Local chemical composition; Synchrotron ; X-ray nanofluorescence ; X-ray nanodiffraction.

Abstract : The family of perovskite compounds draws tremendous attention due to the richness of their properties. Oxide perovskites are insulators that were largely studied for their multiferroic properties and their applications, such as spintronics recently. In the past few years, hybrid perovskites have particularly interested the scientific community in the semiconductor field thanks to their gap close to energies of the visible spectrum allowing the absorption of wavelength between visible to near infrared, making them highly interesting for photovoltaic applications, with record efficiency up to 25%. The ease of growth combined with semiconducting properties make these materials also interesting in the field of detectors and LEDs. However, despite these impressive performances, the optoelectronic properties are limited by their stability. Indeed, temperature, moisture or light-induced changes can reduce the intrinsic properties of these materials. Understanding and characterizing the physical mechanisms inducing degradation or optimization of the optoelectronic and structural properties should allow finding solutions to improve their stability. Recent studies showed that multiple-cations mixed halide perovskites are more stable to degradation. However, these materials undergo ion segregation and cluster formation when exposed to light or voltages, also affecting their structural and optoelectronic properties. These changes occur at the micrometer or sub-micrometer scale, at the grain size scale. In this thesis, we developed and used analysis modalities based on the use of x-ray nanoprobe to analyze the physico-chemical properties of mixed-halide hybrid perovskite films at the NANOSCOPIUM beamline of Synchrotron SOLEIL. The influence of visible light, giving rise to ion migration process in these materials, was studied by a combination of x-ray nanofluorescence and nanodiffraction, and allowed us to analyze the evolution of local stoichiometry and crystal structure. In addition, the x-ray induced luminescence was studied at the nanoscale thanks to the development of nano-XEOL, coupled to nano-XRF at the NANOSCOPIUM beamline. Finally, we present the effect of x-rays on these films, from low to high doses, and show that the physico-chemical and optoelectronic properties are highly sensitive to x-ray irradiation. This work opens perspectives for the analysis of perovskite films with nano x-ray probes, as well as new possibilities to couple new modalities at the NANOSCOPIUM beamline.

REMERCIEMENTS

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit est réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Synchrotron SOLEIL et le Laboratoire du Physique des Solides d'Orsay (LPS). Il n'aurait pas été possible sans la contribution et le soutien de nombreuses personnes que je tiens à remercier chaleureusement.

Je remercie profondément mon directeur de thèse Kadda MEDJOURI pour son encadrement exemplaire, sa grande responsabilité et sa pédagogie qui m'a beaucoup aidé durant cette thèse. Je te remercie pour ta disponibilité et nos échanges scientifiques sur la ligne NANOSCOPIUM et à ton bureau qui m'ont permis d'apprendre et d'apprécier mon activité de recherche. Je n'oublierai jamais que lors des moments de difficulté, de doute et de faiblesse, tu étais toujours présent pour m'épauler et me pousser au meilleur de moi-même. Ta transparence et notre relation de confiance depuis le premier jour où a commencé ce travail de thèse m'a toujours donné la force de le mener à bien.

Je remercie mon co-directeur de thèse Vincent JACQUES pour sa grande disponibilité, son professionnalisme de haute qualité. Merci de m'avoir encadré avec calme et sérénité ainsi que pour le temps conséquent que tu m'as accordé tout au long de ce travail de thèse. Tu m'as soutenu durant les expériences complexes sur NANOSCOPIUM durant lesquelles nous sommes allés au-delà du possible afin de pouvoir valider la technique de photoluminescence. Nos nombreuses discussions scientifiques autour d'un café et à ton bureau m'ont permis de mieux comprendre l'analyse des données. Je te remercie également de m'avoir soutenu dans les moments extrêmement difficiles où j'avais l'impression de ne plus progresser ou très peu, et que tu disais cette phrase bien que simple « c'est bien, nous avançons », mais qui me redonnait de l'élan pour continuer.

En somme, j'ai eu une chance incroyable de vous avoir eu comme directeurs de thèse, car nous avons formé une équipe complémentaire et soudée. Vous m'avez offert les meilleures conditions possible pour effectuer cette thèse.

Je remercie Andréea SOMOGYI pour le temps consacré à ma thèse malgré les responsabilités très prenantes en tant que directrice de la ligne NANOSCOPIUM.

Je remercie Gaëtan CORREC, technicien de la ligne NANOSCOPIUM, de m'avoir assisté pour la mise en place des expériences. Je souhaite te remercier pour ton investissement, ta bonne humeur et pour tes blagues quelques fois drôles et quelques fois moins drôles ;).

Je remercie Kewin DESJARDINS pour le développement instrumental du détecteur de photoluminescence. Je te remercie pour le temps que tu m'as consacré et pour ton expertise. Comprendre l'association d'une optique avec le photomultiplicateur et la complexité liée à son intégration sur une expérience en synchrotron a été une expérience très enrichissante.

Je remercie Olivier PLANTEVIN pour sa bonne humeur, son humour et pour ces précieuses explications pour qui m'ont permis de mieux comprendre les propriétés de photoluminescence dans les pérovskites. C'était un plaisir de partager avec moi ton bureau au LPS durant une grande partie de ma thèse. Les discussions et les débats scientifiques m'ont permis d'interpréter les résultats de photoluminescence obtenus dans ton laboratoire et en synchrotron. Je n'oublierai pas toutes les fois où tu m'envoyais des publications qui me permettaient de mieux comprendre nos discussions ou simplement des messages de soutien durant la rédaction de ce manuscrit.

De plus, je remercie l'ensemble du jury d'avoir accepté de juger ce travail de thèse. Mes remerciements s'adressent spécialement à Michel GOLDMANN et Thomas Walter CORNÉLIUS qui ont accepté de rapporter cette thèse, à Andrew THOMPSON et Yves GARREAU qui ont accepté d'être examinateurs, à Andréa SOMOGYI qui a répondu présente en tant qu'invitée, et à Sophie KAZAMIA pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je tiens à remercier mes collègues étudiants du LPS et du Synchrotron SOLEIL pour les bons moments que nous avons passés ensemble, les fous rires, la joie et la bonne humeur. Je vous remercie pour tout cela, car je pense que sans vous cette expérience n'aurait pas été aussi agréable.

Enfin, je remercie ma famille pour leur encouragement et leur soutien quotidien. À mes parents qui m'écoutaient parler des problématiques scientifiques sans forcément en comprendre le sens, mais qui continuaient de croire en moi. Une pensée pour mon grand-père, parti lorsque j'ai commencé cette thèse, et dont ses derniers mots, ont été des mots d'encouragement.

SOMMAIRE

1 CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....11

1.1	Les cellules solaires	11
1.1.1	Historique.....	11
1.2	Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	13
1.2.1	Caractérisation d'une cellule solaire	16
1.2.2	État de l'art des cellules solaires	20
1.3	Les matériaux pérovskites.....	28
1.3.1	Description et définition de la pérovskite	28
1.3.2	Histoire des pérovskites	29
1.3.3	Les pérovskites halogénées à base de plomb	30
1.3.3.1	Propriétés structurales	31
1.3.3.2	Propriétés optoélectroniques et structure cristalline des pérovskites à base de plomb	31
1.3.3.2.1	Pérovskite à base de plomb mono-cation.....	31
1.3.3.2.2	Pérovskite à base de plomb multi-cations	33
1.3.4	Stabilité des pérovskites halogénées	34
1.3.4.1	Stabilité à l'humidité.....	34
1.3.4.2	Stabilité thermique.....	35
1.3.4.3	Stabilité de la pérovskite sous illumination	36
1.3.4.3.1	Défauts et migration ionique	36
1.3.4.3.2	Illumination des pérovskite halogénées.....	38

2 CHAPITRE 2 : METHODES ET DEVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX POUR LA CARACTERISATION DES PEROVSKITES PAR RAYONNEMENT SYNCHROTRON X47

2.1	Caractérisation par rayons X	47
2.1.1	Le rayonnement X	47
2.1.1.1	Atténuation des rayons X	48
2.1.1.2	L'absorption des rayons X.....	49
2.1.1.3	La Fluorescence X	50
2.1.1.4	La photoluminescence.....	52
2.1.1.5	La diffusion des rayons X	54
2.1.1.5.1	Diffusion Rayleigh.....	54

2.1.1.5.2	Diffusion Compton	55
2.1.1.6	Diffraction des rayons X.....	56
2.1.1.7	Production du rayonnement X	59
2.1.1.7.1	Principale caractéristique d'une source de rayons X	60
2.1.1.8	Source de laboratoire	61
2.1.1.8.1	Source synchrotron	63
2.1.1.9	Dosimétrie	64
2.1.2	Nano-imagerie multimodale par rayons X sur la ligne NANOSCOPIUM du synchrotron SOLEIL	65
2.1.2.1	Le synchrotron SOLEIL	65
2.1.2.2	La ligne NANOSCOPIUM	65
2.1.2.3	Station de nano-imagerie X multi-technique par balayage.....	67
2.1.2.4	Architecture d'acquisition FLYSCAN en opération	77
2.1.3	Méthodologie et outil de traitement de données	78
2.1.3.1	Organisation des données	78
2.1.3.2	Réduction des données	79
2.1.3.3	Correction en position	82
2.1.3.4	Analyse des données	83

3 CHAPITRE 3 : ECHANTILLONS ETUDIÉS ET PREMIÈRES ETUDES EN LABORATOIRE.....88

3.1	Echantillons étudiés : des couches polycristallines de pérovskites hybrides à halogènes mixtes triple-cations (TC-MHP) déposées sur substrat.....	88
3.1.1	Echantillon de semi-cellule solaire	89
3.1.2	Echantillon de TC-MHP synthétisé sur une membrane de nitrure de silicium.....	91
3.1.2.1	Pérovskite triple-cations sur membrane de nitrure de silicium	91
3.2	Analyse par diffraction X, fluorescence X et photoluminescence en laboratoire	92
3.2.1	Etude structurale de la pérovskite TC-MHP	93
3.2.1.1	Diffraction des rayons X sur un polycristal TC-MHP	93
3.2.2	Etude élémentaire des effets photo-induits par lumière blanche sur la pérovskite TC-MHP.....	98
3.2.3	Etude de la structure électronique proche du gap par photoluminescence sur pérovskite TC-MHP/Si ₃ N ₄ .	104
3.3	Conclusion d'expérience en laboratoire	106

4 CHAPITRE 4 : ETUDES SPATIALEMENT RESOLUES DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DE LA STRUCTURE LOCALE DE COUCHES DE PEROVSKITES EXPOSEES A DES FAISCEAUX X ET A LA LUMIERE BLANCHE PAR NANO-XRF ET NANO-XRD 110

4.1	Analyse par fluorescence X des structures de semi-cellule solaire (système réel)	110
4.1.1	Description de l'expérience et méthode d'analyse.....	111
4.1.1.1	Identification des espèces chimiques.....	114
4.1.1.2	Etude de l'évolution élémentaire	115
4.1.2	Evolution de la distribution spatiale élémentaire	118
4.1.2.1	Détermination de la stœchiométrie de la TC-MHP	123
4.1.2.2	Etude de l'influence des rayons X par irradiation ponctuelle sur la semi-cellule solaire	129
4.1.3	Conclusion d'expérience	132
4.2	Effet des rayons X seuls sur une couche TC-MHP/Si₃N₄	133
4.3	Description de l'expérience et motivation	134
4.3.1	Résultats.....	135
4.3.1.1	Effet des rayons X sur la TCMHP.....	135
4.3.1.2	Estimation de la dose dans l'air	140
4.4	Conclusion d'expérience	141
4.5	Analyse par fluorescence X et diffraction X sur membrane de nitrure de silicium	141
4.5.1	Description de l'expérience.....	142
4.5.2	Etude de l'échantillon TC-MHP/Si ₃ N ₄ sur la zone 1.....	145
4.5.2.1	Etat initial.....	145
4.5.2.2	Évolution lors des phases d'illumination et relaxation dans le noir	149
4.5.3	Etude de l'échantillon TC-MHP/Si ₃ N ₄ sur la zone 2.....	156
4.5.4	Conclusion sur le couplage XRD/XRF.....	164

5 DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE POUR L'ETUDE DE LA TC-MHP/SI₃N₄ PAR COUPLAGE DE FLUORESCENCE X ET PHOTOLUMINESCENCE EXCITE PAR LES X (XEOL)

166

5.1	Développement d'un dispositif de mesure du signal de PL.....	167
5.1.1	Etude du signal de photoluminescence	167
5.1.2	Mesure du signal de photoluminescence avec un photomultiplicateur	169

5.1.2.1	Présentation du photomultiplicateur H7722-40	170
5.1.2.2	Test en laboratoire du dispositif de mesure de photoluminescence	172
5.1.2.3	Chaîne d'acquisition du détecteur XEOL	174
5.2	Expérience du couplage de XRF/XEOL sur la ligne de lumière NANOSCOPIUM	175
5.2.1	Dispositif de photoluminescence intégré sur NANOSCOPIUM	175
5.2.1.1	Présentation des dispositifs non fibré et fibré	175
5.2.1.2	Protocole d'alignement des dispositifs XEOL non-fibre/fibré	178
5.2.1.3	Première cartographie de n-XEOL	180
5.2.2	n-XRF et n-XEOL sur films homogènes de TC-MHP : influence des rayons X sur le XEOL	184
5.2.2.1	Description de l'expérience	184
5.2.2.2	Etude de l'évolution élémentaire et du signal de photoluminescence intégré	185
5.2.2.3	Etude spatiale du signal de photoluminescence et élémentaire	189
5.2.2.4	Conclusion d'expérience.....	193
5.3	Expérience avec un dispositif de mesure de couplage PL/XRF optimisé	194
5.3.1	Dispositif n-XEOL	194
5.3.1.1	Présentation du dispositif n-XRF/n-XEOL sur la station CX3	194
5.3.2	Description d'expérience	196
5.3.3	Résultats.....	197
5.3.3.1	Spectre de fluorescence X	197
5.3.3.2	Etude évolution élémentaire et de photoluminescence par mesure de «time scan »	197
5.3.3.3	Acquisition de cartographies XRF/n-XEOL.....	206
5.3.2.1	– Conclusion d'expérience nano-XEOL.....	206
6	CONCLUSION.....	209

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, de nombreuses recherches se tournent vers l'étude des pérovskites hybrides halogénées pour leurs propriétés optoélectroniques, chimiques et structurales. Ce matériau est un candidat prometteur pour les dispositifs magnétiques, électroniques, et optoélectroniques. Aujourd'hui, l'utilisation de la pérovskite comme couche active dans les systèmes de cellule solaire, s'inscrit dans le contexte écologique pour la production d'énergie propre et durable. En effet, la consommation énergétique ne cesse d'augmenter au fil des années, en lien avec la croissance économique et démographique, alors que les combustibles fossiles se raréfient dangereusement, appelant à accélérer le développement de la production basée sur les énergies renouvelables. Depuis la conception de la première cellule solaire à base de pérovskite hybride halogénée, leurs rendements ont connu une expansion fulgurante en quelques années. Ils atteignent aujourd'hui un rendement équivalent à celui obtenu pour les cellules solaires à base de silicium. Les pérovskites représentent une alternative à la production de cellules solaires à bas coûts et prometteuse pour la réduction de consommation d'énergies fossiles. Cependant, pour qu'une cellule solaire soit compétitive, elle doit présenter de bonnes propriétés optoélectroniques, un coût de production faible et une stabilité de ses performances sur une longue durée d'utilisation.

Bien que les propriétés des cellules solaires à base de pérovskites montrent de bonnes performances optoélectroniques, leurs performances se voient altérées au bout quelques centaines d'heures d'utilisation sous éclairage visible et cela, principalement lorsqu'elles sont soumises à des variations de température et d'hygrométrie. Il est donc primordial d'étudier les mécanismes et les influences des facteurs d'instabilité afin de progresser vers la voie de leur industrialisation. En laboratoire, plusieurs techniques d'analyse sont fréquemment utilisées pour étudier les propriétés de ce matériau, telles que la diffraction des rayons X, la fluorescence X ou bien la photoluminescence, le plus souvent à l'échelle millimétrique. Cependant, les propriétés structurales, chimiques et électroniques sont intrinsèquement liées à des échelles nanométriques. Par conséquent, il est nécessaire de développer des méthodes d'analyse permettant de mesurer de manière simultanée les différentes propriétés à ce niveau de résolution spatiale. Les synchrotrons sont des instruments permettant de produire des faisceaux de rayons X suffisamment brillants pour atteindre de telles résolutions spatiales et ainsi,

développer de nombreuses méthodes d'analyse profitant d'une résolution nanométrique.

C'est dans ce cadre que s'inscrit mon travail de thèse qui a pour objectif d'utiliser, mais également de développer, sur la ligne de lumière NANOSCOPIUM du synchrotron SOLEIL, les modalités de nano-imagerie X nécessaires à la caractérisation « in-situ » de matériaux à base de pérovskites hybrides utilisés pour la conception de cellules solaires. Ces modalités, utilisées de manière simultanée sur l'échantillon, sont la nano-fluorescence X, la nano-diffraction X et le nano-XEOL.

Ce manuscrit est organisé en 6 chapitres. Le premier introduit le principe de fonctionnement d'une cellule solaire, puis dresse un état des lieux des technologies existantes ainsi que les méthodes utilisées pour les caractériser. La seconde partie de ce chapitre présente les cellules à base de pérovskite ainsi que les mécanismes d'instabilité présents dans ces systèmes.

Le chapitre 2 présente la physique et l'instrumentation des techniques d'analyse utilisant une nanosonde à rayons X telle que celle déployée sur la ligne de lumière NANOSCOPIUM du synchrotron SOLEIL, sur laquelle une grande partie de mon travail de thèse a été réalisée.

Le chapitre 3 décrit l'ensemble des échantillons de pérovskites étudiés durant cette thèse, puis se poursuit par la présentation des études préliminaires menées au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay (LPS) en utilisant les techniques de laboratoire de diffraction X, de fluorescence X et de photoluminescence.

Le chapitre 4 expose tout d'abord les résultats obtenus par imagerie X de fluorescence X sur une semi-cellule solaire à base de pérovskite. Puis, il se poursuit par les résultats obtenus par couplage de la diffraction des rayons X avec la fluorescence X sur des films de pérovskite déposés sur des membranes minces de nitrure de silicium.

Le chapitre 5 présente le développement de la technique de nano-XEOL sur la ligne de lumière NANOSCOPIUM, ainsi que son couplage avec la modalité de nano-fluorescence X. Les mesures sur des échantillons de même type que ceux étudiés dans le chapitre 4, ainsi que l'analyse approfondie des résultats, sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

Le chapitre 6 est la conclusion de ce travail de thèse.

1 CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

Résumé

Ce premier chapitre introduit les matériaux de type pérovskite. Dans la première partie, nous présenterons à la fois l'histoire et le principe de fonctionnement d'une cellule solaire basée sur un matériau semi-conducteur. Nous décrirons le standard de caractérisation d'une cellule photovoltaïque et dresserons un état de l'art des matériaux utilisés dans ce domaine.

Dans la seconde partie, nous décrirons les matériaux de type pérovskite d'un point de vue structural et présenterons les différentes familles existantes ainsi que les principales applications. Ensuite, les instabilités et les processus de dégradation des pérovskites hybrides seront discutés.

1.1 LES CELLULES SOLAIRES

La production d'énergie basée sur des ressources renouvelables est un enjeu sociétal majeur. En effet, du fait des besoins croissants en énergie et des problématiques environnementales liées aux énergies fossiles, il devient nécessaire de pouvoir produire une énergie propre, basée sur des ressources renouvelables telles que l'éolien, la biomasse, la géothermique, l'hydraulique et le photovoltaïque¹. Cette dernière représente depuis plusieurs années une piste prometteuse pour la génération d'énergie dite décarbonée. Ces dernières années, de nombreux progrès ont été réalisés dans ce domaine, avec notamment l'apparition de nouveaux systèmes tels que les pérovskites hybrides halogénés qui sont étudiés dans le cadre de cette thèse.

1.1.1 Historique

L'histoire des cellules solaires débute en 1839, avec la découverte de l'effet photovoltaïque par le physicien français Edmond Becquerel². Il mit en évidence que sous l'effet de la lumière, un courant électrique apparaissait entre deux électrodes couvertes de chlorure d'argent ou de cuivre oxydé plongé dans un électrolyte. Il étudia la variation

d'intensité sous l'effet de la longueur d'onde utilisée, ce qui représente la toute première étude de l'effet photoélectrique. Suite à la découverte de la photoconductivité du sélénium par Willoughby Smith en 1873, William Grylls Adams et Richard Evans Day mettent en évidence l'effet photovoltaïque dans un barreau de sélénium^{3,4}. C'est à Charles Fritts, vers 1883, que revient la fabrication de la première cellule solaire au sélénium, dont le rendement atteignait 1 %⁵. Celle-ci était composée d'un film de sélénium intercalé entre une électrode en cuivre et une électrode en or semi-transparente. Afin d'obtenir des rendements plus élevés, D. Chapin, C. Fuller et G. Pearson du Bells Labs présentent, en 1954, les premières cellules solaires à base de silicium composées d'une jonction P-N⁶. Les rendements atteignent 5% et ouvrent ainsi l'aire des panneaux photovoltaïques. Ces derniers, étant très coûteux, sont uniquement dédiés à la recherche spatiale afin d'équiper les satellites qui nécessitent une énergie durable pour leur fonctionnement. Les progrès avancent vite et permettent d'atteindre un rendement de 9 %. En 1958, les premières cellules voyagent à bord du satellite Vanguard 1⁷. Puis, c'est au tour des premiers panneaux solaires, fixés sur le satellite Explorer 6, en 1959⁸. Leur utilisation dans ce domaine se démocratise et prouve leur fiabilité ainsi que leur robustesse. C'est à partir des années 1970 que les panneaux photovoltaïques se développent pour des applications terrestres et maritimes afin d'alimenter des zones qui ne sont pas desservies par un réseau électrique. Depuis cet avancement dans la recherche à la production d'énergie renouvelable, les prix des panneaux solaires ont connu une baisse constante.

La compréhension de plus en plus précise des phénomènes physiques permettant la conversion de la lumière en courant dans le silicium a permis de développer de nouvelles cellules dont la structure et les matériaux utilisés ont augmenté en complexité. L'objectif étant, à la fois, d'améliorer le rendement, d'optimiser les processus de fabrication et de les intégrer dans des panneaux solaires. C'est ainsi que des recherches ont été menées sur de nouveaux matériaux tels que les semi-conducteurs III-V, c'est-à-dire composés de plusieurs éléments de la colonne III et de la colonne V du tableau périodique. En 1970, des cellules solaires à base d'arséniure de gallium (GaAs) ont été développées par l'équipe de Zhores Alferov en URSS et ont pu démontrer l'intérêt fort de ce type de matériau composé en termes de rendement⁹. Dix ans plus tard, l'avancement des travaux de recherche sur le GaAs

a permis d'obtenir des rendements supérieurs à ceux obtenus avec des cellules à base de silicium cristallin. À partir des années 1990, les cellules GaAs ont pris le relais du silicium en tant que type de cellule le plus couramment utilisé pour des applications spatiales. Plus tard, des cellules solaires à doubles et triples jonctions à base de GaAs avec des couches de germanium et de phosphure de gallium-indium ont été développées et ont permis d'atteindre des efficacités records de 32%. Ce type de cellule a alimenté les astromobiles des missions Mars Exploration Rover Spirit et Opportunity qui ont exploré la surface de Mars entre 2004 et 2019¹⁰. D'autres matériaux sont également entrés dans la course comme le tellure de cadmium, le séléniure de cuivre, d'indium et de gallium, les films minces de silicium amorphe et les pérovskites hybrides organiques-inorganiques. Ces derniers font l'objet d'intenses études durant la dernière décennie en raison à la fois de leur très bon rendement et de leurs faibles coûts de fabrication. Les premières cellules à base de pérovskites ont été élaborées par l'équipe de Tsutomu Miyasaka et atteignent un rendement de conversion de 4%¹¹. Mais depuis, des progrès fulgurants ont été réalisés par des équipes de chercheurs du monde entier. En 2016, déjà, certains laboratoires avaient réussi à porter l'efficacité de cellules à base de pérovskites à plus de 22 %, soit un rendement équivalent à celui des cellules en silicium. Cette avancée, en fait la technologie solaire dont le développement a été le plus rapide de l'histoire^{12,13}.

1.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE SOLAIRE

L'effet photovoltaïque est le processus physique qui permet de convertir de la lumière en électricité dans une cellule solaire composée d'un matériau semi-conducteur. Ce dernier est un isolant, mais comme son nom l'indique, peut devenir conducteur en excitant les électrons de valence afin qu'ils passent dans la bande de conduction. Lorsque qu'un photon est absorbé par effet photoélectrique dans le matériau, il cède son énergie à un électron du matériau. Si cette énergie est supérieure au gap du semi-conducteur, c'est-à-dire l'énergie qui sépare la bande de valence à la bande de conduction, l'électron passe dans la bande de conduction et laisse un trou dans la bande de valence. Le semi-conducteur est alors conducteur.

Afin d'augmenter la conductivité, des impuretés bien choisies sont introduites de manière contrôlée dans le semi-conducteur. Ce procédé appelé dopage se décline en deux types : le dopage de type P et de type N. Le dopage de type N consiste à introduire dans la matrice du matériau semi-conducteur des atomes donneurs d'électrons pour augmenter la densité d'électrons libres et dans le dopage de type P des atomes accepteurs d'électrons pour augmenter la densité de trous. Dans le cas du cristal de silicium, chaque atome est lié à quatre voisins par ses 4 électrons de valence. Tous les électrons de sa couche périphérique participent donc aux liaisons. Si un atome de silicium est remplacé par un atome ayant 5 électrons de valence, comme le phosphore par exemple, un électron ne sera donc pas lié et pourra se déplacer dans le réseau. Le semi-conducteur est dit dopé N. Si, au contraire, un atome ayant 3 électrons périphériques, comme le bore, et qui s'incorpore dans le cristal, un trou sera créé car il lui manquera un électron pour établir les liaisons. Le semi-conducteur est dit dopé P.

Le dopage produit donc l'apparition de nouveaux niveaux d'accepteurs et de donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent entre la bande de conduction et la bande de valence, c'est-à-dire dans le gap.

La jonction PN, représentée dans la [figure 1.1](#), est la mise en contact d'une région dopée P et d'une région dopée N. Au niveau de la jonction, et seulement à cet endroit, les électrons libres de la partie N vont venir combler les trous de la partie P. Cette région est appelée « zone de déplétion » ou également « zone de charge d'espace » : les électrons libres du côté N combleront les trous du côté P et il n'y a plus de charges mobiles. De plus, un champ électrique se crée de N vers P.

La cellule solaire est, de manière générale, une photodiode à jonction PN qui produit du courant lorsqu'elle est éclairée par de la lumière. L'efficacité de la conversion photovoltaïque dépend principalement de trois phénomènes physiques : l'absorption de la lumière par le matériau, le transfert d'énergie des photons en charge électrique et la collecte de ces charges.

Les propriétés optiques et électriques doivent donc être optimisées pour permettre la conversion photovoltaïque.

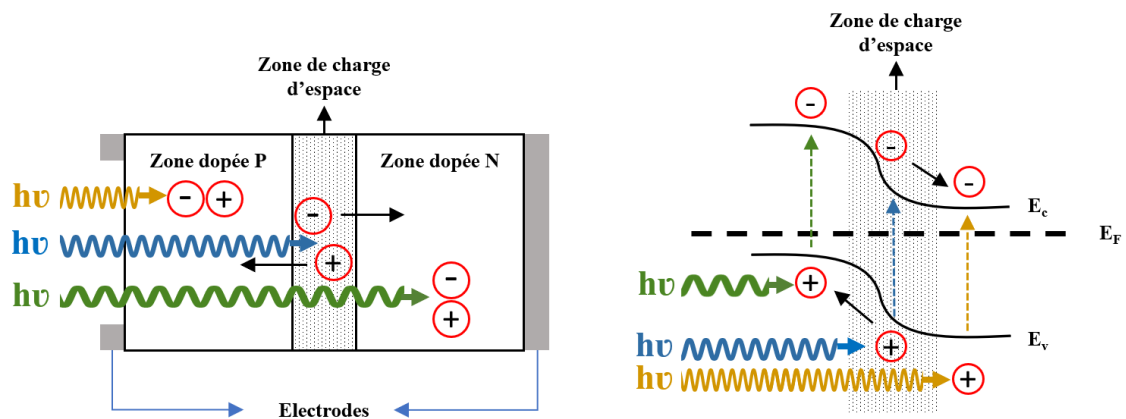


Figure 1.1 : Structure de la jonction PN sous illumination.

L'absorption doit donc être efficace au mieux sur l'ensemble du spectre solaire. Comme le montre la [figure 1.2](#), ce dernier s'étend de l'ultraviolet (UV) au lointain infrarouge (IR) avec un pic d'émission à ~ 500 nm. La puissance solaire maximale à la surface de la Terre est d'environ $1\,000\text{ W/m}^2$ pour une surface perpendiculaire au rayonnement.

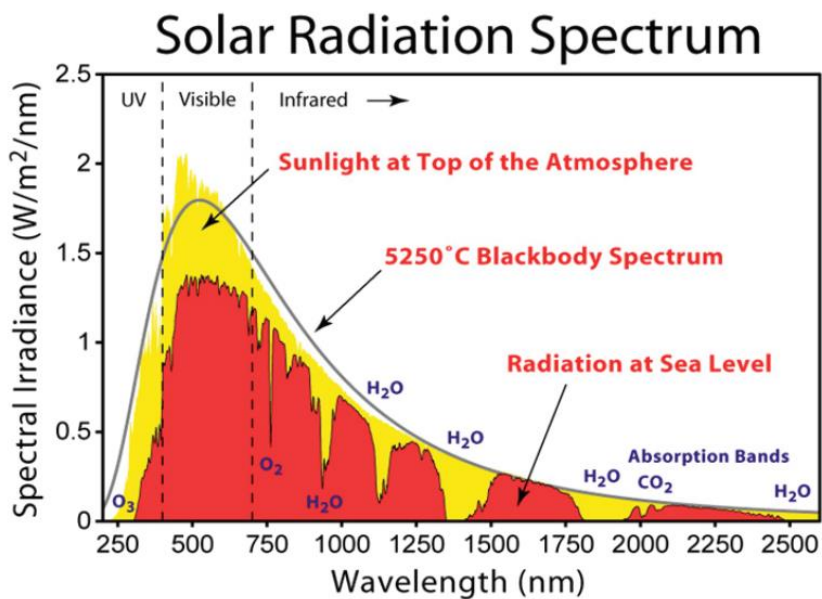


Figure 1.2 : Spectre solaire¹⁴ : Le spectre est représenté par la ligne continue noire émit par un corps noir idéal. Le spectre coloré en jaune représente le spectre extra-terrestre de la lumière solaire (masse d'air (AM) = 0) et le spectre rouge représente le spectre de la lumière solaire terrestre (masse d'air (AM)=1.5).

À la suite de l'absorption des photons, les paires électrons-trous créées, couramment appelées « excitons », vont se comporter différemment suivant que l'interaction a lieu dans les régions N et P ou bien dans la zone de charge d'espace. Lorsque les charges sont créées dans la zone de déplétion, elles sont immédiatement séparées par le champ électrique qui y règne. Les trous et les électrons vont se déplacer respectivement vers la région P et la région N. Ce transport de charge produit un courant appelé « photo courant de génération ».

Dans les régions N et P, les charges créées ne sont pas soumises à un champ électrique, mais diffusent sur une longueur, appelée longueur de diffusion, qui dépend des caractéristiques du matériau. Cette longueur correspond à la distance moyenne parcourue par un porteur de charge avant recombinaison. Elle n'est pas la même pour les électrons et les trous et s'exprime :

$$L = \sqrt{D\tau}, \quad (1.1)$$

Avec D la constante de diffusion du porteur de charge et τ sa durée de vie.

Les charges qui, par diffusion, atteignent la zone de charge d'espace vont également contribuer à produire un courant, appelé « courant de diffusion ». Le courant photonique est la somme du courant de génération et de diffusion. Il est directement proportionnel à la lumière incidente absorbée. Des contacts métalliques déposés de part et d'autre du semi-conducteur permettent de faire circuler le courant vers un circuit extérieur. De manière générale, ils se présentent sous forme de grille sur la face avant, et pleine surface sur la face arrière.

1.2.1 Caractérisation d'une cellule solaire

De manière standard, une cellule photovoltaïque est caractérisée par une courbe courant-tension (I-V), obtenue sous un éclairage calibré correspondant à la puissance d'un soleil. La mesure est réalisée en appliquant une tension électrique entre les deux électrodes du semi-conducteur tout en mesurant le courant qui circule.

La caractéristique courant-tension d'une photodiode sans éclairage est similaire à celle d'une diode classique (composant électronique). Quand la photodiode est polarisée en direct, il est observé une augmentation exponentielle du courant. Quand la photodiode est polarisée en inverse, un faible courant de saturation inverse apparaît. Ce courant est le courant noir, dépendant sensiblement de la température :

$$I_D = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.2)$$

Avec I_D le courant noir, I_s le courant de saturation inverse, q la charge de l'électron, V la tension appliquée, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Lorsque la photodiode est éclairée, la caractéristique courant-tension est décalée de la quantité de photo-courant. On a donc :

$$I_{total} = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_p \quad (1.3)$$

Avec I_p , le photo-courant.

Cette équation porte également le nom d'équation de Schokley^{15,16}. La [Figure 1.3](#) montre cette courbe caractéristique avec et sans éclairage. Le courant est converti en densité de courant (rapport du courant avec la surface active de la cellule). Cette courbe permet de mesurer les paramètres importants d'une cellule solaire : la densité de courant de court-circuit J_{sc} , la tension en circuit ouvert V_{oc} et la puissance maximale débitée P_{max} .

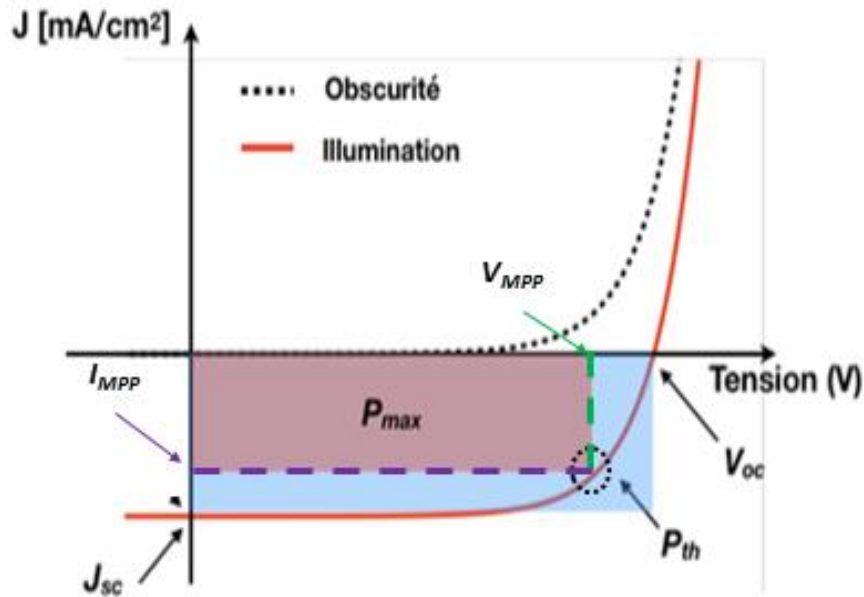


Figure 1.3 : Représentation schématique d'une courbe J-V sous condition d'obscurité (traits discontinus noirs) et sous illumination (trait continu rouge). Le rectangle rouge représente la puissance de sortie maximum d'une cellule « P_{max} » et le rectangle bleu est la puissance maximum produite par une cellule idéale « P_{th} ». Le rapport des surfaces des deux rectangles permet de calculer le facteur de remplissage (FF). Le courant produit par une cellule sous illumination raccordée à elle-même, donc à tension nulle, est représentée par « J_{sc} » et la tension produite par la cellule à une densité de puissance nulle correspondante à la tension de circuit ouvert « V_{oc} »¹⁷.

Le courant en circuit ouvert est le courant le plus intense qu'il est possible d'obtenir d'une cellule solaire. Sa valeur, pour laquelle la tension est nulle, augmente avec l'intensité de lumière incidente. Elle dépend également de la mobilité des porteurs, de la température, de la surface éclairée et de la longueur d'onde du rayonnement incident^{18,19}. La tension en circuit ouvert V_{oc} est la tension pour laquelle ce courant débité est nul. Le produit $V_{oc} \times J_{sc}$ permet d'obtenir la puissance maximale, $P_{idéale}$, que peut produire une cellule « idéale ». En conditions réelles, le maximum de puissance, $P_{réelle}$ est obtenu à partir de la courbe de puissance en fonction de la tension V . Son maximum permet de définir les valeurs de tensions V_m et J_m maximales réelles.

Le rapport des puissances $P_{réelle} / P_{idéale}$ permet de quantifier l'efficacité de conversion de la lumière absorbée en puissance électrique. Cette grandeur, appelée facteur de remplissage

(FA), est comprise entre 0 et 1. Un facteur de remplissage élevé traduit une plus grande efficacité (*Figure 1.3*).

Le rendement, noté « η », est le paramètre clef d'une cellule photovoltaïque. Il correspond au rapport entre la puissance maximale produite $P_{réelle}$ et la puissance incidente P_{inc} . Il est largement utilisé pour comparer les cellules entre elles.

Malgré l'importante efficacité d'absorption des photons visibles, le rendement théorique maximal d'une cellule à simple jonction PN est limité. Il a été calculé par Shockley et Queisser comme étant de $\sim 33\%$ ²⁰. Les principales pertes en puissance sont dues à la discordance entre l'énergie des photons incidents, dont l'énergie varie entre 0,5 et 2,9 eV (spectre solaire), et le gap du semi-conducteur. En effet, les photons d'énergie inférieure au gap ne sont pas absorbés, donc perdus, et ceux dont l'énergie est supérieure vont céder l'excès de leur énergie en énergie thermique et non électrique. Ce phénomène entraîne une augmentation de la température de la cellule, réduisant son efficacité. Il est à noter que d'autres phénomènes, liés à la qualité du matériau, contribuent également à réduire le rendement tel que la recombinaison des paires électrons/trous.

Le modèle de Shockley et Queisser permet donc d'établir le rendement maximal possible d'une cellule en fonction du gap du semi-conducteur lorsque celle-ci est éclairée par un rayon solaire sous masse d'air de 1,5 G. Cette limite de rendement est présentée sur la *Figure 1.4* et montre également les rendements obtenus avec les semi-conducteurs à simple jonction les plus communs.

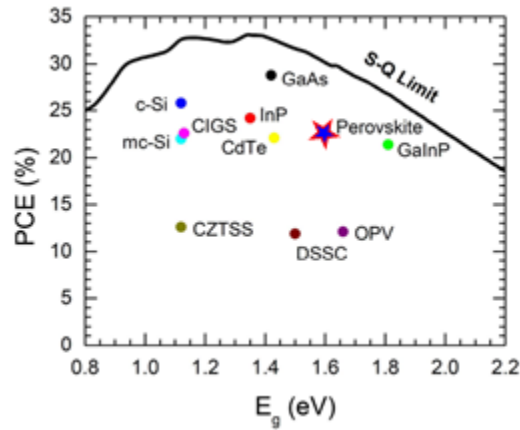


Figure 1.4 : Limite de rendement de Shockley-Queisser en fonction du gap en considérant le rayonnement solaire (AM 1,5 G)²¹⁻²².

Plusieurs concepts et architectures de cellules, en cours d'étude, permettent de repousser cette limite telles que les cellules solaires à multi-jonctions. Ces dernières combinent les matériaux avec différentes valeurs de gap électronique. Chaque matériau est choisi pour absorber la lumière à une énergie spécifique du spectre solaire. Le courant total généré est ainsi grandement amélioré.

1.2.2 État de l'art des cellules solaires

Il existe un très grand nombre de technologies basées sur l'effet photovoltaïque. Beaucoup sont encore en phase de recherche et de développement. Le National Renewable Energy Laboratory (NREL) met à jour très régulièrement (deux fois par an) un graphique qui montre l'évolution des rendements records pour la majorité des technologies dans le domaine photovoltaïque depuis 1976 jusqu'à présent (cf. [Figure 1.5](#)). Les rendements présentés ont été évalués selon un protocole standard international de mesure par des laboratoires indépendants²³. Les différentes familles de technologies sont indiquées par des couleurs différentes : les cellules de silicium cristallin, les cellules d'arséniure de gallium à jonction unique, les cellules multi-jonctions, les technologies à couches minces et les technologies émergentes. Quelques 28 sous-catégories différentes sont indiquées par des symboles colorés distinctifs. Le record du monde le plus récent pour chaque technologie est mis en évidence le long du bord droit dans un drapeau qui contient l'efficacité et le symbole de la technologie.

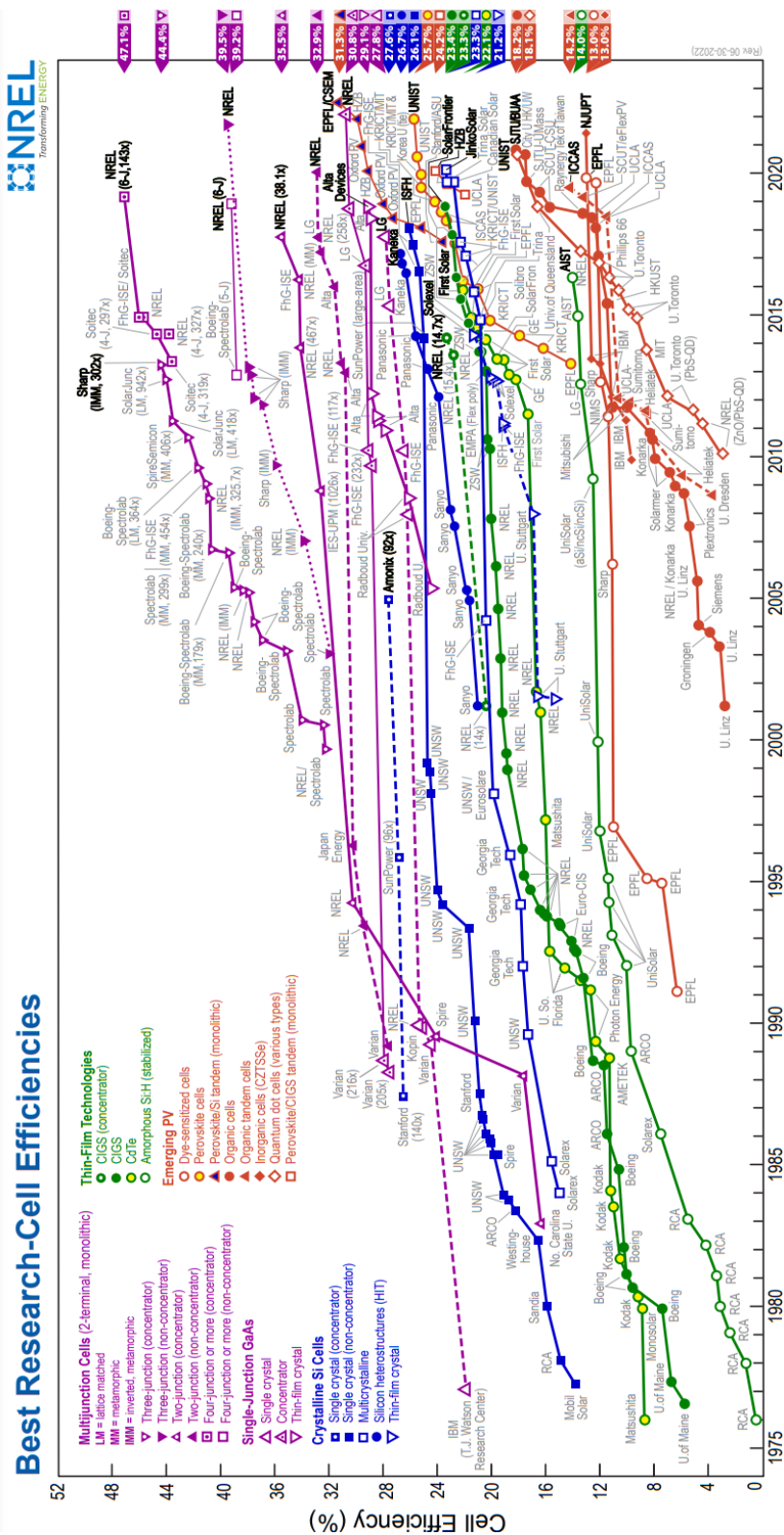


Figure 1.5 : Rendements records des efficacités de cellules solaires et modules photovoltaïques depuis 1976 à 2022, classés par technologie²⁴.

Le graphique présenté sur la *Figure 1.5*, illustre parfaitement à la fois la grande diversité de technologie photovoltaïque, mais également les progrès constants réalisés, année après année, sur les performances en rendement.

Pour apporter plus de clarté, cet éventail de technologie peut se diviser autrement en quatre grandes familles : les cellules au silicium cristallin, les cellules à base de couches minces, les cellules photovoltaïques à base organique et les cellules hybrides.

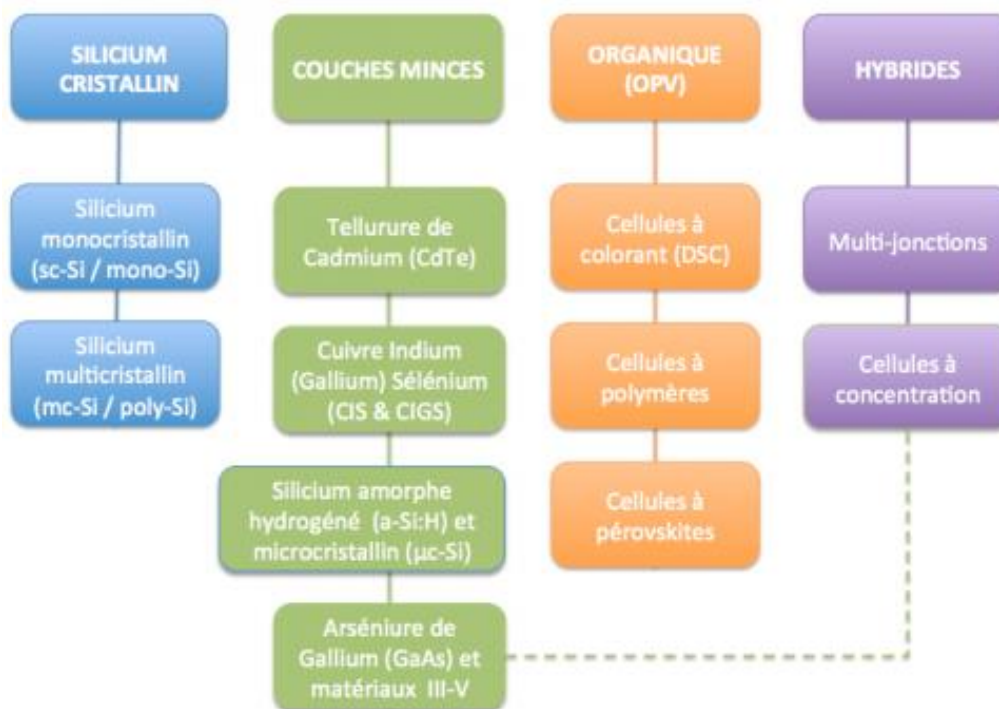


Figure 1.6 : Classification des principales technologies de cellules solaires : Silicium cristallin, couches minces, Organique et hybride²⁵.

Les cellules au silicium cristallin, pour lesquelles l'élément actif est le silicium dopé, sont la technologie la plus ancienne et la plus répandue sur le marché (>80% du marché des matériaux utilisés dans la fabrication des panneaux solaires), du fait de sa robustesse et de ses performances en rendement et possède une durée de vie de plusieurs dizaines d'années. C'est une technologie mature qui a profité d'importants investissements, que ce soit pour la transformation du silicium, l'élaboration des cellules ou bien l'assemblage des modules. Les cellules au silicium cristallin se déclinent en 2 catégories : celles réalisées en silicium

monocristallin et celles en silicium polycristallin. Les cellules solaires à base de silicium monocristallin permettent d'atteindre un très bon rendement (20 %), mais ont un coût de production relativement élevée²⁶.

En effet, le monocristal est réalisé selon le procédé de Czochralski qui est une méthode de cristallogenèse à la fois délicate et énergétiquement coûteuse^{27,28}. Bien que cette technique soit bien connue et utilisée dans l'industrie de la micro-électronique, les monocristaux obtenus sous forme de barreaux limitent les dimensions d'une cellule solaire à la taille d'un wafer de silicium. Les cellules solaires à base de silicium polycristallin sont, quant à elles, plus simples à produire et par conséquent, moins chères.

Le polycristal est obtenu par refonte de bloc de silicium purifié, puis refroidi dans une lingotière rectangulaire. Bien que les rendements ($\eta \sim 11-15\%$) soient moins élevés, il présente l'avantage d'être moins sensible que le silicium monocristallin à température ambiante. C'est pour cela qu'ils sont utilisés majoritairement dans les zones géographiques où l'ensoleillement est important²⁹.

Les cellules solaires à base de film mince sont composées d'une fine couche de quelques microns d'épaisseur d'un matériau semi-conducteur déposé par vaporisation sur un substrat, tel que du verre (solide), du plastique (souple) ou du métal (souple). Les matériaux semi-conducteurs majoritairement utilisés sont le silicium amorphe hydrogéné (a-Si : H), le tellure de cadmium (CdTe), le cuivre indium gallium (di) sélénium (CIGS) et le sulfure de cuivre, de zinc et d'étain (CZTS). Contrairement aux cellules en silicium cristallin dont l'épaisseur est comprise entre 200 et 300 μm , elles offrent l'avantage d'être plus légères, plus souples dans de nombreux cas et plus simple à fabriquer donc moins chères. En contrepartie, les rendements de ce type de cellules sont faibles et leurs performances s'altèrent rapidement dans le temps. Cependant, elles possèdent des retours énergétiques (temps nécessaire pour qu'une cellule solaire génère autant d'énergie qu'il en aura fallu pour la produire) bien plus rapides que le silicium cristallin³⁰.

Ci-dessous, sont présentées les principales technologies de cellules solaires à base de film mince développées :

- **Le silicium amorphe hydrogéné** : est utilisé dans les cellules de jonction p-i-n. Cette structure a atteint un rendement proche de 10% pour les cellules commerciales et de 21,5 % en laboratoire³¹. Cependant, l'efficacité de ces cellules solaires est fortement affectée sous l'effet de la lumière, créant des liaisons pendantes qui agissent comme des pièges à porteurs de charges et induit une perte des performances de 10% à 20 % sur les premiers mois d'exploitation.
- **Le tellure de cadmium** : a des rendements de l'ordre de 12,5 % pour des cellules commerciales, présente un rendement de 18,7 % sur une cellule expérimentale de la société First Solar. Le tellure est un élément rare et le cadmium est très toxique. Ce type de cellule solaire est moins sensible aux variations de température ambiante par rapport aux cellules cristallines (perte de 3 % de leur puissance par tranche de 10 °C supplémentaires, contre 5 % pour les cellules cristallines) et présente l'avantage d'une très grande stabilité dans le temps^{32,33}.
- **Le cuivre indium gallium (di)selenium (CIGS)** : les cellules CIGS sont composées de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. La couche de 1 à 2,5 µm d'épaisseur est dopée p et est recouverte d'un matériau de type n, par exemple du sulfure de cadmium (CdS) (épaisseur de seulement 40 à 70 nm). Le meilleur rendement obtenu est de 20,4 % (meilleurs rendements pour une structure mince à bas coût) sur une structure rigide et de 19% sur une structure souple. La sensibilité thermique de ce type de cellule est très faible (moins bien que le CdTe). Aucun élément toxique n'est utilisé, ce qui permet de limiter les impacts environnementaux ou sanitaires.
- **Le sulfure de cuivre, de zinc et d'étain** : Les cellules CZTS sont composées de cuivre, de zinc, d'étain, de soufre et de sélénium, de formule Cu_2ZnSnS_4 . Leurs propriétés optiques sont assez similaires que celles au CIGS, mais elles ont l'avantage d'être composées d'éléments abondants (à l'inverse du tellure ou de l'indium) et non toxiques pour la santé. D'autre part, les composés sont bien moins coûteux. Cependant, le rendement expérimental atteint à peine 11,1 %, soit la moitié de celui des cellules CIGS.
- **L'Arséniure de Gallium (GaAs)** : C'est un système de référence pour les cellules solaires à couches minces. Ils présentent de très hauts rendements en laboratoire sur des dispositifs à jonction unique (30 %). Ils présentent l'avantage d'être légers, flexibles et

présentent une bonne résistance thermique, et continuent de produire de l'électricité sous des conditions météorologiques médiocres : pluie, nuage, etc. Ils sont utilisés principalement pour des applications spatiales. Cependant, la production des cellules solaires à base de GaAs reste coûteuse et nécessite un processus de conditionnement bien maîtrisé.

Afin de continuer à réduire le coût de fabrication et d'optimiser le retour énergétique, de nombreuses recherches se sont orientées vers les cellules photovoltaïques dites organiques^{34,35}. Ces dernières sont composées de molécules organiques sur l'ensemble de la couche active. Les intérêts de cette filière sont la simplicité et la faible consommation d'énergie des processus de fabrication (sérigraphie, enduction centrifuge ou jet d'encre), à partir de matériaux abondants et peu chers, ainsi que le dépôt sur des substrats flexibles dans une large gamme de couleurs. De plus, les quantités de matériaux utilisés sont relativement petites, les films ayant des épaisseurs de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Enfin, l'ingénierie moléculaire permet d'adapter les valeurs du gap existant entre les orbitales HOMO et LUMO et, par conséquent, d'optimiser l'absorption dans la gamme énergétique du spectre solaire. Contrairement à un semi-conducteur cristallin, qui nécessite un dopage pour acquérir des propriétés de donneur ou accepteur d'électrons, un semi-conducteur organique n'est pas dopé. En effet, il est composé d'un mélange de matériaux d'électronégativités différentes. Plus un matériau sera électronégatif, i.e., plus il aura la capacité d'attirer vers lui les électrons, plus son caractère accepteur d'électrons sera renforcé, et vice-versa pour les matériaux à caractère donneur. Étant donné l'absence de zones de charge d'espace, les phénomènes de recombinaison sont bien plus présents que dans les cellules plus traditionnelles. Les rendements obtenus à ce jour sont donc plus faibles. D'autre part, les durées de vie actuelles varient de quelques dizaines d'heures à quelques mois^{36,33}. Il en existe principalement de trois types : les cellules photovoltaïques à colorant, les cellules à base de polymères et celles à base de pérovskite.

Les cellules à colorant, appelées cellule de Grätzel, sont constituées d'un sandwich d'oxyde de titane, de pigment photosensible (colorant) et d'un électrolyte à base d'iode, liquide ou gélifié³⁷. Elles peuvent être imprimées sur des substrats variés et notamment sur les matières plastiques. Les rendements de l'ordre de 3 à 5% restent leur point faible aujourd'hui.

Les cellules à base de polymère, également appelées cellules plastiques, sont, d'un point de vue de leur principe de fonctionnement, très similaires aux cellules à colorant. La principale différence concerne le matériau absorbeur qui peut être constitué soit de petites molécules organiques (phtalocyanines, des pollyaciennes ou des squarènes combinées avec des perylènes ou des fullerènes comme accepteur), ou bien des molécules à longue chaîne (polymères de type P3HT, MDMO-PPV, PEDOT:PSS, PET, PC61BM, PCDTBT...) combinées avec des dérivés des fullerènes comme accepteurs (e.g., PC60BM, PC70BM). Les rendements sont également de l'ordre de 3 à 5 %.

Les cellules solaires à pérovskites sont une technique émergente et extrêmement prometteuse. Elle est en constante évolution et bénéficie de toutes les attentions du monde scientifique. L'augmentation spectaculaire des rendements observés depuis 2009 explique cet intérêt. Ce matériau, dont l'étude fait l'objet de cette thèse, sera détaillé dans la section suivante.

Les cellules solaires hybrides, telles que les cellules à multi-jonctions et à concentration, sont une voie également prometteuse dans le domaine du photovoltaïque. Les cellules à multi-jonctions permettent d'augmenter l'efficacité photovoltaïque sur l'ensemble du spectre solaire tout en réduisant les pertes et ainsi, d'obtenir de meilleurs rendements.

Pour cela, plusieurs semi-conducteurs à simple jonction PN, possédant des gaps différents, sont empilés et ordonnés de manière que leurs gaps soient décroissants, depuis la face avant jusqu'à la face arrière, pour que chaque gamme d'énergie des photons soit absorbée efficacement. La structure est optimisée pour que les photons de plus haute énergie soient absorbés par des cellules à hauts gaps afin de limiter les pertes par thermalisation et transmission. Le rendement théorique maximal qui peut être atteint par une cellule composée d'un nombre infini de jonctions est de 86.2%³⁸. Le plus haut rendement obtenu en laboratoire

est de 39.2% avec une cellule à six jonctions ($\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.33}\text{In}_{0.49}\text{P}$ / $\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}$ / GaAs / $\text{Ga}_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{As}$ / $\text{Ga}_{0.66}\text{In}_{0.34}\text{As}$ / $\text{Ga}_{0.42}\text{In}_{0.58}\text{As}$)³⁹. Ce type de cellule, extrêmement performant, peut être couplé à un système optique permettant de focaliser le rayonnement solaire sur une petite surface. Les cellules équipées d'un tel système, appelé concentrateur, utilisent donc un espace restreint, de l'ordre du millimètre carré, allégeant à la fois les procédures et le coût d'installation. Le système de concentration le plus utilisé est la lentille de Fresnel qui permet d'avoir un ensemble assez compact. Ces lentilles sont typiquement faites de SOG (Silicone-On-Glass, silicone sur verre) matériau réputé pour sa durabilité dans des conditions d'opération typiques du photovoltaïque (exposition aux UV, variations de température importantes, présence d'humidité, durée de mission longue...), et permettent d'atteindre une efficacité optique d'environ 90%⁴⁰. Des optiques réfléchives, telles que des miroirs paraboliques, peuvent également être utilisées.

Ces miroirs sont généralement en aluminium recouvert d'un film en argent et permettent d'atteindre des efficacités optiques de l'ordre de 95%⁴¹. L'utilisation de concentrateur nécessite un système permettant d'aligner l'optique avec l'illumination directe du soleil. Un rendement record de 47,1% a pu être obtenu avec une cellule à six jonctions couplées avec un concentrateur (*Figure 1.7*) permettant d'augmenter, 143 fois la densité de puissance solaire³⁹.

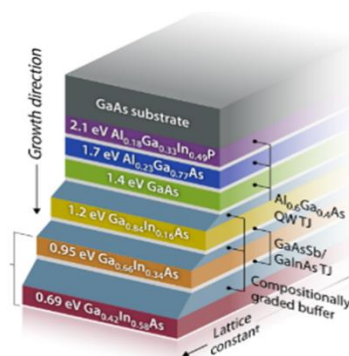


Figure 1.7 : Structure de cellule à six jonctions ($\text{AlGaInP}/\text{AlGaAs}/\text{GaAs}/\text{GaInAs}/\text{GaInAs}/\text{GaInAs}$) ayant atteint une efficacité de 47.1 %³⁹.

1.3 LES MATERIAUX PEROVSKITES

1.3.1 Description et définition de la pérovskite

Le terme pérovskite désigne à l'origine un minéral, d'aspect grisâtre et de forme cubique qui est composé d'oxyde de titanate de calcium (CaTiO_3) (cf. *Figure 1.8-A*). Elle est découverte par A.B. Kemmerer durant une expédition en 1839, dans les montagnes de l'Oural en Russie. Dans la même période, ce minéral a été étudié par minéralogiste Gustave Rose qui la nomma pérovskite, en l'honneur de Lev Alexeïevitch Perovski⁴². Plusieurs variétés de matériaux avec une structure cristalline similaire au CaTiO_3 sont découvertes et étudiées pour leurs propriétés physiques telles que la ferroélectricité⁴³, la ferroélasticité⁴⁴, le ferromagnétisme⁴⁵.

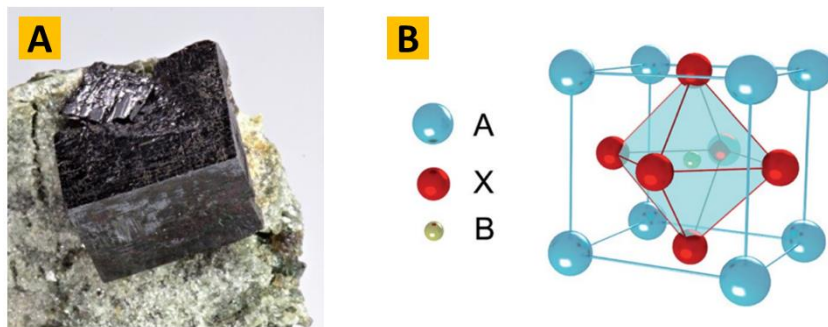


Figure 1.8 : A) Photographie d'un cristal de CaTiO_3 . B) Structure générale d'une pérovskite avec $A = \text{Ca}$, $B = \text{Ti}$ et $C = \text{O}$.

Plusieurs années après la découverte du CaTiO_3 , Christian Moller montre que cet oxyde de pérovskite cristallise dans une structure orthorhombique à température ambiante avec $a = 5.367 \text{ \AA}$, $b = 7.644 \text{ \AA}$, $c = 5.444 \text{ \AA}$, dans un groupe d'espace Pcmn ⁴⁶. La structure cristalline se décrit comme des octaèdres TiO_6 liés par leurs sommets dans les 3 directions de l'espace. Les interstices présents entre les octaèdres de TiO_6 contiennent les cations Ca^{2+} . L'appellation « pérovskite » désigne alors les matériaux qui ont une structure cristalline similaire au CaTiO_3 formulée généralement par la structure chimique ABX_3 où A et B sont principalement des cations et X un anion (cf. *Figure 1.8-B*⁴⁷). Pendant plusieurs décennies, les oxydes de pérovskites (avec $X = \text{O}^{2-}$) sont largement étudiés. La flexibilité chimique de ce matériau a

permis de décliner la formule avec le remplacement de l'oxyde par des chalcogènes tels que $X = S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$ ou des halogènes comme le $X = Cl^-, Br^-, I^-$. Énormément de combinaisons d'anions et de cations sont possibles pour obtenir une pérovskite. La formation d'une pérovskite nécessite tout de même certaines conditions afin d'exister : une neutralité chimique entre les éléments A, B et X, une bonne stabilité octaédrique et satisfaire le facteur de tolérance de Goldschmidt⁴⁸.

1.3.2 Histoire des pérovskites

Depuis les années 40, la famille des oxydes de pérovskites a connu une expansion spectaculaire lorsque les propriétés ferroélectriques de la pérovskite de $BaTiO_3$ ont été démontrées en 1946⁴⁹. Des années 40 jusqu'aux années 2000, plusieurs composés d'oxyde de pérovskites sont découverts. Pour en citer seulement quelques exemples : le $BaTiO_3$ et le $Pb_3MgNb_2O_3$ pour les condensateurs, $PbZrTiO_3$ pour les composés piézoélectriques et/ou les supraconducteurs, $Ba_2Cu_3O_3$. Dans la même période, la première pérovskite bidimensionnelle, de formule générale $Bi_2A_{n-1}BnO_{3n+3}$ voit le jour⁵⁰. Elle présente des propriétés ferroélectriques et une conductivité ionique importante. Bien que les oxydes de pérovskites aient été fortement étudiés à cette période, un autre type de pérovskite fut synthétisé en 1884 : la pérovskite hybride halogénée 2D $(CH_3NH_3)_2CuCl_4$. Cette structure chimique est appelée « hybride », car le cation A correspond à une molécule organique et nommée « halogénée », car l'anion X correspond à un halogène (I^-, Br^-, Cl^-). Quelques années plus tard, les premières pérovskites 3D halogénées à base de plomb de type $CsPbX_3$ sont synthétisées et c'est beaucoup plus tard que la structure cristallographique et les propriétés optoélectroniques de ces composés sont reportées^{51,52,53}. En 1958, Weber substitue le cation monovalent de Cs^+ par une molécule organique permettant d'obtenir la première pérovskite hybride halogénée 3D de $CH_3NH_3PbI_3$ ⁵⁴. Les premières études sont alors portées sur les pérovskites hybrides halogénées 3D de la structure chimique $(CH_3NH_3)PbX_3$ avec X correspondant aux halogènes : I^-, Br^-, Cl^- ⁵⁴. La pérovskite hybride halogénée 2D $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MnCl_4$ a également montré des propriétés de luminescences permettant de concevoir la première LED avec un rendement de 0.11%⁵⁵. Les pérovskites halogénées suscitent alors un engouement depuis les années 90, car elles montrent, encore aujourd'hui, des propriétés optoélectroniques fascinantes qui font

d'elles des candidates sérieuses pour plusieurs domaines d'activité tels que celui des diodes et le photovoltaïque. En effet, la première cellule solaire à base de pérovskite halogénée 3D ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ou (MAPI) atteint 3.8% et est considéré comme la référence pour cette classe de matériau¹¹. Depuis, une course aux rendements des cellules solaires à base de pérovskite se poursuit et atteint un rendement record de 25,5%⁵⁶. Les propriétés optoélectroniques de MAPI permettent l'absorption de la totalité du spectre solaire partant du visible au proche infrarouge. Cependant, elle reste instable aux variations de températures et à l'humidité dans l'air. Des alternatives sont proposées telles que les pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, FAPbBr_3 , CsPbBr_3 . Elles sont plus stables aux conditions atmosphériques mais leurs largeurs d'absorption spectrale réduit fortement les rendements externes lorsqu'elles sont utilisées comme couches actives dans les cellules solaires. La question de l'utilisation du cation métallique de plomb dans la structure chimique de la pérovskite halogénée reste un débat pour des raisons de toxicité et d'impact environnemental. Plusieurs pérovskites sont synthétisées en remplaçant le plomb par d'autres cations métalliques tels que Sn^+ , Sb^+ , Ti^+ , Ge^+ ou Cu^+ . Le plus haut rendement externe atteint actuellement est de 11,22% pour une cellule solaire à base de FASnI_3 ⁵⁷.

Dans cette thèse, les pérovskites présentant de hauts rendements, c'est-à-dire, les systèmes multi-cations et à halogènes mixtes à base de plomb seront étudiés.

1.3.3 Les pérovskites halogénées à base de plomb

On a vu dans la partie précédente que les pérovskites halogénées à base de plomb suscitent un intérêt majeur pour leurs propriétés optoélectroniques considérables dans les dispositifs d'absorption ou d'émission lumineuse. Dans cette partie, nous allons faire une description structurale et exposer les propriétés optoélectroniques ainsi que les problématiques d'instabilité du matériau sur lequel nous avons réalisé nos investigations en laboratoire et en synchrotron : les pérovskites triple-cations halogénées mixtes à base de plomb (TC-MHP).

1.3.3.1 Propriétés structurales

Les pérovskites hybrides à base de plomb sont composées d'une partie organique et inorganique dans une structure générale $APbX_3$, avec A un cation organique ou inorganique monovalent tels que le méthylammonium (CH_3NH_3 , « MA »), le formamidinium ($CH(NH_2)_2^+$, « FA »), Cs^+ , Rb^+ ou K^+ . Les pérovskites qui possèdent un unique halogène sur le site X, sont appelées pérovskites « pures », telles que $MAPbI_3$ (MAPI) et $MAPbBr_3$. Certains problèmes liés à leurs stabilités structurales et chimiques, qui seront décrits plus en détail dans la partie suivante, poussent à trouver des voies permettant de consolider la structure chimique afin de limiter leur altération. En effet, la flexibilité chimique permet de synthétiser des pérovskites dont les sites A, comme les sites X, peuvent contenir respectivement plusieurs cations et plusieurs halogènes, ce qui permet de proposer de nouveaux composés. Par exemple, une pérovskite avec un cation organique et plusieurs anions halogénés telle que le $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$ est appelée pérovskite hybride mixte⁵⁸. Dans le cas d'une pérovskite possédant plusieurs cations (organique et inorganique), elle est nommée pérovskite hybride multi-cations mixtes. C'est le cas de $MAFACsPb(I_{1-x}Br_x)_3$ qui est la pérovskite étudiée dans cette thèse⁵⁹. Les propriétés optoélectroniques de ce type de composé sont très fortement étudiées et extrêmement attractives pour les dispositifs d'émission ou d'absorption lumineuse.

1.3.3.2 Propriétés optoélectroniques et structure cristalline des pérovskites à base de plomb

1.3.3.2.1 Pérovskite à base de plomb mono-cation

L'activité de recherche dédiée aux pérovskites à base de plomb, $APbX_3$, ne cesse de croître depuis qu'elles ont montré des propriétés optoélectroniques surprenantes. En 2003, des études portées sur la structure électronique sur une pérovskite 3D de MAPI et une pérovskite 2D de $(BA)_2PbI_4$ ont montré que la famille des pérovskites hybrides ont un gap direct⁶⁰. Cette caractéristique électronique, commune aux pérovskites hybrides, permet d'atteindre des coefficients d'absorption importants sur l'ensemble du spectre solaire partant du visible aux proches infrarouges. Par exemple, la pérovskite halogénée mixte de MAPI a des coefficients d'absorption ($\sim 10^4$ - 10^5 cm^{-1}) qui rivalisent avec des semi-conducteurs de référence tels que

l'arséniure de gallium (GaAs). De plus, la flexibilité chimique des pérovskites à base de plomb, permet d'ajuster l'énergie du gap entre 400 et 800 nm.

Le MAPI a une énergie de gap de 1.55 eV appropriée pour les systèmes de cellule solaire. Cette propriété permet l'absorption de la quasi-totalité du spectre solaire. En revanche, lorsque l'iode est remplacé par du brome, l'énergie du gap s'élève à 2.2 eV et l'absorption spectrale du spectre solaire est diminuée. La nature de l'halogène joue donc un rôle décisif pour la propriété électronique de la pérovskite. Le mélange d'halogènes dans une pérovskite hybride à base de plomb $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)$ permet d'ajuster l'énergie du gap entre 1.55eV (~800 nm) avec $x=0$ et 2.2 eV(~550) avec $x=1$ ⁶¹. La structure cristallographique est fortement liée avec la proportion des halogènes. En effet, le MAPI cristallise dans une structure tétragonale et l'ajout d'une faible proportion de brome ($x\sim 0.17$) dans la structure chimique induit une transition structurale vers une phase cubique. Passé cette proportion de brome, la pérovskite mixte cristallise uniquement dans une phase cubique à température ambiante et l'addition continue de brome induit une contraction linéaire du paramètre de maille. La stabilité thermique des phases cristallines est également à prendre en considération pour les applications photovoltaïques. Par exemple, MAPI subit des transitions de phase en fonction de la température : de la structure cubique (Pm-3m) à $T > 330$ K, il subit une transition de phase vers une phase tétragonale (I4/mcm) à $T < 330$ K puis passe dans une phase Orthorhombique (Pnma) à $T < 160$ K⁶². La transition de cubique/tétragonale de MAPI est atteignable pour de faibles élévations de température et correspond à des températures atteignables pour des cellules solaires en conditions d'utilisation réelles (-40°C et $+80^\circ\text{C}$)⁶³. D'autres pérovskites hybrides mono-cations sont proposées avec des propriétés optoélectroniques tout aussi intéressantes telles que FAPbI_3 (ou FAPI). En effet, son gap de 1.48 eV (870 nm) permet d'élargir davantage l'ouverture spectrale, comparé à la MAPI. Bien que cette structure chimique soit intéressante, elle se désagrège rapidement dans une phase photo-inactive non-pérovskite à température ambiante, communément appelée « phase jaune », ou en « phase noire », photo-active mais extrêmement sensible à l'humidité^{59,59}. Pour revenir à la pérovskite mixte de $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)$, l'équipe de Hoke a observé une instabilité structurale et optoélectronique, lorsqu'un film mince de pérovskite $\text{MAPb}(\text{I}_{0.40}\text{Br}_{0.6})_3$ est irradié par une source de lumière visible⁵⁸. Une activité intense se porte alors sur les études des mécanismes d'instabilité afin de proposer des

solutions telles que la consolidation de la structure chimique par l'ajout de plusieurs cations.

1.3.3.2.2 Pérovskite à base de plomb multi-cations

La partie précédente expose les inconvénients liés particulièrement aux pérovskites dites « pures », c'est-à-dire contenant un unique halogène. Pour résumer, MAPbBr₃ possède un gap de 2.2 eV, ce qui impacte fortement le rendement externe d'une cellule solaire. MAPI possède un gap idéal permettant une large absorption spectrale mais, comme expliqué précédemment, la structure cristallographique est très sensible aux variations de température. La FAPI possède une largeur spectrale d'absorption encore plus importante que le MAPI, mais présente une instabilité cristallographique et chimique sous des conditions atmosphériques. Enfin, la pérovskite hybride mixte MAPb(I_{1-x}Br_x) permet d'ajuster facilement le gap, mais reste très sensible à l'illumination solaire.

Depuis que ces observations ont été faites, une course pour la consolidation de la structure cristalline et la stabilisation des propriétés optoélectroniques est en marche. En effet, plusieurs laboratoires dirigent leurs activités vers une première pérovskite hybride dite « multi-cations » avec un composé MAFAPbI₃ où le site A est occupé par plusieurs cations. Cette structure chimique permet de cristalliser le cation FA⁺ dans sa phase noire, permettant d'obtenir une largeur spectrale d'absorption plus importante. Par la suite, l'incorporation d'une faible quantité de MAPbBr₃ dans le FAPI permet d'obtenir la pérovskite hybride mixte multi-cation MAFAPb(I_{1-x}Br_x)₃. Son utilisation comme couche active dans un système de cellule solaire a permis d'obtenir un rendement externe proche de 20%⁶⁴. Malgré le haut rendement atteint, la formation d'une phase jaune, cette fois ci, sous la forme de PbI₂, est présente. Cette dernière possède un gap d'énergie très faible et agit donc comme un piège à porteurs de charges photo-générés qui se recombinaient sur ces phases. Cela réduit considérablement les propriétés optoélectroniques et impacte fortement le rendement externe des cellules solaires. Il y a quelques années, Saliba et son équipe ont proposé de consolider la structure chimique des pérovskites mixtes halogénées avec l'ajout d'un cation de Cs⁺ en très faible quantité, permettant d'obtenir la pérovskite triple-cations mixte halogénée CsMAFAPb(I_{1-x}Br_x)₃⁵⁹. L'ajout de cation Cs⁺ de faible rayon atomique (1.81 Å), comparé aux cations organiques MA (2.70 Å) et FA (2.79 Å), permet d'augmenter la qualité cristalline de la pérovskite et par conséquent,

d'éviter la formation de la phase jaune PbI_2 . De plus, la stabilité de la structure cristallographique et des propriétés optoélectroniques sont conservées lorsque la pérovskite triple-cations mixtes est exposée en continu à l'humidité de l'air à une température de 130°C sur plusieurs heures. Ce premier élan a inspiré d'autres pérovskites triple-cations mixtes telles que des pérovskites avec un cation de Rb^+ dont le composé RbCsMAFA a atteint 20,6 % de rendement externe.

1.3.4 Stabilité des pérovskites halogénées

La partie précédente était dédiée à la description des propriétés structurales et optoélectronique des pérovskites halogénées. Malgré le fait que ces matériaux présentent des propriétés intéressantes telles que des coefficients d'absorption importants, des diffusions de porteurs de charges sur de longues distances, de faibles énergies de liaison des excitons et un gap ajustable, ils restent instables aux conditions atmosphériques, telles que : l'humidité, la température, l'illumination^{65,66,67}. Une cellule solaire est intéressante à produire à grande échelle lorsque sa durée de vie dépasse 25 ans d'utilisation. Cependant, l'instabilité des pérovskites est la cause principale qui ralentit la production de cellules solaires à base de pérovskites à grande échelle. En effet, les cellules solaires à base de pérovskites maintiennent de bonnes performances sur plusieurs centaines d'heures d'utilisation mais elles se dégradent sur le long terme⁶⁸.

Une forte activité est dédiée à la compréhension des mécanismes de dégradation afin de progresser vers leur industrialisation. Dans cette partie sont exposées les principales causes d'instabilité et les mécanismes liés.

1.3.4.1 Stabilité à l'humidité

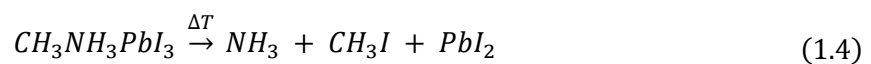
L'exposition d'une pérovskite à l'air montre des instabilités chimiques. Prenons la MAPI comme référence. Il est connu pour sa dégradation sous forme de phase non-pérovskite photo inactive PbI_2 de par sa nature fortement hygroscopique⁶⁹. L'équipe de Zhao se penche sur le sujet afin de comprendre les mécanismes de dégradation liés à l'humidité⁷⁰. Elle propose une réaction d'oxydo-réduction qui se déroule en plusieurs étapes. Lorsque la MAPI est exposée à l'air, elle se transforme en $\text{MA}_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, puis se décompose en MAI et PbI_2 de manière non-

réversible.

Dans le cas d'une forte présence d'eau, le MAI peut être expulsé du cristal. La dégradation par l'humidité du MAPI peut être également réversible s'il forme des monohydrates de ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). En effet, par procédé de déshydratation, il est possible de retrouver le cristal à son état initial⁷¹. L'humidité affecte grandement la stabilité et les performances des cellules solaires à base de pérovskites.

1.3.4.2 Stabilité thermique

Les performances des cellules solaires à base de pérovskites doivent être conservées sur une longue durée pour des températures allant jusqu'à 85°C, afin de rivaliser avec d'autres technologies⁷². C'est pour cela que de nombreuses études sont consacrées à la compréhension des mécanismes de dégradation des pérovskites halogénées induits par l'élévation de température. Selon les travaux d'Emilio et son équipe, lorsque la MAPI est soumise à des variations de température dans une atmosphère d'azote, le cristal se décompose suivant la réaction suivante⁷³ :



En effet, l'augmentation de la température du MAPI induit une sublimation sous forme de NH_3 , CH_3I et forme une phase trigonale énergétiquement favorable : PbI_2 . Cette dégradation se fait par la rupture des liaisons ioniques de faibles énergies Pb-I-Pb dans les directions $\langle 100 \rangle$. Cette observation est entièrement liée à un effet thermique, car elle est réalisée sous atmosphère inerte et sèche. La température a un impact important sur la structure cristallographique des pérovskites halogénées. L'équipe de Conings a étudié cela par diffraction X sur un système multicouche à base de MAPI. Ce dernier est chauffé à 85°C pendant 24 heures sous plusieurs conditions atmosphériques : N_2 , O et à l'air. L'apparition d'un pic aux faibles angles correspondant aux pic de diffraction $\text{PbI}_2(100)$ est observée uniquement à l'air⁷². Une investigation sur la composition chimique est réalisée par une mesure HAXPES sur une MAPI chauffée à 200°C pendant 20 minutes et observe que le ratio entre I:Pb passe de 3 à 2 et que le ratio N:Pb passe de 1 à 0⁷⁴. Cette évolution rapide s'explique par le fait que le MAPI s'est

entièrement dégradée en phase jaune de PbI_2 et conforte le mécanisme de dégradation proposé par l'équipe d'Emilio.

1.3.4.3 Stabilité de la pérovskite sous illumination

Les pérovskites hybrides sont les matériaux qui présentent des rendements qui rivalisent avec le photovoltaïque à base de silicium. Cependant, pour que les cellules solaires soient rentables à long terme, elles doivent pouvoir maintenir leurs performances quasiment constantes sur plusieurs dizaines d'années d'utilisation. Les cellules solaires à base de pérovskites fournissent d'excellentes performances, mais leur exposition à la lumière induit une baisse significative des performances sur quelques centaines d'heures d'utilisation. Une activité importante est dédiée à cette problématique afin de comprendre les causes des baisses de performance. Bien que l'illumination ait des répercussions sur les performances des cellules, dans certaines situations, elle peut avoir des aspects avantageux pour les performances optoélectroniques des pérovskites. Dans cette partie, les effets de l'illumination sur les pérovskites halogénées sont exposés.

1.3.4.3.1 Défauts et migration ionique

Les films de pérovskites hybrides synthétisés par voie chimique contiennent une densité de défauts ioniques importantes à l'état initial (10^{17} - 10^{18} cm^{-3})^{75,76}. Dans le cas des films de MAPI, la présence de défauts de Schottky et de Frenkel sont démontrés⁷⁷. Les défauts de Schottky sont composés d'une lacune anionique et d'une lacune cationique et les défauts de Frenkel sont constitués d'un ensemble formé d'une lacune (cationique ou anionique) et d'un ion (anion ou cation) interstitiel (cf. [Figure 1.9](#)⁷⁸).

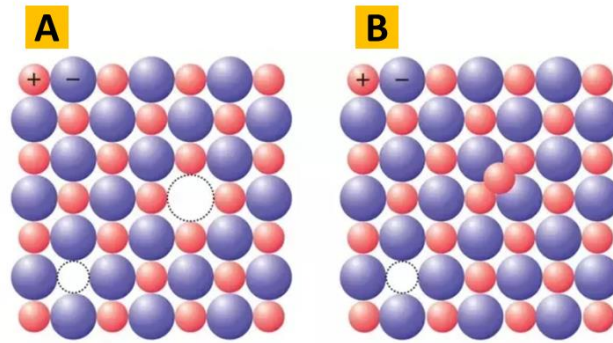


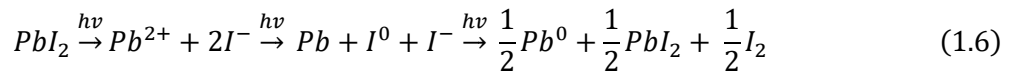
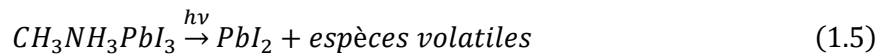
Figure 1.9 : Schéma de type de défauts dans un cristal : a) Défauts de Schottky. b) Défauts de Frenkel.

La localisation des états de défauts a une importance cruciale dans les processus de recombinaison des porteurs de charges. Lorsque ces défauts impliquent des niveaux électroniques qui se situent autour de la bande de conduction ou de valence, cela n'impacte pas le rendement quantique interne de la pérovskite. Cependant, s'ils sont localisés dans le gap de la pérovskite, ils agissent comme des états de pièges à porteurs de charges, induisant des processus de recombinaison non-radiative. Le rendement quantique interne de la pérovskite est affecté, d'autant plus que la densité d'état de pièges est importante.

Lorsqu'une cellule solaire à base de pérovskites est exposée à des stimuli tels que la lumière ou un champ électrique, ceux-ci induisent le déplacement des ions faiblement liés. Ce phénomène est appelé « migration ionique ». Il est mis en évidence par une mesure d'hystérésis d'une cellule solaire, à base de pérovskite MAPI, lorsqu'elle est soumise à un balayage de champs électriques⁷⁹. L'effet de l'hystérésis diminue lorsque la densité de défauts est faible⁸⁰. La dimension des grains est un facteur déterminant pour la densité de défauts ioniques. La migration ionique a un effet néfaste pour les propriétés de photoluminescence. Une étude portée sur un polycristal de MAPbBr₃ permet de visualiser directement la distribution élémentaire et le signal de photoluminescence avec une résolution spatiale par l'association multi-techniques XRF/PL lorsqu'elle est soumise à un champ électrique entre deux électrodes. Il est observé que l'halogène Br⁻ s'agglomère, de manière quasi-réversible, sur une des électrodes selon la polarité du champ appliquée et que la région fortement appauvrie en halogène induit une baisse de l'intensité de photoluminescence⁸¹. De nombreuses investigations sont menées afin de réduire la densité de défauts ioniques. Une solution étudiée depuis plusieurs années est la passivation par illumination lumineuse.

1.3.4.3.2 Illumination des pérovskite halogénées

Les défauts ioniques présents dans les films de pérovskites induisent une dégradation des performances qui est causée par la migration ionique induite par l'illumination. De nombreuses études sont réalisées, premièrement sur les deux pérovskites de référence, la MAPbI₃ et la MAPbBr₃. Elles sont exposées à un rayonnement important (~ 100 soleils) puis placées dans l'obscurité sur des temps d'exposition différents : t(min) = 0, 20, 40, 60 à une température de 45°C. Un photo-blanchissement continu est observé pour la MAPI, tandis que la MAPbBr₃ a conservé son aspect. Cette première observation permet de mettre en évidence la photo-stabilité importante de la MAPbBr₃ qui s'explique par les énergies de liaisons ioniques plus importantes pour le Br-Pb que le I-Pb⁸². La lumière incidente sur la pérovskite induit une photo-dégradation dont le mécanisme est composé de 3 étapes : la réaction irréversible avec la formation de la phase PbI₂, l'évaporation du CH₃I, NH₃ suivie de la photo-décomposition du PbI₂ en Pb⁰ et I₂ tel que le montrent les *Equations 1.5 et 1.6*⁸³:



Une étude dédiée au vieillissement d'une pérovskite a été réalisé sur MAPI exposée à différentes conditions pendant 24 h. : sous N₂, sous vide puis à l'air⁸⁴. L'échantillon se photo-dégrade lorsqu'il est sous vide ou à l'air. Les processus de dégradation sont différents selon l'atmosphère auquel est exposée la pérovskite. La photo-dégradation sous vide se produit par la sublimation du MAPI en composés volatils laissant derrière eux une phase PbI₂ et à l'air la pérovskite se décompose en cristaux de PbO, Pb(OH)₂ et PbCO₃. De plus, les propriétés optiques telles que le gap et l'absorption se voient fortement dégradées sous vide et à l'air. Finalement, la pérovskite est stable à la lumière lorsqu'elle est conservée sous atmosphère d'azote et son rendement quantique est conservé sur toute la durée de l'illumination. Cela montre que l'illumination ne crée pas de défauts ioniques supplémentaires. Par ailleurs, la lumière induit également de la dégradation photo-chimique qui se manifeste par le changement de la morphologie induite par l'exposition à la lumière blanche pendant des temps différents⁸⁵. La *Figure 1.10* montre des images MEB (Microscope Électronique à

Balayage) sur lesquelles sont observées l'apparition de de régions enrichies en iode (clusters) pendant le vieillissement photo-induit.

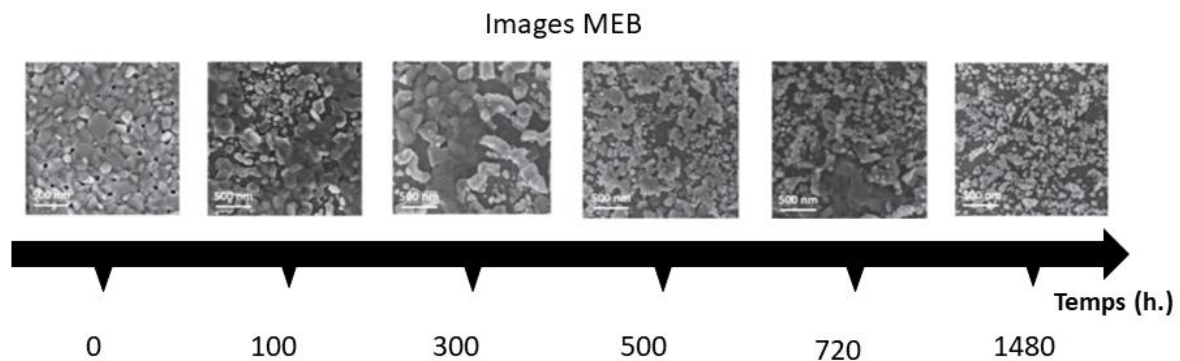


Figure 1.10 : Images MEB : Evolution de la morphologie photo-induite par lumière blanche sur un MAPI en fonction du temps.

D'autres structures chimiques telles que les pérovskites mixtes $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ sont proposées afin de prolonger leur stabilité dans des conditions atmosphériques, tout en permettant l'ajustement de leur gap, par le ratio I:Br, pour leur intégration dans les cellules solaires multi-jonctions. La pérovskite mono-cation mixte est très sensible à l'illumination, car les propriétés de photoluminescence changent après quelques minutes d'éclairage. En effet, le signal de photoluminescence s'accroît et subit un décalage d'absorption de 670 nm vers 738 nm. Ce comportement est causé par la ségrégation de l'iode qui forme des domaines enrichis en iode et d'énergie de gap plus faible qui sont énergétiquement favorables pour la recombinaison des porteurs de charges photo-générés. La photo-ségrégation est liée à la migration des halogènes et à la qualité cristalline. Finalement, la ségrégation des halogènes est réduite avec l'amélioration de plusieurs aspects de la pérovskite tels que la substitution du MA par du FA/Cs ou du MA/FA/Cs permettant de consolider davantage la structure cristalline et obtenir des dimensions de grains plus importantes et une densité de joints de grain plus faible, permettant la réduction de processus de recombinaison non-radiatives. Il a été montré que l'exposition des pérovskites double/triple-cations mixtes à une atmosphère d'oxygène permet de passiver davantage la densité de défauts ioniques par leur insertion dans les sites vacants⁸⁶. Depuis plusieurs années, un grand débat concernant l'aspect avantageux ou contraignant de l'illumination sur les propriétés optiques des pérovskites est encore sujet à controverse. L'étude

consacrée à la stabilité des pérovskites sous illumination est extrêmement importante pour avancer vers l'intégration des pérovskites halogénées comme couche active dans les systèmes de cellules solaires à l'échelle industrielle. En 2015, Tian et son équipe ont mené une étude sur les propriétés de photoluminescence sur un film de pérovskite pure de MAPbI_3 soumis à une irradiation laser de 514 nm en continu à puissance constante, pendant plusieurs minutes. Cette expérience a montré une croissance continue du rendement quantique à énergie d'émission constante, jusqu'à atteindre un seuil de saturation (photo-éclaircissement)⁸⁷. Ce comportement est souvent observé dans les pérovskites hybrides et s'explique avec la passivation de défauts électroniques par les porteurs de charges photo-générés⁸⁸. Stranks et son équipe avancent l'idée de la présence d'une forte densité de défauts ioniques et donc, de défauts électroniques, présents initialement dans le film de pérovskite synthétisé. Ils sont localisés au voisinage de la bande de conduction et agissent comme des pièges à électrons favorisant des recombinaisons non-radiatives. Durant l'irradiation du film de pérovskite, des porteurs de charges photo-générés passiveront les défauts électroniques et favoriseront des recombinaisons radiatives⁷⁵. Durant ce processus, le signal de photoluminescence croît jusqu'à atteindre un seuil de saturation correspondant à la baisse significative de la densité des défauts électroniques. L'accroissement du signal de photoluminescence jusqu'à sa saturation pendant l'illumination est donc associé au remplissage des défauts électroniques par les électrons photo-générés jusqu'à la stabilisation des états de pièges intermédiaires⁸⁶. Lorsqu'une pérovskite est soumise à un éclairage prolongé, cela peut causer la cristallisation de phase PbI_2 ^{61,89,90,82} ou à la ségrégation d'halogènes photo-induite, qui créera de nouveau des impuretés électroniques, ce qui favorisera à nouveau des recombinaisons non-radiatives^{91,92,93,94}.

Références

1. Rahman, A., Farrok, O. & Haque, M. M. Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: Solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **161**, 112279 (2022).
2. Guillemoles, J.-F. Chapitre 11: Chimie et photovoltaïque: d'Edmond Becquerel à nos jours, un parcours radieux. in *Chimie et lumière* 197–214 (EDP Sciences, 2021).
3. Smith, W. Effect of light on selenium during the passage of an electric current. *SPIE Milest. Ser. MS* **56**, 3–3 (1992).
4. Adams, W. G. II. On the action of light on tellurium and selenium. *Proc. R. Soc. Lond.* **24**, 163–164 (1876).
5. Fritts, C. E. On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use. *Am. J. Sci.* **3**, 465–472 (1883).
6. Chapin, D. M., Fuller, C. S. & Pearson, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys.* **25**, 676–677 (1954).
7. Easton, R. L. & Votaw, M. J. Vanguard I IGY satellite (1958 beta). *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 70–75 (1959).
8. Judge, D. L. & Coleman Jr, P. J. Observations of low-frequency hydromagnetic waves in the distant geomagnetic field: Explorer 6. *J. Geophys. Res.* **67**, 5071–5090 (1962).
9. Alferov, Z. I., Andreev, V. M., Kagan, M. B., Protasov, I. I. & Trofim, V. G. Solar-energy converters based on pn Al_xGa_{1-x}As-GaAs heterojunctions. *Sov Phys-Semicond Engl Transl United States* **4**, (1971).
10. Leger, P. C. *et al.* Mars exploration rover surface operations: Driving spirit at gusev crater. in *2005 IEEE international conference on systems, man and cybernetics* vol. 2 1815–1822 (IEEE, 2005).
11. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–6051 (2009).
12. Li, X. *et al.* All Inorganic Halide Perovskites Nanosystem: Synthesis, Structural Features, Optical Properties and Optoelectronic Applications. *Small* **13**, 1603996 (2017).
13. Pérovskites : ces cristaux vont révolutionner l'énergie solaire. *Révolution Énergétique* <https://www.revolution-energetique.com/perovskites-ces-cristaux-vont-revolutionner-energie-solaire/> (2018).
14. Luque, A. & Hegedus, S. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. (John Wiley & Sons, 2011).
15. Goucher, F. S., Pearson, G. L., Sparks, M., Teal, G. K. & Shockley, W. Theory and Experiment for a Germanium p- n Junction. *Phys. Rev.* **81**, 637 (1951).

16. Wenham, S. R., Green, M. A., Watt, M. E., Corkish, R. & Sproul, A. *Applied photovoltaics*. (Routledge, 2013).
17. Albert, P. Développement de cellules multijonctions submillimétriques pour le photovoltaïque à concentration (micro-CPV) et évaluation de leur robustesse. (Université de Bordeaux; Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2020).
18. Navarro, J. M. Cellules photovoltaïques organiques transparentes dans le visible. (Toulouse 3, 2008).
19. Ponpon, J. P. *Détecteurs à semi-conducteurs : Principes et matériaux pour la détection et l'imagerie des rayonnements nucléaires*. (Ed. Ellipses, 2007).
20. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
21. Lewis Research Group. <http://nsl.caltech.edu/home>.
22. Park, N.-G. & Segawa, H. Research Direction toward Theoretical Efficiency in Perovskite Solar Cells. *ACS Photonics* **5**, 2970–2977 (2018).
23. Bliss, M. *et al.* Interlaboratory comparison of short-circuit current versus irradiance linearity measurements of photovoltaic devices. *Sol. Energy* **182**, 256–263 (2019).
24. National Renewable Energy Laboratory (NREL) Home Page. <https://www.nrel.gov/index.html>.
25. Photovoltaïque.info - Technologies de cellules solaires photovoltaïques. <https://www.photovoltaïque.info/fr/realiser-une-installation/choix-du-materiel/caracteristiques-des-panneaux-photovoltaïques/technologies-de-cellules-solaires-photovoltaïques/#tab-content>.
26. Louwen, A., Van Sark, W. G., Faaij, A. P. & Schropp, R. E. Re-assessment of net energy production and greenhouse gas emissions avoidance after 40 years of photovoltaics development. *Nat. Commun.* **7**, 1–9 (2016).
27. Czochralski, J. Ein neues verfahren zur messung der kristallisationsgeschwindigkeit der metalle. *Z. Für Phys. Chem.* **92**, 219–221 (1918).
28. Les procédés de cristallogénèse, piliers méconnus de la technologie moderne. *CultureSciences-Chimie* <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-des-materiaux/solides-cristallins/les-procedes-de-cristallogenese-piliers>.
29. Futura, Q. M. Plus minces, les cellules photovoltaïques de deuxième génération. *Futura* <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/developpement-durable-cellules-photovoltaïques-coeur-panneaux-solaires-1688/page/8/>.
30. Bhandari, K. P., Collier, J. M., Ellingson, R. J. & Apul, D. S. Energy payback time (EPBT) and energy return on energy invested (EROI) of solar photovoltaic systems: A systematic review and meta-analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **47**, 133–141 (2015).
31. Taguchi, M., Terakawa, A., Maruyama, E. & Tanaka, M. Obtaining a higher Voc in HIT cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **13**, 481–488 (2005).

32. Thin Film CdTe Photovoltaics and the U.S. Energy Transition in 2020 - Recherche Google. https://www.google.com/search?q=Thin+Film+CdTe+Photovoltaics+and+the+U.S.+Energy+Transition+in+2020&rlz=1C1GCEU_frFR869FR869&oq=Thin+Film+CdTe+Photovoltaics+and+the+U.S.+Energy+Transition+in+2020&aqs=chrome.69i59j69i60.366j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8.
33. Photovoltaïque.info - Technologies de cellules solaires photovoltaïques. <https://www.photovoltaïque.info/fr/realiser-une-installation/choix-du-materiel/caracteristiques-des-panneaux-photovoltaïques/technologies-de-cellules-solaires-photovoltaïques/#tab-content>.
34. Destruel, P. & Seguy, I. Les cellules photovoltaïques organiques. *Reflets Phys.* 16–18 (2007).
35. Froger, V. Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques. (Paris, ENSAM, 2012).
36. Mesquita, I., Andrade, L. & Mendes, A. Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **82**, 2471–2489 (2018).
37. O’regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *nature* **353**, 737–740 (1991).
38. Sinsermsuksakul, P. *et al.* Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1400496 (2014).
39. Geisz, J. F. *et al.* Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration. *Nat. Energy* **5**, 326–335 (2020).
40. Rumyantsev, V. D. Solar concentrator modules with silicone-on-glass Fresnel lens panels and multijunction cells. *Opt. Express* **18**, A17–A24 (2010).
41. Mohedano, R. & Leutz, R. CPV optics. *Handb. Conc. Photovolt. Technol.* 187–238 (2016).
42. Rose, G. *De novis quibusdam fossilibus quae in montibus uraliis inveniuntur.* (typis A.G. Schadii, 1839).
43. Cohen, R. E. & Krakauer, H. Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃. *Ferroelectrics* **136**, 65–83 (1992).
44. Lemanov, V. V. Improper ferroelastic SrTiO₃ and what we know today about its properties. *Ferroelectrics* **265**, 1–21 (2002).
45. Itoh, M., Tsuchiya, M., Tanaka, H. & Motoya, K. Orbital ordering and local magnetic properties of mott-hubbard insulators YTiO₃ and LaTiO₃: NMR study. *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2783–2789 (1999).
46. Kay, H. F. & Bailey, P. C. Structure and properties of CaTiO₃. *Acta Crystallogr.* **10**, 219–226 (1957).
47. Chen, Y., Zhang, L., Zhang, Y., Gao, H. & Yan, H. Large-area perovskite solar cells – a review of recent progress and issues. *RSC Adv.* **8**, 10489–10508 (2018).

48. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).
49. Wainer, E. High Titania Dielectrics. *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 331 (1946).
50. Aurivillius, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices III. Structure of BaBi₄Ti₄O₁₅. *Ark. Kemi* **2**, 519–527 (1950).
51. Wells, H. L. Über die cäsium-und kalium-bleihalogenide. *Z. Für Anorg. Chem.* **3**, 195–210 (1893).
52. Møller, C. A phase transition in cæsium plumbochloride. *Nature* **180**, 981–982 (1957).
53. MØller, C. H. R. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides. *Nature* **182**, 1436–1436 (1958).
54. Weber, D. CH₃NH₃PbX₃, ein Pb (II)-system mit kubischer perowskitstruktur/CH₃NH₃PbX₃, a Pb (II)-system with cubic perovskite structure. *Z. Für Naturforschung B* **33**, 1443–1445 (1978).
55. Chondroudis, K. & Mitzi, D. B. Electroluminescence from an organic- inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers. *Chem. Mater.* **11**, 3028–3030 (1999).
56. Wu, T. *et al.* The Main Progress of Perovskite Solar Cells in 2020–2021. *Nano-Micro Lett.* **13**, 152 (2021).
57. Liu, X. *et al.* Templated growth of FASnI₃ crystals for efficient tin perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **13**, 2896–2902 (2020).
58. Hoke, E. T. *et al.* Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chem. Sci.* **6**, 613–617 (2015).
59. Saliba, M. *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1989–1997 (2016).
60. Umeybayashi, T., Asai, K., Kondo, T. & Nakao, A. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Phys. Rev. B* **67**, 155405 (2003).
61. Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N. & Seok, S. I. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett.* **13**, 1764–1769 (2013).
62. Whitfield, P. S. *et al.* Structures, phase transitions and tricritical behavior of the hybrid perovskite methyl ammonium lead iodide. *Sci. Rep.* **6**, 1–16 (2016).
63. Sze, S. M., Li, Y. & Ng, K. K. *Physics of semiconductor devices*. (John wiley & sons, 2021).
64. Jeon, N. J. *et al.* Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature* **517**, 476–480 (2015).
65. Fu, Q. *et al.* Recent progress on the long-term stability of perovskite solar cells. *Adv. Sci.* **5**, 1700387 (2018).

66. Boyd, C. C., Cheacharoen, R., Leijtens, T. & McGehee, M. D. Understanding degradation mechanisms and improving stability of perovskite photovoltaics. *Chem. Rev.* **119**, 3418–3451 (2018).
67. Huang, J., Tan, S., Lund, P. D. & Zhou, H. *Energy Environ. Sci.* **10**, 2284 (2017).
68. Mei, A. *et al.* A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *science* **345**, 295–298 (2014).
69. Lang, F. *et al.* Influence of Radiation on the Properties and the Stability of Hybrid Perovskites. *Adv. Mater.* **30**, 1702905 (2018).
70. Zhao, D. *et al.* Annealing-free efficient vacuum-deposited planar perovskite solar cells with evaporated fullerenes as electron-selective layers. *Nano Energy* **19**, 88–97 (2016).
71. Leguy, A. M. A. *et al.* Reversible Hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Films, Single Crystals, and Solar Cells. *Chem. Mater.* **27**, 3397–3407 (2015).
72. Conings, B. *et al.* Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500477 (2015).
73. Juarez-Perez, E. J., Hawash, Z., Raga, S. R., Ono, L. K. & Qi, Y. Thermal degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite into NH_3 and CH_3I gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis. *Energy Environ. Sci.* **9**, 3406–3410 (2016).
74. Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures—A Photoelectron Spectroscopy Investigation | Chemistry of Materials. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.5b00348>.
75. Stranks, S. D. *et al.* Recombination kinetics in organic-inorganic perovskites: excitons, free charge, and subgap states. *Phys. Rev. Appl.* **2**, 034007 (2014).
76. Hutter, E. M., Eperon, G. E., Stranks, S. D. & Savenije, T. J. Charge carriers in planar and meso-structured organic–inorganic perovskites: mobilities, lifetimes, and concentrations of trap states. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3082–3090 (2015).
77. Ball, J. M. & Petrozza, A. Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells. *Nat. Energy* **1**, 1–13 (2016).
78. Why do Frenkel defects occur only in certain compounds, like those with low coordination numbers, partial covalency and open structures? *Quora* <https://www.quora.com/Why-do-Frenkel-defects-occur-only-in-certain-compounds-like-those-with-low-coordination-numbers-partial-covalency-and-open-structures>.
79. van Reenen, S., Kemerink, M. & Snaith, H. J. Modeling Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3808–3814 (2015).
80. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells | Nature Communications. <https://www.nature.com/articles/ncomms6784>.

81. Luo, Y. *et al.* Direct Observation of Halide Migration and its Effect on the Photoluminescence of Methylammonium Lead Bromide Perovskite Single Crystals. *Adv. Mater.* **29**, 1703451 (2017).
82. Misra, R. K. *et al.* Temperature- and Component-Dependent Degradation of Perovskite Photovoltaic Materials under Concentrated Sunlight. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 326–330 (2015).
83. Dally, P. Cellules Solaires à base de Matériaux Pérovskites : De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité. (Université Grenoble Alpes, 2019).
84. Tang, X. *et al.* Photoinduced degradation of methylammonium lead triiodide perovskite semiconductors. *J. Mater. Chem. A* **4**, 15896–15903 (2016).
85. Akbulatov, A. F. *et al.* Probing the intrinsic thermal and photochemical stability of hybrid and inorganic lead halide perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1211–1218 (2017).
86. Fan, W. *et al.* Suppression and Reversion of Light-Induced Phase Separation in Mixed-Halide Perovskites by Oxygen Passivation. *ACS Energy Lett.* **4**, 2052–2058 (2019).
87. Tian, Y. *et al.* Mechanistic insights into perovskite photoluminescence enhancement: light curing with oxygen can boost yield thousandfold. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 24978–24987 (2015).
88. DeQuilettes, D. W. *et al.* Photo-induced halide redistribution in organic–inorganic perovskite films. *Nat. Commun.* **7**, 1–9 (2016).
89. Leijtens, T. *et al.* Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-structured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **4**, 1–8 (2013).
90. Niu, G. *et al.* Study on the stability of CH₃NH₃PbI₃ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2**, 705–710 (2014).
91. Wen, X. *et al.* Mobile charge-induced fluorescence intermittency in methylammonium lead bromide perovskite. *Nano Lett.* **15**, 4644–4649 (2015).
92. Eames, C. *et al.* Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **6**, 1–8 (2015).
93. Mosconi, E., Meggiolaro, D., Snaith, H. J., Stranks, S. D. & De Angelis, F. Light-induced annihilation of Frenkel defects in organo-lead halide perovskites. *Energy Environ. Sci.* **9**, 3180–3187 (2016).
94. Chen, S. *et al.* Light illumination induced photoluminescence enhancement and quenching in lead halide perovskite. *Sol. Rrl* **1**, 1600001 (2017).

2 CHAPITRE 2 : METHODES ET DEVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX POUR LA CARACTERISATION DES PEROVSKITES PAR RAYONNEMENT SYNCHROTRON X

Résumé

Ce chapitre introduit les méthodes et les développements instrumentaux déployés au cours de ce travail de thèse.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques des rayons et les mécanismes physique liés aux interactions rayons X/matière .

Dans la deuxième partie, les techniques et les dispositifs d'analyse utilisés dans le cadre de cette thèse pour les caractérisations chimiques, structurales et électroniques sont détaillées. Enfin, la dernière partie présente les outils d'analyses pour le traitement des données acquises lors des sessions expérimentales.

2.1 CARACTERISATION PAR RAYONS X

2.1.1 Le rayonnement X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre 0.01 et 10 nm. L'énergie des photons en électrons-volts est fonction de la constante de Planck h , la célérité de la lumière c et de la longueur d'onde λ et est donnée par l'expression suivante :

$$E(eV) = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1239.8}{\lambda(nm)} \quad (2.1)$$

Le rayonnement X est souvent classé par catégorie, selon sa gamme énergétique :

X mous : $E < 1 \text{ keV}$

X tendres : $1 \text{ keV} < E < 5 \text{ keV}$

X durs : $5 \text{ keV} < E < 20 \text{ keV}$

Dans ces gammes d'énergies, les processus d'interaction des rayons X avec la matière sont principalement l'absorption, la diffusion élastique et la diffusion inélastique. Ces interactions dépendent à la fois de l'énergie incidente des rayons X et de la nature du matériau.

2.1.1.1 Atténuation des rayons X

L'ensemble des interactions va contribuer à atténuer un faisceau de rayons X lors de son interaction avec la matière. L'intensité transmise est alors plus faible que l'intensité incidente. Ces interactions dépendent à la fois de l'énergie incidente des rayons X et de la nature du matériau. La propriété d'atténuation d'un matériau est donnée par son atténuation linéique (μ). Dans le cas d'un faisceau de rayons X, d'énergies E , qui illumine un objet constitué d'un matériau homogène d'une épaisseur Δz , l'atténuation suit une loi exponentielle appelée loi de Beer-Lambert. L'intensité du faisceau transmis s'écrit :

$$I = I_0 e^{-\mu(E)\Delta z} \quad (2.2)$$

Avec μ l'atténuation en cm^{-1} et fonction de l'énergie du faisceau incident et I_0 l'intensité du faisceau incident.

Les sections efficaces de chaque type d'interaction (absorption τ_{pe} , diffusion élastique σ_r et diffusion inélastique σ_c) appelées sections efficaces, interviennent pour obtenir le coefficient d'atténuation linéique comme suit :

$$\mu = (\tau_{pe} + \sigma_c + \sigma_r) \frac{N_a}{M_k} \rho_k = \sigma_{tot} \frac{N_a}{M_k} \rho_k \quad (2.3)$$

Avec N_a est le nombre d'Avogadro, M_k la masse atomique de l'élément k et σ_{tot} la section

totale d'interaction. La section σ_{tot} est exprimée comme la probabilité d'interaction avec le milieu et est la somme de toutes les sections d'interactions pouvant avoir lieu.

2.1.1.2 L'absorption des rayons X

L'effet photoélectrique est un processus d'absorption où le photon cède la totalité de son énergie à un électron d'une couche atomique (K, L, M, etc.). Cet électron, appelé photoélectron, est éjecté de l'atome, le laissant ainsi dans un état excité, car l'une de ses couches électroniques présente une lacune. Une réorganisation atomique a donc lieu et conduit à une émission de photons de fluorescence X ou d'électrons Auger (cf. *Figure 2.1*).

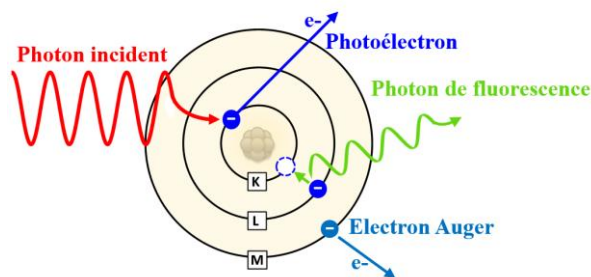


Figure 2.1 : Schéma des mécanismes d'interactions photon/matière : Emission de photoélectron, électron Auger et photon de fluorescence.

La section efficace de l'effet photoélectrique dépend de l'énergie du photon incident et du numéro atomique Z de l'atome. Elle s'exprime comme suit¹ :

$$\tau_{pe} = \begin{cases} \frac{30.3Z^{3.94}}{E^3} & \text{pour } E > E_k \\ \frac{0.97Z^{4.30}}{E^3} & \text{pour } E_l < E < E_k \\ \frac{0.78Z^{3.94}}{E^3} & \text{pour } E_m < E < E_l \end{cases} \quad (2.4)$$

Avec E_k , E_m et E_l les énergies de liaison des couches électroniques K, L et M de l'atome.

L'expression (2.4) indique une forte dépendance avec la nature du matériau (numéro atomique Z). L'effet est d'autant plus probable que l'élément est lourd. Elle indique aussi qu'à basse

énergie, l'effet devient prépondérant.

La [Figure 2.2](#) présente les sections efficaces, en trait plein noir, de l'effet photoélectrique pour le brome, l'iode et le plomb en fonction de l'énergie du photon.

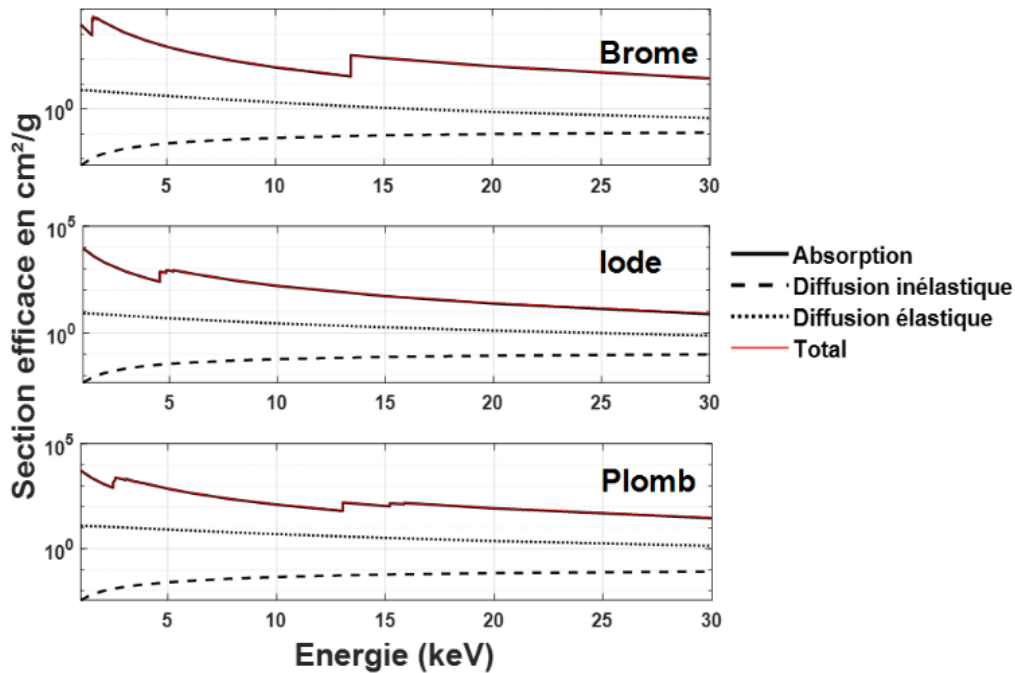


Figure 2.2 : Section efficace d'éléments majoritairement présents dans la pérovskite : brome, iode, plomb en fonction de l'énergie de photon.

Les courbes de sections efficaces d'interaction photoélectrique en fonction de l'énergie présentent des discontinuités caractéristiques et très marquées lorsque l'énergie du photon incident atteint l'énergie de liaison des électrons de l'élément cible. Ces discontinuités sont surtout importantes pour la couche K, comme on peut le voir pour le brome, puisque ces électrons sont très liés par rapport aux autres.

2.1.1.3 La Fluorescence X

L'absorption photoélectrique d'un photon X d'énergie E par un électron du niveau j , conduit à l'éjection de cet électron, laissant derrière lui une lacune. S'ensuivent divers processus en cascade visant à combler cette lacune ainsi qu'à libérer l'atome, siège de l'interaction, de

son excédent d'énergie (*Figure 2.3*). Un électron d'une couche supérieure $j-1$ se désexcite sur le niveau lacunaire j , ce qui provoque :

- Soit l'émission d'un photon de fluorescence dont l'énergie est égale à $E_j - E_{j-1}$
- Soit l'émission d'un électron Auger.

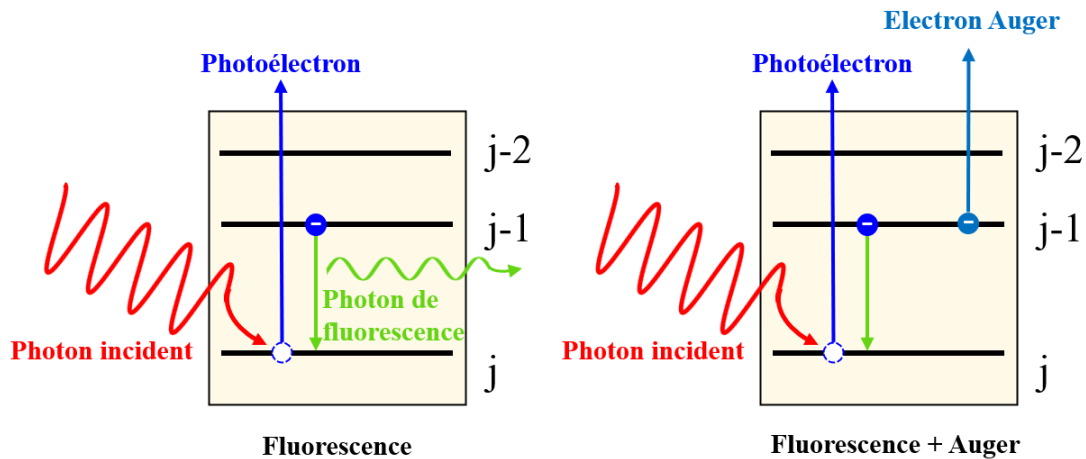


Figure 2.3 : Processus de désexcitation à la suite de l'absorption photoélectrique.

Les variations des rendements de fluorescence de la couche K et de la couche L en fonction du numéro atomique Z sont présentées sur la *Figure 2.4*.

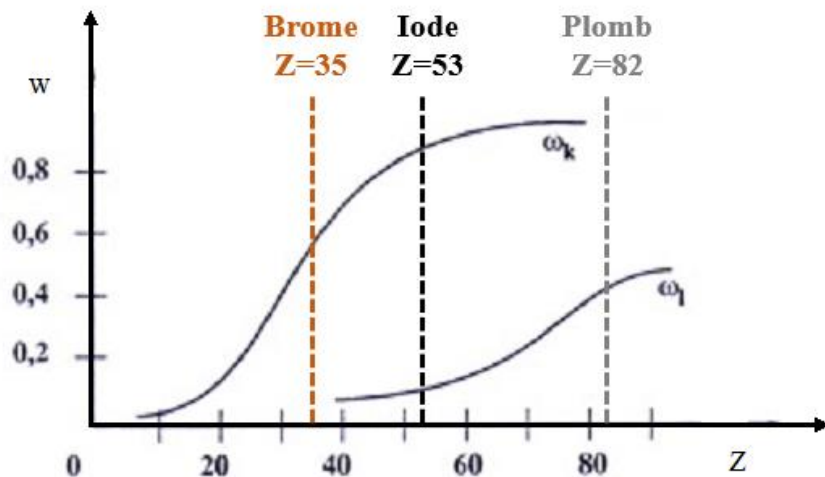


Figure 2.4 : Rendement de fluorescence associé à la couche K (ω_K) et à la couche L (ω_L) en fonction du numéro atomique.

On peut remarquer que le rendement est faible pour les éléments légers et important pour les éléments lourds. L'énergie des photons de fluorescence X est parfaitement tabulée dans la littérature et permet d'identifier l'atome émetteur, c'est-à-dire le composé élémentaire d'un échantillon^{2,3}. Cet effet physique est à la base de l'imagerie de distribution élémentaire par fluorescence X qui sera développée dans cette thèse.

2.1.1.4 La photoluminescence

Comme explicité ci-dessus, à la suite d'une interaction photoélectrique d'un photon X avec un électron d'une couche profonde, l'atome va subir une réorganisation interne au cours de laquelle un électron d'une couche électronique plus externe, possédant une énergie de liaison plus faible, viendra combler la lacune électronique. Cela conduira soit à un processus d'émission de fluorescence X ou d'électron Auger. Un tel mécanisme secondaire continue en cascade dans les couches moins profondes jusqu'à ce que l'énergie soit trop faible pour une excitation électronique supplémentaire⁴.

C'est dans ces zones de transitions faiblement énergétiques que va se produire le phénomène de photoluminescence, c'est-à-dire, d'émission radiative dans le domaine du visible à la suite de l'absorption d'un photon.

Dans le cas d'un atome non-isolé, les photoélectrons ainsi que les électrons Auger vont contribuer à accentuer le phénomène en excitant les électrons des couches externes, donc faiblement liés, des atomes environnants. Le phénomène est d'autant plus complexe dans un milieu constitué d'un ensemble d'atomes tel que les molécules et/ou organisé de manière ordonnée telle qu'un cristal⁵. L'ensemble des processus intervenant suite à l'excitation d'une molécule à partir de son état fondamental S_0 est décrit dans le diagramme de Perrin-Jablonski^{6,7} (*Figure 2.5*).

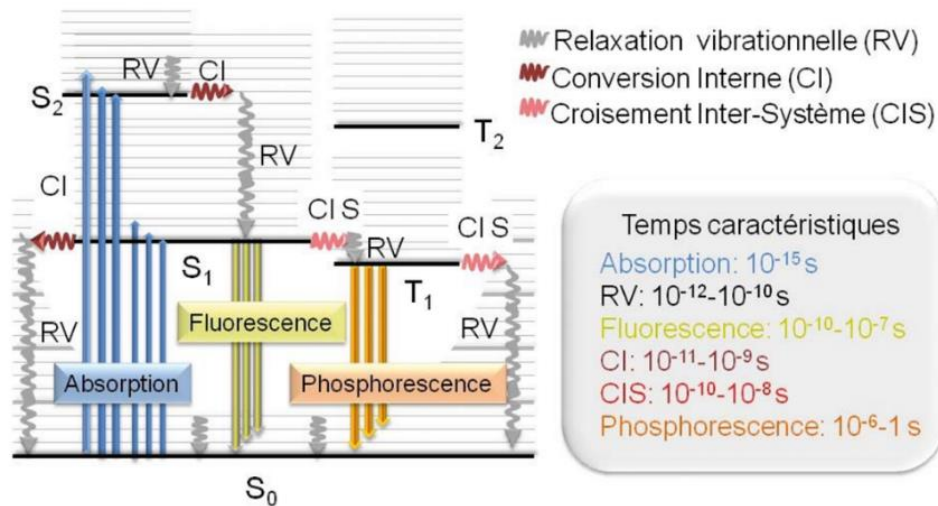


Figure 2.5 : Diagramme de Perrin-Jablonski⁷.

L'absorption d'un photon est généralement suivi d'un processus de relaxation vibrationnelle très rapide qui entraîne une perte d'énergie avant l'émission d'un photon. La fluorescence émise, suite à la désexcitation d'un état singlet vers l'état fondamental, est un phénomène spontané. Il s'établit sur des échelles de temps allant de 10^{-10} s à 10^{-7} s. Comme dans le cas des atomes isolés, cette émission est en compétition avec des processus non-radiatifs, également très rapides, de conversion inter-systèmes (CIS) et de conversion interne (CI). Lorsque le retour à l'état fondamental passe par un état excité intermédiaire comme un état triplet, l'émission radiative est nommée phosphorescence. Cette photoluminescence est retardée par rapport à la fluorescence. Elle peut apparaître de 10^{-6} s à 1 s après le phénomène d'absorption photonique. L'analyse spectrale de la photoluminescence apporte des informations, bien que complexe, sur le diagramme d'énergie du composé. Dans le cas d'un semi-conducteur, ces informations permettent de déduire l'énergie du gap et également d'identifier les défauts du matériau étudié^{8,9} (*mais aussi la présence d'impuretés induisant des recombinaisons des porteurs de charges*). Lorsque l'excitation est réalisée par des photons dont la longueur d'onde appartient au domaine des rayons X, l'ensemble du processus conduisant à l'émission de lumière porte le nom de XEOL (X-ray Excited Optical Luminescence). Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, l'intérêt fort de cette technique analytique est de pouvoir la combiner de manière simultanée avec la technique de nano-fluorescence X.

2.1.1.5 La diffusion des rayons X

La diffusion des rayons X est un phénomène physique où un photon incident subit un changement de direction à la suite d'une interaction avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire, on parle de diffusion inélastique (ou diffusion Compton).

2.1.1.5.1 Diffusion Rayleigh

La diffusion Rayleigh est un processus de diffusion élastique (sans perte d'énergie du photon incident) d'un photon sur un électron faiblement lié (cf. [Figure 2.6](#)).

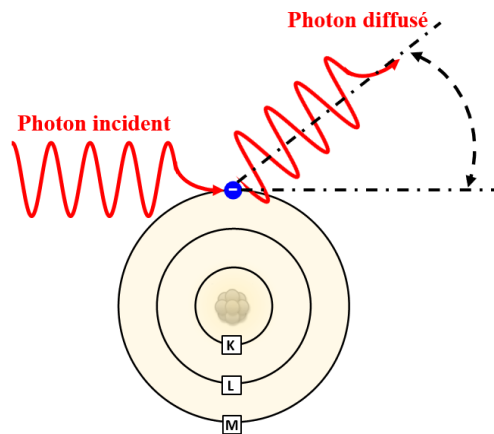


Figure 2.6 : Illustration de la diffusion de Rayleigh.

La probabilité pour qu'un photon incident d'énergie E subisse une diffusion élastique et soit déviée d'un angle θ est donnée par la section efficace suivante^{10,11} :

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = r_e^2 P(\theta) f^2 \left(4\pi \sin \frac{\theta}{\lambda} \right) \quad (2.5)$$

Avec $P(\theta)$ le facteur de polarisation, f le facteur de diffusion de l'atome et r_e le rayon de l'électron¹².

Pour les petites valeurs de θ , le facteur de diffusion $f\theta$ tend vers le numéro atomique Z de

l'atome, tandis que pour les grandes valeurs, f s'approche de zéro. La [Figure 2.7](#) montre l'allure du facteur de diffusion en fonction de $\sin(\theta)/\lambda$ pour l'iode.

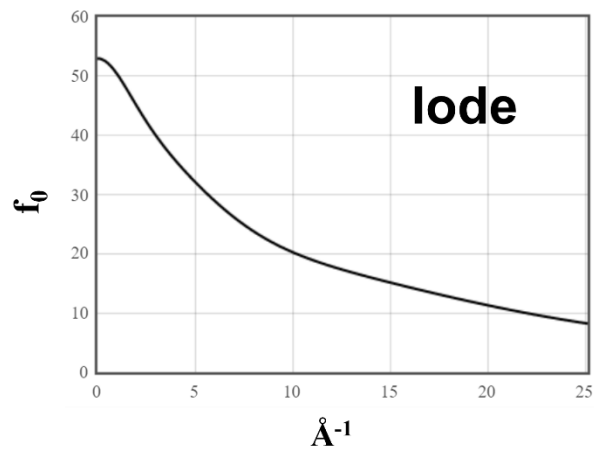


Figure 2.7 : Facteur de diffusion atomique de l'iode.

La section efficace de la diffusion Rayleigh est représentée sur la [Figure 2.2](#) en pointillés noirs pour les éléments : brome, iode et plomb.

2.1.1.5.2 Diffusion Compton

La diffusion Compton est une diffusion dite inélastique d'un photon sur un électron libre ou très peu lié (quelques eV) à un atome. Lors de ce processus, le photon incident est dévié de sa trajectoire et une partie de son énergie est transférée à l'électron avec lequel il a interagi (cf. [Figure 2.8](#)).

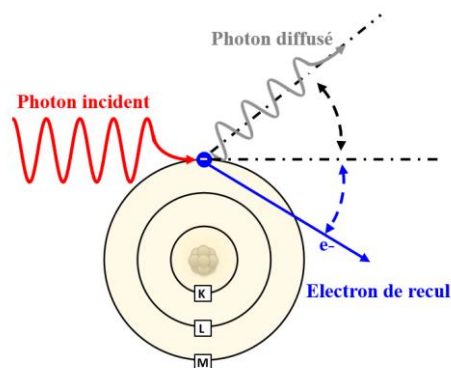


Figure 2.8 : Illustration de la diffusion de Compton.

Dans la suite, il sera considéré que l'électron est libre. Cette approximation se justifie par le fait que l'énergie de liaison des électrons est faible devant l'énergie des photons incidents.

La conservation des quantités de mouvement projetées donne la relation qui lie l'angle θ à l'énergie du photon incident E_γ et du photon diffusé E'_γ . Elle s'écrit comme suit :

$$\frac{E'_\gamma}{E_\gamma} = \frac{1}{1 + \alpha \cdot (1 - \cos(\theta))} \text{ avec } \alpha = \frac{E_\gamma}{m_e c^2} \quad (2.6)$$

La probabilité pour qu'un photon incident d'énergie E_γ subisse une diffusion inélastique et soit déviée d'un angle θ , est donnée par la section efficace déterminée par Klein et Nishina¹³. Elle s'écrit comme suit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Z \cdot r_0^2 \left(\frac{1}{1 + \alpha \cdot (1 - \cos(\theta))} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2(\theta)}{2} \right) \left(1 + \frac{\alpha^2 \cdot (1 - \cos(\theta))^2}{(1 + \cos^2(\theta)) [1 + \alpha(1 - \cos(\theta))]} \right) \quad (2.7)$$

Avec $\alpha = \frac{E_\gamma}{m_e c^2}$ et $r_0 = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot e_0 \cdot m_e c^2} = 2.818 \cdot 10^{-15}$, le rayon de l'électron.

L'énergie perdue par le photon incident lors de sa diffusion est cédée à l'électron de recul.

Comme on peut le voir sur la [Figure 2.2](#), la section efficace d'interaction Compton augmente avec l'énergie du photon. Selon la formule de Klein et Nishima ([Equation : 2.7](#)), plus l'énergie du photon incident est grande et plus la déviation de sa trajectoire initiale est faible.

2.1.1.6 Diffraction des rayons X

Le concept de base de la diffraction des rayons X repose sur la diffusion élastique traité non pas de manière corpusculaire, comme dans la section [2.1.1.5](#), mais selon une approche ondulatoire. En effet, la diffraction est la conséquence d'interférences d'ondes diffusées élastiquement par tous les électrons présents dans le matériau soumis à une onde incidente¹⁴.

Le rayonnement X, en tant qu'onde électromagnétique, est décrit par un vecteur d'onde \mathbf{k} , dont la norme est liée à la longueur d'onde λ par la relation suivante :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.8)$$

Le processus de diffusion est caractérisé par le vecteur de diffusion $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$ avec \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_d respectivement le vecteur d'onde incident et diffusé. Son module s'écrit :

$$|q| = 4\pi \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (2.9)$$

Avec 2θ l'angle entre les vecteurs \mathbf{k}_d et \mathbf{k}_i .

Comme énoncé dans la section [2.1.1.5](#), le facteur de diffusion permet d'obtenir la section efficace du processus de diffusion élastique, donc, par conséquent, l'intensité de rayonnement diffusée. Il est démontré qu'il est lié à la densité électronique à travers une transformée de Fourier, définie comme suit¹⁵ :

$$f(\vec{q}) = \int_0^\infty \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (2.10)$$

Dans le cas de plusieurs atomes, chaque atome est vu comme un centre diffuseur. Chacune des ondes diffusées subit un déphasage par rapport à l'onde incidente.

Pour les échantillons où la position des atomes est ordonnée, c'est-à-dire qu'ils sont espacés de manière régulière, les ondes diffusées sont en phase et interfèrent de manière constructive. Plus précisément, ces ondes s'additionnent de façon cohérente et produisent une intensité mesurable dans les directions pour lesquelles la différence de marche entre les ondes diffusées par différents atomes est égale à un nombre entier de la longueur d'onde λ . Cela amène à la formulation de la loi de Bragg¹⁶:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.11)$$

Où 2θ est l'angle entre l'onde incidente et l'onde de sortie, d la distance interréticulaire de la famille de plans considérés et n est l'ordre de diffraction (cf. [Figure 2.9](#)).

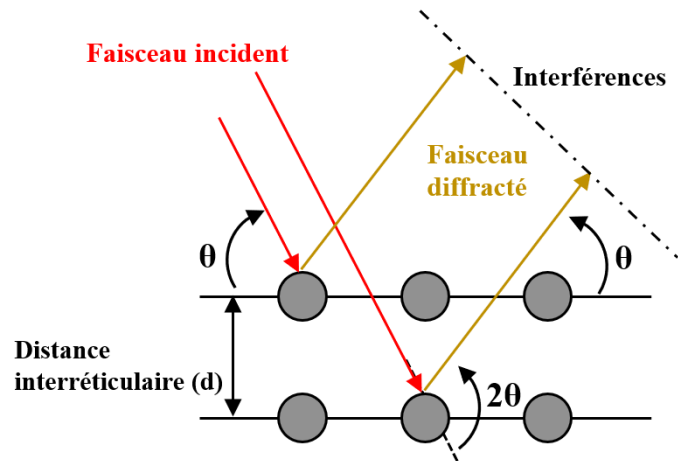


Figure 2.9 : Illustration de la loi de Bragg. Les rayons X incidents sur l'échantillon sont diffractés par une famille de plans réticulaires du cristal de distance interréticulaire d si l'angle d'incidence θ satisfait la loi de Bragg $(2.11)^{15}$.

À partir de l'enregistrement de l'intensité du signal diffracté, appelé réflexion de Bragg, il est possible de reconstruire la structure atomique ordonnée et périodique d'un cristal. En effet, un cristal est caractérisé par une maille élémentaire, c'est-à-dire un volume élémentaire minimal, qui se répète dans les trois directions de l'espace, et décoré d'un motif d'atome identique pour toutes les mailles. Pour décrire cette répétition, on utilise le concept de réseau, qui est un ensemble de points ordonnés régulièrement, appelés nœuds, dont les positions sont données par l'expression : $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ avec \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} les vecteurs formant les 3 vecteurs de bases du réseau cristallin (réseau direct) et u , v , w des entiers correspondant à la coordonnée d'un nœud. Les paramètres de la maille sont donnés par la norme des vecteurs de base (a , b , c) et les angles formés entre eux (α , β , γ). Un plan passant par trois nœuds et donc contenant une infinité de nœuds est un plan réticulaire. L'ensemble des plans réticulaires parallèles et équidistants qui contiennent l'ensemble des nœuds du réseau constitue une famille de plans réticulaires, caractérisé par leur orientation dans la maille et la distance entre les plans réticulaires d . Afin de simplifier les calculs en diffraction, un nouveau réseau est introduit : le réseau réciproque. Ses trois vecteurs de base sont \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* respectivement perpendiculaires aux plans définis (\mathbf{b}, \mathbf{c}) , (\mathbf{a}, \mathbf{c}) et (\mathbf{a}, \mathbf{b}) . La position des nœuds dans ce nouveau repère s'écrit $\mathbf{n}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ avec h , k , l des entiers relatifs appelés les indices de Miller et \mathbf{n}^* le vecteur normal aux plans de la famille de plans réticulaires (hkl) . La distance entre les plans réticulaires pour une famille de

plan (hkl) est la distance interréticulaire d_{hkl} et se détermine par la formule générale suivante :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos\gamma^* + 2klb^*c^* \cos\alpha^* + 2lha^*c^* \cos\beta^*}} \quad (2.12)$$

D'un point de vue analytique, réseau direct et réseau réciproque se déduisent l'un de l'autre par une transformée de Fourier¹⁷. L'espace réciproque contient l'ensemble des fréquences spatiales associées aux périodicités de l'espace réel du cristal. C'est dans cet espace que, lors d'une expérience de diffraction, sont enregistrées les intensités diffractées. À chaque « tâche » de diffraction est associée un nœud du réseau réciproque correspondant à la famille de plans réticulaires (hkl). La valeur de l'intensité diffractée par les plans (hkl) est donnée par le module au carré du facteur de structure notée $F(hkl)$ et se développe comme suit¹⁸ :

$$I(hkl) = |F(hkl)|^2 = \left| \sum_{s=1}^{N \text{ maille}} f_s(hkl) e^{-i2\pi(hx_s + ky_s + lz_s)} \right| \quad (2.13)$$

Où la somme est faite sur les atomes du motif, avec x_s , y_s et z_s les coordonnées de l'atome s dans la maille et f_s le facteur de diffusion de cet atome s .

Le facteur de structure $F(hkl)$ correspond à l'amplitude diffusée par une famille de plans réticulaires dans une maille élémentaire. Il est fonction de la position des atomes dans la maille. L'angle auquel est mesuré l'intensité diffractée permet donc de remonter aux paramètres de mailles, et les mesures précises des intensités permettent d'obtenir les positions moyennes des atomes du motif.

2.1.1.7 Production du rayonnement X

La théorie du rayonnement électromagnétique prévoit que lorsqu'une particule chargée subit une modification de son vecteur vitesse en module et/ou en orientation (par exemple sous l'influence du champ coulombien d'un noyau), elle rayonne de l'énergie. Ainsi, une particule accélérée (ou décélérée) subit une perte de son énergie sous forme de rayonnement électromagnétique¹⁹. Ce phénomène physique est à la base des sources de rayonnements X telles que les sources dites de laboratoire et les synchrotrons qui seront

utilisés dans le cadre de cette thèse.

2.1.1.7.1 Principale caractéristique d'une source de rayons X

Une source de rayons X se caractérise par les grandeurs suivantes : son spectre d'énergie, son flux, sa brillance et sa cohérence. Le spectre d'énergie caractérise la distribution d'énergie des photons constituant le faisceau. Un grand nombre d'expériences nécessite l'utilisation d'une seule énergie. La mono-chromaticité d'un faisceau de rayons X est donc un facteur important, donné par le rapport $\Delta E/E$ qui quantifie l'écart à l'énergie nominale. Le flux correspond au nombre de photons par unité de surface et de temps. Il est couramment donné en photons/seconde/mm². La brillance est un élément de comparaison importante entre différentes technologies de source de rayons X. Elle correspond au nombre de photons émis par seconde, par unité d'aire de la source, par unité d'angle solide et dans une largeur de bande d'énergie (BW pour Bandwidth) de 0,1%. La brillance quantifie l'intensité d'une source, en tenant compte de sa largeur spectrale et de son ouverture angulaire²⁰. La cohérence du rayonnement est également une caractéristique importante. Elle permet de mettre à profit le déphasage que peut subir un faisceau à la traversée d'un milieu afin de produire des interférences.

La cohérence se décline suivant deux axes : la cohérence longitudinale et la cohérence transverse. La cohérence longitudinale, appelée également cohérence temporelle, correspond à la longueur sur laquelle l'onde incidente est considérée comme monochromatique. Elle vaut :

$$L_L = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda} \quad (2.14)$$

avec λ la longueur d'onde.

Dans le cas d'un faisceau monochromatique, cette grandeur est rarement critique. En effet, le déphasage spatial que peut subir une onde est généralement bien en dessous de la longueur de cohérence longitudinale. La cohérence transverse est bien plus critique. C'est la longueur transverse sur laquelle on peut considérer que les ondes sont en phase. Elle s'écrit comme suit :

$$L_T = \frac{\lambda \cdot D}{S} \quad (2.15)$$

Avec D la distance entre le point d'observation et la source puis S la taille de la source.

Augmenter la cohérence transverse nécessite donc à la fois une petite taille de source et une distance d'observation importante. Comme nous le verrons dans ce qui suit, ces critères sont réunis sur la ligne NANOSCOPIUM, ce qui permet d'atteindre de grandes longueurs de cohérence transverse.

2.1.1.8 Source de laboratoire

Le tube radiogène est la source de laboratoire la plus répandue. Dans ce type de source, la production contrôlée des rayons X repose sur le principe du rayonnement de freinage ou bremsstrahlung, dans lequel le ralentissement d'un faisceau d'électrons dans un matériau lourd s'accompagne d'une émission radiative. Le tube est constitué d'une anode et d'une cathode placées sous vide dans une ampoule de verre. La cathode, constituée d'un filament métallique, émet des électrons lorsqu'elle est parcourue par un courant qui élève sa température (*effet Edison*). Ces électrons, accélérés par une différence de potentiel entre l'anode et la cathode, sont focalisés et freinés dans ce qui tient lieu de cible (le plus souvent en tungstène, cuivre, molybdène...). Le spectre de rayonnement X émis possède deux composants : une partie continue et un spectre de raies. Le spectre continu dont l'origine est la décélération des électrons (rayonnement de freinage) est limité aux grandes énergies par l'énergie cinétique maximale des électrons notée eU (e étant la charge de l'électron et U la tension accélératrice entre l'anode et la cathode). Le spectre de raies est produit par la fluorescence X et émis par l'anode à la suite de l'ionisation des atomes qui la constituent. L'intensité de ces raies est de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à celle du spectre continu. Cependant, ce rayonnement est émis dans toutes les directions et seule une petite partie peut être utilisée pour des expériences. De plus, ces sources ne sont pas accordables, car c'est la nature de l'anode qui fixe la valeur de l'énergie.

Les tubes généralement utilisés sont des tubes pourvus d'une anode fixe. Comme l'illustre la [Figure 2.10-A](#), la cible est enchâssée dans un bloc de cuivre qui joue le rôle de diffuseur thermique. Cette technique a ses limites. En effet, le transfert de la chaleur à l'interface de la cible et du cuivre n'est pas maximal et par conséquent, limite la puissance accessible (0,5 à 3

KW). Afin d'atteindre des puissances plus importantes, des tubes à anode tournante sont alors utilisés. Le principe est de faire tourner l'anode afin de présenter au faisceau d'électrons des surfaces d'impact différentes à chaque instant, tout en conservant une section du faisceau d'électrons constante (cf. *Figure 2.10-B*). Cela a pour effet de distribuer les échanges de chaleur sur une surface plus grande et de permettre une évacuation plus efficace de la chaleur absorbée².

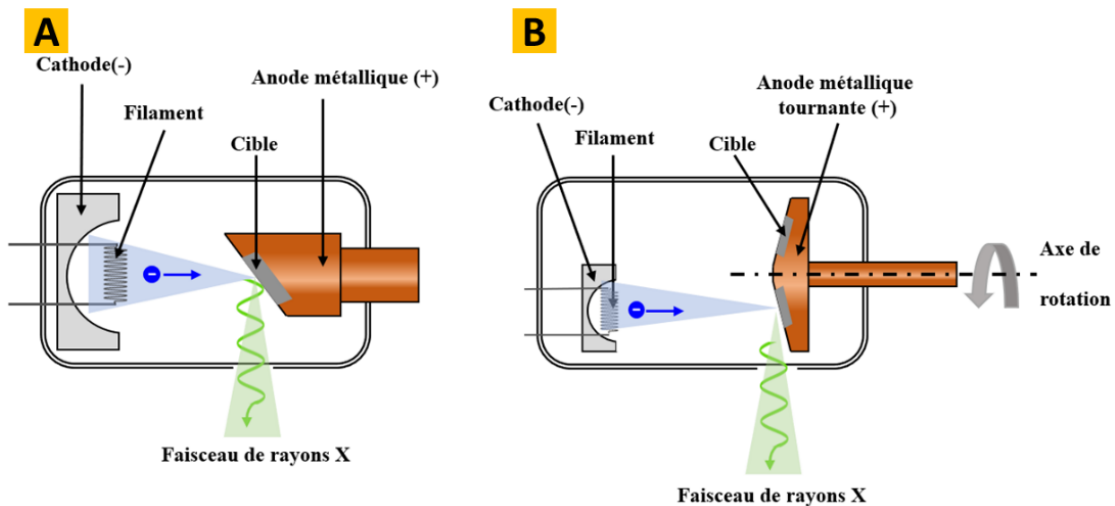


Figure 2.10 : A) Tube à anode fixe. B) Tube à anode tournante.

La brillance des sources de laboratoire sur ce type de tube sur les raies de fluorescence de la cible peut atteindre $10^8 - 10^{10}$ ph/s/mm²/mrad²/0,1%BW (*BW* étant la largeur d'une raie de fluorescence). Des technologies plus avancées reposant sur l'utilisation de métal à l'état liquide comme anode ont permis d'améliorer la brillance des sources de laboratoire ($\sim 3 - 4 \times 10^{11}$ ph/s/mm²/mrad²/0,1%BW) en outre-passant la limitation liée à l'échauffement de la cible par le faisceau d'électrons²¹. Des installations de laboratoire plus volumineuses en cours de développement proposent d'augmenter davantage la brillance. Ces sources utilisent l'effet Compton inverse pour produire un rayonnement X à partir de photons de basse énergie²². La brillance de ce type de source est importante. Avec les progrès actuels, il est possible d'atteindre les $10^{11} - 10^{13}$ ph/s/mm²/mrad²/0,1%BW.

2.1.1.8.1 Source synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par une particule chargée qui se déplace dans un champ magnétique et dont la trajectoire est déviée par celui-ci. L'électron est la particule utilisée dans les synchrotrons, comme le synchrotron SOLEIL, dédié à la production de rayonnements électromagnétiques. Les sources de rayonnement synchrotron sont les plus performantes en termes de brillance²³ ; elles peuvent fournir jusqu'à 10^{21} ph/s/mm²/mrad²/0,1%bw et sont actuellement les seules machines disponibles pour réaliser les analyses et les recherches les plus ambitieuses sur une large gamme du spectre électromagnétique, c'est-à-dire de l'infrarouge lointain jusqu'à plusieurs centaines de keV. Ces machines sont constituées en général de trois types d'accélérateur où les électrons évoluent dans un vide poussé. Le premier est l'accélérateur linéaire qui accélère les électrons à une énergie de l'ordre de la centaine de MeV (100 MeV au Synchrotron SOLEIL) pour les injecter ensuite dans un booster. Le booster est un synchrotron qui permet d'accélérer les électrons jusqu'à leur énergie nominale. Une fois les électrons accélérés à une énergie donnée, de l'ordre de quelques GeV (2,75 GeV à SOLEIL), ils sont injectés dans un accélérateur circulaire, appelé anneau de stockage. Le rayonnement utilisé pour les expériences provient de cet anneau. Afin de compenser l'énergie perdue par rayonnement synchrotron ou bien par les collisions que peuvent subir les électrons avec les molécules résiduelles d'air, des cavités accélératrices sont intégrées dans l'anneau de stockage afin de leur rendre leur énergie nominale²⁴.

Les synchrotrons actuels, dits de 3^{ème} génération (la 1^{ère} est l'utilisation en parasite sur les accélérateurs de particules de physique des hautes énergies, la 2^{ème} correspondante aux premières machines circulaires dédiées au rayonnement synchrotron émis par les aimants de courbure), sont axés sur l'utilisation, comme source de photons, des onduleurs et wigglers insérés dans les sections droites de l'anneau de stockage. Ces éléments d'insertion, à la différence des aimants de courbure, possèdent plusieurs pôles magnétiques et ont pour effet d'imposer une trajectoire ondulée aux paquets d'électrons²⁵. À chaque accélération ou décélération de l'électron, une radiation synchrotron (rayonnement électromagnétique) est émise par l'électron. Ces éléments permettent d'augmenter grandement le flux de photons produit et ainsi, permettre de produire un faisceau faiblement divergent.

2.1.1.9 Dosimétrie

La dosimétrie permet d'établir une mesure quantitative de dose absorbée par un milieu lorsqu'il est exposé à un rayonnement ionisant. C'est un domaine extrêmement riche qui couvre des domaines très variés. En effet, la dosimétrie est un domaine pluridisciplinaire où se rencontrent notamment la physique, la biologie et la médecine. Il en découle qu'une grande variété de grandeurs existe. Elles se déclinent principalement en deux familles : les grandeurs liées au rayonnement incident et les grandeurs liées aux dommages causés par le rayonnement dans un objet²⁶.

La dose absorbée, dont l'unité est le gray (Gy), correspond à la quantité d'énergie dE (en joules) déposée dans un élément de volume dV de masse dm (en kg) par un rayonnement ionisant. Elle s'exprime comme ²⁷:

$$D = \frac{dE}{dm} \quad (2.16)$$

Dans le cadre de cette thèse, nous nous restreindrons à un calcul de dose simplifié. Il sera considéré que l'équilibre électronique est atteint, c'est-à-dire que l'ensemble des ionisations faisant suite à une interaction du faisceau incident, a une portée bien plus petite que la taille transverse du faisceau incident²⁸.

Dans le cas où un milieu est exposé à un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle, la dose absorbée s'écrit :

$$D = \left(\frac{\mu_{en}}{\rho} \right) E \Phi t \quad (2.17)$$

Avec $\left(\frac{\mu_{en}}{\rho} \right)$ le coefficient d'absorption d'énergie massique du milieu, E l'énergie du faisceau, Φ le flux incident (nombre de photons par seconde et par unité de surface) et t le temps d'exposition.

Dans l'ensemble de cette thèse, la dose absorbée dans l'air sera utilisée pour quantifier la dose incidente. La dose absorbée dans l'air durant 1 seconde, communément appelée débit de dose dans l'air, sera également utilisée.

2.1.2 Nano-imagerie multimodale par rayons X sur la ligne NANOSCOPIUM du synchrotron SOLEIL

2.1.2.1 Le synchrotron SOLEIL

SOLEIL est une source de rayonnement synchrotron située sur le plateau de Saclay. C'est une société civile financée par deux organismes de tutelles : le CNRS et le CEA. 350 personnes y travaillent, afin d'accueillir les scientifiques du monde entier, qui y effectuent de la recherche multidisciplinaire.

Le rayonnement synchrotron, par ses qualités exceptionnelles de brillance et d'étendue spectrale (allant de l'infrarouge aux rayons X durs), est un outil privilégié pour explorer la matière, dans les domaines aussi variés que la biologie, la chimie, la science des matériaux, l'environnement, la physique, les sciences de la Terre, le patrimoine ou l'archéologie.

Comme expliqué en [2.1.1.8.1](#), le rayonnement synchrotron est produit par des électrons de très haute énergie qui tournent dans un accélérateur circulaire (un anneau de 354 mètres de périmètre). Il est ensuite exploité dans des « lignes de lumière », au bout desquelles sont montées les cibles, c'est-à-dire les échantillons de matière à étudier.

Soleil compte 29 lignes de lumière, dont NANOSCOPIUM, une ligne unique à SOLEIL dédiée à l'imagerie X multimodale et multi-échelle par balayage²⁹.

2.1.2.2 La ligne NANOSCOPIUM

NANOSCOPIUM est une ligne de lumière dédiée aux techniques d'imagerie X (5 – 20 keV) par balayage rapide multi-techniques et multi-échelles avec une résolution spatiale pouvant descendre à 70 nm. Elle permet d'offrir un large éventail de modalités complémentaires d'imageries telles que la fluorescence X, la spectro-microscopie (XANES), le contraste de phase différentiel et la diffraction. La fluorescence X permet d'obtenir des cartographies de composition chimique avec une sensibilité analytique de l'ordre de la ppm voir du sub-ppm. La spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure) renseigne sur la répartition de spéciation chimique d'un composé, telle que son degré d'oxydation³⁰. Les mécanismes de contraste de phase offrent des

informations morphologiques avec des sensibilités aux éléments légers 10 à 100 fois plus importantes que le contraste d'absorption. La diffraction permet de remonter à la structure cristallographique et ainsi, d'apporter par exemple des informations de distribution spatiale de phase cristalline. L'imagerie par diffraction cohérente et par balayage, appelée Ptychographie³¹, est également accessible sur NANOSCOPIUM. Cette technique d'imagerie de morphologie à vraiment haute définition spatiale (30 nm obtenus sur la ligne) nécessite un faisceau de rayons X pourvu d'un très haut degré de cohérence transverse et longitudinale. L'obtention de l'image est indirecte. En effet, elle est reconstruite à partir de l'analyse de plusieurs figures de diffraction mesurées en déplaçant l'objet tout en gardant un fort recouvrement.

Afin de permettre la réalisation de l'ensemble de ces modalités de nano-imagerie X par balayage, le schéma optique de NANOSCOPIUM est beaucoup plus complexe qu'une ligne classique. En effet, la ligne est atypique, elle est longue de 155 m et est pourvue d'une source secondaire qui permet à la fois de moduler sa taille, de garantir la stabilité du faisceau sur l'échantillon et d'étendre la longueur de cohérence transverse jusqu'à plusieurs centaines de microns dans la gamme énergétique 5 à 20 keV. Comme présenté sur la [Figure 2.11](#), un bâtiment spécifique (bâtiment d'extension) a été construit afin d'héberger la ligne.

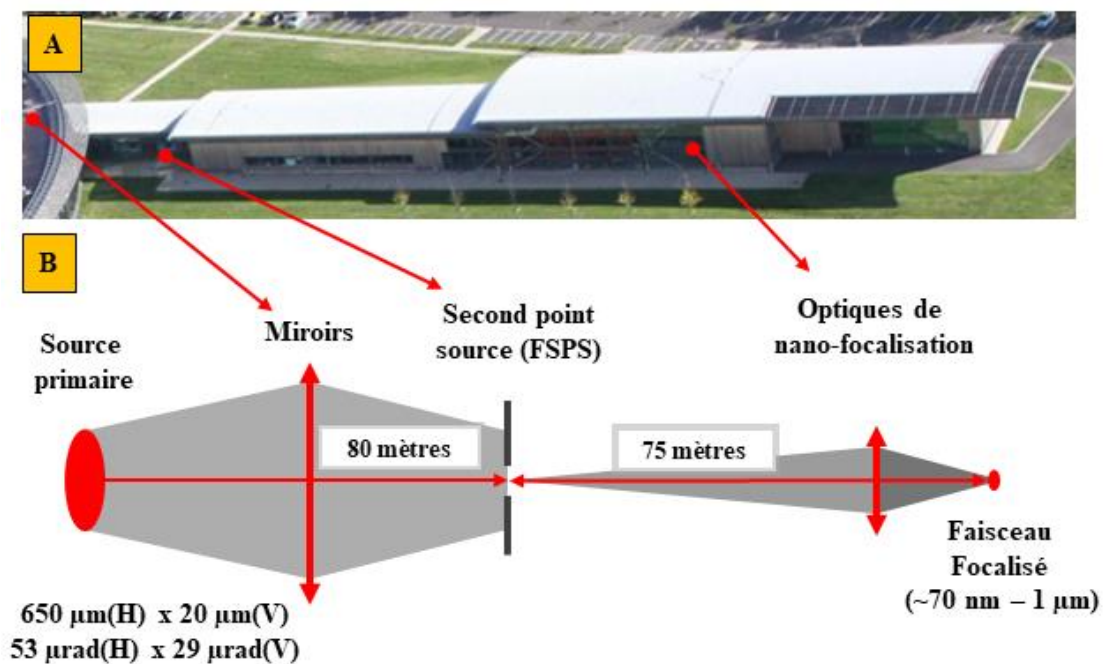


Figure 2.11 : A) Photo aérienne du bâtiment d'extension de la ligne de lumière NANOSCOPIUM, B)

Synoptique de la ligne.

La source de la ligne est un onduleur de type U18 de 2 mètres de long. Il permet d'offrir de manière optimale une gamme en énergie allant de 5 keV à 20 keV. La taille du faisceau à la source, appelé source primaire, est de 650 μm (Horizontal) x 20 μm (Vertical). La divergence de la source est de 53 μrad (Horizontal) x 29 μrad (Vertical). Deux miroirs, M1 et M2, situés respectivement à 26 m et 27.8 m de la source primaire, permettent de focaliser le faisceau polychromatique, émis depuis l'onduleur, sur un jeu de fente, appelé FSPS (Fentes Second Point Source) placé 58 mètres plus loin, qui permet de créer le second point source de la ligne. L'image focalisée de la source primaire est une image agrandie dont le facteur d'agrandissement est environ égal à 2,6 en vertical et 2,3 en horizontal. Les expériences sont principalement menées en définissant une ouverture de fentes, donc de taille de second point source, allant de 20 μm x 20 μm à 150 μm x 150 μm . Juste avant le second point source, 5 mètres en amont, un monochromateur Si(111) double cristal à sortie fixe est utilisé pour filtrer en énergie le faisceau. La précision de cette filtration en énergie est de $\Delta E/E \approx 10^{-4}$.

Le faisceau se propage ensuite vers les trois stations expérimentales de nano-imagerie multi-techniques par balayage (CX1, CX2 et CX3) localisées respectivement à 60 m, 70 m, and 75 mètres de distance du second point source. La station CX1 et les stations CX2 et CX3 sont respectivement installées dans deux cabanes expérimentales, EH1 (Experimental Hutch 1) et EH2 (Experimental Hutch 2). Les longueurs de cohérence transverse qu'il est possible d'atteindre sur NANOSCOPIUM tout en conservant un haut flux de photons est de plusieurs centaines de microns (465 μm à 10 keV avec une ouverture de FSPS de 20 μm). Cela permet de pouvoir aisément illuminer les optiques de focalisation de manière cohérente afin de focaliser à la limite de diffraction et ainsi, obtenir un nano-faisceau. Cela permet également de réaliser tout type d'expérience nécessitant la cohérence.

2.1.2.3 Station de nano-imagerie X multi-technique par balayage

Le principe de l'imagerie multi-technique par balayage développée et en fonctionnement sur la ligne NANOSCOPIUM est présenté sur la [Figure 2.12](#). Le faisceau monochromatique incident est focalisé à l'aide d'une optique pour rayons X sur l'échantillon à analyser. Ce dernier est monté sur une table de translation de deux axes permettant de réaliser des cartographies 2D.

Pour donner suite à l'absorption des photons par l'échantillon, le signal de fluorescence X, qui emporte l'information de composition chimique, est enregistré à chaque position sur l'échantillon à l'aide de détecteurs résolus en énergie. Le faisceau transmis, diffusé ou bien diffracté est enregistré par un détecteur bidimensionnel. Les images collectées contiennent l'information morphologique et/ou cristallographique en chaque point de l'échantillon.

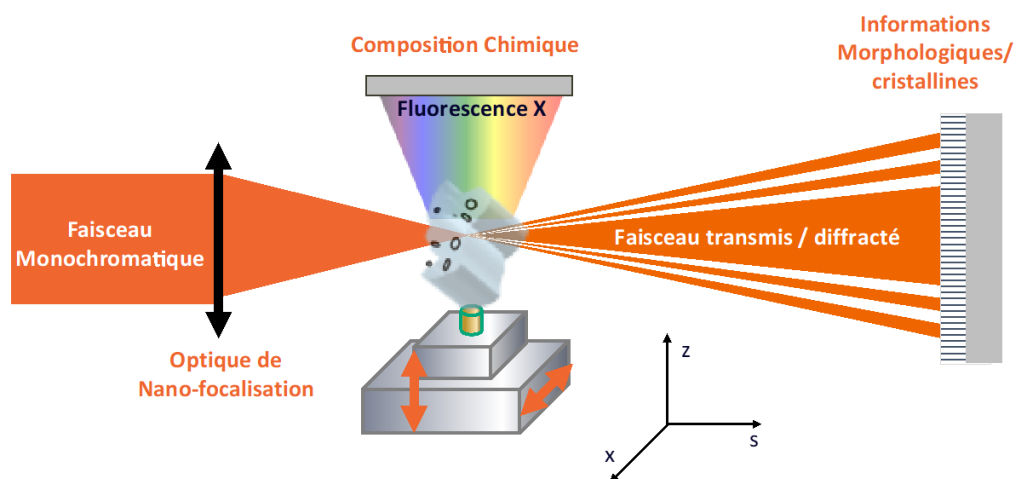


Figure 2.12 : Schéma de principe de l'imagerie X multi-technique par balayage.

La [Figure 2.13](#) présente une photographie de l'intérieur de la cabane EH2. À gauche se trouve la station CX2 et à droite la station CX3. Les deux stations proposent les mêmes techniques d'imagerie à la différence près que l'optique de focalisation est, dans le cas de CX2, une lentille de Fresnel et pour CX3, un système « Kirkpatrick-Baez » (KB). La station CX2, actuellement en commissioning, a pour vocation de permettre d'atteindre une résolution spatiale de 40 à 50 nm et vise à accueillir majoritairement les applications en biologie. D'autre part, la station CX2 permet de proposer de la radiographie de phase en mode plein champ, c'est-à-dire sans optique de focalisation. Cela permet de sonder la morphologie d'un échantillon de manière rapide (50-100 ms par image). La station CX3 est en service et pleinement ouverte à toute la communauté d'utilisateurs de NANOSCOPIUM. C'est sur cette station qu'une grande partie de mes expériences synchrotron a été réalisée. La station CX1 est en cours de construction. Basée également sur le principe d'imagerie par balayage, elle a pour vocation d'accueillir principalement la communauté scientifique des matériaux.

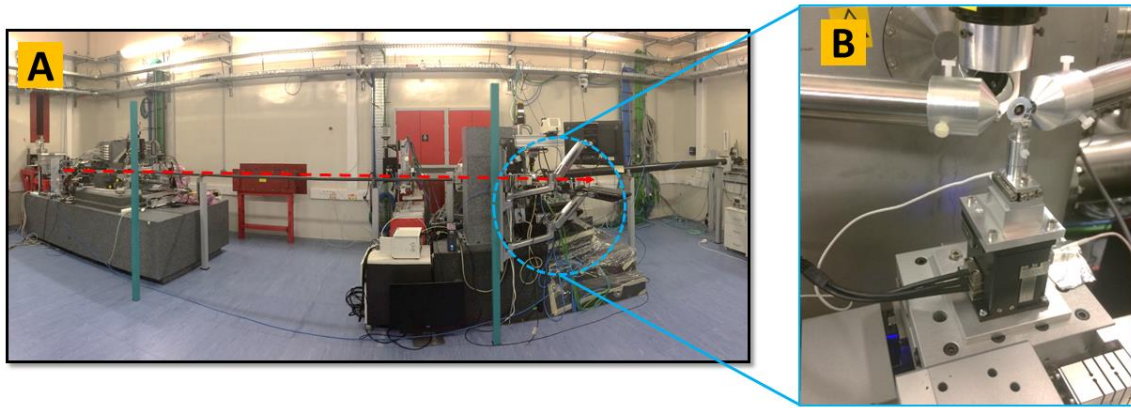


Figure 2.13 : EH2 : A) vue d'ensemble. B) Environnement échantillon de la station expérimentale CX3.



Figure 2.14 : Vue d'ensemble de CX1 actuellement en construction. Un bras robot permet de porter et d'orienter un détecteur 2D.

Cette nouvelle station est dotée d'un robot, actuellement en phase de test, qui permet de porter et de positionner un détecteur pixel à comptage de photons dédié à la modalité de nano-diffraction X par balayage aux grands angles^{32,33}. L'ensemble optique de focalisation, goniomètre et environnement échantillon étant en cours de conception, j'ai pu profiter de l'espace libre sur le marbre (cf. [Figure 2.14](#)) afin d'installer une station prototype de nano-imagerie multimodale avec laquelle j'ai réalisé les premières mesures couplées de fluorescence

X avec la photoluminescence. La description détaillée de cette station, appelée station prototype CX1, fera l'objet de la section du *Chapitre 5*. Les principaux éléments instrumentaux, intégrés et en activité sur la ligne NANOSCOPIUM, tels que les éléments optiques, l'environnement échantillon ainsi que les détecteurs sont décrits dans ce qui suit.

Éléments optiques

Deux types d'optique de nano-focalisation sont mises en œuvre sur la ligne : des miroirs de type Kirkpatrick-Baez et des lentilles de Fresnel.

La station CX3 est équipée d'un système « Kirkpatrick-Baez » (KB). Cette optique est dite achromatique, c'est-à-dire que sa distance focale reste constante en fonction de l'énergie.

Cela permet de faciliter la mise en œuvre d'expériences de spectroscopie telles que la spectroscopie XANES, où il est nécessaire de réaliser des balayages en énergie. Ce type d'optique de nano-focalisation est constitué de deux miroirs orthogonaux, qui permettent la focalisation verticale et horizontale du faisceau de rayons X incident (cf. *Figure 2.15-A*). Les miroirs, produits par la société JTEC Corporation (Osaka, Japon), ont un profil elliptique avec une meilleure régularité que 60 nanoradian (erreur de pente). Ils sont fabriqués en silicium et possèdent un revêtement en platine afin d'augmenter la réflectivité du faisceau X. Le haut degré de cohérence du faisceau incident, la haute stabilité mécanique et les hautes performances de focalisation du KB sur la station CX3 permettent d'offrir en opération courante, à la communauté d'utilisateurs, un nano-faisceau au minimum de 70 nm (FWHM) avec un flux de l'ordre de 10^8 - 10^9 ph/s. Le rendement du KB, c'est-à-dire, l'intensité du faisceau sur le plan focal divisée par l'intensité du faisceau en entrée du KB, est de 87%.

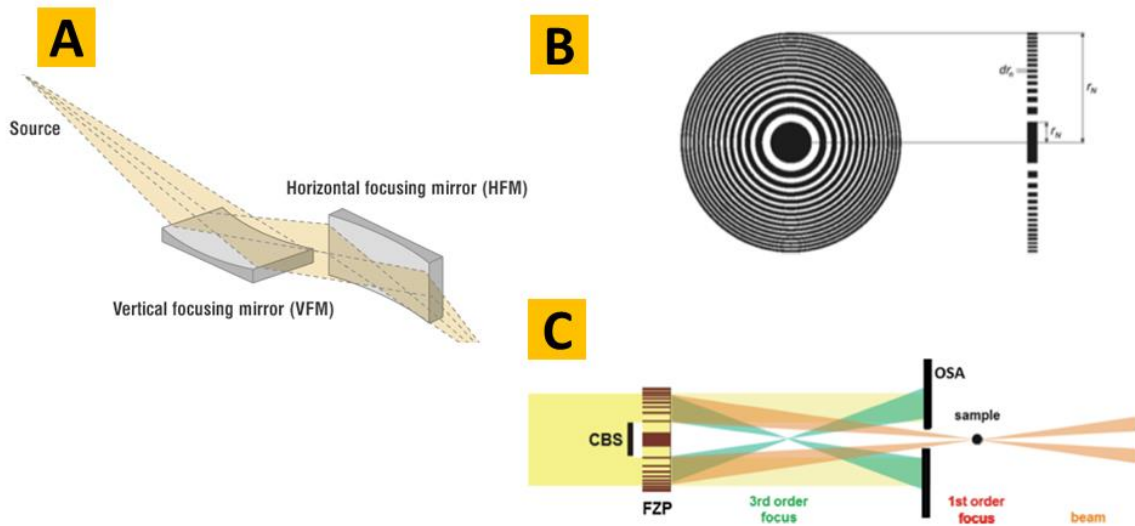


Figure 2.15 : A) Schéma d'un système Kirkpatrick-Baez composé de deux miroirs elliptiques qui focalisent un faisceau de rayons X incident sur la direction horizontale puis sur la direction verticale³⁴. B) Représentation d'une lentille de Fresnel composée de N anneaux concentriques dont le rayon du n -ième est R_N ³⁵. C) Schéma des optiques de nano-focalisation des rayons X composées successivement du central stop (CS), de la lentille de Fresnel (FZP) et du sélecteur d'ordre (OSA)³⁵.

Sur la station CX2 ainsi que sur la station prototype CX1 dont j'ai été en charge, la focalisation est réalisée par des lentilles de Fresnel, appelées FZP pour Fresnel Zone Plate. Une FZP est une optique dite diffractive, donc chromatique. Elle va permettre de créer des interférences constructives du faisceau incident en un seul point : le point focal. Une lentille de Fresnel est constituée d'anneaux d'or concentriques, de quelques microns d'épaisseur, déposés sur un substrat (le plus souvent une membrane de nitrure de silicium, cf. [Figure 2.15-B](#)). Elle est donc composée d'une succession périodique d'anneaux opaques et transparents aux rayons X. Afin que chaque figure de diffraction issue de chaque anneau transparent puisse interférer en un même point, le rayon de chaque anneau N , noté R_N , est lié avec la distance focale f du premier ordre de diffraction et à la longueur d'onde λ du faisceau incident selon la formule suivante :

$$R_N^2 = n\lambda f + \frac{n^2\lambda^2}{4} \quad (2.18)$$

Les paramètres qui caractérisent une FZP sont la distance focale f , la taille du faisceau au point focal noté Res et la profondeur de champs noté DOF (pour Depth Of Field). Ces paramètres sont dépendants de l'énergie du faisceau incident et de la géométrie de la lentille. Les relations

suivantes définissent ces grandeurs²⁴ :

$$f = \frac{D\Delta R_N}{\lambda} \quad (2.19)$$

$$Res = 1.22 \frac{\lambda f}{D} \quad (2.20)$$

$$DOF = \pm \frac{2\Delta R_N^2}{\lambda} \quad (2.21)$$

Avec D le diamètre de la FZP et ΔR_N la largeur de l'anneau le plus excentré.

Afin de ne sélectionner que l'ordre 1, un disque opaque aux rayons X appelé central stop (CS) et un pinhole (OSA : Order Selection Aperture) sont respectivement placés en amont et en aval de la FZP comme le présente la [Figure 2.15-C](#). La position de l'OSA, le long de l'axe faisceau est importante. Il ne doit pas encombrer l'environnement direct de l'échantillon et il ne doit pas en être trop éloigné, sous peine d'atténuer une partie de l'ordre 1. La formule suivante permet de définir la distance maximale, noté p , entre l'OSA et le plan focal :

$$p = f - \frac{f \times D_{OSA}}{D} \quad (2.22)$$

Avec D_{OSA} le diamètre de l'ouverture de l'OSA.

L'Environnement échantillon

Cet environnement intègre les tables de translation qui permettent de réaliser les déplacements de l'échantillon et aussi le support sur lequel il va être monté. Les supports sont identiques sur les trois stations expérimentales. La [Figure 2.13-B](#) présente un échantillon monté sur un tel support. L'échantillon est monté sur une tige en plastique qui s'insère dans un support de forme cylindrique en aluminium. Ce dernier se fixe sur une base magnétique ce qui permet de faciliter sa mise en place.

Sur la station CX3, les déplacements de l'échantillon sont réalisés par deux ensembles de translations (cf. [Figure 2.13-B](#)). Le premier est basé sur des moteurs « pas à pas » assemblés et fournis par la société AXMO PRECISION³⁶. Ils permettent de cartographier l'échantillon en x et

z sur de grandes gammes de déplacement (\sim mm) avec une résolution en position de l'ordre de 400 nm. Afin d'augmenter la finesse de mesure et de profiter ainsi de toutes les performances du nano-faisceau, un deuxième ensemble de translations est monté sur le premier. Il s'agit de nano-positionneurs basés sur des moteurs piézoélectriques fournis par la société NPOINT³⁷. Bien que la course en x et z soit limitée à 80 μ m, ils permettent d'atteindre en opération sur la ligne une résolution de 150 nm.

Les balayages sur NANOSCOPIUM sont majoritairement effectués de manière continue et non pas en mode « pas à pas » où le déplacement vers la position suivante est réalisé lorsque l'acquisition en un point est terminée. Ce mode de balayage en continu, appelé Flyscan³⁸, permet d'acquérir, à la volée, les données produites pendant le déplacement. Afin de réduire au maximum les temps morts durant une cartographie, les balayages sont réalisés de manière bidirectionnelle, appelé mode zigzag (cf. [Figure 2.16](#)). Les exigences sur la motorisation sont plus importantes en mode continu qu'en mode « pas à pas ». En effet, en plus de la résolution en positionnement, il a été spécifié qu'en mode continu, les variations en vitesse lors du déplacement doivent être inférieures à 5% d'amplitude maximale, et cela, pour des vitesses allant de 1 μ m/seconde à 1 mm/sec.

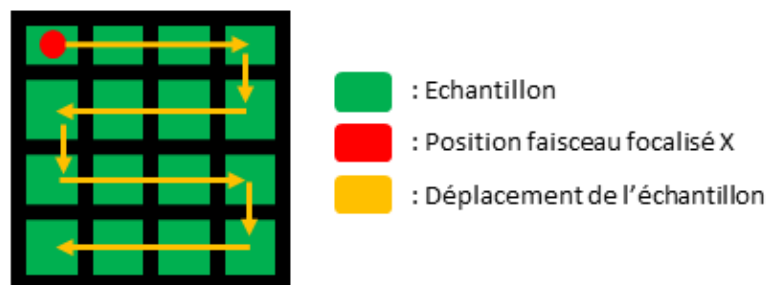


Figure 2.16 : Schéma de la méthode d'acquisition : en vert est représenté l'échantillon. Le point rouge est la position du nano-faisceau X focalisé et les flèches jaunes représentent les trajectoires des déplacements de l'échantillon pendant une acquisition de cartographie.

Détecteurs

Les types de détecteur utilisés en routine pour des expériences d'imagerie multi-technique par balayage sur l'ensemble des stations expérimentales sont le microscope visible, permettant d'aligner l'échantillon, le détecteur résolu en énergie de type SDD (Silicon Drift Detector³⁹), le détecteur 2D à comptage de photons et la photodiode mince en silicium pour enregistrer l'intensité du faisceau incident pendant l'expérience.

Microscope visible

Le microscope visible permet de positionner l'échantillon sur le plan focal de l'optique de nano-focalisation de rayons X et de sélectionner les zones d'intérêt à analyser. Sur CX3, il est constitué d'une caméra visible couplée à un objectif de microscope à grandissement variable (x10 à x4) sur lequel est monté un miroir à 45°. Ce dernier permet que l'ensemble du système soit perpendiculaire à l'axe faisceau, ce qui réduit son encombrement spatial et facilite ainsi son intégration dans un environnement contraint. La profondeur de champ d'un tel microscope, c'est-à-dire la distance longitudinale sur laquelle l'image est nette, est de l'ordre de quelques microns, ce qui est bien inférieur à celle de l'optique X qui est de quelques centaines de microns. Par conséquent, même si l'image est légèrement floue, l'échantillon sera au point focal du faisceau de rayons X focalisé.

Détecteurs de fluorescence X

Les détecteurs de fluorescence X sont de type silicium à dérive de charge (SDD). Lorsqu'un photon est absorbé dans le silicium par effet photoélectrique, une quantité de charges (proportionnelle à l'énergie du photon) est créée et va dériver sous l'effet d'un champ électrique vers les électrodes. Les trous vont dériver vers les cathodes et les électrons vers l'anode et ainsi, produire un courant. Une électronique de pré-amplification permet d'intégrer ce courant, de le convertir en tension et de l'amplifier. L'amplitude de l'impulsion résultante suite à l'absorption d'un photon X est donc proportionnelle à l'énergie du photon X. La particularité du SDD est que l'anode est un anneau de faible diamètre, imbriqué dans une série d'anneaux de type cathode. La face arrière du SDD est face pleine et également de type cathode (cf. [Figure 2.17-A](#)). Cette configuration a pour effet de fortement réduire la valeur de

la capacité du détecteur (paramètre limitant pour atteindre des hauts taux de comptage) tout en conservant les bonnes propriétés de résolution en énergie d'un détecteur silicium. Le modèle de détecteur utilisé est le VITUS H50 de chez KETEK GmbH⁴⁰ sur lequel est monté un collimateur (cf. *Figure 2.17-B*). Sur l'ensemble des stations, ces détecteurs sont positionnés en amont de l'échantillon en mode dit « backscattering » (rétrodiffusé). Ils sont reliés à un analyseur multicanal qui permet de construire l'histogramme de l'amplitude de ces impulsions, c'est-à-dire le spectre de fluorescence X. L'analyseur multicanal utilisé est la carte xMAP de chez XIA LLC⁴¹.

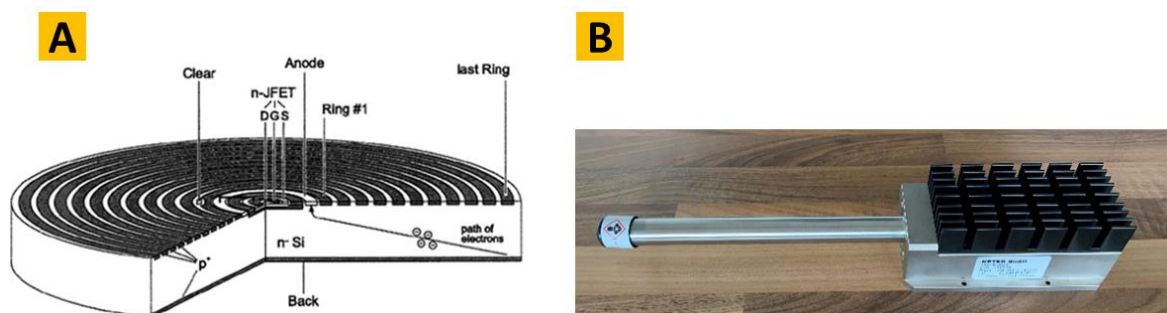


Figure 2.17 : A) Schéma d'une diode à dérive de charge où l'on peut voir en face avant la structure annulaire concentrique des électrodes. B) Photographie d'un SDD KETEK GmbH modèle VITUS H5.

Comme il sera présenté dans la suite, cette carte est parfaitement intégrée dans l'architecture d'acquisition en mode Flyscan. Les performances en termes de taux de comptage accessible et de résolution en énergie en bout de chaîne sont respectivement de 200 eV (FWHM) à 6 keV et 200 000 photons/seconde avec moins de 10% de temps mort.

Détecteur 2D à comptage de photons X

Le détecteur 2D utilisé pour la nano-diffraction X est un détecteur à pixel hybride et à comptage de photon. Les principaux avantages de cette technologie sont le comptage de photons un à un, la suppression du bruit de lecture, la sélectivité en énergie, la très grande dynamique et la fréquence d'acquisition. Ce type de détecteur est constitué d'un capteur semi-conducteur dont la face arrière est pixelisée. Chaque pixel est couplé par « *bump-bonding* »

(liaison par une boule de métal tendre) à une électronique de comptage réalisée dans un microcircuit dédié⁴² (cf. *Figure 2.18-A*). Le détecteur utilisé lors des expériences menées dans le cadre de cette thèse sur la station CX3 est un mono-module EIGER⁴³ développé et fourni par le groupe détecteur du synchrotron suisse SLS⁴⁴ (Swiss Light Source) (cf. *Figure 2.18-B*). Son capteur en silicium de 320 μm d'épaisseur couvre une surface de 4 cm x 8 cm. Ses pixels de 75 μm , sa capacité en taux de comptage ($\sim 5 \times 10^5$ photons/seconde/pixel) ainsi que sa fréquence d'acquisition d'image (> 1 kHz) rendent le capteur particulièrement adapté aux expériences de nano-diffractions par balayage rapide menées sur CX3. Lors de ces expériences, il est placé sur l'axe faisceau.

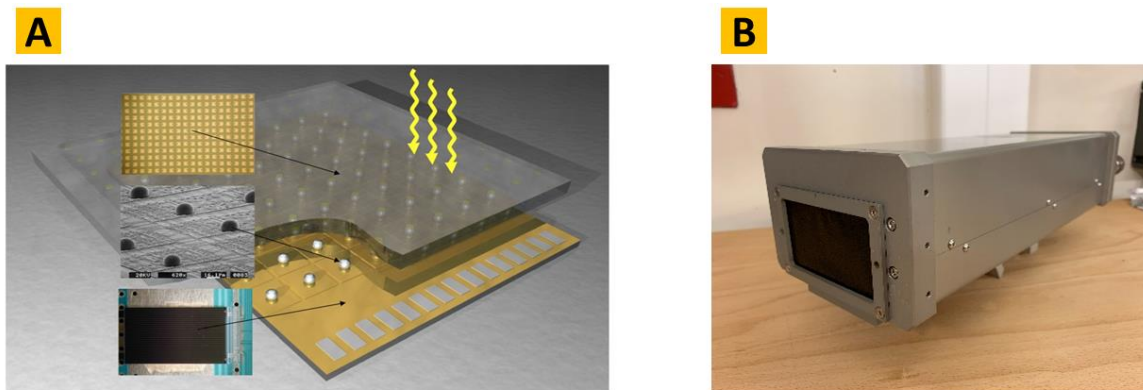


Figure 2.18 : A) représentation d'un détecteur à pixels hybrides⁴⁵. B) Photographie du détecteur 2D EIGER.

Moniteur d'intensité

La mesure de l'intensité du faisceau incident est réalisée sur CX3 à l'aide d'une photodiode en silicium. Cette dernière, fournie par la société Micron Semiconductor Ltd⁴⁶, est suffisamment mince (8 μm d'épaisseur) pour ne pas absorber plus de 10% de l'intensité du faisceau X à 8 keV et 0.8% à 20 keV. Le photo-courant produit est proportionnel au nombre de photons X incidents par seconde, noté N , qu'il est possible de déterminer selon l'expression suivante :

$$N(\text{Photons/sec}) = \frac{i}{q \frac{E}{\varepsilon} (1 - \exp(-\mu \times ep))} \quad (2.23)$$

Avec i le photo-courant en ampère produit par la photodiode, E l'énergie des photons en eV, q la charge d'un électron ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C), e l'énergie de création d'une paire électron-trou (3.65 eV pour le silicium), m le coefficient d'absorption linéique en cm^{-1} du silicium et ep l'épaisseur de la diode en cm.

2.1.2.4 Architecture d'acquisition FLYSCAN en opération

La réalisation d'expériences d'imagerie multi-techniques par balayage continu nécessite une architecture permettant d'orchestrer l'acquisition simultanée de l'ensemble des détecteurs. Afin de répondre à ce besoin, une architecture innovante, appelée architecture FLYSCAN³⁸, a été développée dans un premier temps sur NANOSCOPIUM et dans un second temps pour devenir un modèle générique d'acquisition pour les autres lignes de SOLEIL qui le souhaitent. Le FLYSCAN est basé sur une solution logicielle et matérielle où les détecteurs et les moteurs sont contrôlés individuellement à travers le réseau de la ligne par un système distribué, orienté contrôle-commande, TANGO⁴⁷. L'architecture FLYSCAN est ainsi suffisamment souple pour qu'un instrument puisse simplement y être ajouté/retiré sans modification du logiciel. La synchronisation du déclenchement de l'acquisition des différents détecteurs (Détecteurs de fluorescence X, Détecteur 2D, Moniteur d'intensité et de la position des platines de translation lors de déplacements continus) est assurée par un signal analogique commun au format TTL, communément appelé trigger, intégré dans l'architecture. Le FLYSCAN orchestre également la sauvegarde des données produites tout au long d'une cartographie. À chaque signal de déclenchement, chaque détecteur, contrôlé via TANGO, acquiert puis génère ses données qu'il cumule dans un fichier élémentaire individuel. Puis, de manière asynchrone, l'ensemble des fichiers individuels relatifs à l'expérience est fusionné (« mergé ») dans un fichier unique au format Nexus⁴⁸ (format HDF5 organisé selon une convention). L'architecture hiérarchique du format HDF5 facilite l'organisation des données et, par conséquent, leur traitement. En effet, toutes les données, indépendamment de leur type ou de leur dimension, peuvent être sauvegardées dans un fichier unique autodescriptif. Le flux de données peut, surtout lorsqu'un détecteur 2D est intégré dans le schéma d'acquisition (comme c'est le cas

avec la nano-diffraction X), atteindre plusieurs Gb/s. Afin de ne pas stresser le réseau, l'architecture repose sur des liens à 10 Go/s pour gérer un flux important de données brutes. Une zone de stockage locale de plusieurs dizaines de Tera Octets est également intégrée afin de collecter l'importante volumétrie produite.

La parallélisation d'acquisition de l'ensemble des détecteurs ainsi que le déplacement continu permettent de réduire de manière drastique la durée totale d'une expérience. Pour des temps de collecte de quelques millisecondes par pixel, cette réduction par rapport au mode « pas à pas » peut atteindre un facteur 100. Cela permet d'ouvrir la voie vers des expériences d'imagerie où un grand nombre d'échantillons doit être analysé, ou bien de répéter un grand nombre de fois les cartographies dans des conditions expérimentales différentes ou encore dans des zones distinctes. Ces possibilités ont donc été pleinement exploitées dans les caractérisations réalisées sur les pérovskites dans le cadre de cette thèse.

2.1.3 Méthodologie et outil de traitement de données

La ligne NANOSCOPIUM possède de nombreux outils logiciels permettant de traiter les données brutes. Le traitement inclut trois étapes : la réduction des données brutes, la correction et/ou reconstruction et l'analyse. Les deux premières étapes sont réalisées, quelle que soit la technique d'imagerie, par des logiciels écrits en MATLAB par la ligne. Les données réduites et corrigées étant dans un format TIF ou NeXuS, l'étape d'analyse peut être réalisée avec les outils de son choix. On listera notamment PYMCA⁴⁹, IMAGEJ⁵⁰, et DIOPTAS⁵¹ utilisés durant cette thèse, mais également les outils MATLAB dédiés à des analyses spécifiques que j'ai développées.

2.1.3.1 Organisation des données

Selon les techniques d'imagerie utilisées ainsi que le type de scan réalisé (unidimensionnel, bidimensionnel ou tridimensionnel), les données, associées à chaque détecteur et sauvegardées dans un unique fichier NeXuS, peuvent avoir différentes dimensions allant d'une à 4 dimensions. En effet, lors d'un scan 2D, la donnée finale associée à un détecteur de fluorescence X possède 3 dimensions (deux dimensions pour la position et la troisième pour le spectre). Avec un détecteur 2D, notamment pour les mesures de nano-diffraction X, la

dimension est de 4 (deux dimensions pour la position et deux dimensions pour l'image produite par le détecteur).

2.1.3.2 Réduction des données

L'étape de réduction consiste à transformer la donnée brute en grandeur physique aisément interprétable. Cette transformation est propre à la technique d'imagerie considérée et est détaillée dans ce qui suit pour la fluorescence X et la diffraction X, qui sont les modalités en opération utilisées durant ma thèse.

Réduction des données de fluorescence X

Dans le cas de l'imagerie par fluorescence X, la réduction permet de créer les images de distribution de composition élémentaire à partir des spectres associés à chaque position dans la cartographie. Pour cela, une étape d'identification est réalisée afin de déterminer la correspondance entre l'élément et ses raies de fluorescence X dans le spectre. Une calibration est tout d'abord nécessaire afin de représenter le spectre en fonction de l'énergie. Le spectre total, c'est-à-dire la somme de tous les spectres de la cartographie, est utilisé pour cela. Afin de gagner en précision, il peut être calibré à l'aide du logiciel PyMCA⁴⁹, qui est un outil dédié à l'analyse de spectres de fluorescence X. Après avoir entré les différents éléments supposés présents dans l'échantillon, le logiciel simule un spectre de fluorescence X théorique. La composition élémentaire est modifiée manuellement jusqu'à que le spectre simulé se superpose au spectre mesuré. La [Figure 2.19](#) présente un spectre mesuré sur un échantillon de pérovskite étudié durant cette thèse ainsi que le spectre simulé. L'identification des éléments étant ainsi réalisée, il est alors possible de construire les images de distribution élémentaire. L'intensité par pixel est obtenue à partir du spectre mesuré à chaque position. La méthode simple choisie pour l'étape de réduction est de simplement intégrer un des pics caractéristiques de l'élément sur un intervalle défini. Il faut cependant veiller à choisir une raie qui ne se superpose pas avec une raie d'un autre élément.

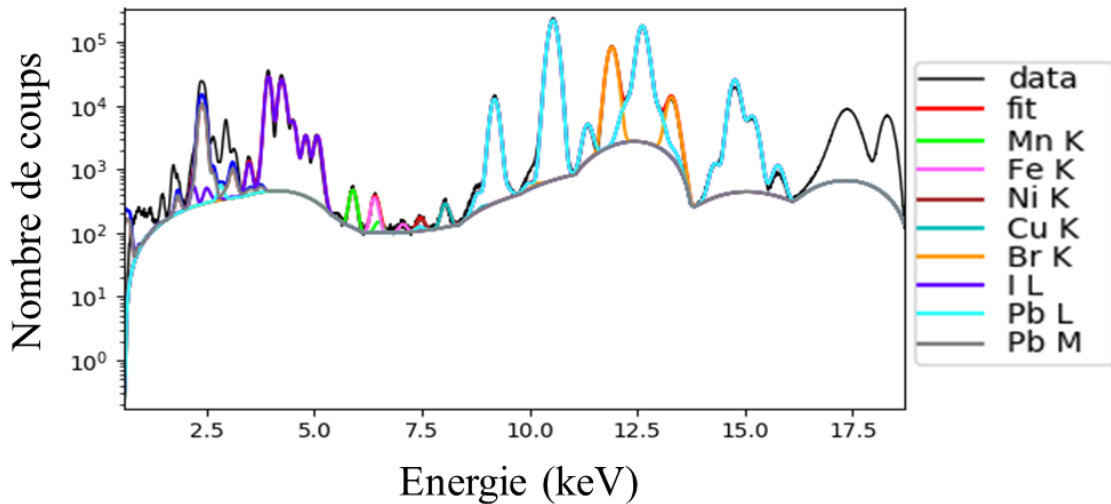


Figure 2.19 : Spectre de fluorescence X mesuré et calibré avec le logiciel PyMCA.

Réduction des données de diffraction X

Les outils de réduction de données de diffraction développée en MATLAB par la ligne ont été pensés afin de pouvoir permettre d'obtenir à chaque position sur l'échantillon la phase cristalline, la taille des cristaux ainsi que l'orientation préférentielle du ou des cristaux. Pour cela, chaque image 2D de diffraction, représentée dans un repère cartésien, est tout d'abord transformée afin d'être représentée en coordonnées polaires. Les axes de ces repères sont montrés sur la [Figure 20](#) dans le contexte de l'expérience. Cette nouvelle représentation (cf. [Figure 21.A](#)) facilite l'ensemble des traitements réalisés par la suite, notamment l'intégration suivant l'angle azimutal qui permet d'obtenir un diffractogramme (cf. [Figure 21.B](#)). Une étape de calibration avec une poudre de silicium permet de l'exprimer en fonction de $2\theta(\tan(2\theta) = \rho/r)$. L'image permet également de rendre plus simple le calcul de l'orientation préférentielle d'un plan (hkl) donné.

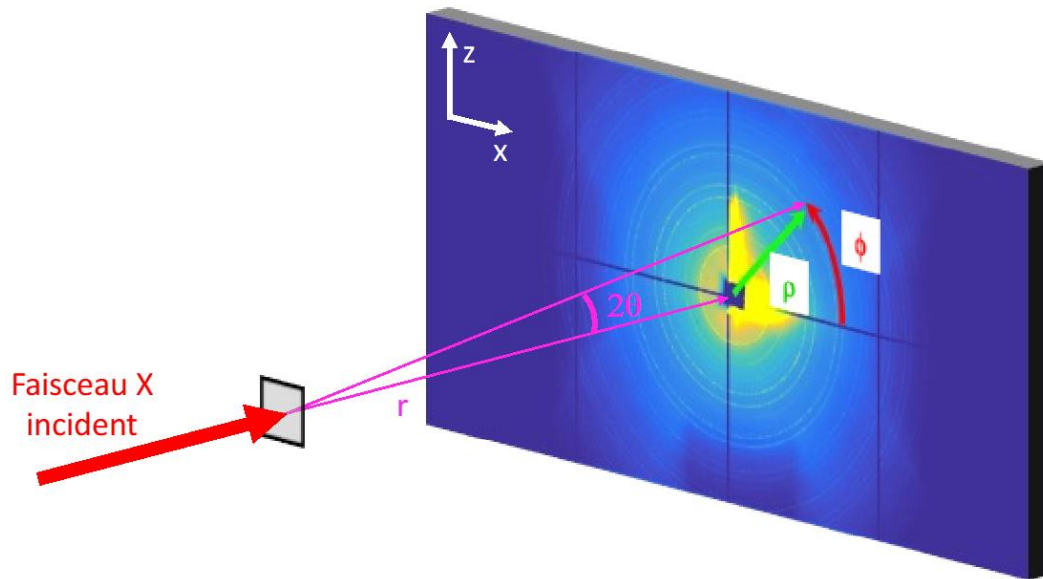


Figure 2.20 : Image 2D de diffraction sur laquelle sont représentés les axes cartésiens (x et z), les axes polaires (ρ et ϕ), l'angle de diffraction 2θ , l'axe faisceau et la distance r entre l'échantillon et le détecteur 2D.

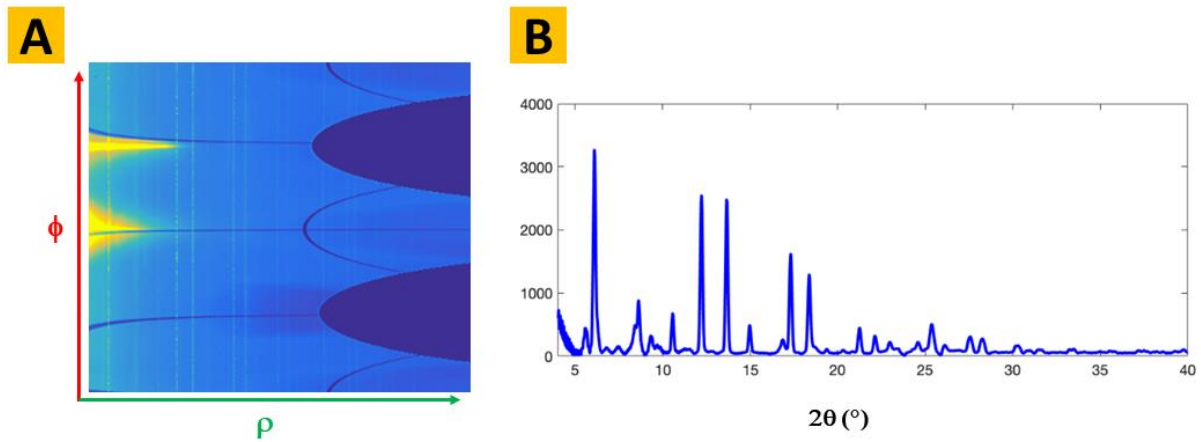


Figure 2.21 : A) Image de diffraction en coordonnées polaires. B) Diffractogramme après intégration suivant ϕ .

Afin de définir les plans (hkl) que l'on souhaite représenter sous forme d'image, une première indexation du diffractogramme total, obtenu en sommant tous les diffractogrammes de la cartographie, est réalisée. Tout comme pour la fluorescence X, l'intensité relative à une raie hkl est obtenue par simple intégration du pic associé sur un intervalle angulaire 2θ défini.

2.1.3.3 Correction en position

Quelle que soit leur dimension (1D, 2D, 3D voire 4D), les données sont organisées dans le fichier NeXus de manière à être alignées suivant la même base de temps. En effet, elles s'accumulent au fur et à mesure qu'elles s'acquièrent. En raison des phases d'accélération et de décélération, des possibles changements de vitesse de translation et de l'alternance du sens du balayage (mode zigzag), le repère temporel ne permet pas une représentation correcte des données. Par conséquent, une correction doit être réalisée afin d'inscrire les données dans un repère orthonormé. Dans le cadre de cette thèse, les données réalignées sont à 2 et 3 dimensions. Les données à deux dimensions correspondent aux images de distribution élémentaire, de distribution d'intensités de raies hkl , mais également d'intensité incidente. Comme pour l'ensemble des outils de réduction, l'opération de réalignement est réalisée par une fonction écrite en MATLAB développée par la ligne. Elle utilise les valeurs des codeurs des tables de translation enregistrées à chaque acquisition. La fonction permet d'interpoler, via une interpolation de type bicubique, l'ensemble des valeurs d'intensités mesurées sur une grille régulière bidimensionnelle. Le choix s'est porté sur cette méthode, car la surface interpolée est plus lisse que les surfaces obtenues par interpolation linéaire, bilinéaire et cubique. Bien que les irrégularités en position soient parfaitement supprimées, le lissage, suffisamment local pour ne pas altérer la résolution spatiale, introduit une réduction de la fluctuation de Poisson. Par conséquent, lorsque les analyses nécessitent un travail basé sur l'hypothèse que la statistique de l'image suit une loi de Poisson, l'interpolation choisie est de type « au plus proche voisin ». Les données à trois dimensions concernent les données XRF et XRD réduites à un diffractogramme par position. L'opération d'interpolation est réalisée sur ce jeu de données pour chaque canal en énergie dans le cas de la XRF et pour chaque angle de diffraction, dans le cas de la XRD. Les données obtenues, que nous appellerons « cubes de données » dans la suite du manuscrit, permettent d'extraire le spectre de fluorescence X et/ou le diffractogramme d'une région d'intérêt (ROI pour Region of Interest). Cette possibilité est extrêmement puissante, car elle permet de pouvoir réaliser des analyses sur des ROIs de formes diverses et variées.

2.1.3.4 Analyse des données

Une préanalyse des données réduites et corrigées est systématiquement réalisée sur la ligne, principalement à l'aide de ImageJ, PyMCA et DIOPTAS.

Analyse des images 2D

Le logiciel d'analyse ImageJ est gratuit et communautaire. La multidisciplinarité de l'outil fait qu'il contient un très grand nombre de fonctionnalités parfaitement optimisées. De ce fait, en plus de pouvoir ouvrir une large variété de formats de données comme le HDF5 (format des fichiers des données cubes produits à la suite de l'étape de réduction), il permet, pour nos analyses, de réaliser une multitude d'opérations sur les images telles que des opérations mathématiques, des filtrages, de la fusion d'images, de la normalisation, des seuillages afin de créer des masques et aussi d'ouvrir les données cubes et d'en extraire le spectre ou le diffractogramme dans une ROI.

Analyse semi-quantitative des données de fluorescence X

En plus de valider la présence d'éléments dans un échantillon (cf. [2.1.3.2](#)), PyMCA permet d'évaluer la concentration d'un élément contenu dans l'échantillon sondé. L'intensité des raies dans un spectre de fluorescence X ne permet pas de comparer directement la concentration entre différents éléments. En effet, à même concentration, deux éléments peuvent produire des raies d'intensités très différentes. L'intensité des raies de fluorescence X dépend de la probabilité d'émission de fluorescence X suite à l'absorption du rayonnement X incident par l'élément, mais aussi de la composition de tout l'échantillon (absorption du signal de fluorescence X par la matrice). Le logiciel permet de retourner les résultats sous forme de fraction massique : pour chaque élément, l'intensité est convertie en masse de l'élément, puis divisé par la masse totale de matière dans la zone analysée. Elle suppose donc de renseigner les caractéristiques (composition, épaisseur) de la matrice de l'échantillon en chacune des zones analysées. À partir des fractions massiques ainsi déterminées, il est possible d'obtenir les rapports molaires selon l'expression ci-dessous :

$$\frac{\text{Nb Moles element 1}}{\text{Nb Moles element 2}} = \frac{\text{Fraction Massique element 1}}{\text{Fraction Massique element 2}} \times \frac{\text{Masse Molaire element 2}}{\text{Masse Molaire element 1}} \quad (2.24)$$

La méthode d'analyse est utilisée dans cette thèse.

Analyse des données de diffraction X

Les analyses XRD sont réalisées avec le logiciel DIOPTAS. Ce programme, simple d'utilisation et convivial, permet de calibrer, d'intégrer et d'indexer les raies à partir des paramètres de mailles fournis par les bases de données de cristallographie telles que Crystallography Open Database⁵². Les programmes ne permettant pas d'être intégrés dans les outils de réduction développés par la ligne en MATLAB, il a été utilisé durant cette thèse afin de vérifier, voire d'affiner la calibration en 2θ , de soustraire le signal de diffusion des diffractogrammes et aussi d'obtenir les paramètres de mailles de la phase identifiée.

Références

1. Compton, A. H. & Allison, S. K. *X-rays in Theory and Experiment*. (1935).
2. Van Grieken, R. & Markowicz, A. *Handbook of X-ray Spectrometry*. (CRC press, 2001).
3. Hubbell, J. H. Photon cross sections, attenuation coefficients and energy absorption coefficients. *Natl. Bur. Stand. Rep. NSRDS-NBS29 Wash. DC* (1969).
4. Somogyi, A., Mocuta, C., Somogyi, A. & Mocuta, C. Possibilities and Challenges of Scanning Hard X-ray Spectro-microscopy Techniques in Material Sciences. *AIMS Mater. Sci.* **2**, 122–162 (2015).
5. Hand, M. Development of an x-ray excited optical luminescence microscope (XEOM). (University of Warwick, 2014).
6. Valeur, B. *Invitation à la fluorescence moléculaire*. (De Boeck Supérieur, 2004).
7. PIARD, J., GUIBERT, C., AUCOIN, O. & ENS, P. L'émission de fluorescence et phosphorescence au lycée: c'est possible!
8. Armelao, L. *et al.* X-ray excited optical luminescence studies of ZnO and Eu-doped ZnO nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **111**, 10194–10200 (2007).
9. Kodur, M. *et al.* X-Ray microscopy of halide perovskites: techniques, applications, and prospects. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1903170 (2020).
10. Cours et Exercices corrigés : Cristallographie, Diffraction des Rayons X et des Neutrons. <http://jean-pierre.lauriat.pagesperso-orange.fr/>.
11. Rayleigh, Lord. XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **47**, 375–384 (1899).
12. Authier, A. Radiocristallographie. Maîtrise de physique, par Pierre Ducros, 1971. *Bull. Minéralogie* **94**, 19–19 (1971).
13. Evans, R. D. & Evans, R. D. *The atomic nucleus*. vol. 582 (McGraw-Hill New York, 1955).
14. Stangl, J., Mocuta, C., Chamard, V. & Carbone, D. *Nanobeam X-ray Scattering: Probing matter at the nanoscale*. (John Wiley & Sons, 2013).
15. Master M2 Physique de la matière condensée STRUCTURE DE LA. Sylvain Ravy. - PDF Téléchargement Gratuit. <https://docplayer.fr/57279551-Master-m2-physique-de-la-matiere-condensee-structure-de-la-sylvain-ravy.html>.
16. Bragg, W. H. IX. Bakerian Lecture.—X-rays and crystal structure. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* **215**, 253–274 (1915).
17. Rousseau, J.-J. & Gibaud, A. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. (Dunod Paris, 2007).

18. <http://hebergement.u-psud.fr/13papp/wp-content/uploads/2019/03/Chapitre-V.pdf>.
19. CHEVALLIER, P. *Détection et mesure des rayonnements nucléaires*. (Ed. Techniques Ingénieur, 1996).
20. Bruni, C., Jacquet, M., Loulergue, A., Monard, H. & Zomer, F. ThomX: un démonstrateur de source compacte de rayons X. *Reflets Phys.* 14–19 (2016).
21. Hemberg, O., Otendal, M. & Hertz, H. M. Liquid-metal-jet anode electron-impact x-ray source. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1483–1485 (2003).
22. Jacquet, M. High intensity compact Compton X-ray sources: Challenges and potential of applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **331**, 1–5 (2014).
23. Couprie, M.-E. *et al.* Le rayonnement synchrotron, une source de lumière dédiée à la recherche. *Reflets Phys.* 18–23 (2013).
24. Bergamaschi, A. Développements méthodologiques et logiciels pour l'imagerie X multimodale par balayage sur la ligne de lumière Nanoscopium. (Université Paris-Saclay (ComUE), 2017).
25. Winick, H., Brown, G., Halbach, K. & Harris, J. Wiggler and undulator magnets. *Phys. Today* **34**, 50–63 (1981).
26. Zscherpel, U. & Ewert, U. Handbook of X-ray imaging: Physics and technology. in *Series in Medical Physics and Biomedical Engineering Chapter-30* (CRC Press, 2018).
27. Attix, F. H. *Introduction to radiological physics and radiation dosimetry*. (John Wiley & Sons, 2008).
28. Nicolas, J.-D., Aeffner, S. & Salditt, T. Radiation damage studies in cardiac muscle cells and tissue using microfocused X-ray beams: experiment and simulation. *J. Synchrotron Radiat.* **26**, 980–990 (2019).
29. Somogyi, A. *et al.* Optical design and multi-length-scale scanning spectro-microscopy possibilities at the Nanoscopium beamline of Synchrotron Soleil. *J. Synchrotron Radiat.* **22**, 1118–1129 (2015).
30. Penner-Hahn, J. E. X-ray absorption spectroscopy. *Compr. Coord. Chem. II* **2**, 159–186 (2003).
31. Rodenburg, J. M. *et al.* Hard-x-ray lensless imaging of extended objects. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 034801 (2007).
32. SOLEIL Highlights 2021. <https://www.synchrotron-soleil.fr/highlights/2021/#page=8>.
33. Abiven, Y.-M. *et al.* Robotizing SOLEIL beamlines to improve experiments automation. in *17th International Conference on Accelerator and Large Experimental Physics Control Systems MOPHA001* (2019).
34. Cornelius, T. W. & Thomas, O. Progress of in situ synchrotron X-ray diffraction studies on the mechanical behavior of materials at small scales. *Prog. Mater. Sci.* **94**, 384–434 (2018).
35. KB mirror | J-tec corporation. <https://www.j-tec.co.jp/english/optical/optical-products/kb-mirror/>.

36. Axmo Précision | Guidage linéaire, Rails & Douilles à billes. *Axmo* <https://axmo.fr/>.
37. nPoint. nPoint | Piezo Stages | Nanopositioning Systems. *nPoint* <https://npoint.com/>.
38. Medjoubi, K. *et al.* Development of fast, simultaneous and multi-technique scanning hard X-ray microscopy at Synchrotron Soleil. *J. Synchrotron Radiat.* **20**, 293–299 (2013).
39. Gatti, E. & Rehak, P. Semiconductor drift chamber—An application of a novel charge transport scheme. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **225**, 608–614 (1984).
40. KETEK GmbH. *KETEK GmbH* <https://www.ketek.net/>.
41. Home | XIA. <https://xia.com/>.
42. Brönnimann, C. & Trüb, P. Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers: Accelerator Physics, Instrumentation and Science Applications, edited by EJ Jaeschke, S. Khan, JR Schneider & J. Hastings. at (2016).
43. Tinti, G. *et al.* Performance of the EIGER single photon counting detector. *J. Instrum.* **10**, C03011 (2015).
44. Swiss Light Source | SLS | Paul Scherrer Institut (PSI). <https://www.psi.ch/en/sls>.
45. Förster, A., Brandstetter, S. & Schulze-Briese, C. Transforming X-ray detection with hybrid photon counting detectors. *Philos. Trans. R. Soc. A* **377**, 20180241 (2019).
46. Home – Technology Developers in Solid State Detectors. *Micron Semiconductor Ltd* <http://www.micronsemiconductor.co.uk/>.
47. Home - TANGO Controls. <https://www.tango-controls.org/>.
48. Poirier, S. *et al.* Experimental Data Storage Management in Nexus Format at Synchrotron Soleil. in *Kobe Japan 75* (2009).
49. Solé, V. A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, Ph. & Susini, J. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **62**, 63–68 (2007).
50. Abràmoff, M. D., Magalhães, P. J. & Ram, S. J. Image processing with ImageJ. *Biophotonics Int.* **11**, 36–42 (2004).
51. Dioptas. *Clemens Prescher* <http://www.clemensprescher.com/programs/dioptas>.
52. Crystallography Open Database. <http://www.crystallography.net/cod/>.

3 CHAPITRE 3 : ECHANTILLONS ETUDIÉS ET PREMIÈRES ÉTUDES EN LABORATOIRE

Résumé

Le chapitre 3 est organisé en 3 parties. La première partie présente les échantillons à base de pérovskites caractérisés en laboratoire, puis en synchrotron. Dans la deuxième partie sont exposées les analyses structurales, chimiques et électroniques obtenues en laboratoire en utilisant respectivement les techniques de diffraction des rayons X (XRD), de fluorescence X et de photoluminescence (PL). Ce chapitre se termine par une conclusion qui synthétise l'ensemble des résultats obtenus et montre la nécessité de poursuivre nos recherches en synchrotron.

3.1 ECHANTILLONS ETUDIÉS : DES COUCHES POLYCRISTALLINES DE PÉROVSKITES HYBRIDES A HALOGENES MIXTES TRIPLE-CATIONS (TC-MHP) DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT

Pour les études menées dans cette thèse, nous avons interagi étroitement avec des collègues chimistes du plateau de Saclay (LAC et LPICM) spécialistes de la synthèse des matériaux pérovskites hybrides, de manière à optimiser les mesures multimodales que nous souhaitons réaliser en synchrotron. Ainsi, nous nous sommes intéressés à des couches minces de pérovskites triple-cations à halogènes mixtes qui présentent des propriétés intéressantes en termes de stabilité, mais sont soumises à un effet de migration ionique des halogènes que l'on souhaitait étudier grâce à un couplage de différentes techniques expérimentales ayant une résolution nanométrique. L'enchaînement de plusieurs campagnes d'expérience en synchrotron nous a amenés à faire évoluer la préparation des échantillons de manière à obtenir un signal le plus propre possible, évitant les effets liés au substrat et à la dégradation. Dans cette partie, je détaille les différents types d'échantillons pérovskites que j'ai pu étudier durant ma thèse, à la fois en laboratoire par les techniques de diffraction X (XRD), fluorescence X (XRF) et photoluminescence (PL), puis en synchrotron par des méthodes de micro- et nano-imagerie

X multimodale (n-XRF, n-XRF/n-XEOL, n-XRF/n-XRD). Le couplage de ces différentes techniques expérimentales m'ont permis d'investiguer sur les propriétés chimiques, cristallographiques et électroniques de ces différents matériaux pérovskites halogénés, et de les corrélés à l'échelle nanométrique.

3.1.1 Echantillon de semi-cellule solaire

L'idée première des expériences menées en synchrotron étant d'étudier les pérovskites hybrides utilisées pour les applications photovoltaïques soumises à des stimuli externes tels qu'une illumination lumineuse, nous avons démarré les expériences avec des échantillons se rapprochant le plus possible de dispositifs réels de cellules solaires. Ces dispositifs, réalisés par nos collègues du LPICM, sont composés d'une couche de pérovskite hybride à halogènes mixtes triple-cations (TC-MHP) prise en sandwich entre deux substrats de verre recouverts de couches conductrices et transparentes permettant d'extraire les charges. Cependant, une telle cellule solaire complète ne peut pas être étudiée aux rayons X, car même à des énergies proches de 20keV, le faisceau est d'une part fortement atténué et diffusé et d'autre part, le signal de fluorescence X émis par les éléments sondés dans la couche de pérovskite vont être majoritairement absorbés par le substrat. Nous nous sommes donc tournés vers une demi-cellule solaire (côté anode) qui permet la collecte des « trous » lorsque la cellule est en fonctionnement.

Les substrats de verre sont recouverts d'une couche d'ITO (oxide d'indium et d'étain) de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, qui est largement utilisée dans les applications opto-électroniques de par sa transparence aux irradiations visibles et pour sa bonne conductivité électronique. Sur ce dernier, une couche de quelques nanomètres d'épaisseur de PEDOT:PSS est synthétisée par voie chimique et permet l'extraction des trous. C'est un polymère conducteur et transparent dans le domaine du visible issu d'un mélange de deux polymères : le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly (styrène sulfonate) de sodium (PSS). Ce polymère est fréquemment utilisé dans les systèmes de cellules solaires planaires élaborés par voie humide. En effet, il a la capacité de rester stable au contact des précurseurs utilisés pour l'élaboration de la couche supérieure, ici la pérovskite TC-MHP^{1,2}.

Cette couche supérieure de pérovskite hybride triple-cations mixte (TC-MHP) de formule chimique : $(MA_{0.17} FA_{0.83})_{0.95} Cs_{0.05} Pb (I_{0.83} Br_{0.17})_3$ est déposée par la méthode de spin coating. Le matériau est synthétisé à partir d'un précurseur sous forme de solution à partir de PbI_2 (1,1 M), FAI (1,0 M), $PbBr_2$ (0,2 M), MABr (0,2 M) dans un mélange à 44 %wt de N,N-Diméthylformamide anhydre (DMF) et de diméthylsulfoxyde (DMSO). Cette solution est maintenue sous agitation, puis 42 μ l (5 % en volume) de CsI (1,5 M dans du DMSO) sont ajoutés dans la solution obtenue à température ambiante. Avant le dépôt de la couche mince, le substrat de verre est nettoyé dans de l'eau désionisée, puis avec de l'acétone et affiné dans du propanol successivement par ultrasons suivis d'un séchage avec de l'azote gazeux sec. Le dépôt est réalisé par spin-coating, à une vitesse de 6000 tr/min pendant 30s à l'issue desquelles 200 μ l de chlorobenzène sont ajoutés pendant 5s pour éliminer le solvant résiduel. Les films sont ensuite recuits à 100°C dans une atmosphère d'azote pendant 1 h, permettant l'évaporation du solvant et la cristallisation des films minces. La *Figure 3.1.A* représente le schéma du système complet de la semi-cellule solaire étudié et la *Figure 3.1.B* est la photographie de l'échantillon de la semi-cellule solaire étudiée durant cette thèse.

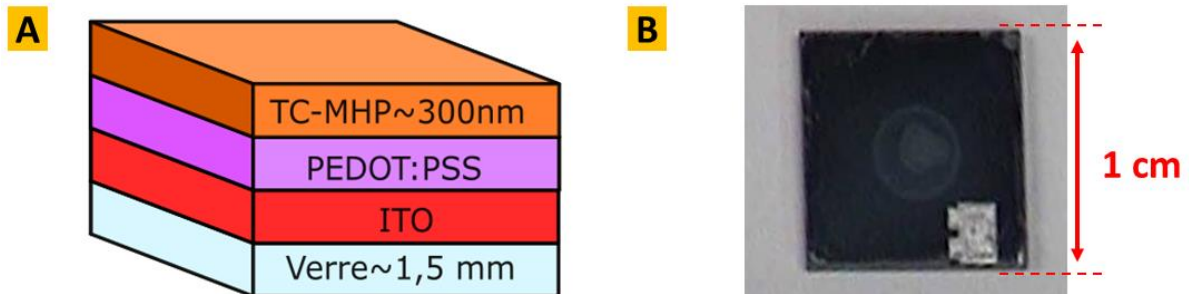


Figure 3.1 : A) Schéma d'un système de cellule solaire. Ce système est composé de ITO/PEDOT:PSS/Pérovskite) Photographie d'une semi-cellule solaire : Verre/ITO/PEDOT:PSS/Pérovskite élaboré sur un substrat de verre par voie chimique.

La pérovskite mixte triple-cations de composition chimique $(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Cs_{0.05}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ est un composé qui a des propriétés optoélectroniques extrêmement intéressantes pour des applications dans le domaine des cellules solaires. En effet, les pérovskites hybrides mono-halogénées ont un certain nombre d'inconvénients tels que leur instabilité structurale à température ambiante. C'est le cas du $MAPbI_3$, qui subit une décomposition à température ambiante en une phase jaune polymorphe orthorhombiques PbI_2^3 . La présence de FA permet

d'empêcher la formation de phases jaunes qui agissent comme des pièges pour les porteurs de charges et la faible proportion de MA induit la formation de la phase noire photo active. Les proportions relatives des halogènes de Br et de I introduites dans la composition permettent d'ajuster graduellement l'énergie de bande interdite entre 1.5 et 2.3 eV⁴. L'incorporation du cation métallique Cs⁺ en faible quantité dans les pérovskites 3 CP permet de prévenir l'apparition de phase jaune photo inactive et son rayon atomique est idéal pour son insertion dans la structure cristallographie de la pérovskite⁵. Dans l'échantillon analysé, le gap se situe à 1.6 eV, ce qui permet l'absorption du spectre solaire de l'UV à 750 nm et son intégration à des systèmes de cellules solaires permettant d'atteindre des rendements de conversion stable de 21% sur quelques centaines d'heures d'utilisation. Depuis quelques années, ces matériaux font l'objet de recherches intensives car leur qualité cristalline, stabilité de phase et électronique font d'eux des composants pour les dispositifs optiques de demain. Leurs méthodes de synthèse utilisent peu d'énergie et nécessitent peu de moyens et leur flexibilité chimique discutée dans la suite du manuscrit suscitent un intérêt particulier pour ces matériaux.

3.1.2 Echantillon de TC-MHP synthétisé sur une membrane de nitrure de silicium

Les investigations menées durant les premières mesures sur la semi-cellule solaire ont permis d'identifier plusieurs facteurs qui impactent la qualité des mesures de fluorescence X, en particulier à cause du substrat de verre qui contient de nombreux éléments visibles par XRF, comme le strontium. De plus, la présence de l'électrode dans le système étudié n'était pas indispensable pour les études que nous souhaitons mener. Afin de pallier les effets liés à ces éléments, des échantillons plus minimalistes ont été utilisés dans la suite de mes investigations afin d'approfondir la compréhension des résultats.

3.1.2.1 Pérovskite triple-cations sur membrane de nitrure de silicium

La première expérience consacrée aux systèmes multicouches sur substrat de verre a permis d'observer un phénomène de diffusion des rayons X causés par le substrat de verre. Afin d'éliminer ce signal, le substrat de verre est remplacé par un substrat de nitrure de silicium (Si₃N₄) et les couches interfaciales de PEDOT:PSS et d'ITO sont supprimées afin d'orienter

pleinement la caractérisation des propriétés chimiques, structurales et électroniques sur la pérovskite TC-MHP. Les modifications apportées aboutissent à un échantillon composé seulement de la couche de pérovskite TC-MHP, synthétisée par le même protocole décrit dans la partie précédente, sur un substrat de Si_3N_4 de 500 nm d'épaisseur tel qu'illustré sur la [Figure 3.2-A](#). La membrane de Si_3N_4 recouvre un cadre de $7.5 \times 7.5 \text{ mm}^2$ en silicium de manière à avoir une fenêtre centrale de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ de Si_3N_4 seul sur laquelle on peut déposer une couche de pérovskite TC-MHP/ Si_3N_4 . Le dépôt de couches de TC-MHP par spin-coating sur une membrane aussi fine est très délicate, la membrane étant très fragile. Malgré tout, les échantillons ont été réalisés avec succès par nos collègues du LPICM pour plusieurs campagnes d'expériences au synchrotron SOLEIL [Figure 3.2-B](#).

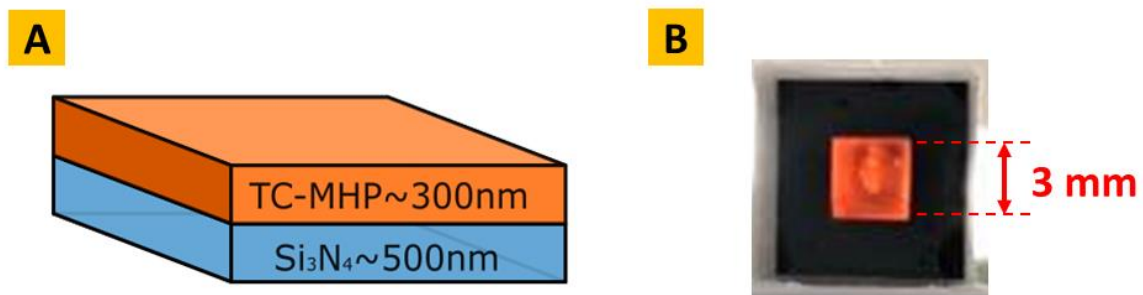


Figure 3.2 : A) Schéma d'un film mince d'une pérovskite de triple-cations mixtes halogénée sur un substrat de nitrure de silicium (Si_3N_4). B) Photographie d'une semi-cellule solaire : Verre/ITO/PEDOT:PSS/Pérovskite.

La faible épaisseur du substrat permet de réduire fortement les effets de rétrodiffusion des rayons X. Sa haute cristallinité et la quasi-transparence aux rayons X et au visible permet d'ouvrir le champ à d'autres méthodes d'imagerie X telles que la diffraction aux rayons X en transmission et la photoluminescence induite par le rayonnement X.

3.2 ANALYSE PAR DIFFRACTION X, FLUORESCENCE X ET PHOTOLUMINESCENCE EN LABORATOIRE

Avant de réaliser des mesures en synchrotron, j'ai pu faire des expériences préliminaires au Laboratoire de Physique des Solides (LPS), à la fois pour caractériser des échantillons type utilisés en synchrotron, et pour faire des premières mesures in-situ sous excitation lumineuse.

Les différentes techniques utilisées ou développées sur NANOSCOPIUM dans le cadre de cette thèse (fluorescence X, photoluminescence et diffraction X) avec des faisceaux nanométriques sont en effet disponibles au LPS avec des faisceaux de grande taille.

Dans un premier temps, j'ai réalisé des études sur des pérovskites TC-MHP (triple-cations à halogénure mixte) sous forme de polycristal de $(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Cs_{0.05}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$. Une expérience de diffraction des rayons X dédiée à l'étude structurale d'un système multicouches de semi-cellule solaire à base de TC-MHP a ainsi été réalisée au LPS.

Par la suite, j'exposerai les résultats des investigations en laboratoire dédiés à l'étude de l'évolution élémentaire photo-induite sur le TC-MHP par la technique de fluorescence X. Cette analyse permet d'observer l'évolution élémentaire des composants majoritaires de l'échantillon (I, Br, Pb) sous plusieurs stimuli tels que les rayons X à faible dose, et sous illumination visible (laser monochromatique bleu de 454 nm et lumière blanche), et en particulier de comparer l'évolution des halogènes connus pour migrer lors de l'illumination.

Enfin, des caractérisations en photoluminescence de TC-MHP déposées sur membrane de Si_3N_4 ont été réalisées pour caractériser leur spectre d'émission avant les mesures en synchrotron.

Les expériences réalisées en laboratoire sont donc des étapes préparatoires pour l'étude de la TC-MHP, élaborée par le laboratoire LPICM de polytechnique, pour les investigations en synchrotron sur la ligne NANOSCOPIUM qui seront exposées dans la deuxième partie de ce chapitre.

3.2.1 Etude structurale de la pérovskite TC-MHP

3.2.1.1 Diffraction des rayons X sur un polycristal TC-MHP

Les échantillons de TC-MHP étant des films polycristallins, la mesure des diffractogrammes permet d'accéder à toutes les raies de Bragg en une mesure $\theta/2\theta$. Au préalable, une simulation théorique de la structure cristalline et du diffractogramme est réalisée avec une modélisation du cristal de la phase cubique sur le logiciel Vesta¹⁰ (cf. [Figure 3.3](#)), en prenant le paramètre de maille de $MAPbBr_3$. Les diffractogrammes des pérovskites à halogènes mixtes dans la phase cubique sont très similaires dans la série de raies attendues, avec un léger

décalage en position dû à des paramètres de maille légèrement différents.

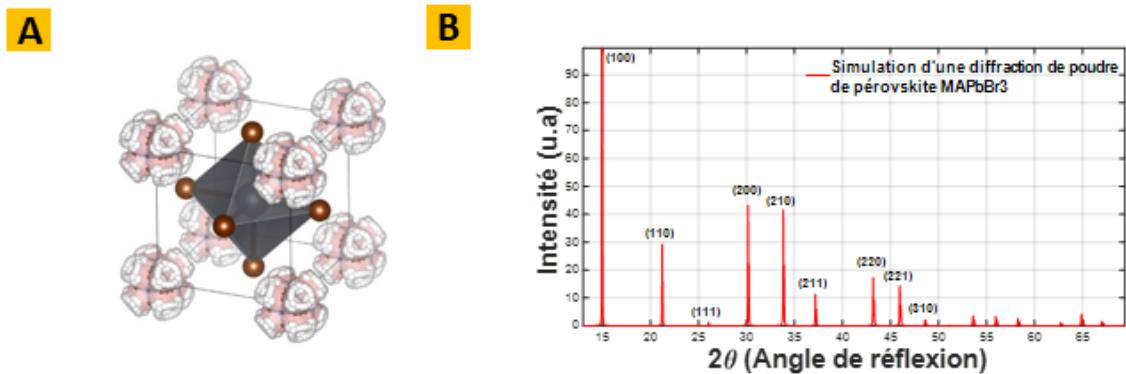


Figure 3.3 : A) Structure d'un cristal de MAPbBr₃. B) Simulation d'un diffractogramme de poudre de MAPbBr₃ réalisée avec le logiciel VESTA.

Les échantillons sont constitués de cristallites de dimensions variables selon les conditions d'élaboration (temps de recuit, proportion des composés chimiques, atmosphère)^{11,12}. L'orientation aléatoire des cristallites permet statistiquement d'avoir toujours des cristallites en condition de Bragg, quel que soit l'angle azimutal. La diffraction s'inscrit donc sur des anneaux concentriques autour du faisceau incident et est communément appelée diffraction de poudre. Dans cette expérience, la semi-cellule solaire partie anode composée de TC-MHP/PEDOT :PSS/Verre est analysée sur le diffractomètre 4-cercles eulérien du laboratoire du LPS dans le noir et dans des conditions atmosphériques. La source est une anode tournante en cuivre, opérée à 50kV / 50mA, et équipée d'une optique multicouche permettant de ne sélectionner que les raies d'émission K_α du cuivre ($\lambda_{Cu\alpha1}=1.5409 \text{ \AA}$, $\lambda_{Cu\alpha2}=1.5443 \text{ \AA}$). Cette expérience de diffraction de poudre en laboratoire est une mesure préliminaire permettant d'identifier les principaux pics de diffraction. Un détecteur 2D est placé au plus proche de l'échantillon sur l'axe 2θ afin d'observer plus de pics de diffraction sur la surface active du photodétecteur. La [Figure 3.4](#) montre une photographie de l'échantillon positionné sur une tête goniométrique ainsi que la géométrie du diffractomètre avec le détecteur fixé sur l'axe 2θ .

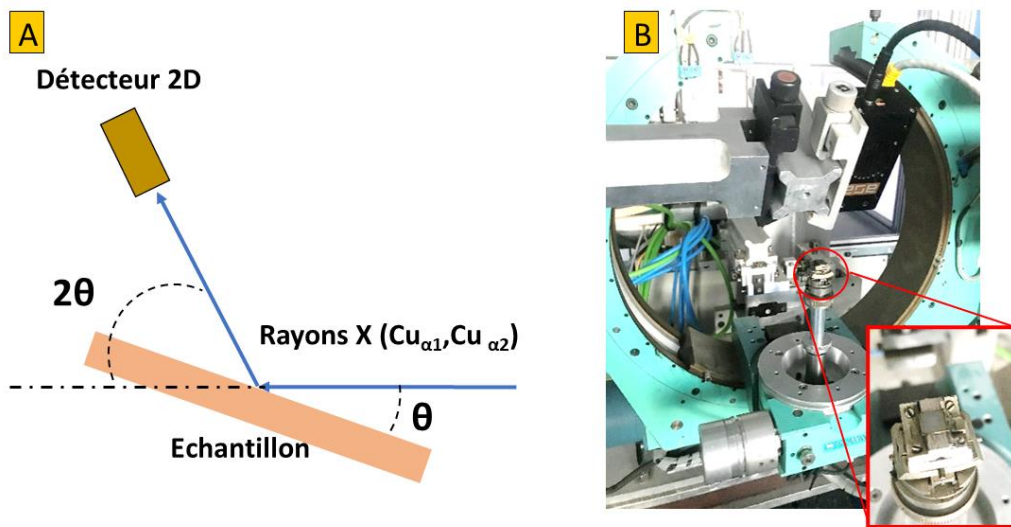


Figure 3.4 : A) Schéma du diffractomètre. B) Photographie du diffractomètre en laboratoire.

Les mesures sont réalisées par des acquisitions d'anneaux de diffraction durant le balayage en $\theta/2\theta$ entre 3° et 72° en 2θ permettant d'obtenir les images de la [Figure 3.5](#). Entre 2 mesures, un recouvrement angulaire est fait pour acquérir l'ensemble des anneaux. Les images du détecteur 2D présentent une bande horizontale et verticale passant par son centre. Ceci est dû à la conception du détecteur qui est composé de 4 zones actives indépendantes dont les pixels situés aux jointures sont plus grands et, par conséquent, comptent 3 fois plus de coups. Cet aspect est à prendre en compte lorsque les images seront projetées afin d'obtenir des diffractogrammes corrigés de ces surintensités ainsi que du fond de diffusion.

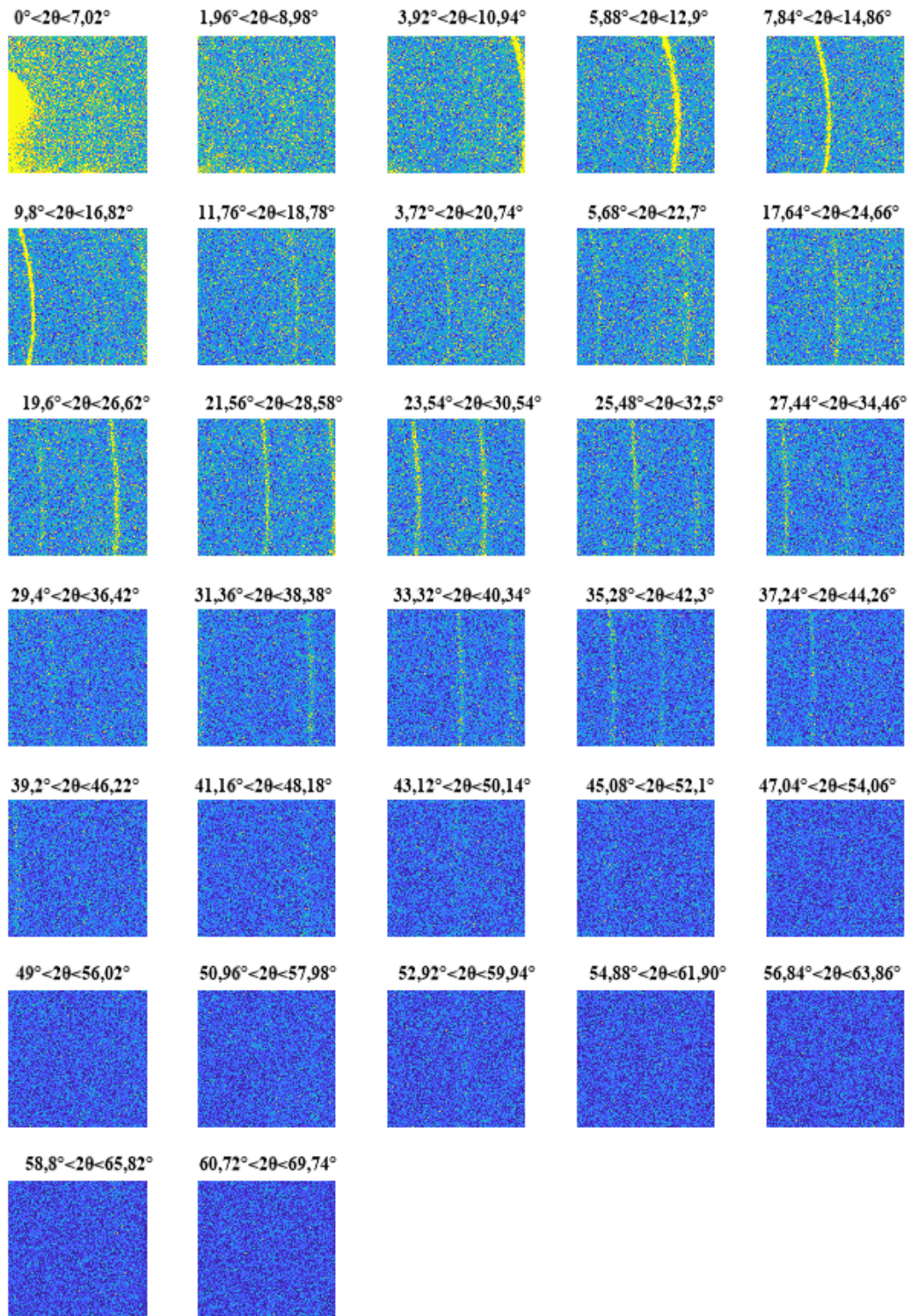


Figure 3.5 : Clichés d'anneau de diffraction réalisés pendant une acquisition $\theta/2\theta$ en laboratoire sur une semi-cellule solaire.

Les images de diffraction de poudre sont analysées à l'aide d'un programme python développé par le LPS qui corrige les intensités des images (en particulier les lignes centrales qui comptent plus de photons) et calcule les valeurs 2θ de chaque pixel du détecteur et les rassemble pour obtenir un diffractogramme d'intensité en fonction de 2θ (cf. [Figure 3.6-A](#)).

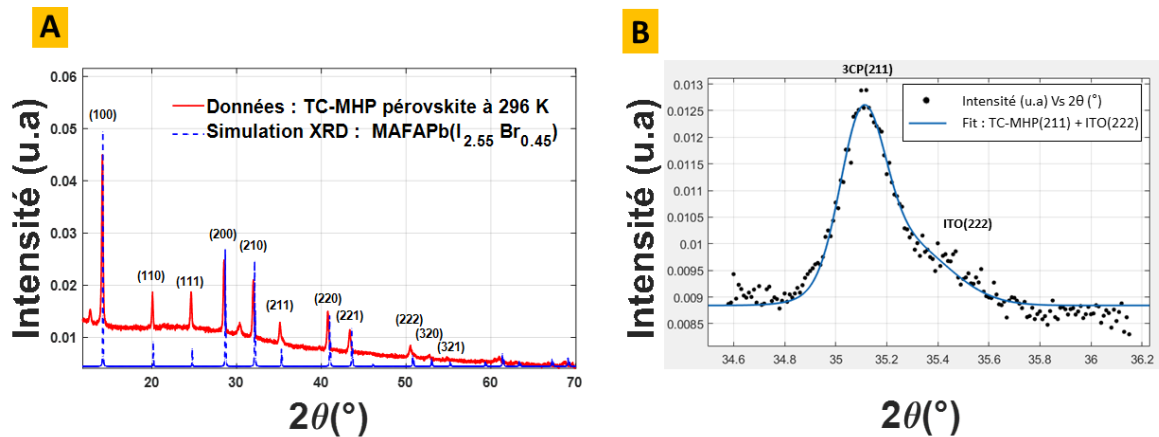


Figure 3.6 : A) Mesure d'un diffractogramme expérimental superposé sur une simulation de poudre d'un échantillon de TC-MHP. B) Ajustement du pic de diffraction du TC-MHP(211) avec un épaulement correspondant à la couche d'ITO positionné de $2\theta=35.25$ par 2 gaussiennes.

Ce diffractogramme fait apparaître la série de raies de TC-MHP avec une intensité importante jusqu'à des grands angles et correspond bien à la structure cubique simulée de la pérovskite $\text{MAFACsPb}(\text{Br}_{0.45}\text{I}_{2.55})_3$ en phase cubique (tracée en pointillés bleus sur la [Figure 3.6-A](#)). Le paramètre de maille de la structure cubique est $a=b=c= 6.2541 \text{ \AA}$.

On peut identifier également des raies supplémentaires qui ne sont pas attendues dans le diffractogramme des TC-MHP seuls, en particulier en $2\theta=12.73^\circ$, qui correspond à la phase cubique du PbI_2 . Ensuite, deux pics sont présents entre les pics TC-MHP(200) et TC-MHP(210) à 30.37° et un épaulement autour de la TC-MHP(211) à 35.25° sont visibles. Ils correspondent aux raies 222 et 400 de la couche polycristalline d'oxyde d'indium-étain (ITO)¹³ (cf. [Figure 3.6-B](#)). Enfin, le fond continu observé sur le diffractogramme est dû au substrat de verre amorphe.

Cette expérience a permis d'identifier la structure cristalline à la température ambiante sur la partie cathode de la semi-cellule solaire. Les cristallites de la pérovskite cristallisent dans une structure cubique de paramètre de maille $a=b=c=6.25 \text{ \AA}$. Des pics de diffraction de la couche

d'ITO (oxyde d'indium) sont observés. Afin de s'affranchir de la diffusion par le verre et des pics de diffractions de l'oxyde d'indium durant les mesures de XRD en synchrotron, nous privilégierons par la suite les mesures synchrotron sur le système TC-MHP/Si₃N₄.

3.2.2 Etude élémentaire des effets photo-induits par lumière blanche sur la pérovskite TC-MHP

L'exposition de la pérovskite à la lumière visible induit des évolutions des propriétés électroniques et chimiques par l'activation de la migration des halogènes¹⁴. Initialement, la pérovskite contient une densité de pièges importante qui se trouve réduite lors d'une exposition à la lumière par un processus de migration ionique photo-induite. Dans ce cadre, des mesures de fluorescence X sur un polycristal de pérovskite TC-MHP sont réalisées au LPS afin d'étudier l'évolution élémentaire lorsque l'échantillon est soumis aux rayons X seuls, puis à un laser bleu de longueur d'onde $\lambda=454$ nm, puis à une lumière blanche.

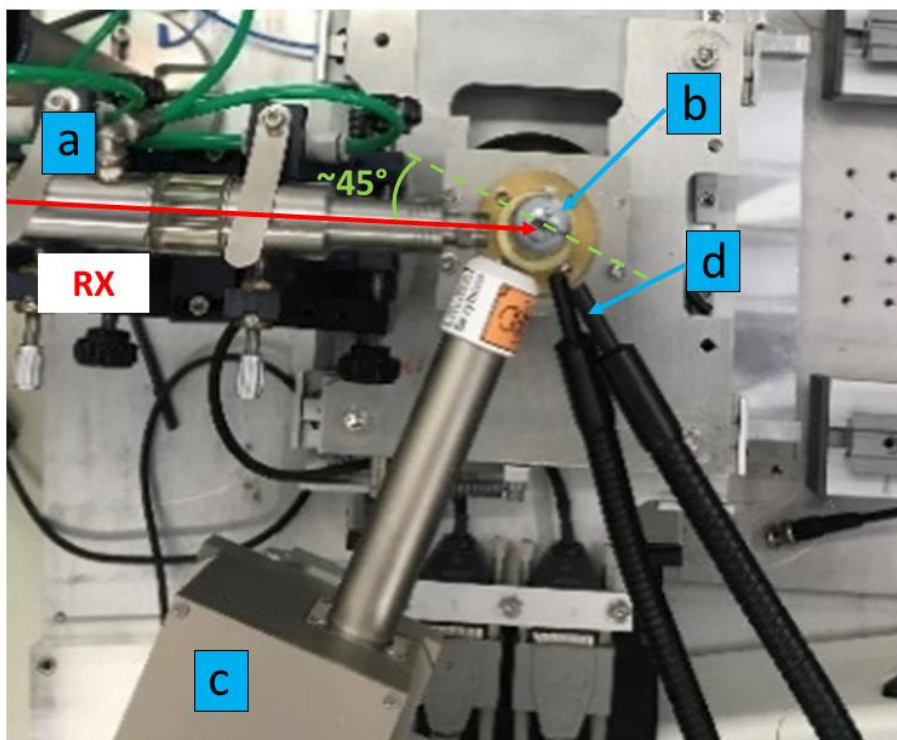


Figure 3.7 : Dispositif de mesure de fluorescence X sur un échantillon de semi-cellule solaire : (a) Source de rayons X de Mo. (b) Echantillon semi-cellule solaire à base pérovskite. (c) Détecteur résolu en énergie. (d) Source de lumière blanche.

L'expérience se déroule sur un environnement expérimental où la source de rayonnement X est un tube dont l'anode tournante est en molybdène et le dispositif est équipé d'un monochromateur permettant de ne sélectionner que les raies d'émission K_α de cette dernière ($\lambda_{Mo\alpha1}=0.709 \text{ \AA}$, $\lambda_{Mo\alpha2}= 0.713 \text{ \AA}$). La taille du faisceau est millimétrique et les paramètres du générateur sont 10 mA et 43 kV. Une mesure de flux est réalisée dans ces conditions à l'aide d'une diode en silicium, de 300 μm d'épaisseur, positionnée sur le porte échantillon. Le photocourant est amplifié et converti en tension avec un électromètre de type FEMTO DLPCA200¹⁵. La diode étant sensible à la lumière visible, une mesure sans X est nécessaire. Le photo-courant se déduit donc par l'*Equation 3.1*:

$$I_{ph} = (V_{avec X} - V_{sans X}) \times G \quad (3.1)$$

Avec $V_{avec X}$ la tension mesurée avec rayons X, $V_{sans X}$ sans rayons X et G le gain de l'électromètre (ajusté à 100 nA/Volt).

En approximant l'énergie du faisceau par l'énergie de la raie K_α du molybdène et en utilisant l'expression 2.23 du chapitre 2, on peut estimer l'intensité du faisceau à $4.6 \cdot 10^8$ photons/seconde. Le débit de dose dans l'air se déduit de l'expression 2.17 du chapitre 2 et évaluée à 137 mGy/s. Cette valeur est faible par rapport aux mesures qui seront faites en synchrotron. L'analyse qui suit, est donc considérée, être réalisée dans des conditions dites « faible dose ».

Par la suite, la diode est remplacée par la semi-cellule solaire sur l'environnement échantillon sous condition atmosphérique. La surface de l'échantillon est inclinée d'environ 20° par rapport au faisceau incident et un détecteur de fluorescence, de type SDD, est placé à environ 3 cm de l'échantillon, et à un angle d'environ 45° par rapport au faisceau incident (cf. *Figure 3.7*).

Le but est donc d'étudier l'évolution des principaux éléments de la pérovskite (I, Br, Pb) en fonction du temps sous plusieurs conditions d'illumination visible. Durant les mesures sous X, une série de spectres d'émission de fluorescence X a systématiquement été collectée. L'étude s'est déroulée suivant les différentes étapes ci-dessous :

1. Mesure sous X sans illumination visible pendant 48 minutes sur la pérovskite (représentée par les markers triangulaires bleus sur la [Figure 3.10](#)) ;
2. Relaxation sans X et sans illumination visible pendant 18h ;
3. Illuminé par un faisceau laser bleu de 450 nm avec une densité de puissance de 100 mW/cm² associée à une mesure sous X durant 1h45 (triangulaires oranges sur la [Figure 3.10](#))
4. Illumination par de la lumière blanche (KL 1600 LED, SCHOTT) associée à une mesure sous X durant 30 min (triangulaires oranges [Figure 3.10](#)). L'illumination à la lumière blanche est une étape cruciale pour les études portées sur la ségrégation photo-induite des pérovskites halogénées. La densité de puissance de la lumière blanche et les longueurs d'onde incidentes sur l'échantillon jouent un rôle essentiel pour l'activation de la ségrégation des halogènes. Il est donc primordial de bien connaître le spectre de la source utilisée, ici mesuré à l'aide d'un spectromètre de lumière visible au LPS (*cf.* [Figure 3.8](#)).

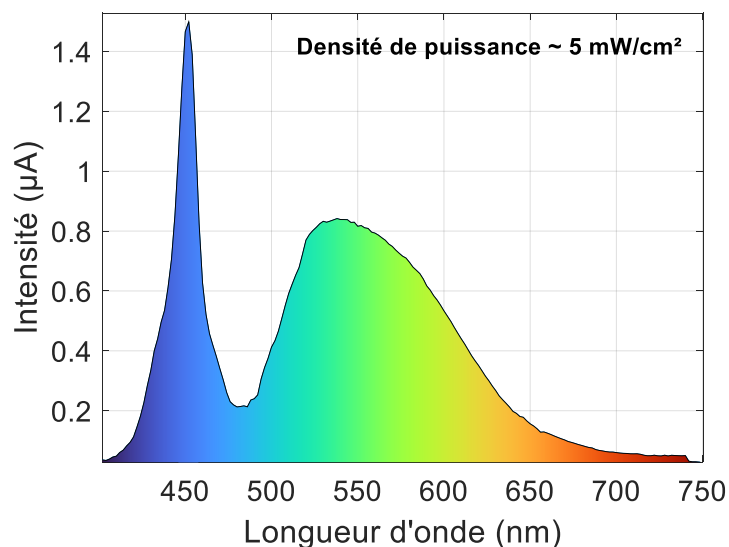


Figure 3.8 : Spectre de la source de lumière blanche utilisée pour la séquence d'irradiation des échantillons de pérovskites.

Le spectre de la lumière blanche est composé d'un pic intense dans le bleu entre 420-480 nm ainsi que d'un pic plus large entre 500 et 650 nm. Nous avons ensuite utilisé un

luxmètre afin d'estimer la densité de puissance appliquée par unité de surface. La littérature indique que la densité de puissance nécessaire pour activer la ségrégation des halogènes est de quelques mW/cm^2 ¹⁶. L'intensité de la LED ainsi que la distance à l'échantillon ont donc été ajustés de manière à ce que la densité de puissance soit de $5 \text{ mW}/\text{cm}^2$, qui est équivalent à 0.05 soleil ($1 \text{ soleil} = 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

5. Une dernière mesure sous X en post-illumination visible est réalisée après 16.5h de relaxation dans le noir afin de connaître la composition finale de la pérovskite.

Les spectres mesurés avant et après illumination sont représentés sur la [Figure.3.9](#) (en noir et rouge respectivement).

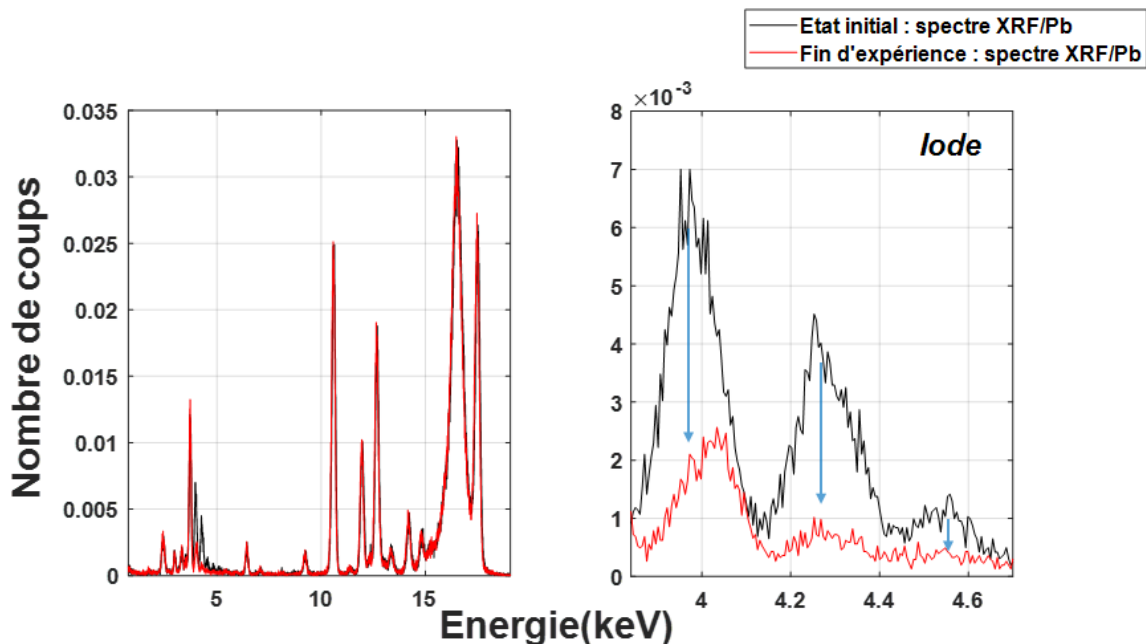


Figure 3.9 : Spectres de fluorescence X à l'état initial et à l'état final normalisé par le pic d'émission du plomb (après illumination à la lumière blanche et LASER. Observation d'une forte atténuation des pics d'émission d'iode.

Ces spectres, présentés dans la [Figure 3.9](#), sont composés de plusieurs pics correspondant à la composition chimique de l'échantillon de la pérovskite à l'état initial puis en post-expérience dont les illuminations subies pendant l'expérience sont présentées par la suite. On observe les pics d'émission des raies L de l'iode (3.931-4.222-4.5050 keV), des raies K du brome (11.878-

13.284 keV) ainsi que des raies L du Plomb (9.18-10.551-12.600 keV) qui correspondent à la composition principale de la pérovskite. Afin de comparer les spectres entre eux, ils sont normalisés par l'intensité intégrée du pic de plomb situé à 10.551 keV. Les pics d'émissions d'iode sont atténués de 35% entre l'état initial et l'état final de l'échantillon. En revanche, les pics d'émissions du brome restent relativement stables. Pour essayer de comprendre ces variations élémentaires, les signaux intégrés de fluorescence X provenant de chaque élément halogéné sont normalisés par le signal intégré du plomb sur l'ensemble des acquisitions de spectres XRF. Ces signaux mesurés durant l'expérience d'irradiation par les rayons X et d'illumination par de la lumière visible sont représentés sur la *Figure 3.10*. Dans l'ensemble du manuscrit, l'étude des halogènes sera réalisée par la normalisation de leurs signaux intégrés par celle du plomb. En effet, comme le plomb évolue peu, il sera, pour l'ensemble des traitements réalisés par la suite, utilisé comme référence. Comme le montre la littérature^{17,18}, plusieurs études procèdent de la même façon, celles-ci ayant également observé la stabilité du plomb.

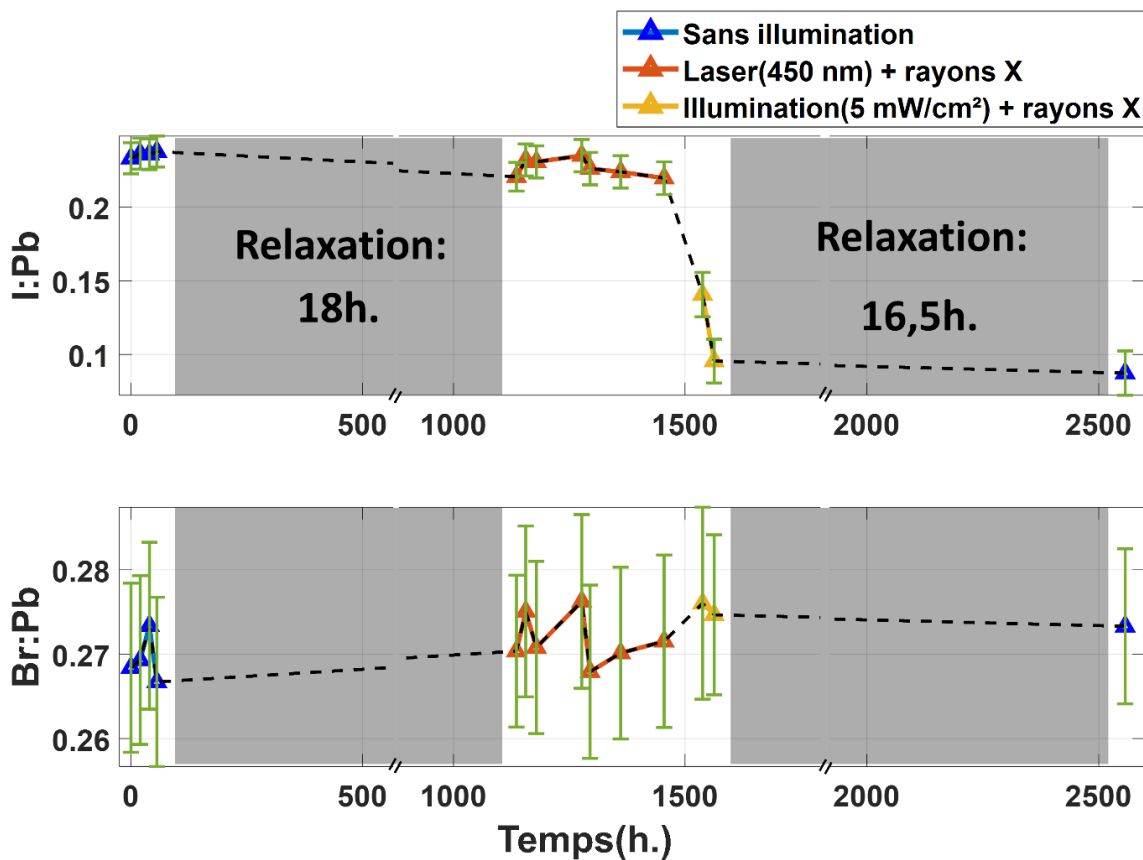


Figure 3.10 : Evolutions élémentaires issues des étapes de photo-stimulation sur une semi-cellule solaire.

Après 38 minutes d'exposition de la pérovskite aux rayons X (triangles bleus sur la [Figure 3.10](#)), les composés principaux restent relativement constants. Ainsi, les couches de pérovskites ne sont pas sensibles à l'irradiation aux rayons X lorsque la dose incidente dans l'air est de 307 Gy. Lors de l'illumination au laser bleu, le signal de brome reste quasiment constant alors que le signal d'iode décroît de 5% (cf. [Figure 3.10](#)). La baisse du signal se produit continuellement sur 5h, après le début de l'illumination sachant que le temps d'intégration d'un spectre XRF est de 15 minutes. Le signal reste ensuite constant sur toute la durée de l'illumination par la lumière bleue. Enfin, l'illumination à la lumière blanche avec une densité de puissance de 5 mW/cm² montre un impact important sur la proportion d'iode. En effet, sa proportion se voit décroître de 47% de manière irréversible pour l'iode pendant que celle du brome reste constante. En effet, après 16.5h de relaxation dans le noir, le signal n'évolue plus pour aucun des éléments halogénés. Les barres d'erreurs associées aux intensités des halogènes normalisées par celle du plomb, représentées sous la forme : $I_{\text{halogène/plomb}} \pm \sigma_{\text{halogène/plomb}}$ en vert sur la [Figure 3.10](#), sont calculées comme suit ¹⁹ :

$$\left(\frac{\sigma_{I_{\text{halogène/plomb}}}}{\mu_{I_{\text{halogène/plomb}}}} \right) = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{I_{\text{halogène}}}}{\mu_{I_{\text{halogène}}}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{I_{\text{plomb}}}}{\mu_{I_{\text{plomb}}}} \right)^2} \quad (3.2)$$

Avec σ : écart-type à la l'intensité moyenne et μ : intensité moyenne.

L'évolution des rapport halogènes sur plomb montrent que les rayons X avec ce niveau de dose n'affectent pas les pérovskites, et sont bien adaptées pour les études d'évolution élémentaires non résolues spatialement. En effet, la taille du faisceau utilisé ici ne permet pas de remonter à des comportements locaux, mais simplement à une moyenne d'ensemble dans l'échantillon. Le fait que les signaux des halogènes d'iode et de brome corrigés par l'intensité intégrée du pic de plomb augmentent lors de l'illumination à la lumière bleue, indique probablement une réponse différente du détecteur de fluorescence lors de l'illumination. En effet, aucune autre explication ne paraît raisonnable en termes de quantité de matière pour l'échantillon. En revanche, l'effet de la lumière blanche a un impact particulièrement important sur le signal d'iode, alors que celui-ci n'évolue pas sur les autres éléments. Cela indique une forte diminution de la concentration en iode. Connu pour être très volatile, il est donc probable

que cet élément soit évacué de la structure, alors que le brome y subsiste. La grosse différence de comportement observée entre les illuminations à la lumière bleue et blanche indique par ailleurs que la composante du spectre responsable de la variation d'iode semble se situer principalement dans les longueurs d'onde 500-750nm²⁰.

3.2.3 Etude de la structure électronique proche du gap par photoluminescence sur pérovskite TC-MHP/Si₃N₄

Les propriétés électroniques des matériaux sont accessibles via des techniques spectroscopiques, en utilisant généralement des faisceaux incidents et détectés de photons ou d'électrons. Parmi elles, les études de luminescence permettent d'obtenir des informations sur les états électroniques dans les systèmes émettant des photons, et de remonter à des propriétés telles que les largeurs de gap ou des états émetteurs liés à des niveaux de défaut dans le gap. Ici, des études de photoluminescence sont réalisées sur le système TC-MHP/Si₃N₄ afin d'avoir des informations sur les propriétés électroniques de ce matériau. La technique de photoluminescence permet d'estimer le rendement quantique des recombinaisons radiatives, la longueur d'onde d'émission qui correspond au gap du matériau, la densité de pièges dans le matériau et de déterminer le temps de vie de porteurs de charges.

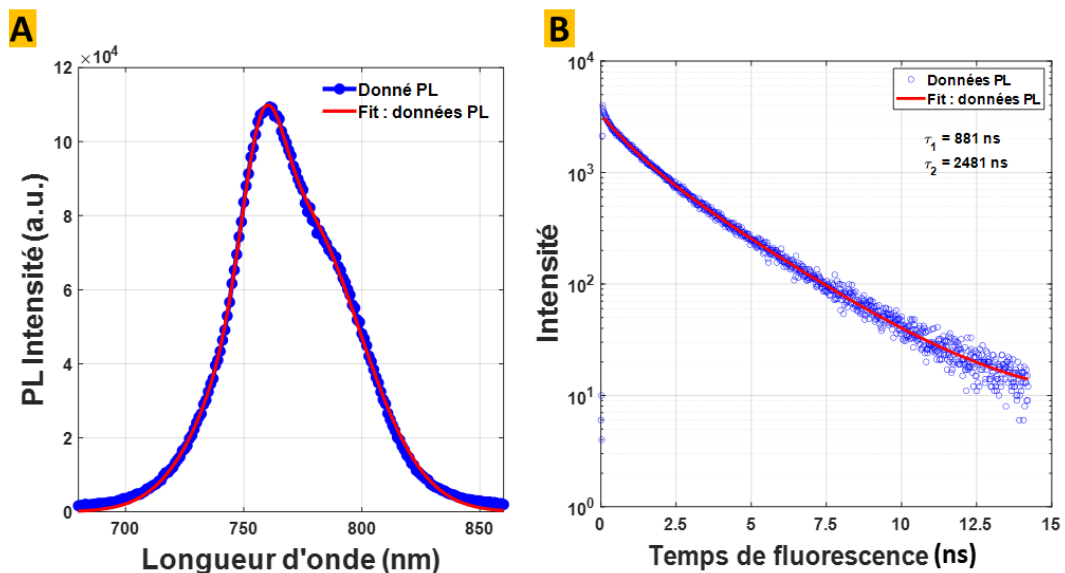


Figure 3.11 : Caractérisation par photoluminescence de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄ : A) Spectre de photoluminescence. B) Mesure des temps de vie des porteurs de charges dans de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄.

L'irradiation de la pérovskite sous illumination monochromatique induit des séparations de phases de domaines enrichis en iode et d'autres en brome dont leurs gaps respectifs sont autour de 1.6 eV et 2.3 eV²¹. Dans l'expérience de photoluminescence réalisée en laboratoire, le gap et le temps de vie des porteurs de charges sont mesurés. La *Figure 3.11-A* montre le spectre mesuré entre 680-860 nm lorsque l'échantillon est irradié en continu par un laser bleu ajusté à une densité de puissance de 1 mW/cm². On observe 2 contributions qui sont ajustées par 2 fonctions gaussiennes qui permettent de déterminer l'énergie des raies d'émission dont la plus intense se situe à 757.8nm (1.63eV) et la seconde à 772 nm (1.6eV). Ce premier résultat montre que la proportion d'iode locale joue un rôle essentiel pour les propriétés optoélectroniques.

Dans la suite de la mesure, le temps de vie des porteurs de charges est mesuré par TCSPC (Time-Correlated Single Photon Counting). Cette technique repose sur le fait que le faisceau d'excitation est pulsé à une fréquence de 100 kHz avec une densité de puissance de 15 µW/cm². Après avoir envoyé cette première impulsion sur l'échantillon, les temps d'arrivée des photons sur la diode sont analysés sur un histogramme temporel qui correspond au temps de vie du signal à la longueur d'onde choisie à l'aide du spectromètre. La mesure est répétée de nombreuses fois jusqu'à avoir une statistique de comptage satisfaisante. Ici, la mesure de TCSPS est réalisée sur la raie principale (entre 680-860 nm). Le résultat obtenu est tracé sur la *Figure 3.11-B* et représente l'intensité de photoluminescence (PL) mesurée en fonction du temps. Le temps caractéristique, correspondant au temps d'atténuation des porteurs de charges, peut être obtenu par un ajustement exponentiel. Le tracé en échelle semi-logarithmique montre qu'il ne s'agit pas d'une simple décroissance exponentielle, mais qu'il y a deux régimes temporels qui peuvent être modélisés par deux fonctions exponentielles décroissantes à l'aide d'une fonction du type: $f(x) = a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$. L'ajustement obtenu, tracé en rouge sur la *Figure 3.11-B*, permet d'obtenir des temps caractéristiques correspondant aux temps de vie des porteurs de charges $\tau_1=881$ ns puis $\tau_2=2181$ ns. Les temps caractéristiques sont relativement élevés et indiquent une faible densité de défauts dans le matériau²¹. L'expérience de photoluminescence sur un film mince de TC-MHP a permis de mesurer le gap du matériau qui sera une valeur indispensable pour réaliser les mesures de cartographies XEOL exposées dans le *chapitre 5*. De plus, nous avons observé la présence de

plusieurs énergies de gap dus à la l'inhomogénéité de la distribution d'halogène diode. Ensuite, le temps de vie des porteurs de charge photo-générés est mesuré dans la même plage d'énergie. Il est relativement long comparé à d'autre TC-MHP.

3.3 CONCLUSION D'EXPERIENCE EN LABORATOIRE

Les premières analyses menées au laboratoire ont permis d'obtenir un certain nombre d'éléments caractéristiques des pérovskites TC-MHP/Si₃N₄. Tout d'abord, d'un point de vue structural, la phase cubique mesurée à température ambiante correspond bien à celle attendue, mais s'y rajoutent des contributions de PbI₂ qui montrent que les études en conditions ambiantes mènent à leur dégradation rapide. De plus, les effets liés aux substrats et autres couches de la cellule amènent également des signaux supplémentaires que l'on souhaitera généralement éviter par la suite.

Par ailleurs, d'un point de vue de l'évolution de la composition élémentaire, nous avons pu montrer que les rayons X à faible dose ainsi que l'illumination par un laser bleu à 450nm n'impactent que très peu la composition relative des différents éléments. En revanche, l'illumination à la lumière blanche a un fort impact sur l'iode, dont la mobilité est effectivement connue pour être plus importante que pour le brome. Ceci indique une possible dégradation de la pérovskite dans ces conditions d'illumination à 5 mW/cm², en plus du processus de ségrégation des halogènes que nous ne sondons pas en fluorescence en laboratoire du fait de la trop grande taille de sonde.

Enfin, concernant la structure électronique proche du gap, nous avons pu montrer l'existence de deux raies d'émission correspondant à deux types de domaines ayant des proportions d'iode différentes conduisant à des énergies de gap légèrement différentes.

Afin d'aller plus loin, il est nécessaire d'avoir une sonde plus locale pour étudier l'ensemble de ces effets. Ainsi, les investigations sont poursuivies en synchrotron sur la ligne de lumière NANOSCOPIUM, qui permet d'obtenir des faisceaux de rayons X allant jusqu'à 70nm. Les modalités et les techniques d'analyses présentes sur cette ligne permettent, dans un premier temps, de réaliser des analyses spatiales en fluorescence X. L'environnement de cette ligne de

lumière permet également de coupler plusieurs modalités permettant des analyses chimiques et structurales des pérovskites. Les chapitres suivants sont consacrés aux mesures réalisées sur cette ligne avec la modalité de nano-XRF et de nano-diffraction utilisée de manière routinière, ainsi qu'une nouvelle modalité que j'ai pu contribuer à développer sur la ligne lors de ma thèse : la nano-PL excitée par les X (nano-XEOL), permettant d'accéder à la structure électronique en plus de la composition chimique et de la structure cristalline.

Références

1. Wang, K.-H., Li, L.-C., Shellaiah, M. & Wen Sun, K. Structural and Photophysical Properties of Methylammonium Lead Tribromide (MAPbBr₃) Single Crystals. *Sci. Rep.* **7**, 13643 (2017).
2. Saidaminov, M. I. *et al.* High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nat. Commun.* **6**, 7586 (2015).
3. Lang, F. *et al.* Influence of Radiation on the Properties and the Stability of Hybrid Perovskites. *Adv. Mater.* **30**, 1702905 (2018).
4. Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N. & Seok, S. I. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett.* **13**, 1764–1769 (2013).
5. Saliba, M. *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1989–1997 (2016).
6. Jacobsson, T. J. *et al.* Extending the Compositional Space of Mixed Lead Halide Perovskites by Cs, Rb, K, and Na Doping. *J. Phys. Chem. C* **122**, 13548–13557 (2018).
7. Stranks, S. D. *et al.* Recombination kinetics in organic-inorganic perovskites: excitons, free charge, and subgap states. *Phys. Rev. Appl.* **2**, 034007 (2014).
8. Miller, O. D., Yablonovitch, E. & Kurtz, S. R. Strong Internal and External Luminescence as Solar Cells Approach the Shockley–Queisser Limit. *IEEE J. Photovolt.* **2**, 303–311 (2012).
9. Abdi-Jalebi, M. *et al.* Maximising and stabilising luminescence in metal halide perovskite device structures. *ArXiv Prepr. ArXiv171204696* (2017).
10. Momma, K. & Izumi, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653–658 (2008).
11. Gualdrón-Reyes, A. F. *et al.* Controlling the phase segregation in mixed halide perovskites through nanocrystal size. *ACS Energy Lett.* **4**, 54–62 (2018).
12. Zhang, H. *et al.* Phase segregation due to ion migration in all-inorganic mixed-halide perovskite nanocrystals. *Nat. Commun.* **10**, 1–8 (2019).
13. Shigesato, Y., Koshi-Ishi, R., Kawashima, T. & Ohsako, J. Early stages of ITO deposition on glass or polymer substrates. *Vacuum* **59**, 614–621 (2000).
14. DeQuilettes, D. W. *et al.* Photo-induced halide redistribution in organic–inorganic perovskite films. *Nat. Commun.* **7**, 1–9 (2016).

15. Variable Gain Low Noise Current Amplifier DLPCA-200 - Femto.
<https://www.femto.de/en/products/current-amplifiers/variable-gain-up-to-500-khz-dlpca/33-variable-gain-low-noise-current-amplifier-dlpca-200.html>.
16. Gautam, S. K. *et al.* Reversible nature of photo-induced phase segregation and origin of long carrier lifetime in triple cation mixed halide perovskite films. in *JPH 2021-6èmes Journées Pérovskites Halogénées* (2021).
17. Svanström, S. *et al.* X-ray stability and degradation mechanism of lead halide perovskites and lead halides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 12479–12489 (2021).
18. Philippe, B. *et al.* Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures—A Photoelectron Spectroscopy Investigation. *Chem. Mater.* **27**, 1720–1731 (2015).
19. Mood, A. M. *Introduction to the Theory of Statistics.* (1950).
20. Quitsch, W.-A. *et al.* The Role of Excitation Energy in Photobrightening and Photodegradation of Halide Perovskite Thin Films. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 2062–2069 (2018).
21. Gautam, S. K. *et al.* Reversible Photoinduced Phase Segregation and Origin of Long Carrier Lifetime in Mixed-Halide Perovskite Films. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2002622 (2020).

4 CHAPITRE 4 : ETUDES SPATIALEMENT RESOLUES DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DE LA STRUCTURE LOCALE DE COUCHES DE PEROVSKITES EXPOSEES A DES FAISCEAUX X ET A LA LUMIERE BLANCHE PAR NANO-XRF ET NANO-XRD

Résumé

Ce chapitre est dédié aux études de mécanismes de dégradation à l'échelle nanométrique menées par nano-fluorescence X couplé avec la nano-diffraction sur la ligne de lumière NANOSCOPIUM du synchrotron SOLEIL. Il présente dans un premier temps les expériences de nano-fluorescence X réalisées sur les échantillons de pérovskites triples-cations mixtes halogénées ainsi que l'analyse détaillée de l'évolution de la stœchiométrie du composé en fonction des conditions d'illumination et de la dose de rayons x incidente sont présentées. Dans un second temps sont décrites les mesures de couplage de nano-fluorescence X et de nano-diffraction sur ces mêmes échantillons. Une analyse détaillée de la structure cristalline et de l'influence de l'illumination sont présentées.

4.1 ANALYSE PAR FLUORESCENCE X DES STRUCTURES DE SEMI-CELLULE SOLAIRE (SYSTEME REEL)

Les pérovskites triples-cations à halogènes mixtes ($\text{MA}_{0.17} \text{FA}_{0.83}$)_{0.95} $\text{Cs}_{0.05} \text{Pb} (\text{I}_{0.83} \text{Br}_{0.17})_3$ sont relativement stables sur le long terme vis-à-vis de l'humidité et des variations de température. Cependant, comme vu dans la partie précédente, durant les expériences en laboratoire, l'iode évolue de manière significative lors de l'illumination à la lumière blanche. Dans cette partie, la distribution spatiale de composition chimique est étudiée sous illumination avec une résolution nanométrique sur la ligne NANOSCOPIUM. Pour cela, des mesures de cartographies de fluorescence X sur une semi-cellule solaire à base de pérovskites triple-cations mixte halogénés ont été réalisés. Après avoir décrit le dispositif expérimental ainsi que le protocole de mesure, je présenterai les méthodes développées et utilisées pour

traiter les données produites ainsi que l'analyse des résultats.

4.1.1 Description de l'expérience et méthode d'analyse

L'échantillon de semi-cellule solaire est un système multicouche utilisé pour la conception de cellules photovoltaïques. En condition d'utilisation, ce système est voué à être exposé à la lumière solaire. De tous les échantillons étudiés durant cette thèse, c'est le plus proche du système qui sera utilisé en situation réelle. Dans cette expérience en synchrotron, l'objectif principal consiste à étudier l'évolution de la composition et de la distribution chimique lorsque la pérovskite est soumise à des conditions réelles de vieillissement sous lumière visible (cf. [figure 4.1](#)).

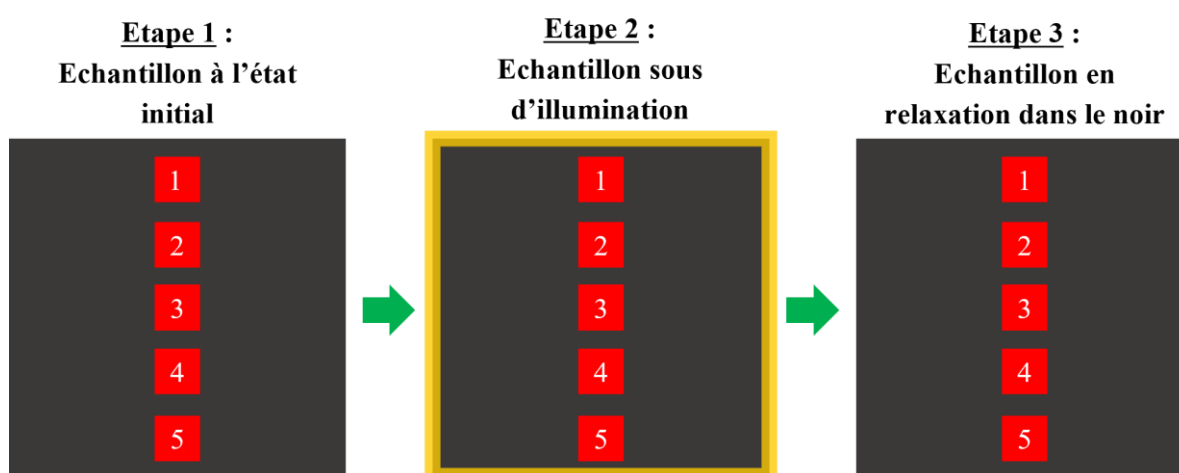


Figure 4.1 : Schéma descriptif du macro-programme, développé sur la ligne NANOSCOPIUM, utilisée pour réaliser les acquisitions de cartographies XRF et le cycle du vieillissement de manière semi-automatisées sur une semi-cellule solaire.

L'étude est menée sur la station expérimentale CX3 de la ligne de lumière NANOSCOPIUM (cf. [chapitre section 2.1.2.3 Chapitre 2](#)). La température de la cabane expérimentale est réglée à $21\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ et l'hygrométrie mesurée est de l'ordre de 40% HR. La connaissance de ces paramètres, comme nous le verrons dans la suite, est importante pour l'analyse des résultats. La semi-cellule solaire est montée sur les portes échantillons utilisés de manière standard sur la ligne. Comme discuté précédemment, le verre étant un matériau très diffusant, il a été décidé de réduire l'intensité du faisceau incident en refermant les fentes du second point source à $50 \times 50\ \mu\text{m}$, ce qui permet également d'atteindre une taille de faisceau

de l'ordre de 150 nm (FWHM) ¹. L'échantillon est positionné sur le plan focal du KB à l'aide du microscope visible (cf. [section 2.1.2.3 : Microscope visible du chapitre 2](#)). L'énergie de travail est ajustée selon les éléments atomiques que l'on souhaite exciter. Ici, les acquisitions sont réalisées à une énergie de 18.35 keV, qui permet d'exciter et de mesurer simultanément les raies de fluorescence issue des couches K du Br (11.924 eV – 11.877 eV), les couches L de l'iode (3.937 eV - 3.926 eV - 4.220 eV - 4.507 eV et 4.8 eV) et du plomb (10.551 eV - 10.449 eV - 12.613 eV - 12.622 eV - 14.764 eV et 2.345eV) ainsi que les électrons des couches L du césium (4.286 eV - 4.272 eV - 4.619 eV - 4.935 eV et 5.280 eV) présent en faibles proportions dans la composition chimique de la pérovskite. Les éléments légers des molécules organiques ne sont eux pas atteignables, car ils émettent des énergies trop faibles pour être mesurées. Comme le montre la [Figure 4.2-A](#), la semi-cellule solaire est positionnée verticalement et perpendiculairement par rapport à l'axe faisceau. De part et d'autre de l'échantillon sont positionnés 2 détecteurs résolus en énergie de type SDD, à une distance de 1 centimètre, afin de mesurer les spectres XRF en chaque point de la zone choisie.

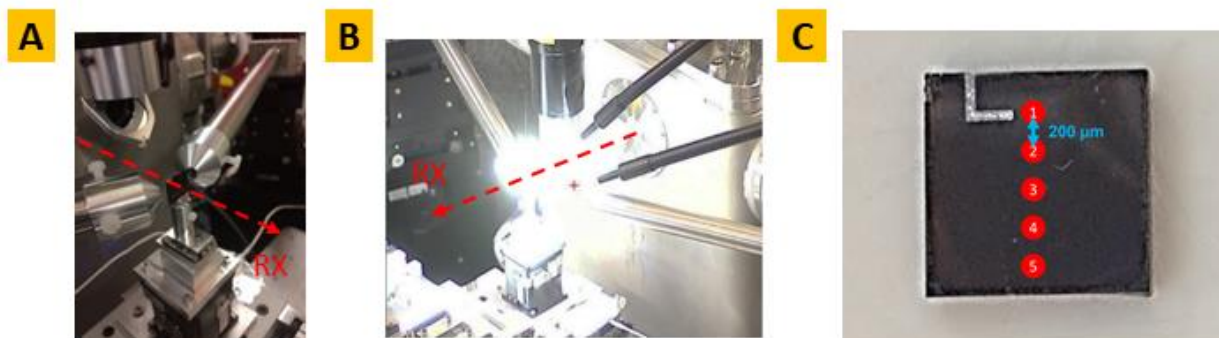


Figure 4.2 : A) Photographie du dispositif expérimental d'acquisition de cartographies XRF sur la station expérimentale CX3 de la ligne de lumière NANOSCOPIUM. B) Photographie de l'environnement échantillon durant la séquence d'irradiation. C) Photographie de la semi-cellule solaire. Les numérotations encadrées en rouge représentent les zones équidistantes alignées verticalement mesurées successivement par nano-XRF.

Le protocole de mesure consiste à réaliser des cartographies de fluorescence X en 5 zones de l'échantillon sous 3 conditions d'illuminations successives : Sans illumination -> Illumination à la lumière blanche (5 mW/cm²) -> Sans illumination (relaxation) (cf. [figure 4.1](#))

Pour chacune des conditions d'illumination, la séquence suivante est répétée 5 fois :

- Déplacement de l'échantillon dans la zone d'intérêt (zone 1 à 5) ;
- Ouverture de l'obturateur de faisceau X ;
- Acquisition d'une cartographie XRF de la zone d'intérêt ;
- Fermeture de l'obturateur de faisceau X ;

Chaque cartographie est réalisée en mode flyscan sur une surface de 40 μm x 40 μm avec une taille pixel de 150 nm et un temps de mesure par pixel de 50 ms ce qui représente au total environ 1h d'acquisition.

Un programme écrit par la ligne NANOSCOPIUM en MATLAB permet d'automatiser la séquence présentée ci-dessus et également de la répéter 5 fois.

À l'issue d'une série de mesures sur un échantillon, 75 cartographies sont réalisées pour une durée d'acquisition totale de 75 heures. En réalité, l'expérience s'est étalée sur 90h du fait des temps morts causés principalement par les actions manuelles telles que la mise en route et l'arrêt de l'illumination à la lumière blanche.

Pour chaque cartographie XRF, deux « cubes de données » sont obtenus, un pour chaque détecteur de fluorescence X. Comme vu dans le [Chapitre 2 section 2.1.3.1](#), les deux premières dimensions correspondent aux positions (x & z) et la troisième pour le spectre. Les deux détecteurs étant utilisés de manière standard sur la ligne, la calibration des spectres a déjà été réalisée. La calibration est affinée avec le logiciel PyMCA en utilisant les raies K de l'argon et du brome. Les cubes de données permettent de réaliser un grand nombre d'opérations tels que : sommer l'ensemble des spectres afin d'obtenir le spectre total, extraire un spectre total uniquement sur une région d'intérêt prédéfini et construire des images de distribution d'un élément donné à partir de l'intégral d'une ou de plusieurs de ses raies d'émission.

4.1.1.1 Identification des espèces chimiques

Le spectre total, c'est-à-dire la somme de tous les spectres, correspondant à la première cartographie, est présenté sur la [Figure 4.3](#).

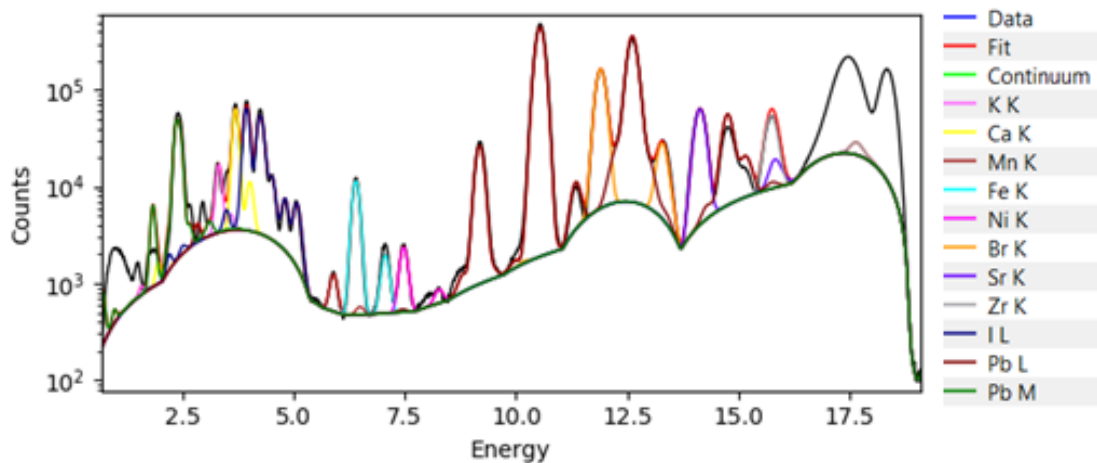


Figure 4.3 : Spectre total issu d'une cartographie réalisée sur la zone 1 à l'état initial de la semi-cellule solaire.

L'analyse du spectre à l'aide du logiciel PyMCA (cf. [section 2.1.3.2 Chapitre 2](#)) de valider de manière plus précise la présence des principaux éléments de la couche de pérovskite de la semi-cellule solaire (également observés en laboratoire, cf. [Chapitre 3 section 3.2.2](#)) : les pics de fluorescence X correspondant aux raies L de l'iode situés à 3.936-4.240-4.510-4.800-5.050 keV, celles de la raie K du brome situé à 11.905-13.304 keV, mais également de la raie L du plomb à 9.181-10.5311.349-12.617-14.77315.194 keV. Les raies L du césium émettent à des énergies qui se superposent à celles de l'iode. L'iode étant en quantité plus importante que le césium, il n'apparaît pas dans le spectre simulé.

Ce spectre présente également de nombreuses raies supplémentaires, notamment le silicium, le strontium et le calcium contenus dans le substrat de verre, mais aussi d'autres éléments tels que le manganèse, le fer et le nickel dont l'origine n'est pas clairement identifiée. Ils peuvent soit être des impuretés contenues dans le substrat de verre, soit provenir de l'environnement expérimental dont les matériaux sont excités par le rayonnement diffusé. Ce dernier est important du fait de l'épaisseur du verre (~1.5 mm). Comme vu dans le [Chapitre 2](#), la diffusion

des rayons X est soit élastique (effet Rayleigh) soit inélastique (effet Compton). La diffusion élastique conserve l'énergie du rayonnement incident. Sur le spectre, le pic associé se situe donc à 18.35 keV. La diffusion Compton ne conserve pas l'énergie incidente, comme définie dans le [Chapitre 2 section 2.1.1.5.2](#), l'énergie du rayonnement diffusé varie en fonction de l'angle «theta» entre le faisceau direct et le point d'observation, c'est-à-dire le détecteur de fluorescence X. Le pic Compton sur le spectre se situe à 17.75 keV. L'équation [2.6](#) permet donc de déterminer l'angle «thêta» qui est un paramètre nécessaire pour le calcul de quantification.

4.1.1.2 Etude de l'évolution élémentaire

Une fois l'identification des raies d'émission effectuée, on s'intéresse à l'évolution de l'intensité des pics d'émission des halogènes (Brome et iode) durant les séries d'acquisition sur 5 zones pour les 3 étapes du protocole : sans illumination -> Illumination à la lumière blanche --> relaxation. En effet, la [Figure 4.4](#) montre la superposition de 3 spectres XRF totaux, normalisés par le pic du plomb le plus intense, correspondant aux étapes de vieillissement. On observe que les intensités des pics d'émission des halogènes évoluent. Pour étudier leurs évolutions sur l'ensemble des acquisitions réalisées sur chaque zone, tous les pics d'émission de l'iode, du brome et du plomb de l'ensemble des spectres XRF totaux acquis pour chaque cartographie sont intégrés de manière simple en calculant l'air de chaque pic sur un intervalle défini.

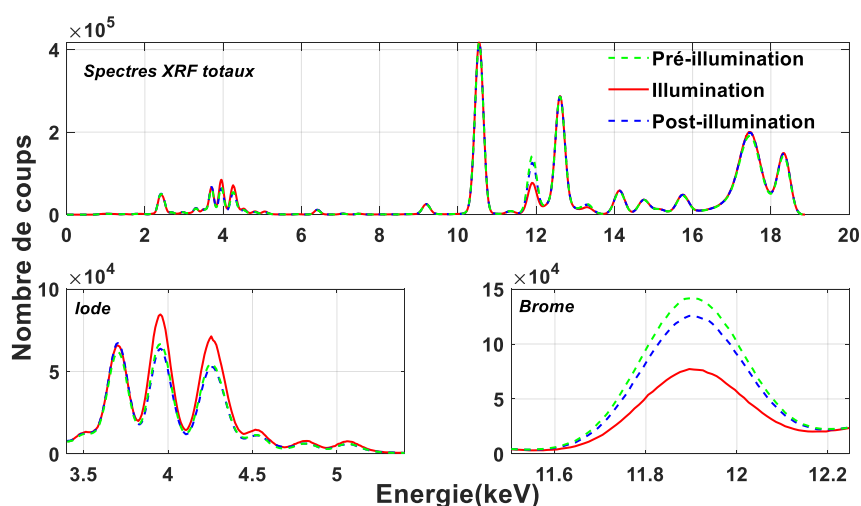


Figure 4.4 : Spectres totaux de fluorescence X normalisés par le plomb pour les séquences : pré-illumination – Illumination – Post-illumination.

L'intensité intégrée des halogènes est normalisée par celle du plomb, et les barres d'erreur sont calculées en suivant le même raisonnement tel que discuté dans le [Chapitre 3 section 3.2.2](#). La [Figure 4.5](#) montre l'évolution du rapport d'intensité I:Pb et Br:Pb en fonction du temps dans la semi-cellule solaire sur la première.

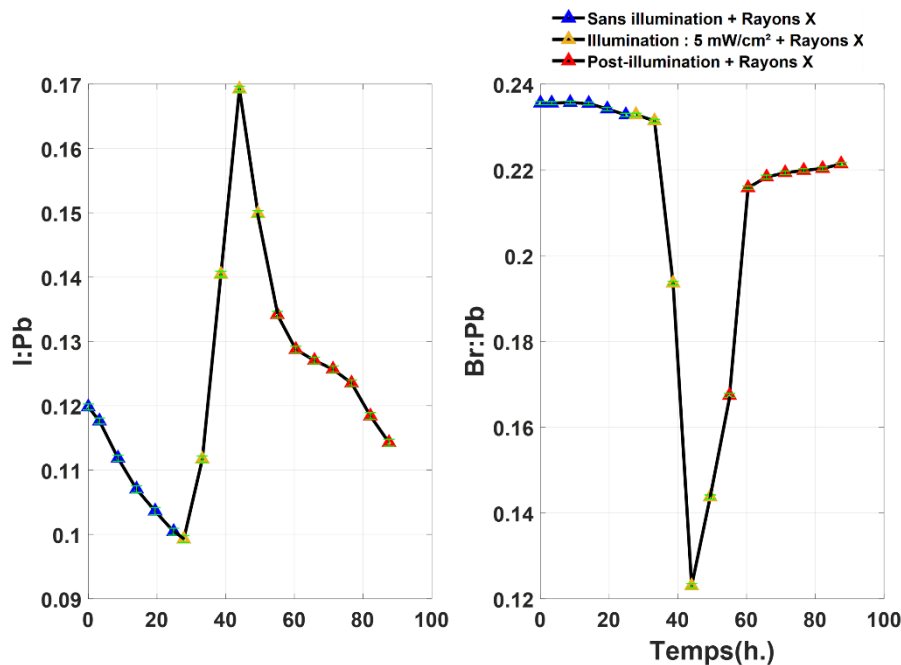


Figure 4.5 : Evolution des ratios I:Pb et Br:Pb sur la zone 1 en fonction du temps sur les 3 cycles : Sans illumination – Illumination – post-illumination.

Comme vu dans le [Chapitre 3 section 3.2.2](#), l'erreur de mesure d'origine statistique est calculée avec l'[Equation 3.2](#) et représentée en vert sur la courbe de la [Figure 4.5](#).

Les courbes d'évolution des intensités des halogènes normalisées par celles du plomb montrent des réponses distinctes selon les conditions auxquelles l'échantillon est soumis. Pendant les cartographies avec le faisceau X seul, le signal associé au brome reste constant pendant que l'intensité I:Pb décroît de 16% par rapport à son état initial sur les premières 24 h. on retrouve cette même variation sur les 5 zones (cf. [Figure 4.7](#)). Durant l'étape d'illumination à la lumière blanche à 5 mW/cm² sur la totalité de la surface de l'échantillon, une réponse importante des halogènes est observée, avec un comportement inverse pour le brome et l'iode. En effet, le rapport I:Pb varie de manière positive de 70% au maximum alors que Br:Pb décroît au maximum de 50% par rapport l'état avant illumination. Enfin, sans lumière, les rapports I:Pb et Br:Pb retournent à moins de 10% de leur état initial respectivement au bout de 5 heures et

10 heures de relaxation. L'évolution des rapports est comparée à celle mesurée en laboratoire. On remarque que sans illumination, le rapport Br:Pb est stable dans les deux cas. En revanche, le rapport I:Pb est différent. En effet, en synchrotron, il décroît alors qu'il est constant en laboratoire. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la grande différence de dose reçue par l'échantillon entre les deux expériences. Bien que l'énergie des faisceaux X utilisés en laboratoire et en synchrotron pour les expériences de XRF sont comparables (17.47 keV en laboratoire contre 18.35 keV en synchrotron), l'intensité ainsi que la taille du faisceau sont très différentes. Sur NANOSCOPIUM, l'intensité incidente du faisceau X mesurée sur l'échantillon est de 5×10^8 photons/sec concentrée sur seulement 150 nm (largeur à mi-hauteur du profil du faisceau (FWHM)). Même si le temps passé à chaque position n'est que de 50ms contre 38 min en laboratoire, la dose intégrée dans l'air calculée, selon l'expression 2.17, est de 293 kGy. À titre de comparaison, le débit de dose dans l'air est de 5.86 MGy/s contre 137mGy/s en laboratoire.

Il y a donc 3 ordres de grandeur d'écart entre les deux mesures de dose intégrée, ce qui explique la forte différence de comportement entre les deux mesures. Malgré tout, le signal de brome reste stable sous faisceau X dans cette expérience, ce qui montre sa grande stabilité. L'iode est à l'inverse impacté par les expositions à des doses si importantes de rayons X, ce qui se manifeste par la décroissance continue du signal qui lui est associé. Les évolutions temporelles des signaux des halogènes suite à une exposition aux X sera discutée dans la suite de manière plus exhaustive, en particulier aux temps courts.

Dans la phase d'illumination à la lumière blanche (avec également l'irradiation sous X), le comportement observé est tout à fait remarquable et à nouveau très différent de celui observé lors de l'expérience menée en laboratoire, où le signal de brome était constant, mais celui d'iode décroissait de manière importante. Ici, non seulement le brome commence à diminuer sous exposition lumineuse, mais de manière tout à fait inattendue, le signal d'iode se met à augmenter significativement. Il faut bien noter à nouveau la différence importante de conditions expérimentales entre l'expérience en laboratoire et en synchrotron : le flux de rayons X est largement plus important. Un simple mécanisme de dégradation ne peut expliquer seul le comportement observé ; en effet après un certain temps d'illumination, les signaux des deux

halogènes retendent vers leur valeur avant exposition lumineuse. Ainsi, il semblerait que dans cette phase, il y ait un déplacement des halogènes qui conduit à une variation des valeurs mesurées en XRF, et qui soit réversible après arrêt de l'illumination, au bout de quelques heures. Le mécanisme exact reste encore mal compris à ce stade, mais de tels effets de migration d'halogènes, avec réversibilité au bout de quelques heures a déjà été rapporté, notamment dans des expériences de photoluminescence. Ici, grâce à la mesure résolue spatialement, nous pouvons aller plus loin en discutant l'évolution de la répartition spatiale de chaque élément sur les cartographies obtenues lors de cette mesure.

4.1.2 Evolution de la distribution spatiale élémentaire

Les cartographies élémentaires, correspondant aux deux halogènes, sont construites à partir des données « cube » qui est une matrice 3D dont les deux premières dimensions sont associées à la position et la troisième dimension au spectre. La [Figure 4.6](#) présente les cartographies de l'iode et du brome dans la zone 1 lors des 3 phases de cette mesure.

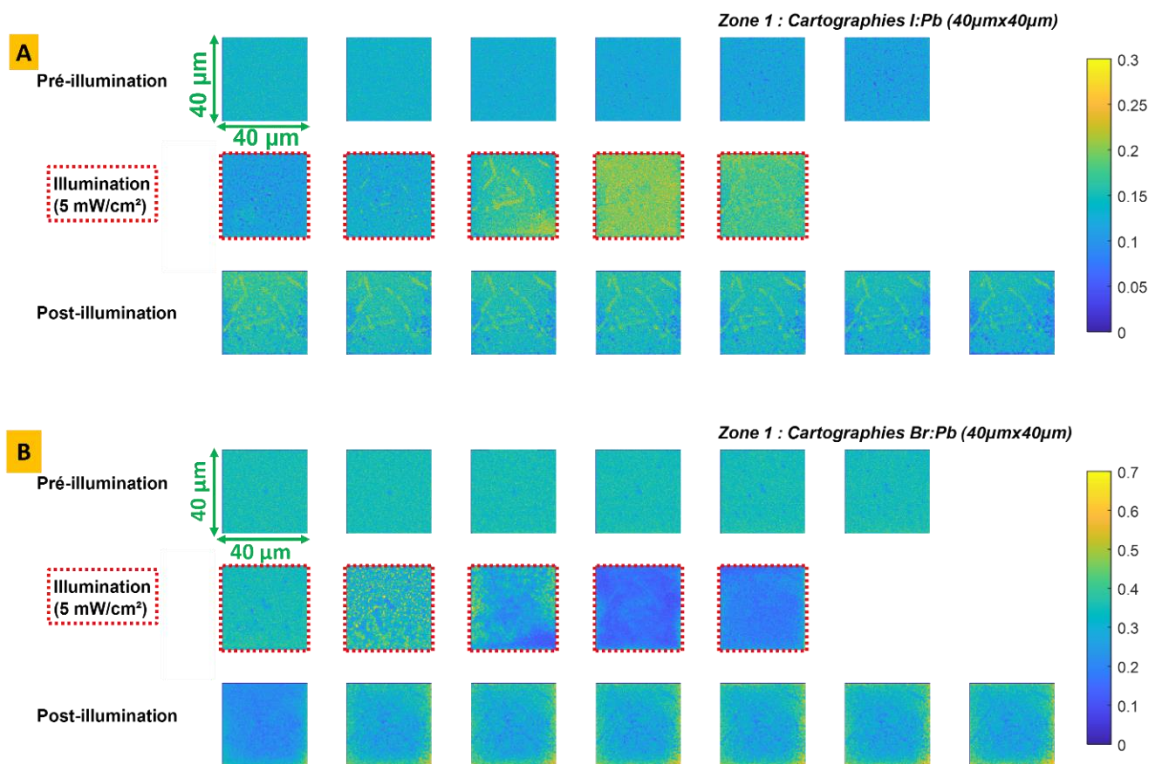


Figure 4.6 : Série de cartographies nano-XRF sur la semi-cellule solaire pendant les séquences pré-illumination/illumination/post-illumination dans la zone 1 : A) Distribution élémentaire de l'iode normalisée par le plomb. B) Distribution élémentaire du brome normalisé par le plomb.

Lors de la phase de pré-illumination, où le système n'est seulement exposé qu'aux rayons X lors de la mesure, la distribution spatiale des halogènes subit déjà des modifications. À l'état initial, les domaines sont de très petite taille ($\sim 2\mu\text{m}$) et distribués de manière homogène à la fois pour l'iode et pour le brome. Dans le cas de l'iode, bien que les domaines semblent rester distribués de manière homogène avec peu de variation de la taille des domaines, la valeur moyenne d'intensité diminue, montrant que l'iode doit subir une migration vers des régions s'écartant du volume sondé. Concernant le brome, des variations locales sont observées, mais avec une valeur moyenne restant constante, comme vu dans le paragraphe précédent. Durant cette phase, il semblerait donc que des migrations d'halogène se produisent, probablement dues à l'irradiation par les rayons X, et éventuellement favorisées par les conditions de travail sous atmosphère ambiante. À noter que le point de faible intensité observé au centre des cartographies du brome provient d'une mesure, sur laquelle nous reviendrons par la suite dans la [Section 4.1.2.2](#) du présent chapitre, où l'échantillon a été exposé au faisceau direct pendant 23 minutes.

Durant la deuxième phase qui se déroule sous illumination à la lumière blanche (5 mW/cm^2), les cartographies des deux halogènes présentent des variations importantes de distribution au cours du temps. Tout d'abord, concernant le brome, on observe rapidement (dès la seconde cartographie) une augmentation de la taille des domaines plus riches en brome (jusqu'à plusieurs micromètres), puis une migration vers les bords de zone cartographiés, jusqu'à avoir une distribution quasi-homogène et appauvrie en brome. L'iode, à l'inverse, voit son intensité globale augmenter, avec en plus l'apparition de domaines de plus grande taille plus riches en iode, formant en fin d'illumination des clusters sous forme de bâtonnets de plusieurs dizaines de micromètre de longueur. Cette distribution fortement inhomogène suggère un processus de migration vers la zone de mesure et de ségrégation des phases riches en iode. Enfin, lors de la dernière phase de relaxation post-illumination, la structure en clusters d'iode persiste alors que la distribution de brome tend à redevenir plus homogène, comme c'était le cas dans la première phase. On assiste donc à un processus irréversible pour l'iode, alors qu'il semble partiellement réversible pour le brome.

Il est évident d'après ces mesures et par comparaison avec les mesures en laboratoire, que tous

les facteurs influencent la distribution des halogènes dans la zone sondée, à la fois le faisceau de rayons X lui-même, probablement couplé aux conditions de mesures à l'air. Il semblerait, en effet, que la distribution élémentaire varie sur les bords de la zone de mesure, ce qui suggère que la dose intégrée de rayons X reçue en chaque point contribue à la migration des halogènes. Enfin, l'effet de la lumière blanche provoque des modifications irréversibles sur l'iode, mais pas sur le brome. Le fait que l'intensité de l'iode augmente pendant l'illumination suggère également que de l'iode provient de zones non sondées, soit de zones adjacentes latéralement, ou éventuellement migre longitudinalement vers la surface et conduit à un signal moyen observé plus intense. Dans tous les cas, la combinaison d'autant de facteurs externes pouvant affecter la distribution des halogènes rend le comportement observé très complexe et conduit à une dégradation importante des couches de pérovskite. Le comportement observé dans cette zone se retrouve dans les 5 zones de mesures, dans les trois phases de l'expérience. La [Figure 4.7](#) montre une comparaison des cartographies d'iode et de brome, toutes deux normalisées par les cartographies de plomb, en fin de première phase pré-illumination, lors de la phase d'illumination et à la fin de la phase post-illumination.

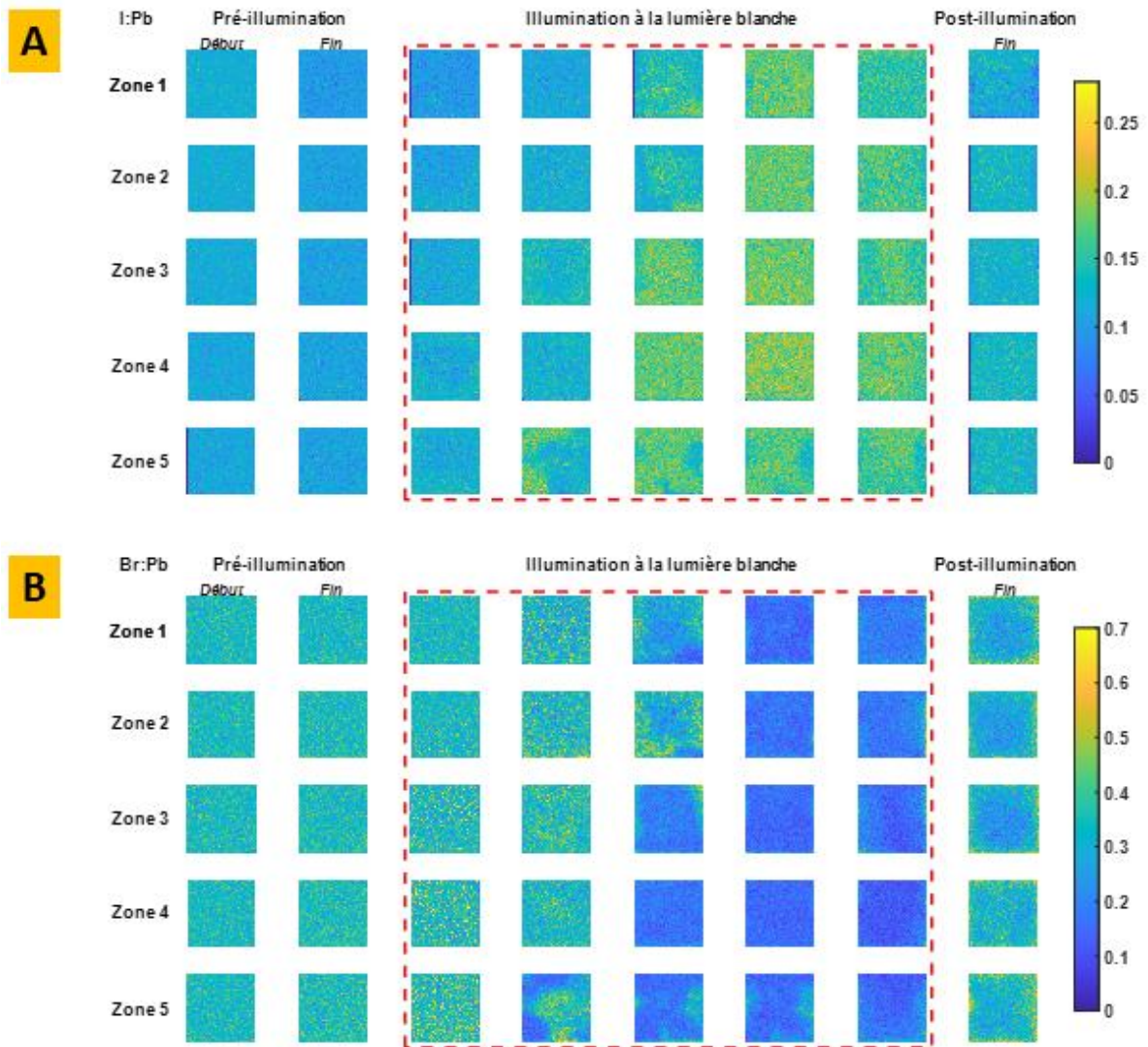


Figure 4.7 : Représentation de la première puis dernière cartographie de la séquence pré-illumination, puis toutes les cartographies de la séquence illumination et la dernière cartographie de la séquence post-illumination sur les 5 zones analysées sur la semi-cellule solaire : A) Représentation des cartographies I:Pb. B) Représentation des cartographies Br:Pb.

Dans la [Figure 4.7](#), les phases de pré-illumination, illumination et post-illumination dans la zone 2 et la zone 5 montrent, comme sur la zone 1, une évolution de la morphologie telle que discutée précédemment. Cependant, la zone 5 semble présenter une évolution de morphologie plus avancée. L'illumination s'étale sur l'ensemble de la surface de l'échantillon et lorsque l'acquisition est faite sur la zone 1, les 4 autres zones sont également illuminées, mais ne sont pas encore mesurées. Ces observations montrent l'effet important sur le temps d'exposition et les dynamiques de photo-dégradation de la couche de pérovskite. Pour aller

plus loin dans l'analyse, les intensités intégrées des cartographies mesurées sur les 5 zones de la couche de pérovskite sont présentées dans la [Figure 4.8](#).

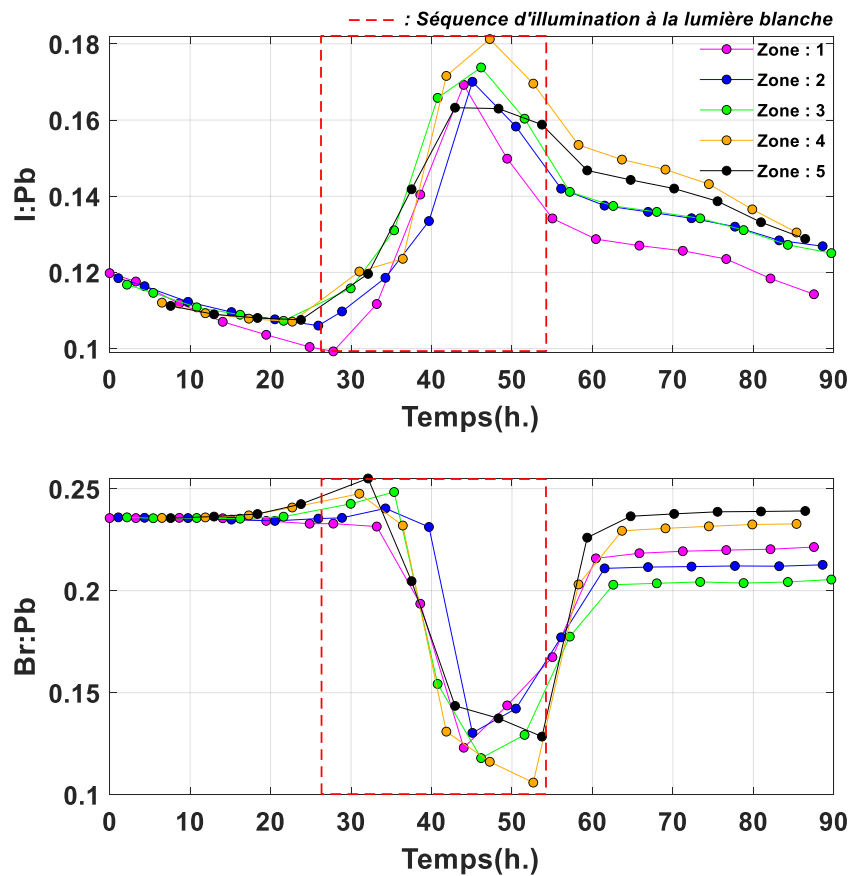


Figure 4.8 : Evolution des intensités des halogènes normalisés par celles du plomb sur les 5 zones mesurées.

La [Figure 4.8](#) représente l'évolution des intensités du signal de fluorescence X des halogènes normalisées par celle du plomb, dans les phases de pré-illumination/illumination/post-illumination sur les 5 zones mesurées, en fonction du temps. Les rapports I:Pb et Br:Pb de la zone 2 à la zone 5 montrent une évolution identique à la zone 1 décrite dans la discussion de de la [section 4.1.1.2 du présent chapitre](#).

Les résultats permettent de montrer qu'une dynamique est présente sur l'évolution de la morphologie, mais que la composition chimique évolue avec une dynamique globale sur les 5 zones. De plus, la [Figure 4.8](#) montre que les rapports I:Pb et Br:Pb retournent à moins de 5% de leurs intensités initiales en post-illumination avec une morphologie complètement différente.

4.1.2.1 Détermination de la stœchiométrie de la TC-MHP

Les mesures de XRF menées ici permettent d'extraire des valeurs quantitatives pour la stœchiométrie moyenne, mais également de la stœchiométrie locale, en particulier lorsque les cartographies présentent des texturations, comme observé pendant et après la phase d'illumination.

L'étude de la stœchiométrie des composés chimiques complexes comme la pérovskite triple-cations mixte halogénée de formule chimique $(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Cs_{0.05}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ est un sujet peu abordé dans la littérature. En effet, la plupart du temps, la stœchiométrie est considérée comme équivalente aux proportions incorporées lors de la croissance, mais son évolution lors de différents stimuli externes nécessite une étude dédiée comme celle menée à l'aide de la technique de fluorescence X. Bien que les éléments légers de la partie organique ne soient pas accessibles sur NANOSCOPIUM du fait qu'ils émettent un signal de fluorescence X à des énergies trop faibles (le carbone à 277eV et l'azote à 392.4eV) et donc incompatibles avec un environnement expérimental à l'air, les halogènes et le plomb sont quant à eux parfaitement visibles. Afin d'en estimer la stœchiométrie, un postulat nécessaire est que la détermination de la composition des éléments se fait relativement à une « matrice » constante. Ici, le plomb est considéré comme étant la matrice et sera donc la référence pour estimer la stœchiométrie des halogènes. Le calcul est réalisé à partir des spectres totaux de fluorescence X sur le logiciel PyMCA. La fraction massique du Pb est définie comme étant égale à 1. Une autre donnée importante est l'épaisseur de l'échantillon, qui est de 300 +/-20 nm, d'après les chimistes qui ont élaboré nos échantillons. Une matrice de référence de 300 nm de plomb est donc paramétrée. L'intensité des raies d'émission des halogènes est ensuite déterminée en fraction massique. Le rapport molaire des halogènes sur le plomb est ensuite déterminé en utilisant la relation [2.24 du chapitre 2](#). Dans cette équation, les éléments 1 et 2 sont respectivement un halogène (Br ou I) et le plomb.

La stœchiométrie de l'échantillon à l'état initial, en fin d'illumination et à la fin de la mesure, sont calculées à partir des spectres totaux sur la zone 1 présentés sur la [Figure 4.4](#) (où les

spectres sont normalisés par l'intensité du pic du plomb : la raie $L_{\alpha 1}$). On voit bien l'augmentation de l'intensité du pic d'iode et la diminution de celle du brome dans la phase d'illumination. La *Figure 4.9* montre les paramètres utilisés pour le calcul de stœchiométrie ainsi que les résultats de l'ajustement du spectre qui donnent les fractions massiques des halogènes à l'état initial sur la zone 1.

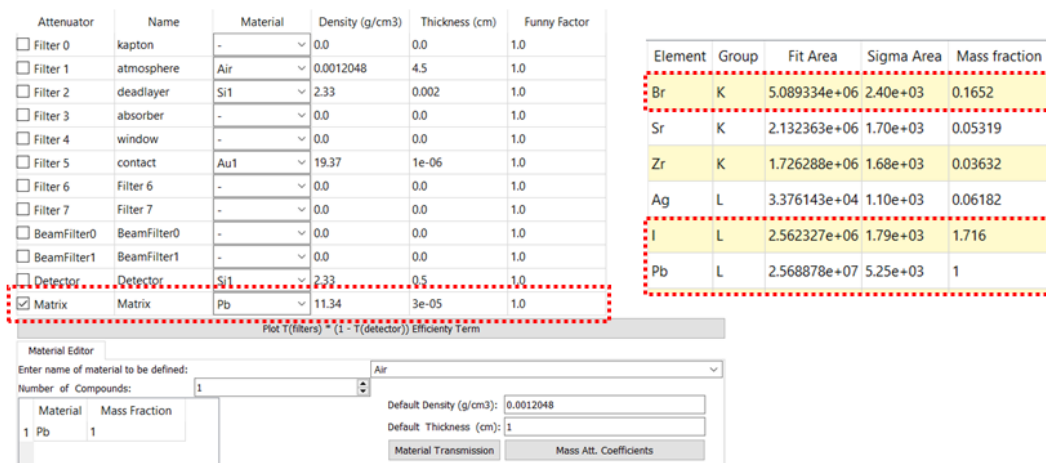


Figure 4.9 : image de l'Interface PyMCA montrant les paramètres de calibration utilisés pour estimer la stœchiométrie de la couche TC-MHP de la semi-cellule solaire.

Les fractions massiques déterminées avec ce modèle permettent de calculer les fractions molaires des halogènes à l'état initial :

$$\frac{\text{nombre de mole d'iode}}{\text{nombre de mole de plomb}} = \text{Fraction massique de l'iode} \cdot \frac{\text{Masse molaire du plomb}}{\text{Masse molaire de l'iode}} = 2.77 \quad (4.1)$$

$$\frac{\text{nombre de mole du brome}}{\text{nombre de mole de plomb}} = \text{Fraction massique du brome} \cdot \frac{\text{Masse molaire du plomb}}{\text{Masse molaire du brome}} = 0.41 \quad (4.2)$$

Avec une masse molaire de l'iode, du brome et du plomb respectivement de 126.9, 79.9, 207.2.

Finalement, à l'état initial de l'échantillon, la stœchiométrie déterminée en s'appuyant sur le modèle proposé est le suivant : $\text{Pb}(\text{I}_{0.93} \text{Br}_{0.14})_3$. Cette stœchiométrie est proche de la formule chimique attendue, mais donne une valeur plus élevée qu'attendue pour l'iode. La stœchiométrie exacte est obtenue lorsqu'on considère que la couche de pérovskite a une épaisseur de 200 nm, mais l'épaisseur donnée par les chimistes étant de 300nm (± 20 nm),

nous avons donc préféré garder cette dernière. L'ensemble des évaluations de la stœchiométrie sera fait avec une valeur d'épaisseur de 300nm également, et la discussion est faite en comparant les valeurs relatives. La différence de valeurs de stœchiométrie est calculée pour une épaisseur de 280 nm puis de 320 nm afin de mettre une barre d'erreur sur les stœchiométries des halogènes. Ce procédé est répété pour les estimations de stœchiométrie à venir.

La même modélisation par PyMca donne des stœchiométries $\text{Pb}(\text{I}_{1.19} \text{Br}_{0.07})_3$ et $\text{Pb}(\text{I}_{0.86} \text{Br}_{0.13})_3$ en fin d'illumination et fin de mesure respectivement. La stœchiométrie finale correspond, cette fois, à la stœchiométrie idéale attendue, alors que dans la phase d'illumination, l'iode et le brome sont respectivement en forte sur-concentration et sous-concentration. Les résultats sont répertoriés dans le [Tableau 4.1](#).

ETAT	NOMBRE DE MOLE : I	NOMBRE DE MOLE : BR	STOECHIOMETRIE
INITIAL	0.935 ± 0.03	0.14271 ± 0.0001	$\text{Pb}(\text{I}_{0.93}\text{Br}_{0.14})_3$
ILLUMINATION	1.19 ± 0.01	0.0779 ± 0.0006	$\text{Pb}(\text{I}_{1.19}\text{Br}_{0.07})_3$
POST-ILLUMINATION	0.86 ± 0.02	0.13234 ± 0.00009	$\text{Pb}(\text{I}_{0.86}\text{Br}_{0.13})_3$

Tableau 4.1 : Estimation du nombre de mole des halogènes avec la calibration des spectres XRF par le logiciel PyMCA.

On peut aller plus loin en analysant les stœchiométries locales, en particulier dans la phase d'illumination. En effet, dans cette phase, l'apparition de clusters de plus forte intensité sur les cartographies de l'iode semble expliquer l'augmentation du signal moyen associé à cet élément. Une analyse plus quantitative de la stœchiométrie locale dans et hors de ces clusters est accessible grâce aux cartographies par fluorescence X (voir [Chapitre 2](#) pour la méthode d'estimation de la stœchiométrie). Pour accéder à la stœchiométrie dans les (ou hors des) clusters, il faut tout d'abord créer un masque qui sera utilisé pour ne sélectionner que les zones de la cartographie où ils apparaissent et, ensuite, sommer les spectres dans (respectivement

hors de) ces régions. La méthode utilisée pour construire ce masque repose sur une analyse statistique de la distribution d'intensité de fluorescence X pour chacune des cartographies d'iode. En effet, l'image de distribution élémentaire d'un échantillon de composition et d'épaisseur homogène présente une fluctuation d'intensité inter-pixels qui suit une loi de Poisson. L'analyse de cette fluctuation sur une image de distribution élémentaire issu d'une mesure permet d'établir un critère pour identifier les clusters. À titre d'exemple, la [Figure 4.10](#) présente en bleu l'histogramme des intensités de l'image de l'iode mesurée une première fois sur la zone 1. En rouge est représenté l'histogramme d'une image simulée de taille identique dont la valeur en intensité de chaque pixel est tirée aléatoirement selon une distribution de Poisson. La variance de cette distribution est égale à la valeur moyenne calculée sur l'image mesurée. L'image simulée est construite à l'aide de MATLAB en utilisant la fonction POISSRND. Comme on peut le voir sur la [Figure 4.10-A](#), les courbes se superposent. Cela montre que l'iode mesuré est réparti de manière homogène. En revanche, lorsque les cartographies présentent des clusters de plus forte concentration en iode, la distribution dévie d'une loi de Poisson comme on peut le voir sur la [Figure 4.10-B](#).

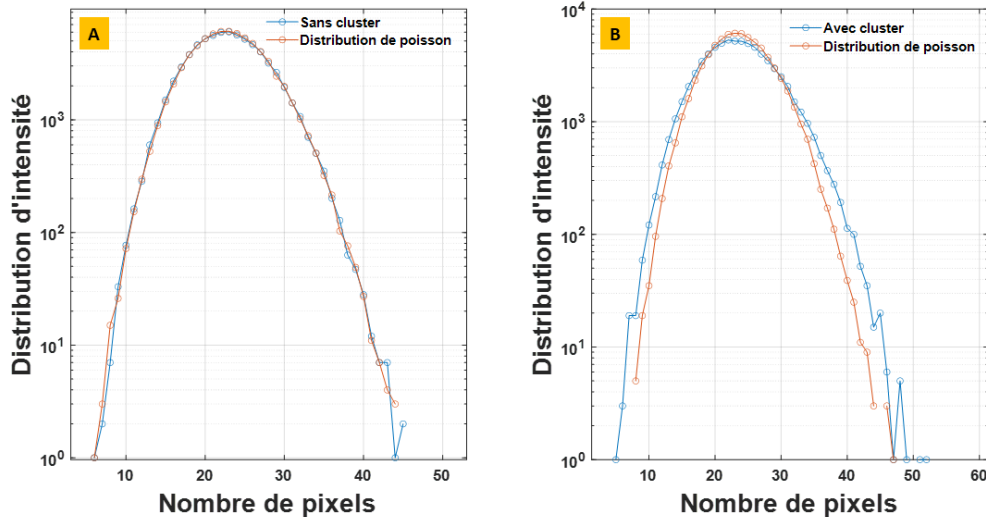


Figure 4.10 : A) Superposition de l'histogramme d'une cartographie d'iode sans clusters avec une simulation aléatoire suivant une loi de poisson. B) Superposition de l'histogramme d'une cartographie d'iode contenant des clusters avec une simulation aléatoire suivant une loi de poisson.

On considère que lorsqu'un pixel dont l'intensité supérieure à deux fois l'écart-type de la distribution de Poisson, il est situé dans un cluster. Cette intensité, noté I_s , seuil s'écrit :

$$I_s = \hat{I} + 2 \cdot \sigma_p = \hat{I} + 2 \cdot \sqrt{\hat{I}} \quad (4.3)$$

Où I_s est la valeur d'intensité seuil, \hat{I} est la valeur moyenne d'intensité sur la cartographie et σ_p est l'écart-type de la loi de poisson, qui vaut $\sqrt{\hat{I}}$.

Ce critère de seuil est très simple à appliquer, du fait qu'il ne fait intervenir que la moyenne des intensités. Un masque est donc créé pour chacune des cartographies en affectant la valeur 1 à toutes les positions pour lesquelles $I \geq I_s$, et 0 pour celles ayant une intensité $I < I_s$ (Cf. [Figure 4.11-B](#)). Il est à noter que cette méthode n'est pas parfaite. À deux écart-types de la valeur moyenne, nous avons simulé qu'environ 3% des pixels de l'image peuvent provenir d'un fond homogène. Cependant, comme on l'observera sur les images, cela n'altère pas l'analyse.

Ce masque est appliqué à la matrice tridimensionnelle de l'acquisition afin de conserver les spectres XRF correspondant aux zones de clusters. Ces spectres sont ensuite sommés pour obtenir un spectre total des régions d'intérêt correspondant aux clusters (cf. [Figure 4.11-A](#)). Enfin, les valeurs du masque sont permutées pour remplacer les valeurs de 1 par 0 et vice-versa afin de conserver les spectres XRF en dehors de région de clusters. Les spectres totaux, les spectres des régions de cluster et des régions hors clusters d'une cartographie sont présentés sur la [Figure 4.11-C](#).

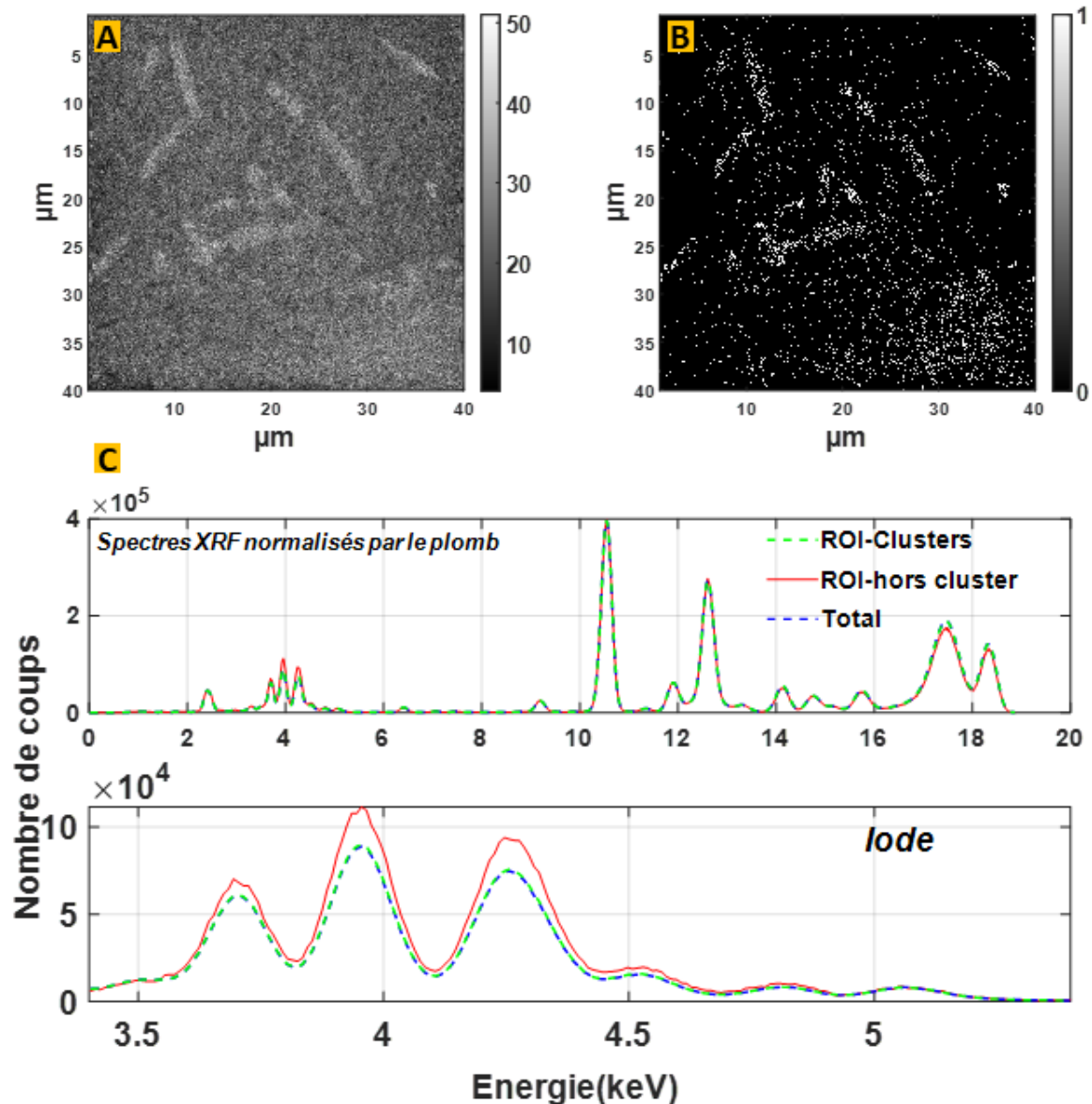


Figure 4.11 : A) Cartographie XRF avec la présence de clusters enrichies en iode. B) Cartographie binaire issue d'un filtrage de distribution par la loi de poisson. C) Spectres totaux correspondant aux régions : totale, dans les clusters et hors clusters.

Ce spectre total ROI est traité par le même calibrage utilisé pour déterminer la stœchiométrie de l'échantillon à l'état initial. On peut ainsi extraire les stœchiométries totales comme dans les clusters et hors des clusters, où les valeurs d'intensité sont maximales dans la phase d'illumination. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le [Tableau 4.2](#).

ETAT	FRACTION MOLAIRES : I	FRACTION MOLAIRES : BR	STOECHIOMETRIE
TOTAL	1.37 ± 0.05	0.06342	Pb(I _{1.34} Br _{0.06}) ₃
CLUSTERS	1.67 ± 0.04	0.06 ± 6 10 ⁻⁵	Pb(I _{1.63} Br _{0.06}) ₃
HORS CLUSTERS	1.32 ± 0.04	0.06 ± 10 ⁻⁵	Pb(I _{1.30} Br _{0.06}) ₃

Tableau 4.2 : Estimation du nombre de moles des halogènes dans les clusters, hors clusters et total avec la calibration des spectres XRF correspondant à une cartographie après 15 heures d'illumination avec le logiciel PyMCA.

Comme attendu, cette phase montre une forte concentration d'iode, et les régions avec clusters sont environ 20% plus riches en iode que les autres régions.

4.1.2.2 Etude de l'influence des rayons X par irradiation ponctuelle sur la semi-cellule solaire

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les rayons X seuls ont un effet important sur la variation de concentration des halogènes. Lors des cartographies menées précédemment, le temps de passage à chaque position était de 50ms. Nous nous intéressons maintenant à l'effet de doses intégrées sur des temps beaucoup plus longs, de manière à quantifier l'évolution de la composition lors de mesures longues menées en synchrotron avec un nano-faisceau X. Cela est peu discuté dans la littérature de manière générale.

Dans cette partie, je m'intéresse à l'effet des rayons X sur la semi-cellule solaire à base de pérovskite. Nous verrons dans la suite du manuscrit une étude plus exhaustive de ces effets de dégradation. Ici, une étude d'évolution élémentaire locale des halogènes est réalisée par une irradiation de longue durée sur une position unique de la semi-cellule solaire. Cette mesure que l'on nommera «time-scan», consiste à exposer l'échantillon au faisceau X nano-focalisé sur une position et à enregistrer simultanément les spectres de fluorescence à intervalles de temps réguliers par les détecteurs SDD.

Dans notre expérience, le «time-scan» est réalisé au centre de la zone 1 de la semi-cellule solaire décrite plus tôt dans la [Section 4.1.2 du présent chapitre](#). Cette mesure est réalisée avec un faisceau focalisé de 150nm qui irradie l'échantillon en continu. L'acquisition des spectres est démarrée juste avant l'irradiation, de manière à collecter les premiers instants sous faisceau X. Les temps de collecte de chaque spectre et la période d'acquisition sont respectivement de 18 ms et 20ms (2ms sont nécessaires pour lire les SDD). À l'issue de cette mesure d'une durée de 23 minutes, 69 000 spectres de fluorescence X sont enregistrés. Afin de réaliser une analyse spectrale avec un rapport signal sur bruit suffisant, il est décidé de regrouper les spectres par paquet de 50 et de les sommer. Les données sont tracées sur la figure 2D présentant les spectres en fonction du temps, (cf. [Figure 4.12-A](#)) et la somme de tous les spectres est obtenue par intégration de cette image sur l'axe temporel (cf. [Figure 4.12-B](#)). Les intensités correspondant aux pics d'émission de l'iode et du brome sont ensuite normalisées par le signal du plomb, comme précédemment, puis I:Pb et Br:Pb, normalisés à 1 au début de la mesure, sont tracés en fonction du temps d'acquisition (cf. [Figure 4.12-C](#)).

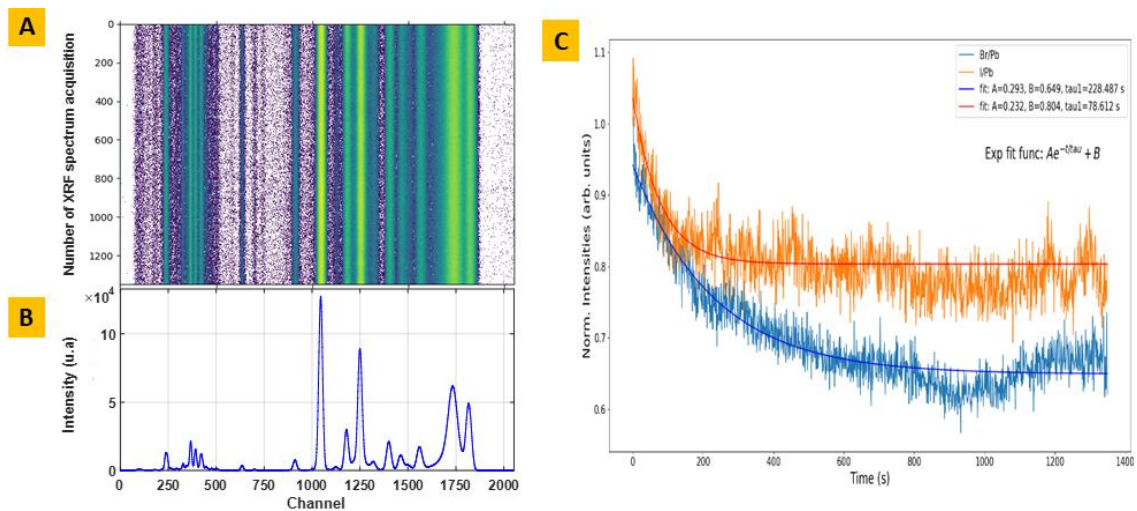


Figure 4.12 : A) Représentation des spectres sommés sur 1 seconde durant le « time scan » en fonction de l'énergie. B) Spectre total correspondant au « time scan ». C) Évolution des intensités intégrées des pics d'iode et de brome en fonction du temps.

On observe un appauvrissement local des éléments halogénés induit par le rayonnement X. En effet, leurs intensités décroissent exponentiellement. L'iode atteint un régime de saturation plus rapidement que le brome, mais aux temps longs, le brome présente une diminution

relative plus importante que l'iode (20% de diminution pour l'iode contre 35% pour le brome). Pour obtenir des données plus quantitatives, ces courbes sont ajustées par une exponentielle décroissante du type $Ae^{-t/\tau} + B$. Cela permet de déterminer les temps caractéristiques de variation des halogènes sous faisceau X. Le temps caractéristique obtenu avec l'ajustement des courbes est d'environ 80s pour l'iode et de 230s pour le brome, soit une variation environ 3 fois plus rapide de l'iode que du brome, ce qui est en accord avec la mobilité plus importante de l'iode que du brome².

Cette mesure est complétée par une cartographie de fluorescence X autour de la région irradiée durant le time scan. On observe un déficit de brome persistant sur cette cartographie, alors que celle de l'iode ne présente pas un tel appauvrissement. Il est probable que la distribution de l'iode soit revenue à son état initial entre les deux mesures («time scan» et cartographie). En revanche, le brome possédant une mobilité moindre que l'iode est déficitaire dans la zone irradiée. Le profil de la zone présentant ce déficit est obtenu par la projection d'une bande horizontale prise autour de la zone d'impact. La projection montre que la zone présente un déficit de brome sur un diamètre d'environ 2 μ m (cf. [Figure 4.13](#)). Le faisceau utilisé pour le « time scan » avait une largeur à mi-hauteur de 150 nm, mais les processus secondaires tels que l'émission de photoélectrons ou la fluorescence X ont une portée qui peut expliquer le diamètre du trou. En-dehors de cette zone, la distribution de brome ne semble pas être impactée.

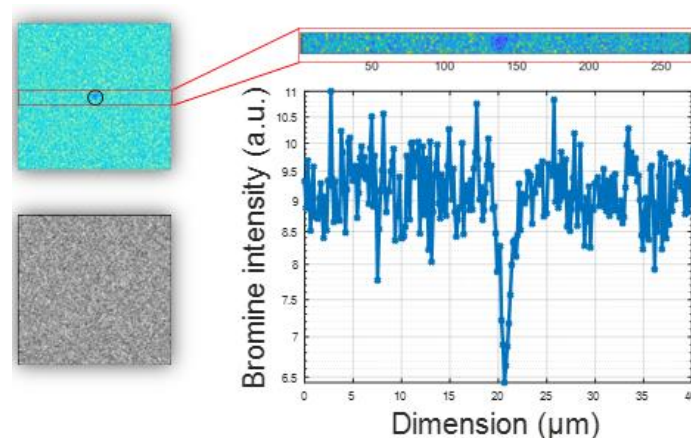


Figure 4.13 : Profil du brome par projection verticale d'intensité dans la bande centrale de sa cartographie XRF.

Les rayons X ont donc un effet important sur les halogènes lorsque les TC-MHP sont soumises à de fortes doses. Cependant, les deux halogènes ont un comportement différent, avec une variation plus rapide du signal d'iode, que ce soit lors de la décroissance du signal de XRF que pour son retour à sa valeur initiale. En revanche, le brome présente une plus forte inertie, avec des temps caractéristiques de variations bien plus importants. Ce comportement, qui sera étudié plus en détail par la suite, doit être gardé en mémoire pour toutes les mesures réalisées avec un faisceau de rayons X focalisé, qui soumet les échantillons à des doses extrêmes si aucune précaution n'est prise.

4.1.3 Conclusion d'expérience

L'ensemble des expériences menées sur les échantillons de TC-MHP déposées sur verre avec des couches d'ITO et de PEDOT:PSS dans des conditions atmosphériques et sous illumination blanc, avec un nano-faisceau de rayons X a montré que les mesures sont fortement impactées par l'ensemble des paramètres :

- Le verre et les couches d'ITO et PEDOT :PSS conduisent à des signaux XRF supplémentaires dans le spectre (cf. [3.2.1.1](#)).
- Les études conduisent à une dégradation visible des pérovskites.
- L'illumination blanche engendre des variations de proportions locales d'halogène, qui dépendent de la densité de puissance d'illumination.
- Les rayons X seuls impactent également fortement les signaux mesurés sur les halogènes avec des dynamiques différentes pour l'iode et le brome.

Les conditions expérimentales doivent donc être améliorées pour étudier les mécanismes liés à l'illumination et à l'irradiation des rayons X sur la pérovskite TC-MHP. Ainsi, pour la suite des mesures, le substrat de verre + ITO + PEDOT :PSS sera remplacé par une membrane de Si_3N_4 de 100nm d'épaisseur, qui ne génère pas de signaux supplémentaires aux énergies qui nous intéressent en XRF, et les études seront menées dans un environnement sous gaz inerte afin de s'affranchir de tout effet lié à l'humidité.

Pour cela, une mini-enceinte sous atmosphère contrôlée, dans lequel un gaz tel que l'azote, peut circuler est fabriquée par impression 3D. Cette mini-enceinte doit, en effet, être très légère et de petite taille, car elle doit être portée par les nano-positionneurs pour réaliser des cartographies avec une précision nanométrique. Cette enceinte est rendue hermétique et transparente aux rayons X. En effet, comme le montre la [Figure 4.14](#), l'enceinte est composée d'un cadre sur lequel sont collés en face avant et arrière un film d'Ultralen (SPEX SAMPLEPREP) de 4 μm d'épaisseur. Afin de faire circuler le gaz en flux perdu, deux trous sont situés sur les côtés de l'enceinte (entrée/sortie) sur lesquels sont connectés deux tuyaux flexibles. Le premier est relié à une bouteille d'azote équipée d'un détendeur suivi d'un débitmètre permettant à la fois d'ajuster et de mesurer le flux de gaz. Le deuxième tuyau est relié vers l'extérieur pour permettre l'évacuation du gaz dans l'atmosphère.

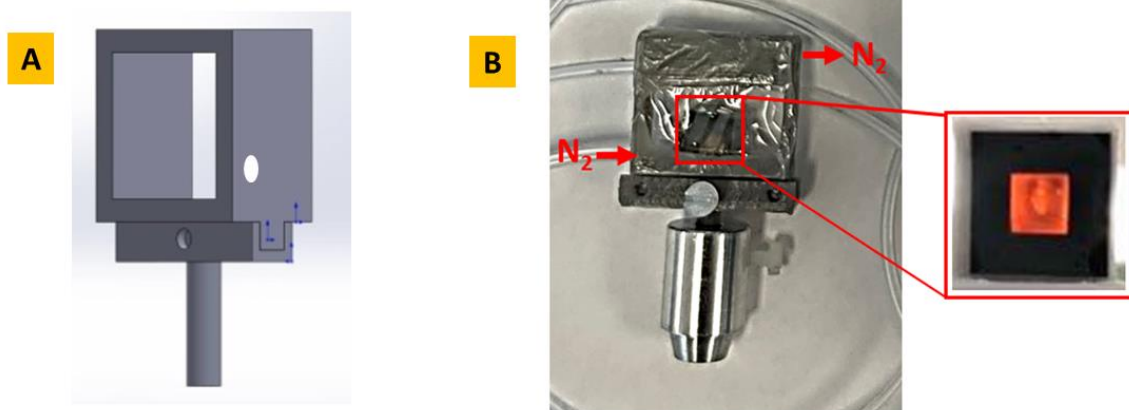


Figure 4.14 : A) Croquis de conception de l'enceinte sous flux d'azote. B) Photographie d'une enceinte sous azote placée dans laquelle est positionné un échantillon de TC-MHP/Si₃N₄ fixé sur un porte échantillon magnétique.

4.2 EFFET DES RAYONS X SEULS SUR UNE COUCHE TC-MHP/Si₃N₄

Cette partie est dédiée à l'étude d'un échantillon de TC-MHP/Si₃N₄ dans une enceinte sous flux d'azote réalisée en synchrotron sur la ligne de lumière NANOSCOPIUM dans la station expérimentale CX3. Dans l'étude précédente, des changements de morphologie de la pérovskite dans une semi-cellule solaire ont été observés. La structure multicouche de l'échantillon, l'épaisseur du substrat de verre et les conditions de mesures sont autant de

facteurs à décorrélérer pour expliquer la cause de la dégradation de la couche de pérovskite. De plus, un comportement atypique de la pérovskite halogénée suite à une mesure d'irradiation continue sur une position de l'échantillon (« time scan ») est observé. Le «time scan» induit un déficit de brome dans la zone d'impact et nous avons supposé que cette observation est due à la dose de rayons X incidente sur la zone irradiée.

L'expérience dont nous allons discuter maintenant permet d'étudier l'évolution des intensités élémentaires en fonction de la dose incidente pendant un « time scan » (*voir chapitre 2 : 2.1.1.9*). Dans cette partie, les solutions mises en place pour limiter les facteurs de dégradation des couches de pérovskites seront exposées. Ensuite, les résultats obtenus à l'issue de cette investigation seront présentés.

4.3 DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE ET MOTIVATION

L'investigation dédiée à l'étude de l'impact de la dose sur les halogènes d'iode et de brome de la pérovskite est réalisée avec un faisceau focalisé sur 150 nm, ajusté à une énergie de 18.35 keV. Durant cette expérience, des solutions permettant de supprimer les sources de perturbation des acquisitions de spectres de fluorescence X et la dégradation de l'échantillon au contact de l'air sont déployées.

Dans un premier temps, l'échantillon utilisé dans cette expérience est simplifié. Le substrat de verre épais (~1.5 mm) est remplacé par un substrat de nitrure de silicium Si_3N_4 (100nm d'épaisseur) permettant d'éliminer les contributions des nombreux éléments contenus dans le verre responsable de la complexité des spectres XRF pendant les mesures de cartographie. Le système multicouche de la semi-cellule solaire est également modifié. La dégradation de la pérovskite pouvant également provenir de la couche de transport de trou dans notre cas l'ITO, et de la couche de PEDOT : PSS³. Ces couches sont supprimées afin de ne pas avoir leurs contributions dans les processus de dégradation du film de pérovskite. Finalement, l'échantillon analysé dans cette expérience est un film mince de TC-MHP synthétisé par voie chimique sur un substrat de Si_3N_4 .

L'humidité de l'air est également une source de dégradation qui est supprimée grâce à

la mini-enceinte fabriquée par impression 3D sur NANOSCOPIUM (voir [section 4.1.3 du présent chapitre](#)). L'échantillon est placé dans l'enceinte et sera maintenu sous flux d'azote. L'enceinte est conçue de manière à être fixée sur un cylindre métallique aimanté qui est positionné sur l'environnement échantillon de la station expérimentale CX3. Lorsque l'ensemble de ce dispositif est installé et que le gaz circule dans l'enceinte, les études dédiées à l'impact des rayons X sur l'échantillon sont réalisées par des mesures de «time scan» avec plusieurs doses incidentes dans l'air sur échantillon de 3CP/Si₃N₄ sur plusieurs positions de l'échantillon. Puis des cartographies sont réalisées autour de la zone irradiée.

4.3.1 Résultats

4.3.1.1 Effet des rayons X sur la TCMHP

Les acquisitions de type «time-scan» sont réalisées par une irradiation continue sur une position de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄. L'acquisition et le traitement sont réalisés de la même façon que pour les semi-cellules solaires (cf. [section 4.1.2.2 du chapitre actuel](#)). Comme précédemment, l'acquisition des spectres est démarrée juste avant l'irradiation et le temps de collecte de chaque spectre est de 18ms avec une période d'acquisition de 20ms. Deux séries de mesure sont réalisées avec des doses incidentes dans l'air différentes. En effet, la première mesure est réalisée avec une ouverture des « Fentes Second Point Source » de 100 µm (H) x 100 µm (V) et la deuxième avec 300 µm (H) x 300 µm (V). L'intensité du faisceau incident est mesurée sur CX3 à l'aide d'une photodiode mince (Voir [section 2.1.2.3 chapitre 2](#)). L'intensité du faisceau sur le plan focal est de $1.75 \cdot 10^9$ photons/sec pour une ouverture de FSPS de 100 µm x 100 µm et de 10^{10} photons/sec pour 300 µm x 300 µm. Afin d'estimer la dose dans l'air, comme définie dans la formule [2.17](#), il est nécessaire de connaître la surface exposée aux rayons X durant les « time-scan ». Comme la taille du faisceau focalisé varie en fonction de l'ouverture des FSPS, elle doit être mesurée pour les deux ouvertures. Pour cette mesure, un échantillon étalon, composé de motifs gravés en forme d'étoile (Siemens star), est positionné sur l'environnement échantillon. En aval de l'échantillon, une diode en silicium de 300 µm d'épaisseur permet d'enregistrer l'intensité du faisceau transmis. Une cartographie de

l'intensité transmise d'un bord de la siemens star réalisée (cf. [Figure 4.15](#)). Pour chaque ouverture, le profil horizontal (en rouge) et vertical (en bleu) d'un bord de l'étoile est tracé. À partir de ce profil, on mesure les largeurs à mi-hauteur correspondantes. Ces résultats ainsi que les débits de dose dans l'air sont présentés dans le [Tableau 4.3](#).

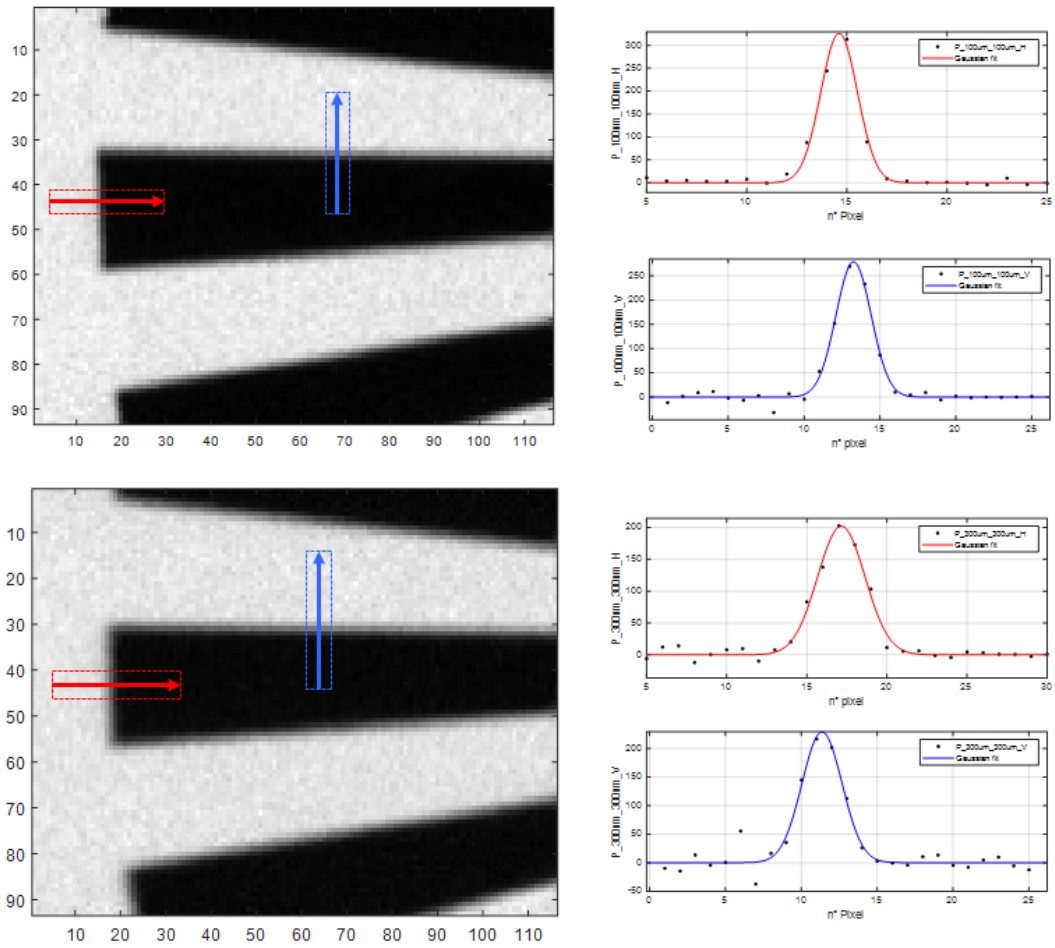


Figure 4.15 : Mesure des dimensions du faisceau X pour les ouvertures de FSPS de : 100µm(H)x100µm(V) et 300µm(H)x300µm(V).

FSPS(μm) (H)x(V)	\varnothing (nm) faisceau X (H)	\varnothing (nm) faisceau X (V)	Débit de dose dans l'air (Mgy/s)
100x100	129	168	21
300x300	218	193	63

Tableau 4.3 : Dimensions des faisceau X et débits de dose dans l'air incidents pour des FSPS de : 100 μm (H)x100 μm (V) et 300 μm (H)x300 μm (V).

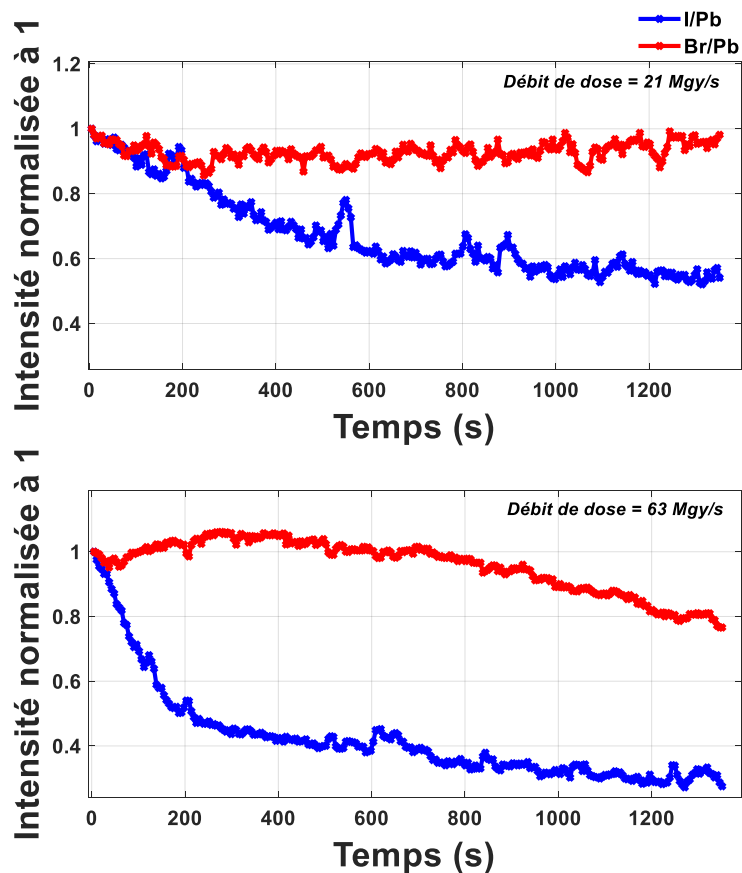


Figure 4.16 : Évolution des intensités XRF des halogènes normalisées par celle du plomb pour des débits de doses de 21 Mgy/s et 63 Mgy/s.

Le résultat présenté dans la *Figure 4.16* permet de confirmer que le faisceau X seul impacte les halogènes, avec une diminution de l'intensité associée aux deux éléments, comme observé dans la mesure précédente des pérovskites sur verre dans les conditions atmosphériques ambiantes (Voir [section 4.1.2.2 du courant chapitre](#)). Les conditions de mesures maîtrisées

permettent d'écarter ici, l'effet de l'humidité et de confirmer que la variation d'intensité des halogènes est induite majoritairement par le faisceau X incident. D'un point de vue quantitatif, l'iode montre une sensibilité plus importante aux rayons X avec une perte d'intensité de 60% (respectivement 80%) contre 20% (respectivement 40%) pour le brome pour un débit de dose de 21 MGy/s (respectivement 63 MGy/s). Bien que ce résultat semble inversé par rapport à la mesure des pérovskites sur verre à l'ambiante, on retrouve une dynamique plus rapide pour l'iode que pour le brome, avec l'iode qui est ici arrivé à son régime asymptotique alors que le brome ne l'a pas atteint, contrairement à la mesure précédente. Il aurait fallu attendre bien plus longtemps pour que les deux éléments aient atteint leur régime asymptotique pour comparer les valeurs finales. L'évolution des intensités observée est donc due à l'exposition aux rayons X seuls. Plusieurs processus peuvent expliquer cet appauvrissement : la ségrégation photo-induite, ou photo-décomposition (telles que discuter dans le [Chapitre 1 section 1.3.4.3.2](#)).

Pour avoir une estimation de la taille de la région impactée par ce «time scan», des cartographies sont réalisées en post-irradiation afin d'observer la distribution spatiale de chacun des éléments. Ces cartographies ont des dimensions 40x40µm et sont réalisées autour de la zone irradiée avec un pas de 150nm et avec un temps d'acquisition de 50 ms par point. La [Figure 4.17](#) montre les cartographies élémentaires des halogènes normalisées par le plomb.

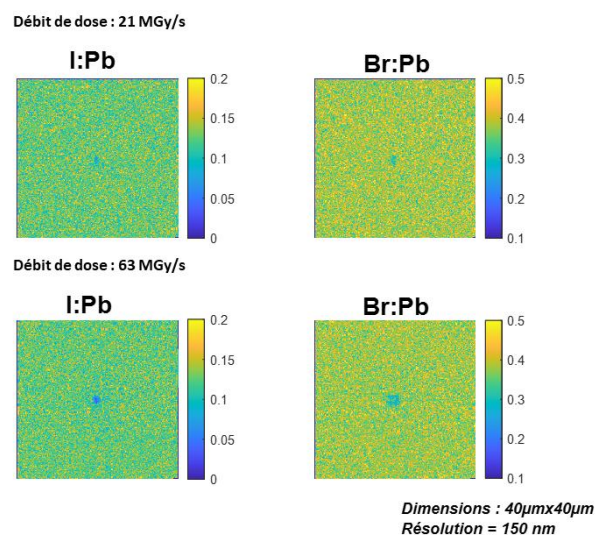


Figure 4.17 : Cartographies XRF I:Pb et Br:Pb réalisées autour de la zone irradiée par les rayons X sur 2 régions différentes avec des débits de dose dans l'air de 21MGy/s puis 63Mgy/s.

Ces images montrent clairement les régions d'impacts situées à leurs centres remarquables par un déficit local de la concentration en halogène (en contraste bleu). Il apparaît clairement que les zones impactées sont différentes pour l'iode et pour le brome, et que cette taille augmente pour les deux halogènes lorsque la dose est ~ 3 fois plus grande, et qu'elle est bien plus grande que la taille du faisceau X nano-focalisé qui est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

En effet, des profils intégrés circulairement autour de la zone d'impact permettent d'obtenir le profil radial autour de la zone d'impact. L'intégration circulaire réalisée sur les images I:Pb et Br:Pb, en prenant comme origine la position irradiée est présentée sur la [Figure 4.18](#).

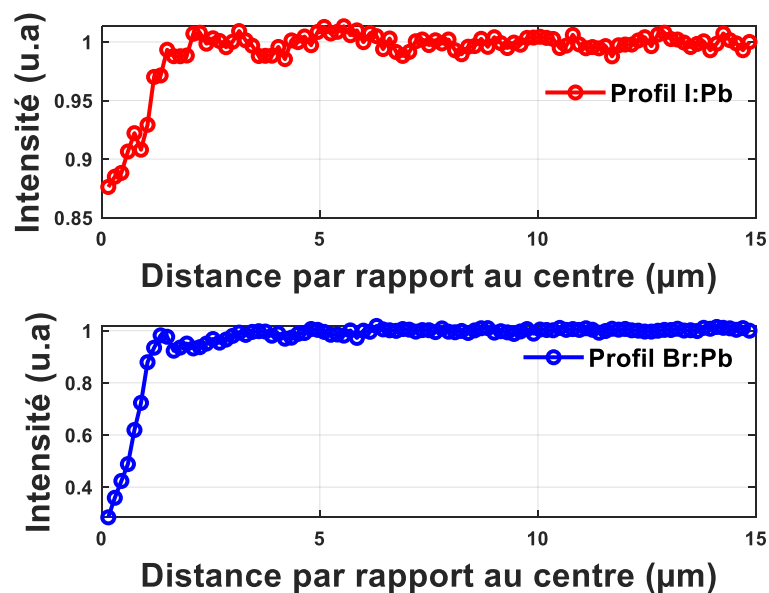


Figure 4.18 : Intégration radiale à partir de la centre d'une cartographie ayant subi un «time scan».

Cette analyse permet de mesurer les zones de déficits d'halogènes, qui s'étalent sur $1\mu\text{m}$ et $2.5\mu\text{m}$ pour l'iode et le brome respectivement lorsque le «time scan» est réalisé avec une ouverture de FSPS de $100(\text{H})\times 100(\text{V})$ (21MGy/s) et $2\mu\text{m}$ et $4.2\mu\text{m}$ pour l'iode et le brome respectivement pour des tailles de FSPS de $300(\text{H})\times 300(\text{V})$ (63MGy/s). Ainsi, la zone impactée est entre 2 et 3 fois plus importante pour le brome que pour l'iode, bien que la diminution d'intensité dans la zone d'impact soit moindre. L'effet des rayons X s'étend donc au-delà de la taille du faisceau pour les deux éléments, avec une portée qui augmente avec la dose reçue.

Un tel effet peut s'expliquer par la migration des halogènes en-dehors de la zone d'impact. Cependant, aucune surintensité n'est visible sur les bordures des trous, ce qui suggère soit que les halogènes migrent vers des régions éloignées de plusieurs micromètres de la zone d'impact, soit qu'on assiste à un effet de dégradation par perte de matière.

4.3.1.2 Estimation de la dose dans l'air

La mesure simultanée des spectres XRF et de l'intensité incidente permet de représenter l'évolution de l'intensité des halogènes en fonction de la dose intégrée (cf. [Figure 4.19](#)).

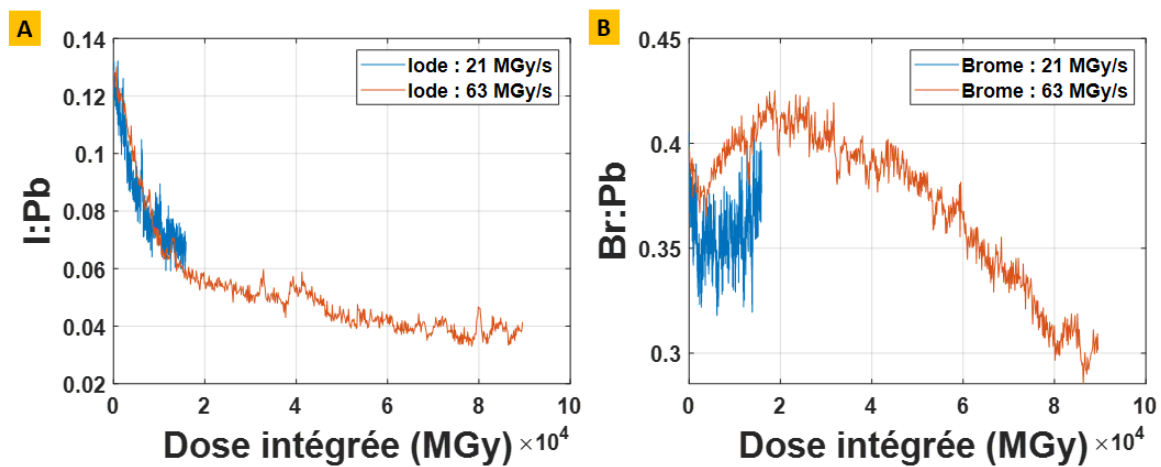


Figure 4.19 : Évolution de l'intensité XRF de l'iode en fonction de la dose intégrée. En rouge le «time scan» avec une ouverture de fente de 100 μ m(H)x100 μ m(V) et en bleu, la mesure de «time scan» avec une ouverture de 300 μ m(H)x300 μ m(V).

L'évolution élémentaire du signal d'iode est tout à fait reproductible pour les deux mesures lorsqu'on les trace en fonction de la dose intégrée. Ainsi, quelle que soit l'ouverture des FSPS, le paramètre pertinent pour comprendre l'évolution des pérovskites sous faisceau X seul est bien la dose intégrée, et il faut toujours se référer à ce paramètre. Il nécessite néanmoins une bonne mesure de la taille du faisceau X et du flux de photons incidents pour en avoir une bonne estimation.

4.4 CONCLUSION D'EXPERIENCE

Cette expérience d'irradiation sous rayons X sur une position de l'échantillon à différentes doses fait suite à la première observation réalisée sur la photo-stabilité de la semi-cellule solaire. Dans un premier temps, cette expérience a montré que les halogènes des couches de pérovskites sont fortement affectés par les rayons X, puisque les mesures ont été réalisées ici avec la couche seule déposée sur Si_3N_4 et dans une atmosphère de gaz inerte sèche. On retrouve ici la dynamique plus rapide de l'iode que le brome, le premier atteignant rapidement son régime asymptotique alors que le brome était encore en cours de variation en fin d'acquisition de time scan. Les zones impactées sur l'iode et le brome sont bien plus grandes que la taille du faisceau, et s'agrandissent avec l'augmentation de la dose intégrée. Les mesures de «time scan» pour plusieurs FSPS ont par ailleurs montré que l'évolution des halogènes ont des allures similaires en fonction de la dose intégrée, montrant qu'il s'agit de la quantité pertinente à estimer lors de l'étude des pérovskites hybrides sous faisceau X.

4.5 ANALYSE PAR FLUORESCENCE X ET DIFFRACTION X SUR MEMBRANE DE NITRURE DE SILICIUM

Le couplage de la nano-XRF et de la nano-XRD a été mis en place pour suivre à la fois les évolutions des stœchiométries locales et des structures cristallographiques locales. Ce couplage de deux modalités permettant d'accéder à des propriétés complémentaires de nos échantillons apporte une grande richesse d'information, et pourra être par la suite utilisé de manière routinière sur la station CX1 de NANOSCOPIUM en cours de développement. Comme présenté dans le [Chapitre 2 section 2.1.2.3](#), cette station permettra de réaliser de la nano-XRD sur une très large plage angulaire et à grande distance de l'échantillon afin de gagner en résolution angulaire. Ici, le couplage des deux modalités, nous permet donc d'accéder aux informations suivantes (cf. [Figure 4.20](#)) :

- Aux spectres XRF à chaque position des cartographies.
- Aux cartographies locales pour chaque élément apparaissant dans le spectre XRF.

- Aux clichés de diffraction 2D en chaque position de l'échantillon et son intégration radiale (diffractogramme θ - 2θ).
- Aux cartographies correspondant à chaque famille de plan hkl apparaissant sur les diffractogrammes.

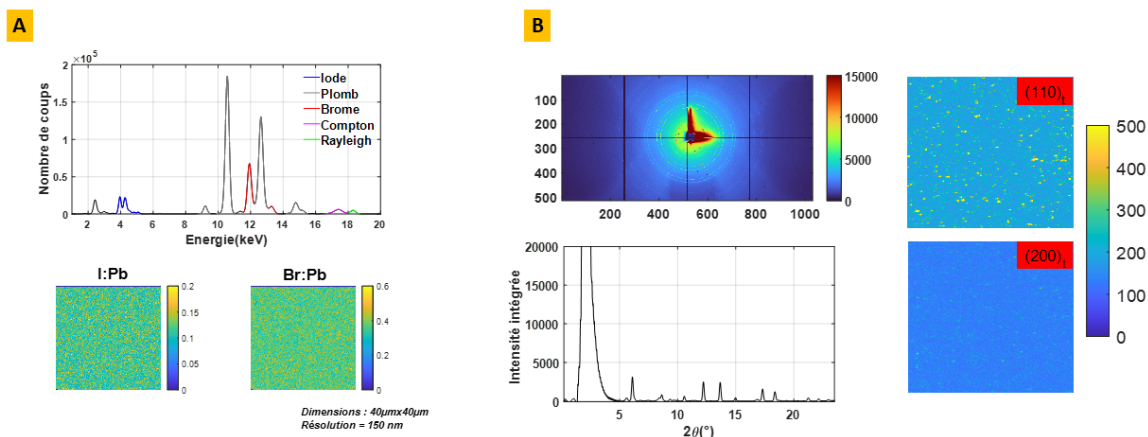


Figure 4.20 : Prévisualisation des résultats : A) Spectre total et cartographie de l'échantillon à l'état initial. B) Cliché de diffraction, diffractogramme et cartographie XRD de l'échantillon de pérovskite réalisée à l'état initial.

4.5.1 Description de l'expérience

L'expérience se déroule sur la station CX3 de la ligne de lumière NANOSCOPIUM. Les mesures de diffraction sont réalisées à l'aide d'un détecteur 2D à comptage de photons de type EIGER (Voir [Chapitre 2 section 2.1.2.3](#)) positionné à 4.2 cm en aval de l'échantillon et aligné sur l'axe du faisceau X incident dont l'énergie est 18.35 keV. Une pastille en plomb de 1 mm de côté est positionné juste devant le détecteur afin de le protéger du faisceau direct. Le EIGER est intégré dans l'architecture FLYSCAN, ce qui permet d'acquérir simultanément des images de diffraction, de spectres XRF et l'intensité du faisceau incident. Comme précédemment, les mesures consistent à réaliser des cartographies avec une résolution spatiale de 150 nm sur des zones de l'échantillon de plusieurs dizaines de microns. L'ensemble des données de diffraction est traité comme explicité dans le [Chapitre 2 section 2.1.3.2](#). En effet, chaque image 2D de diffraction, représentée dans un repère cartésien est tout d'abord transformée afin d'être représentée en coordonnées polaires. La nouvelle image est ensuite intégrée suivant l'angle azimutal afin d'obtenir un diffractogramme associé à chaque position sur l'échantillon. Le

montage expérimental est présenté sur la photographie de la [Figure 4.21-A](#). Dans cette partie, nous étudions un échantillon de TC-MHP déposé sur une membrane de Si_3N_4 de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ et placé dans la mini-enceinte sous azote pour ne pas être exposé à l'atmosphère ambiante [Figure 4.21-B](#). Le débit de dose dans l'air est estimé à 7.8 MGy/s .

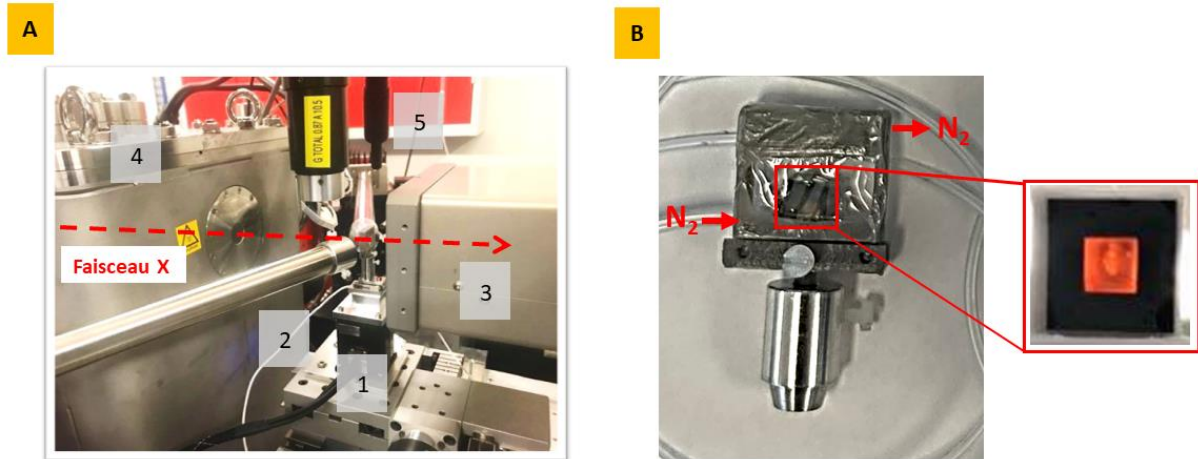


Figure 4.21 : A) Photographie de la station CX3 : 1 - Piézo-moteur de translation. 2 - Détecteur SDD. 3 - Détecteur X 2D (EIGER). 4 - Enceinte KB. 5 - LEDs blanches. B) Photographie d'une enceinte sous azote dans lequel est positionné un échantillon de TC-MHP/ Si_3N_4 fixé sur un porte échantillon magnétique.

Deux zones de l'échantillon séparées de $300 \mu\text{m}$ ont été analysées. Sur chaque zone, une série de cartographie XRF/XRD a été réalisée comme suit : dans le noir / sous lumière blanche à 10 mW/cm^2 / relaxation dans le noir. La première zone, notée zone 1, est considérée avant mesure comme vierge de tous stimuli externe (rayonnement X ou lumière visible). En revanche, la deuxième zone, notée zone 2, possède avant mesure un historique d'illumination. En effet, la lumière blanche, utilisée pour l'ensemble des analyses, éclaire l'ensemble de l'échantillon. Par conséquent, la séquence d'illumination de la zone 1 a également illuminé la zone 2. Cela est donc à prendre en compte dans l'analyse. Il est donc nécessaire de découpler les analyses sur les deux zones, et de les discuter séquentiellement, car elles ne sont pas directement comparables.

Comme on peut le voir sur la [Figure 4.22](#), un fort signal de diffusion est présent autour du faisceau direct. Il provient de réflexions parasites dans le KB. Il est aisément possible de s'affranchir de ce signal en le masquant numériquement sur chaque image. Comme nous nous

intéressons au signal de diffraction en transmission de la couche pérovskite, nous sommes aussi sensibles au signal de diffraction de la membrane de Si_3N_4 . Il est donc important de mesurer les clichés de diffraction obtenus en insérant une membrane de Si_3N_4 seule pour corriger les images de diffraction des échantillons pérovskites par la suite (cf. [Figure 4.22](#)).

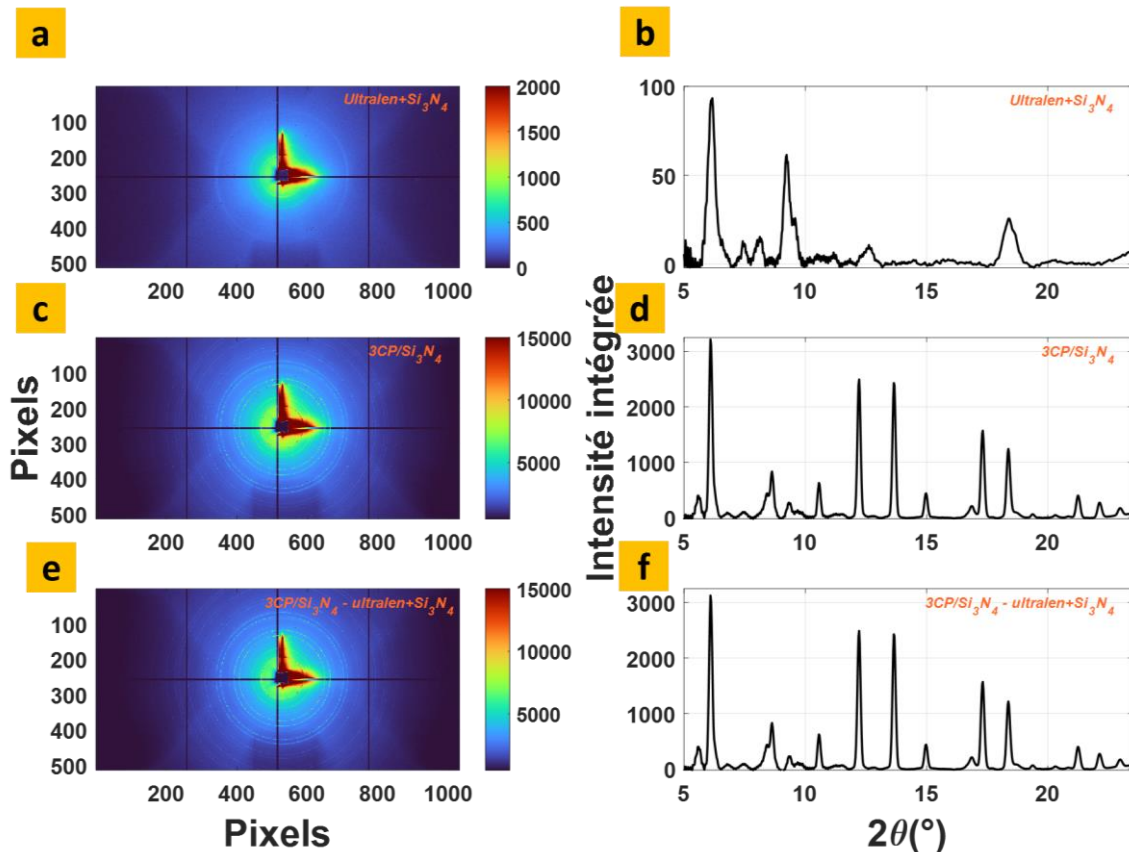


Figure 4.22 : À gauche de la figure est représenté le cliché de diffraction par la membrane de Si_3N_4 seule, avec un puits carré absorbant le faisceau direct, faisant apparaître les anneaux de diffraction du Si_3N_4 et le diffus subsistant du faisceau direct. Droite de la figure, un diffractogramme obtenu par intégration circulaire du cliché de gauche.

Le cliché de diffraction ([Figure 4.22-a](#)) et le diffractogramme ([Figure 4.22-b](#)) associé montrent le signal de diffraction provenant du substrat de Si_3N_4 et les films d'ultralen utilisés pour rendre hermétique la mini-enceinte. Ensuite, nous avons mesuré le signal de diffraction produite par le film de TC-MHP déposé sur le substrat de Si_3N_4 qui est représenté sur la [Figure 4.22-c-d](#). Enfin, sur la [Figure 4.22-e-f](#) est représenté le cliché de diffraction et le diffractogramme issus de la différence entre les mesures réalisées sur [Figure 4.22-c-d](#) et [Figure 4.22-a-b](#). Cela nous permet d'obtenir la signature cristallographique provenant seulement du film de la pérovskite.

4.5.2 Etude de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄ sur la zone 1

4.5.2.1 Etat initial

Les cartographies réalisées en début d'expérience permettent d'accéder au spectre XRF total, mettant en évidence les différents éléments de la pérovskite, ajusté par un spectre simulé à l'aide du logiciel PyMca comme dans les parties précédentes (cf. [Figure 4.23](#)).

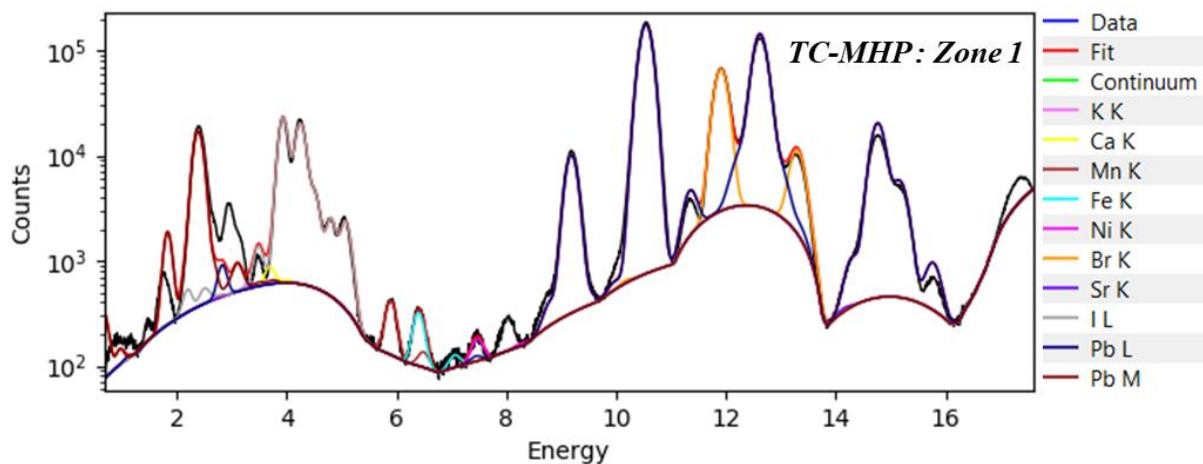
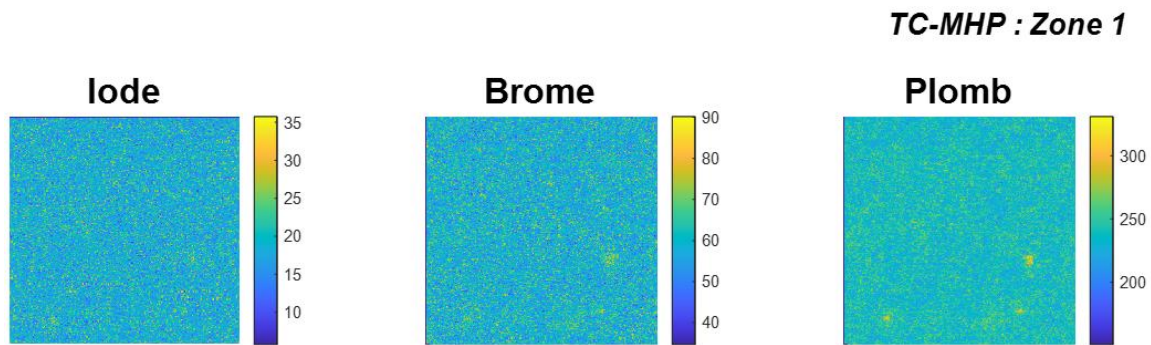


Figure 4.23 : Spectre total de fluorescence X de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄ dans la zone 1 à l'état initial ajusté par le logiciel PyMCA.

Comme pour les échantillons déposés sur Si₃N₄ étudiés précédemment, l'analyse des cartographies élémentaires sur l'iode, le brome et le plomb montre que l'échantillon est composé de grains sub-micrométriques (environ 300nm) distribués de manière homogène pour les trois éléments inorganiques des couches de pérovskites (cf. [Figure 4.24](#)). Quelques grains montrant plus d'intensité sur la cartographie du plomb peuvent indiquer une inhomogénéité de concentration très locale, mais restent en nombre très limité.



Dimensions des cartographies = 40 μ m x 40 μ m
Résolution = 150 nm

Figure 4.24 : Cartographie élémentaire d'iode, de brome puis de plomb correspondant à la zone 1 de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄.

D'un point de vue structural, le diffractogramme enregistré en début d'expérience sur cette zone montre que la structure est en phase tétragonale, comme attendu⁴ et présenté sur la [Figure 4.25](#). L'indexation des pics de réflexion mesurés sur la [Figure 4.25](#) est réalisée à l'aide d'un programme développé sur MATLAB qui permet de générer les familles de plan 100, 110, 111, etc. Les angles de diffraction 2θ sont calculés avec la loi de Bragg en utilisant la distance interréticulaire, avec la formule [2.12 du chapitre 2](#) adaptée à une structure orthorhombique, calculée pour chaque famille de plans et la longueur d'onde.

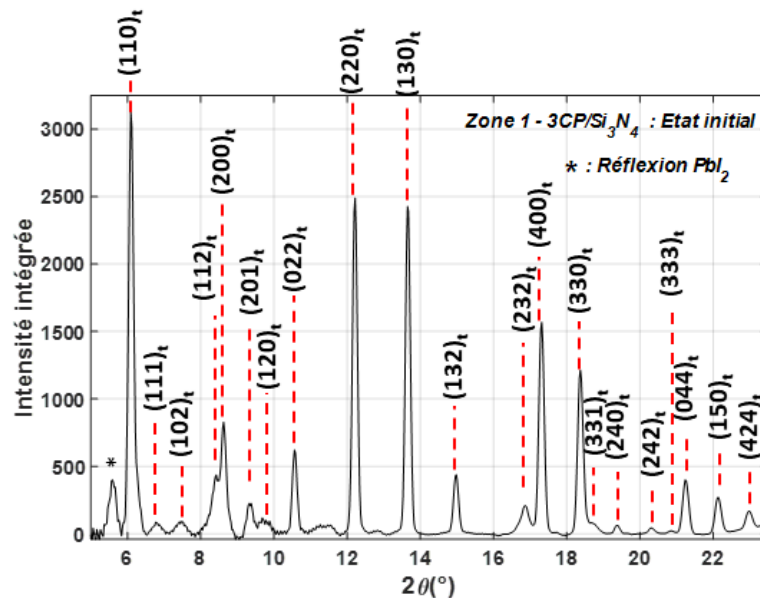


Figure 4.25 : Diffractogramme correspondant à la zone 1 de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄ à l'état initial.

Dans ce modèle, les paramètres utilisés afin d'indexer les pics de la phase tétragonale (cf. [Figure 4.25](#)) sont la longueur d'onde du faisceau X ($\lambda=0.6756 \text{ \AA}$) et les paramètres de maille de la phase tétragonale ($a=b=8.9032 \text{ \AA}$ et $c=12.985 \text{ \AA}$). Les raies communes à la phase cubique et à la phase tétragonale sont celles correspondant à des h et k de la phase tétragonale ayant la même parité, et un l pair. Attention toutefois, les indexations cubiques et tétragonales font référence à deux réseaux tournés de 45° , avec des paramètres de maille différent, de sorte que le passage entre les indexations cubique et tétragonale se fait avec [les relations de l'expression 4.3](#).

$$\begin{cases} h_C = \frac{1}{2}(h_T + k_T) \\ k_C = \frac{1}{2}(-h_T + k_T) \\ l_C = \frac{1}{2}l_T \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} h_T = h_C - k_C \\ k_T = h_C + k_C \\ l_T = 2l_C \end{cases} \quad (4.3)$$

Les plans (hkl) dont les raies sont les plus intenses sont représentés sous forme d'image dans la [Figure 4.26](#). Pour cela, l'intensité relative à un plan (hkl) à chaque position, i.e. à chaque pixel de la cartographie, est obtenue par simple intégration du pic associé sur un intervalle angulaire 2θ défini. Les images de la [Figure 4.26](#) montrent que les grains qui diffractent pour chaque famille de plans sont distribués de manière homogène, avec quelques cristallites qui sont en condition de Bragg, apparaissant plus intenses que les autres, et les tailles de grains observées sont comparables à celles obtenues en XRF ($\sim 300\text{nm}$).

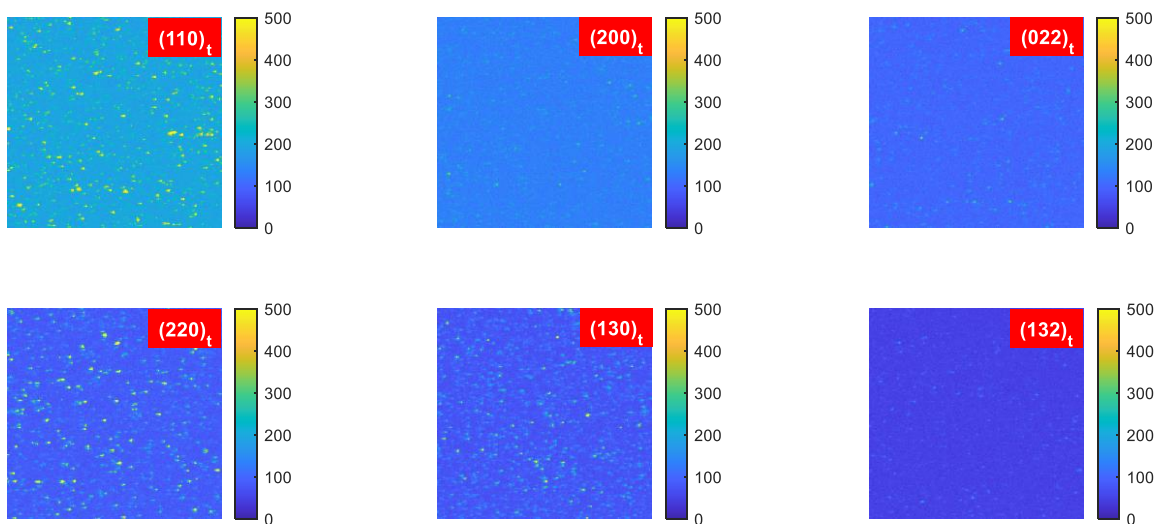


Figure 4.26 : Cartographies des pics diffraction mesurées sur l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄.

Dans son état initial, l'échantillon est donc bien tel qu'attendu, autant d'un point de vue de la stœchiométrie (cf. [Tableau 4.4](#)) que de sa structure cristallographique, avec des tailles de grains légèrement supérieures à la résolution spatiale de cette expérience.

Etat initial	Fraction molaire : I	Fraction molaire : Br	Stœchiométrie
Zone 1	0.95 +/- 0.04	0.142794 +/- 0.00043	Pb(I _{0.95} Br _{0.06}) ₃
Zone 2	0.94 +/- 0.04	0.14314 +/- 0.00052	Pb(I _{0.94} Br _{0.06}) ₃

Tableau 4.4 : Stœchiométries initiales déterminées par la calibration des spectres XRF cumulés avec le logiciel PyMCA sur la zone 1 et la zone 2.

4.5.2.2 Évolution lors des phases d'illumination et relaxation dans le noir

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution des données collectées en XRF et XRD lors des séquences d'illumination et relaxation. Dans cette zone, on enregistre 2 cartographies sans lumière, puis 5 avec lumière blanche à $10\text{mW}/\text{cm}^2$, et enfin 7 sans lumière lors de la relaxation dans le noir.

Tout d'abord, concernant les données de XRF, comme précédemment, on utilise le plomb comme référence, celui-ci ne montrant aucune variation au cours de la mesure. La [Figure 4.27-A](#) présente l'évolution des rapports d'intensité I:Pb et Br:Pb sur l'ensemble des séquences de mesure. Lors de la première phase sous faisceau X seul, les intensités relatives restent constantes pour les deux éléments, puis lors de l'illumination à la lumière blanche d'une puissance de $10\text{ mW}/\text{cm}^2$, l'intensité de l'iode commence à décroître alors que celle du brome reste quasi-constante. Enfin, lors de la phase de relaxation dans le noir, les deux signaux décroissent, pour arriver à une diminution globale de 3.5% pour l'iode et de 2.5% pour le brome, après 16h d'expérience totale. Comme dans les expériences précédentes, l'iode présente une variation plus rapide que le brome et à cette puissance lumineuse, l'évolution sous lumière est limitée. Les cartographies obtenues sur les deux éléments à l'état initial, après 4 heures d'illumination et après 7 heures de relaxation dans le noir sont présentées sur la [Figure 4.27-B](#). Ces cartographies ne présentent pas de nette variation de texture, avec une distribution spatiale qui reste sensiblement identique tout au long de la mesure. Ainsi, d'un point de vue de la composition chimique et l'homogénéité de l'échantillon, peu d'effets sont visibles, même lors de l'illumination.

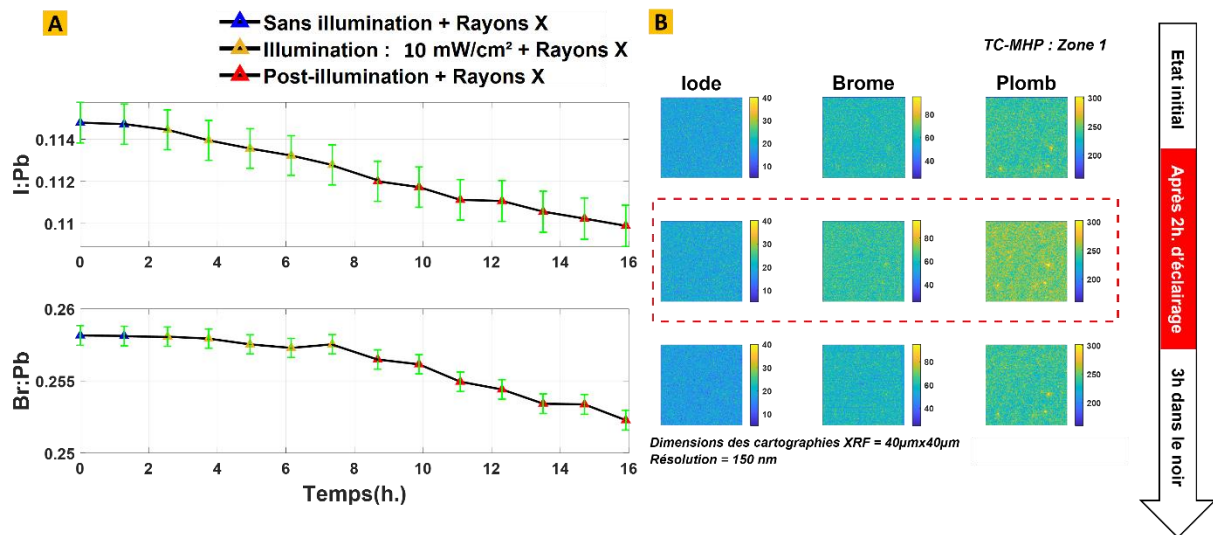


Figure 4.27 : A) Évolution des rapports d'intensités I:Pb et Br:Pb en fonction du temps. B) Cartographies XRD élémentaires à l'état initial puis après 5 heures d'illumination à la lumière blanche et 7 heures dans le noir.

L'analyse des données de diffraction montre par contre une sensible évolution des propriétés structurales lors de cette même mesure dans la zone 1. Sur la [Figure 4.28](#), les diffractogrammes sont présentés en fonction du temps sur un graphe 2D : les diffractogrammes sont représentés en fonction de 2θ sur l'axe horizontal et en fonction du numéro de mesure sur l'axe vertical. La séquence d'illumination a lieu entre les scans 3 et 7. Les intensités sont représentées en échelle linéaire, en code couleur allant du bleu pour les faibles intensités au jaune pour les fortes intensités.

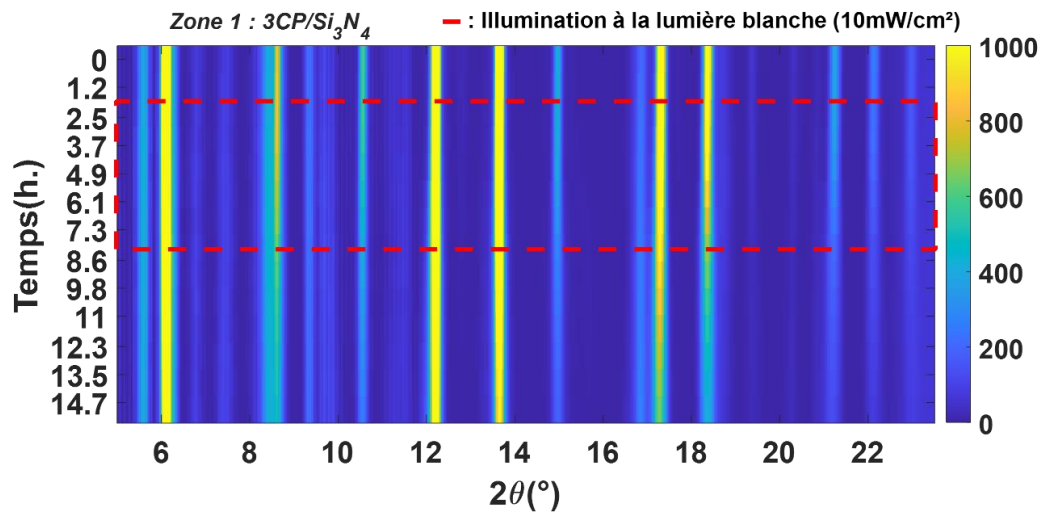


Figure 4.28 : Représentation des diffractogrammes mesurés sur la zone 1 de l'échantillon de TC-MHP/ Si_3N_4 . L'encadré en rouge représente les mesures de diffractogrammes réalisées sous illumination à la lumière blanche.

Tout d'abord, la séquence des raies mesurées reste identique tout au long de la mesure, aucun pic ne semble apparaître ou disparaître entre le début et la fin de la séquence de mesure. Cependant, les intensités de chaque raie évoluent sensiblement entre le début et la fin de la mesure. Pour avoir une estimation plus précise de cette évolution, les diffractogrammes obtenus à l'état initial, après 4h d'illumination et après 7h de relaxation dans le noir, sont superposés sur [Figure 4.29](#).

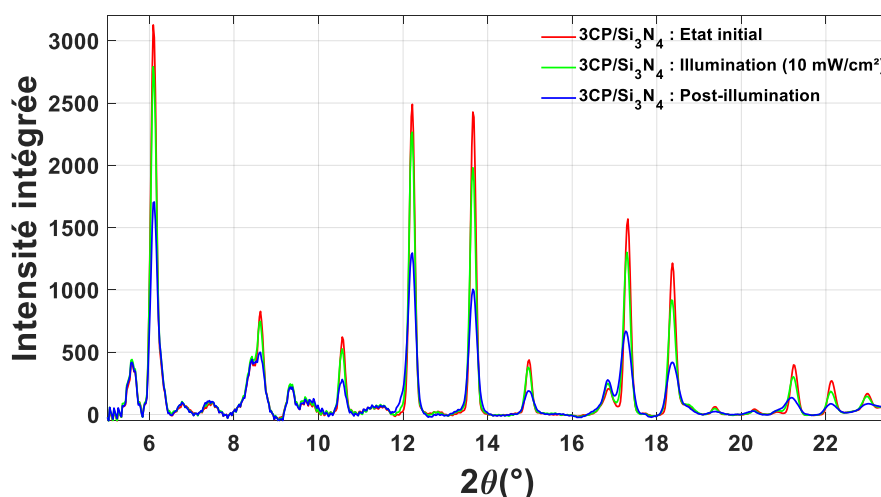


Figure 4.29 : Représentation diffractogrammes mesurés sur TC-MHP/ Si_3N_4 : État initial, après 4h d'illumination, puis après 7h de relaxation dans le noir.

Le plus gros effet a lieu sur l'intensité de certaines raies de Bragg, plus précisément sur les raies qui sont communes avec la phase cubique (telles que h_T et k_T soient de même parité avec l_T pair). Sur la *Figure 4.30*, les variations d'intensité et de position de plusieurs raies pouvant être indexées dans la phase cubique sont tracées. On observe un léger décalage de la plupart des réflexions vers les petits angles et certaines vers les grands angles, caractéristique d'une légère modification structurale lors de la mesure, qui est en accord avec une réorganisation des atomes dans la maille pouvant conduire à une modification des paramètres de maille. Un pur effet thermique ne peut pas expliquer ces variations de paramètre de maille, car la variation n'est pas plus significative dans la phase d'illumination à la lumière blanche.

Les variations des intensités intégrées montrent une forte décroissance globale de toutes ces réflexions (entre 30% et 60% de leur intensité initiale), avec une variation environ 2 fois plus rapide lors de la phase d'illumination. Ainsi, si les rayons X seuls semblent bien impacter les intensités des réflexions, un effet structural lié à l'illumination est bien présent, avec une accélération du changement dans cette séquence.

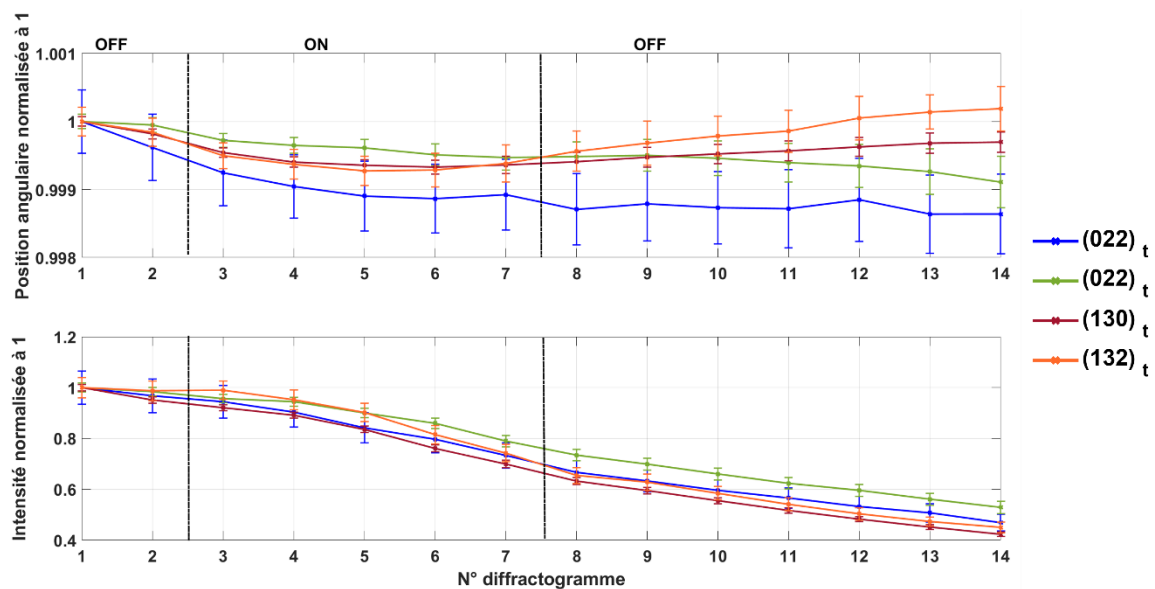


Figure 4.30 : Évolution relative de la position angulaire et de l'intensité des pics de diffraction commune avec la phase cubique sur la zone 1 de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄.

En revanche, l'évolution des réflexions correspondant aux raies purement tétraogonales montre des variations différentes, comme représentées sur la *Figure 4.31*.

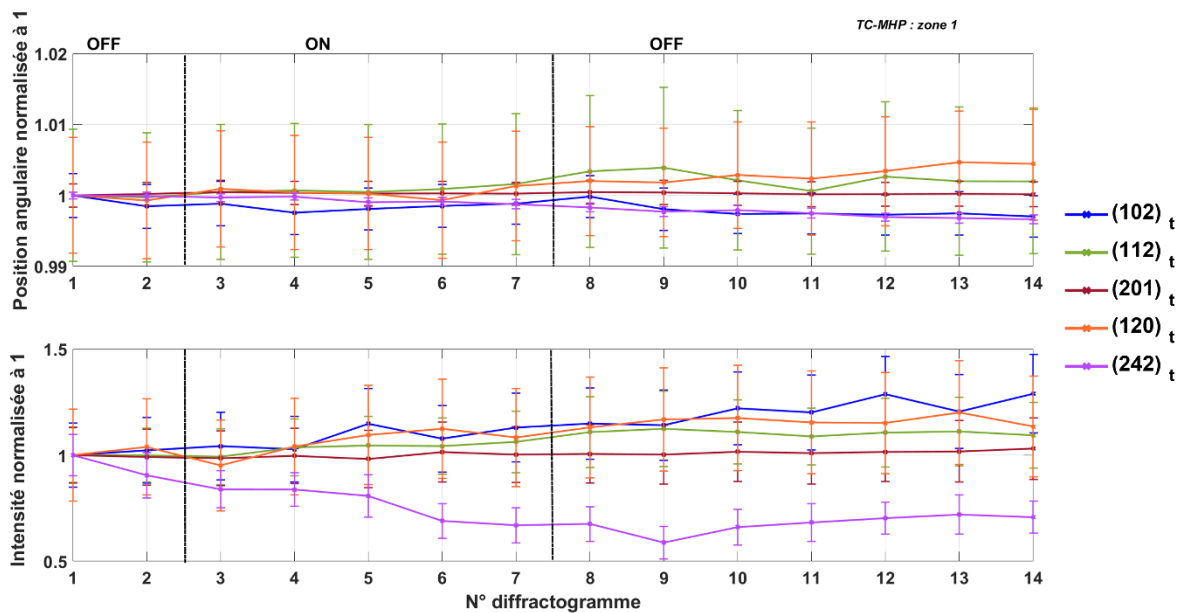


Figure 4.31 : Évolution relative de la position angulaire et de l'intensité des pics de diffraction de la phase purement tétraogonale sur la zone 1 de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄.

Pour ces réflexions, l'intensité croît d'une dizaine de pourcents pour la plupart d'entre elles, alors que les positions angulaires sont peu affectées. On observe donc un effet globalement opposé sur les intensités entre ces raies et celles pouvant être indexées dans la phase cubique, bien que les variations des raies purement tétraogonales soient bien moindres. Les barres d'erreur, représentées sur la *Figure 4.30* et *Figure 4.31*, sont associées aux mesures d'angulaire et d'intensité des pics des diffraction normalisées à 1 et représentent : $Y \pm \Delta Y$. Elles sont calculées avec la formule de propagation des incertitudes (*Expression 4.4*) :

$$\Delta Y = \left| \frac{\partial Y}{\partial X_1} \right| \Delta X_1 + \left| \frac{\partial Y}{\partial X_2} \right| \Delta X_2 \dots \quad (4.4)$$

Avec $\frac{\partial Y}{\partial X_i}$: la dérivée partielle de la fonction Y par rapport à la variable X_i et ΔX_i : incertitude des grandeurs mesurées.

Comme pour les variations observées en XRF, la décroissance est amorcée lors de l'illumination à la lumière blanche, mais se poursuit lors de la phase de relaxation dans le noir. Il est donc difficile d'imputer les variations observées à l'illumination seul, mais il pourrait également être lié à l'irradiation par les X. Les échantillons étant cette fois placés dans une enceinte sous azote, on peut exclure tout effet lié à l'environnement de mesure. Le fait que les raies communes à la phase tétragonale et à la phase cubique soient les plus impactées reste étonnant. On pourrait imaginer qu'une partie des cristallites se trouvait au départ en phase cubique et transite vers la phase tétragonale, ce qui est compatible avec la légère augmentation d'intensité des raies tétraogonales. On peut par ailleurs supposer, en lien avec les variations observées d'intensité XRF sur les halogènes, que comme les proportions relatives d'éléments inorganiques évoluent au cours de la mesure, le facteur de structure évolue petit à petit également, conduisant à une répartition de l'intensité différente sur les raies mesurées, et brisant la symétrie cubique pour favoriser une phase tétragonale. Malgré tout, on observe une diminution globale de l'intensité diffractée, qui pourrait s'expliquer par une diminution de la quantité de matière dans la zone observée. Toutefois, ces hypothèses demandent d'autres types de caractérisation pour les vérifier. La compréhension exacte de la structure nécessiterait des raffinements supplémentaires à chaque étape de cette mesure, qui n'ont pas pu être réalisés dans cette étude.

Enfin, la mesure des cartographies en XRD permet de suivre l'évolution de la répartition des cristallites observés pour plusieurs familles de plans hkl, en traçant les cartographies associées à plusieurs raies de Bragg. La [Figure 4.32](#) présente les évolutions des cartographies obtenues sur plusieurs réflexions, à 3 étapes importantes de la mesure : à l'état initial, après 4h d'illumination à la lumière blanche et après 7h de relaxation dans le noir. Comme discuté précédemment, à l'état initial, quelques cristallites sont en condition de Bragg et génèrent une intensité diffractée plus importante localement. Au cours de la mesure, on observe une homogénéisation de la distribution d'intensité, les cristallites isolés disparaissant progressivement au profit de grains diffractant quasiment partout sur la surface de l'échantillon. Le fait d'avoir des grains qui diffractent de manière homogène alors que le faisceau a une taille de 150nm suggère qu'au cours de la mesure, la taille des grains diminue.

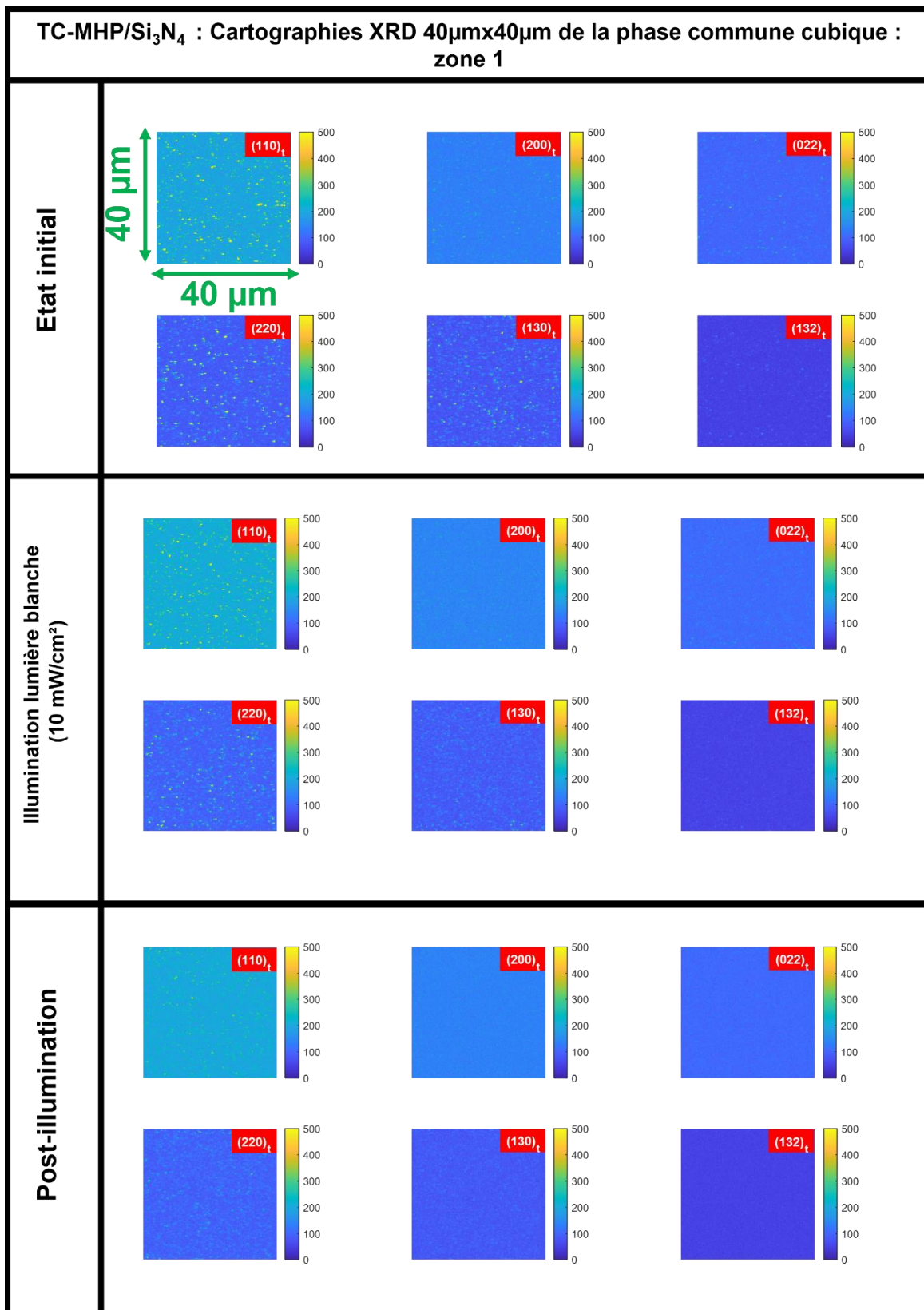


Figure 4.32 : Cartographies de diffraction X de la zone 1 sur l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄ pendant les séquences : Pré-illumination – Illumination et post-illumination.

L'ensemble des mesures sur la zone 1 permet de conclure à une claire réorganisation structurale (taille des grains et structure cristallographique) et de composition chimique, avec des variations de la proportion d'halogènes de quelques pourcents. L'effet de l'illumination seul apparaît clairement dans la variation d'intensité des raies pouvant être indexées dans la phase cubique, mais il est possible qu'à cette puissance d'illumination de 10mW/cm², les effets principaux soient liés à l'irradiation par les rayons X lors des mesures de cartographie. Néanmoins, le couplage des techniques permet de faire l'hypothèse de changement chimique et structural affectant potentiellement le facteur de structure et la taille des grains.

4.5.3 Etude de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄ sur la zone 2

Suite à l'étude de la zone 1, la zone 2, située à 300µm de la zone 1, a été étudiée avec un cycle similaire. Cependant, elle a également été éclairée à la lumière blanche lors de l'expérience sur la zone 1. Tout d'abord, d'un point de vue de la composition chimique, le spectre XRF total issu des cartographies de la zone 2 en début de mesure dans cette zone est similaire à celui mesuré sur la zone 1, avec des intensités identiques (cf. [Figure 4.33](#) et cf. [Tableau 4.4](#)).

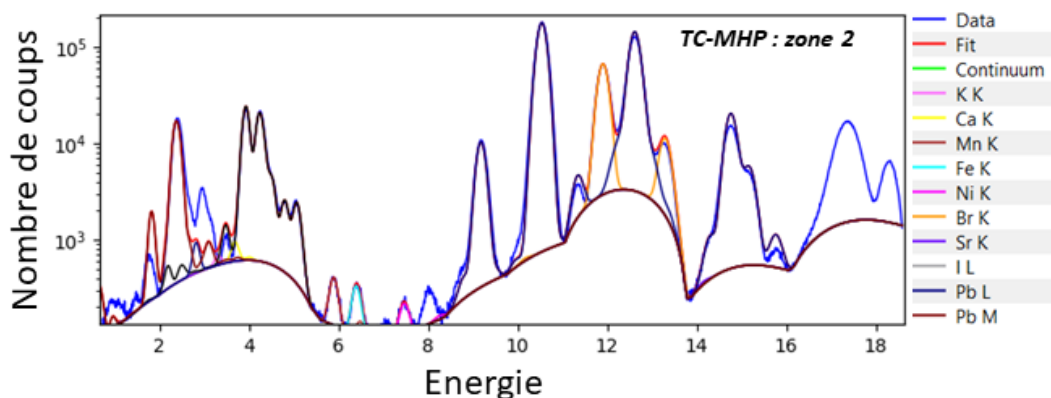


Figure 4.33 : Spectre total de fluorescence X de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄ dans la zone 2 à l'état initial ajusté par le logiciel PyMCA.

De la même manière, l'analyse de la cartographie montre que les grains ont une taille d'environ 200-300 nm et que la répartition est homogène sur les cartographies associées à chaque élément [Figure 4.34](#).

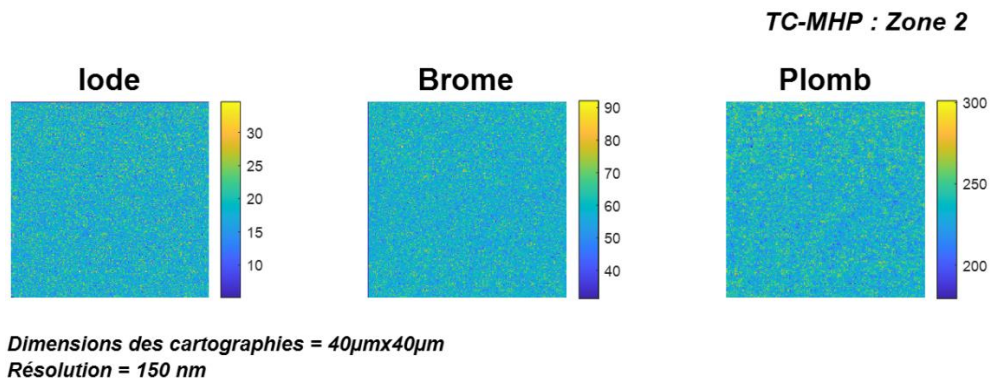


Figure 4.34 : Cartographie XRF de l'iode, brome puis Plomb réalisée sur l'échantillon de TC-MHP/Si₃N₄.

Dans cette zone, on enregistre 2 cartographies sans lumière, puis 2 avec lumière blanche à 10mW/cm² et enfin 3 sans lumière, lors de la relaxation dans le noir. Les courbes de la [Figure 4.35-A](#) montrent l'évolution des intensités des halogènes relatives au plomb. Ici, le brome reste quasi-constant sur l'ensemble des phases, avec une variation relative de moins de 1%. L'iode présente une décroissance à partir de la séquence d'illumination, un comportement similaire à celui observé sur la zone 1, avec une diminution d'environ 2% après 7h de mesure. Pour les deux éléments, le comportement après 7h de mesure est en accord avec celui observé sur la zone 1.

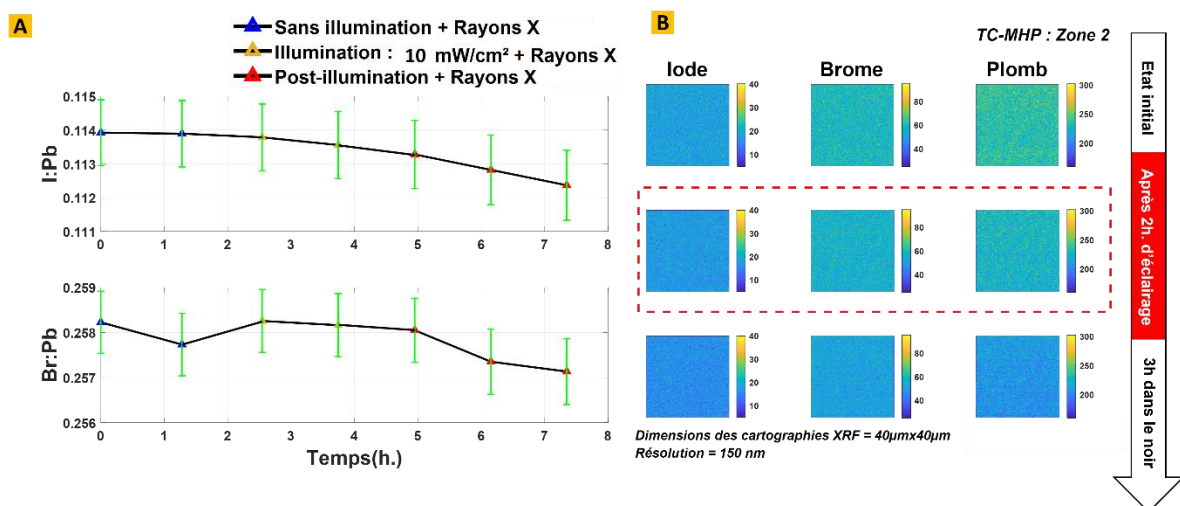


Figure 4.35 : A) Évolution des rapports d'intensités I:Pb et Br:Pb en fonction du temps. B) Cartographies XRF élémentaires à l'état initial, puis 2 heures d'illumination à la lumière blanche et 3 heures dans le noir.

Enfin, de la même manière que pour la zone 1, les cartographies ne montrent pas d'évolution de la taille et répartition des éléments mesurés. Les trois éléments montrent des intensités homogènes sur la zone mesurée d'un bout à l'autre de la mesure (cf. [Figure 4.35-B](#)).

Cependant, le diffractogramme de départ est très différent de celui obtenu sur la zone 1, et persiste tout au long de la mesure. Le diffractogramme mesuré sur la zone 1 (cf. [Figure 4.36-A](#)) à l'état initial est soustraite à celui obtenue dans la zone 2 (cf. [Figure 4.36-B](#)) pour mettre en évidence les intensités supplémentaires qui sont présentées en bleu sur la [Figure 4.36-C](#).

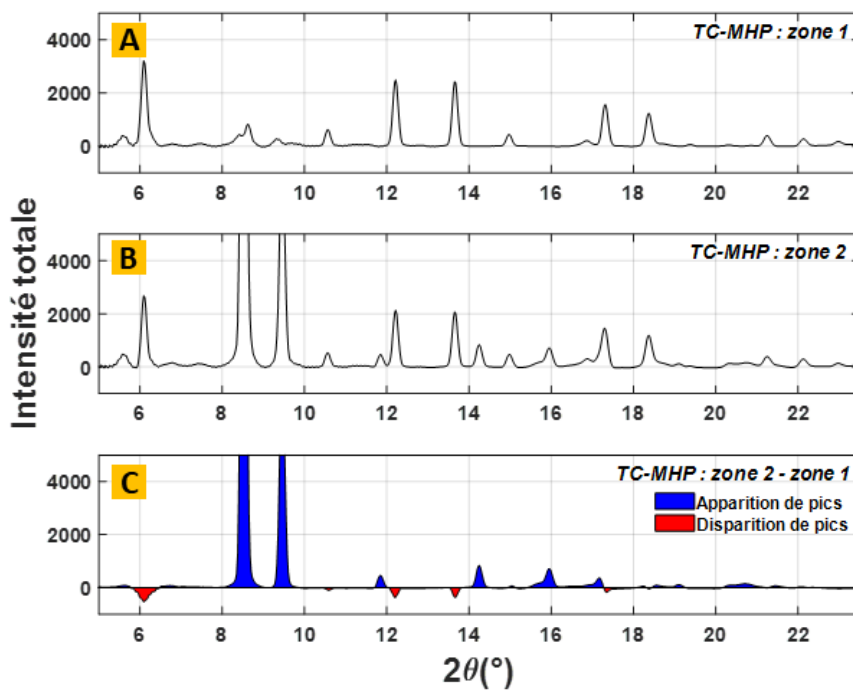


Figure 4.36 : Diffractogrammes mesurés sur TC-MHP/Si₃N₄ : A) Diffractogramme à l'état initial mesuré sur la zone 1. B) Diffractogramme mesuré sur la zone 2 à l'état initial. C) Soustraction des diffractogrammes de la zone 1 à la zone 2.

Le diffractogramme caractéristique de la zone 2 est tracé sur la *Figure 4.37* et la méthode d'indexation est similaire à celle présentée dans la section *4.5.2.1 du courant chapitre*.

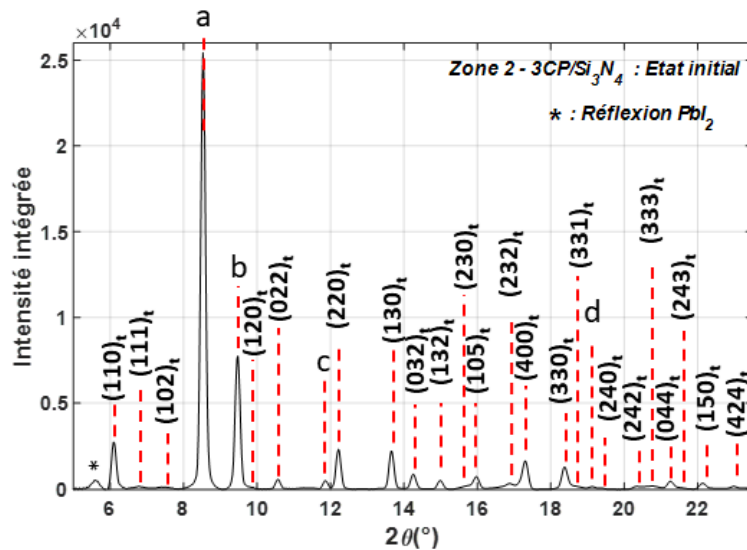


Figure 4.37 : Diffractogramme mesuré dans la zone 2 de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄ à l'état initial.

Les intensités mesurées sur ces diffractogrammes sont très différentes de celles obtenues sur la zone 1. En particulier, les deux raies en 8.5° (a) et 9.5° (b), qui étaient dédoublées dans la zone 1, ne correspondent plus qu'à une seule réflexion. On pourrait penser à la formation de phase cubique (en particulier pour la raie en 8.5° qui correspondrait aux familles de plans <110>) mais les raies de la phase tétragonale persistent, et la raie intense en 9.5° ne correspond à aucune raie de la phase cubique. Ce type de diffractogramme est donc très surprenant, d'autant qu'il apparaît dans le même échantillon que pour la zone 1, qui, en fin de mesure, n'avait pas du tout cette apparence. Comme mentionné précédemment, cette zone a été éclairée à la lumière blanche seule (sans mesure X) auparavant. Comme la zone n'avait pas été mesurée avant illumination, il est difficile de savoir si la lumière blanche est à l'origine de la modification de structure. Cependant, un autre échantillon du même type, éclairé sous lumière blanche en laboratoire pendant 30 min à une puissance de 130mW/cm² présente exactement le même diffractogramme que dans la zone 2. Il est donc possible que la modification structurale soit due à la lumière blanche. Le fait que la zone 1 n'ait pas été impactée de la même manière pourrait être lié à la double exposition lumière blanche + X, mais à nouveau,

cette expérience devrait être répétée à nouveau pour confirmer cette hypothèse.

Partant de cet état initial, les diffractogrammes et leur évolution dans les deux zones sont représentés sur la [Figure 4.38](#), pendant les phases de pré-illumination, illumination et relaxation, sur une représentation 2D, en fonction de 2θ et du numéro de mesure.

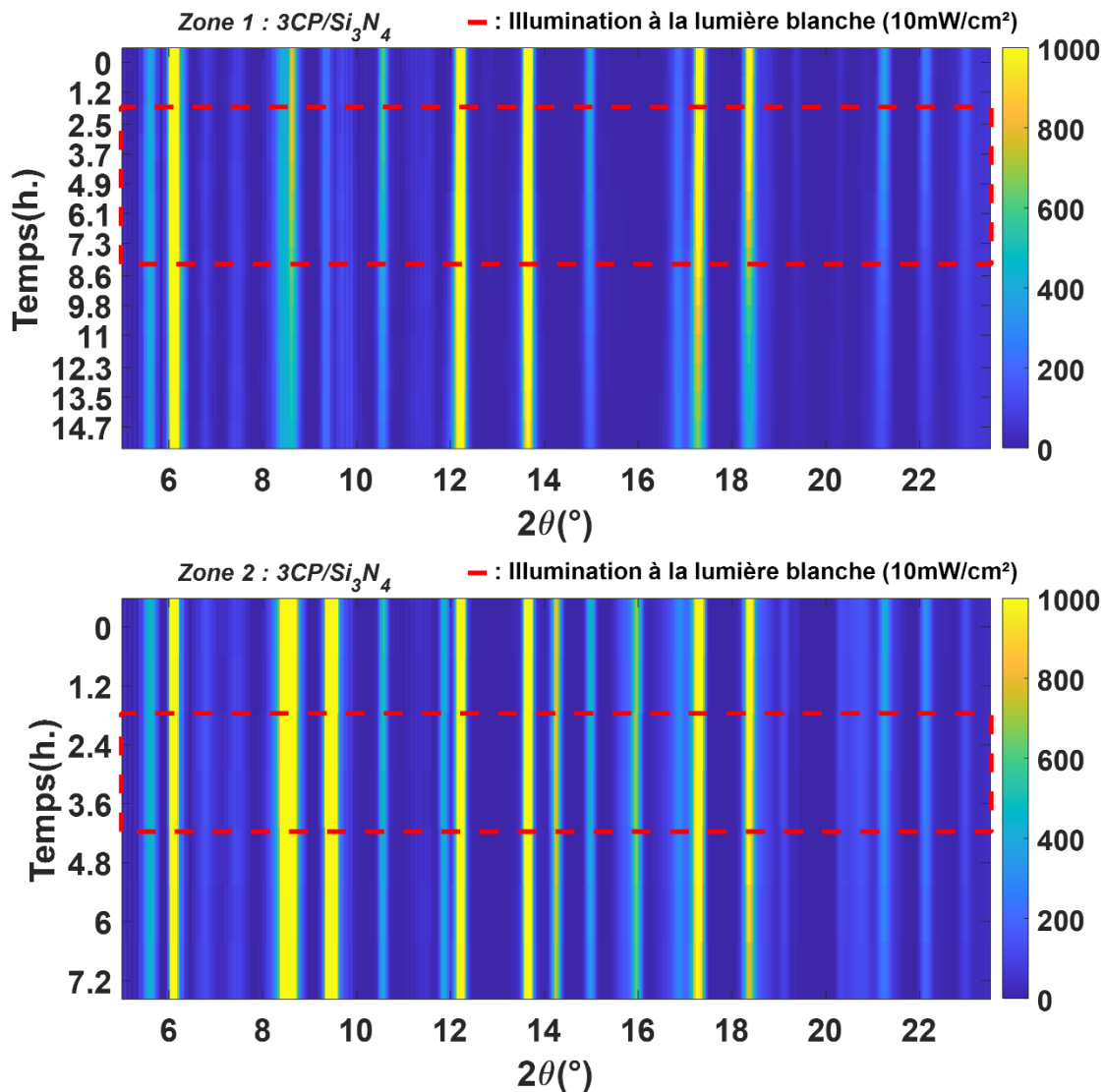


Figure 4.38 : Représentation des diffractogrammes mesurés sur la zone 1 et sur la zone 2 de l'échantillon de TC-MHP/Si₃N₄. L'encadré en rouge représente les mesures de diffractogrammes réalisées sous illumination à la lumière blanche.

Aucune raie ne semble apparaître ou disparaître pendant la durée de la mesure, et on peut se pencher sur l'évolution des intensités et positions de quelques raies caractéristiques communes avec la phase cubique, comme dans la zone 1, représentées sur la [Figure 4.39](#).

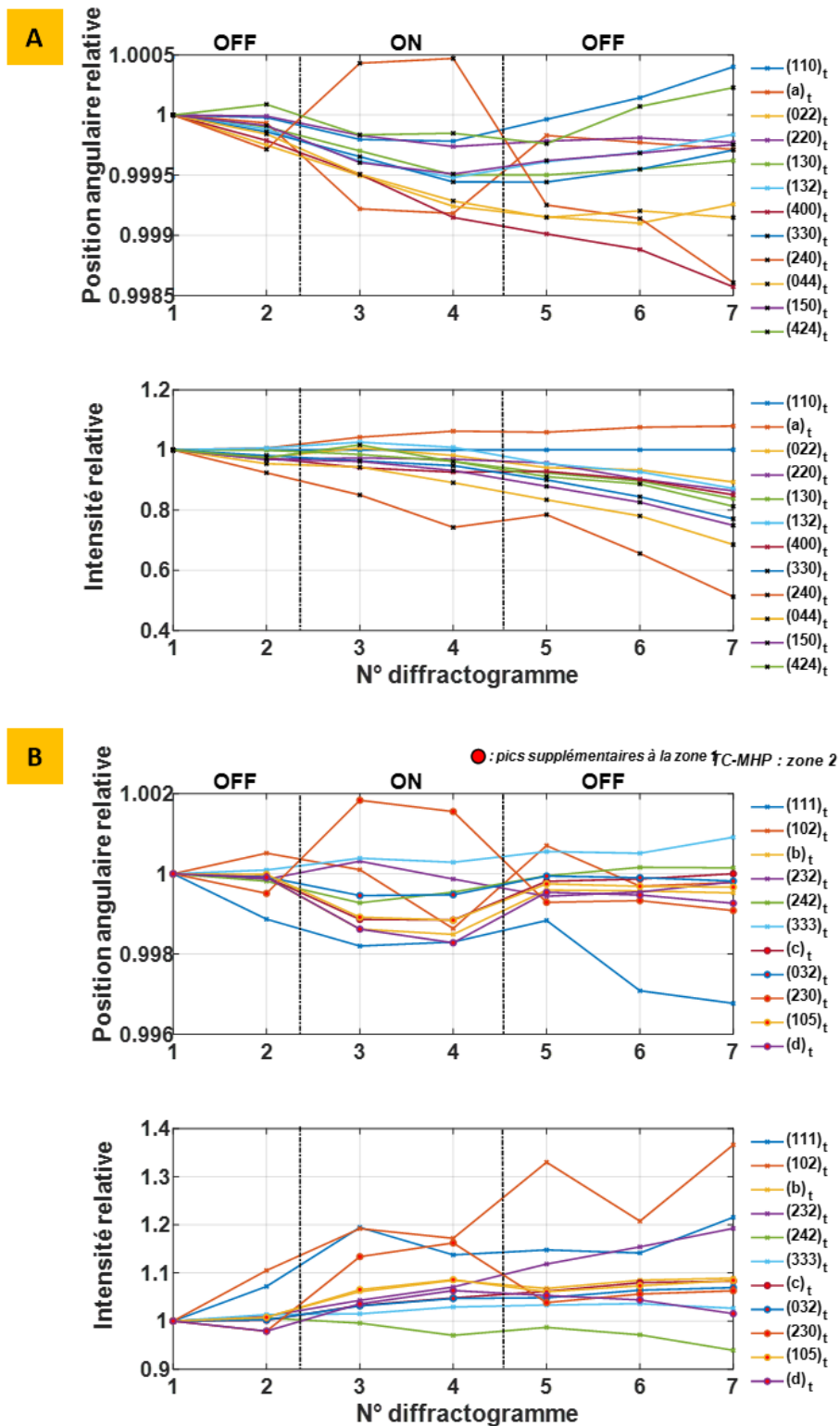


Figure 4.39 : Évolution de l'intensité et la position angulaire des pics de diffraction observés sur les diffractogrammes de la zone 2 de l'échantillon de TH-MHP/Si₃N₄ suivant les étapes de pré-illumination – Illumination et post-illumination. A) Évolution relative des pics de la phase commune cubique. B) Évolution relative de la phase purement tétragonale et des pics de diffraction qui n'étaient pas présents dans la zone 1.

Les positions et intensités varient moins que lors de la mesure dans la zone 1 sur la durée de la mesure, avec seulement 15% de variation d'intensité au maximum après 7 heures de mesure. Par ailleurs, aucun changement de comportement particulier n'est observé pendant la phase d'illumination. Concernant les raies purement tétraogales, leur évolution est tracée sur la *Figure 4.39-B*. Cette fois encore, la tendance montre une augmentation de l'intensité de ces raies, d'environ 10% lors de la mesure. Cependant, un effet de la lumière blanche est visible sur les positions et intensités de ces réflexions, avec une variation de position et d'intensité plus importante pendant cette phase d'illumination. Dans la zone 2, il semble donc que la phase tétraogale soit affectée par l'illumination, bien que la tendance générale lors de la mesure soit comparable à celle de la zone 1.

Cette phase semble néanmoins plus stable que la phase observée dans la zone 1, moins sensible à la dégradation par les rayons X et la lumière blanche. Si les propriétés électroniques de ce type d'échantillon sont conservées, cette phase pourrait garantir une meilleure stabilité en condition de fonctionnement sous illumination dans un dispositif optoélectronique.

Enfin, comme pour la zone 1, on peut étudier l'évolution des cartographies obtenues sur les raies principales. À l'état initial, on observe des cristallites de plus forte intensité sur la plupart des raies de Bragg. À noter que la cartographie obtenue sur la raie 200 a une texture différente de celle des autres, ce qui pourrait provenir d'un autre élément diffractant à proximité de cet angle. Il n'y a en effet pas de raison particulière pour qu'une cartographie obtenue sur une réflexion particulière soit aussi différente des autres (cf. *Figure 4.40*).

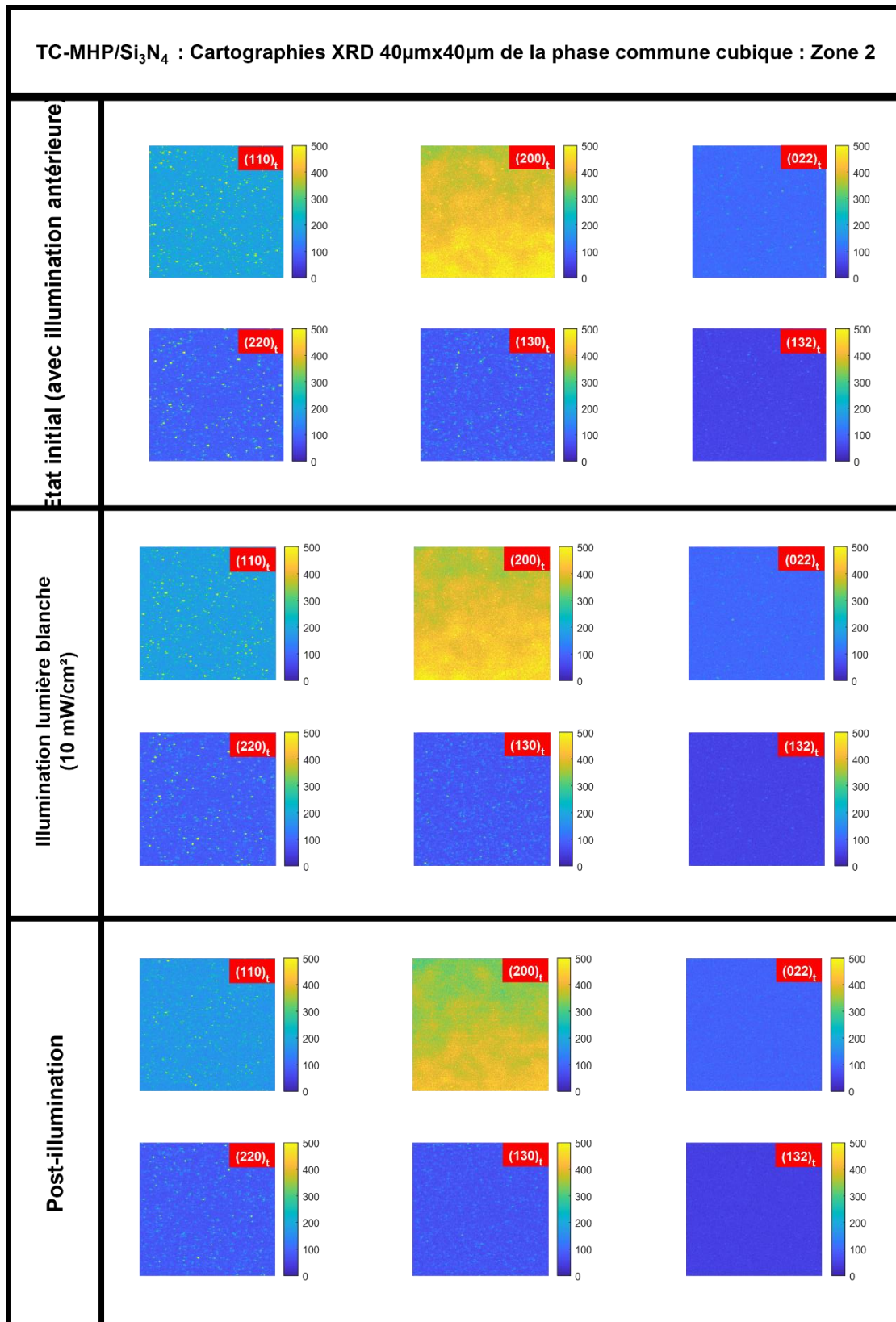


Figure 4.40 : Cartographies de diffraction X de la zone 2 sur l'échantillon TC-MHP pendant les séquences : Pré-illumination – Illumination et post-illumination.

En fin de mesure, on obtient à nouveau une distribution légèrement plus homogène qu'à l'état initial sur l'ensemble des réflexions, mais de manière beaucoup moins claire que sur la zone 1 où la plupart des cristallites qui présentaient des intensités plus importantes n'apparaissent plus clairement.

4.5.4 Conclusion sur le couplage XRD/XRF

L'ensemble de ces mesures couplées de XRD et XRF permet d'avoir un ensemble de données complémentaires qui fournissent des informations importantes sur l'évolution de la composition chimique et la structure cristallographique, pour chacune l'accès à des cartographies résolues à 150nm. Ici, pour les mesures sur les couches pérovskites, la complexité des phénomènes mis en jeu ne permet pas de conclure sur le mécanisme précis responsable des variations observées, mais l'évolution de la granularité et de la structure cristallographique est obtenue précisément, et valide le couplage de ces deux modalités sur la ligne NANOSCOPIUM. Le développement de la nano-XRD couplée à la nano-XRF sur la station CX1 permettra d'aller plus loin en proposant la diffraction à haute résolution sur tous types de cristaux (polycristaux, composites, monocristaux...). Les études menées dans cette thèse sont une première démonstration du couplage de ces méthodes.

Références

1. Somogyi, A. *et al.* Optical design and multi-length-scale scanning spectro-microscopy possibilities at the Nanoscopium beamline of Synchrotron Soleil. *Journal of synchrotron radiation* **22**, 1118–1129 (2015).
2. McGovern, L., Futscher, M. H., Muscarella, L. A. & Ehrler, B. Understanding the stability of MAPbBr₃ versus MAPbI₃: suppression of methylammonium migration and reduction of halide migration. *The journal of physical chemistry letters* **11**, 7127–7132 (2020).
3. Dally, P. Cellules Solaires à base de Matériaux Pérovskites : De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité. (Université Grenoble Alpes, 2019).
4. Lehmann, F. *et al.* The phase diagram of a mixed halide (Br, I) hybrid perovskite obtained by synchrotron X-ray diffraction. *RSC advances* **9**, 11151–11159 (2019).

5 DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE POUR L'ETUDE DE LA TC-MHP/Si₃N₄ PAR COUPLAGE DE FLUORESCENCE X ET PHOTOLUMINESCENCE EXCITE PAR LES X (XEOL)

Résumé

Comme présenté dans le chapitre 2 et 3, la spectroscopie visible basée sur le phénomène de photoluminescence permet d'obtenir un grand nombre d'informations sur les propriétés électroniques d'un semi-conducteur telles que son gap et la densité de pièges, donc d'impuretés, présentes. Dans les études menées en laboratoire, le rayonnement d'excitation est un laser émettant dans le bleu. Dans les travaux présentés dans ce chapitre, on s'est intéressé à utiliser un nano-faisceau X comme source excitatrice. L'intérêt est double, d'une part cela permet de pouvoir cartographier la luminescence émise par l'échantillon avec une résolution spatiale meilleure que celle accessible avec un laser visible et d'autre part, de combiner cette technique de manière simultanée avec les modalités d'imagerie X disponibles sur la ligne telle que la nano-fluorescence X. Cette modalité de luminescence induite par le rayonnement X, appelée XEOL, n'a jamais été testée sur la ligne NANOSCOPIUM. J'ai donc pris en charge l'ensemble des actions permettant de réaliser les tous premiers tests sur la ligne sur nos échantillons de pérovskite. Ce chapitre présente l'implémentation de la technique de XEOL sur la ligne NANOSCOPIUM ainsi que les mesures réalisées sur les échantillons de pérovskite. La première partie décrit les mesures préliminaires de XEOL, dont l'objectif a été d'estimer la quantité de lumière émise par nos échantillons. L'analyse des résultats obtenue a permis de définir l'instrumentation nécessaire afin de mesurer avec plus d'efficacité le signal de photoluminescence. La seconde partie présente le développement instrumental que j'ai mené sur la mise en place d'un environnement expérimental prototype sur la station CX1 pour la mesure combinée du XEOL et de la fluorescence X. Suite à ces premières mesures riches en enseignement, une expérience similaire a été menée sur CX3, la station dédiée aux utilisateurs, et fait l'objet de la troisième partie. L'ensemble de ces travaux ont été mené avec le support du groupe détecteurs de SOLEIL.

5.1 DEVELOPPEMENT D'UN DISPOSITIF DE MESURE DU SIGNAL DE PL

5.1.1 Etude du signal de photoluminescence

La caractérisation du flux et de l'énergie des photons visibles émis par photoluminescence est importante pour le développement d'un dispositif de mesure dédié. Comme décrit dans le [Chapitre 3](#), le spectre du signal de photoluminescence produit par l'échantillon de TC-MHP/Si₃N₄ se situe dans le proche infrarouge autour de 760 nm (1.6eV) (cf. [Chapitre 3 section 3.2.3, Figure 3.11](#)). La première étape de caractérisation sous faisceau X est d'évaluer l'intensité (photons/seconde) totale de lumière visible émise par un échantillon de pérovskite triple-cations mixte halogéné. Pour cela, une mesure ponctuelle est réalisée sur la station CX3 de la ligne de lumière NANOSCOPIUM. Le dispositif utilisé, présenté sur la [Figure 5.1](#), est un microscope composé d'un objectif Mitutoyo (grandissement de 10 et distance focale de 33,5 mm) suivi d'un système composé d'un objectif secondaire (lentille MT-4) permettant de focaliser le faisceau reçu sur un détecteur. Un tube d'extension de 152.5 mm solidarise l'objectif secondaire avec le détecteur et permet de s'affranchir au maximum du bruit de fond visible présent en permanence dans la cabane EH1 même lorsque la lumière ambiante est éteinte. L'ensemble est monté sur une table de translation 3 axes permettant d'aligner l'axe optique du dispositif avec le point focal de CX3.

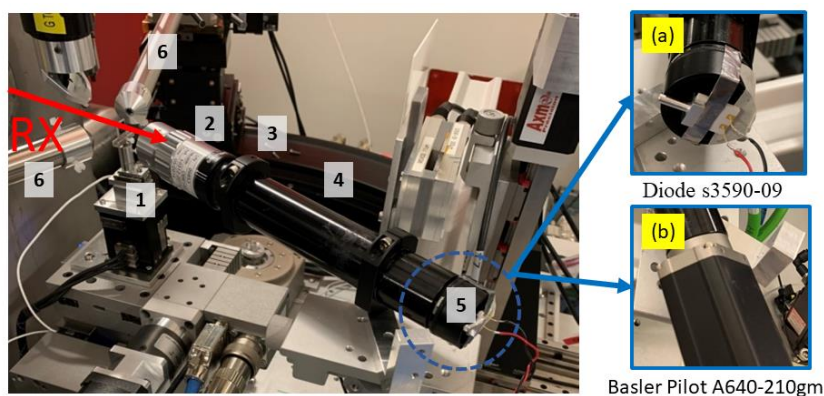


Figure 5.1 : Photographie du dispositif multimodal XRF/XEOL installé sur la station CX3 pour l'estimation de l'intensité de photons émise par l'échantillon : 1- Echantillon. 2- Objectif : Mitutoyo x10 (NA 0,28, WD 33,5mm). 3 – Lentille de focalisation : MT-4. 4 – Tube extension de 152,5mm. 5 – Photocathode interchangeable pour mesure de XEOL : (a) Diode s3590-09 (XEOL) ou (b) Basler Pilot A640.

Deux types de détecteur sont utilisés : une caméra visible (pilot-A640 Basler) et une photodiode en silicium (S3590-90 Hamamatsu). La caméra permet d'observer la distribution spatiale du signal de photoluminescence et la diode, de quantifier son intensité. Les mesures sont réalisées avec un faisceau X focalisé (FWHM 296 nm (H) x 195 nm(V)) dont l'énergie est de 18.35 keV et l'intensité de $1.4 \cdot 10^{10}$ ph/s. Le débit de dose dans l'air correspondant est de 64 MGy/s. La [Figure 5.2](#) montre une image du signal de photoluminescence acquise avec la caméra dont la taille de pixel effectif est de 740 nm. Le temps d'exposition est de 1.11 seconde. Ce temps est relativement long devant les temps caractéristiques de variation du signal de photoluminescence attendus et que l'on souhaite étudier. Cependant, cela nous permet d'une part de mesurer le profil spatial de la luminescence qui s'étale sur 15 μm (il est à noter que la forme en croix est produite par le KB) et d'autre part, de faciliter l'alignement. Après cette mesure, la photodiode est tout d'abord mise à la place de la caméra, puis relié à un électromètre (DLPCA 200 FEMTO) permettant d'amplifier le courant puis, de le convertir en tension suivi d'un convertisseur tension fréquence (VTF N101 NOVA) et d'une échelle de comptage (NI-PXI 6602). Cette chaîne d'acquisition a été choisie pour sa simplicité à être intégrée dans nos acquisitions 2D de photoluminescence en Flyscan. Une cartographie de 100 μm x 100 μm avec un pas de 1 μm et un temps par pixel de 80 ms a été réalisée. L'intégrale de l'image permet d'estimer un courant produit par la photoluminescence (i_{PL}) de ~ 0.2 pA, ce qui est très faible. En supposant que chaque électron libre créé dans la diode correspond à un photon visible absorbé, l'intensité de luminescence, noté I_L , se calcule avec la formule suivante :

$$I_L = \frac{\left(\frac{i_{PL}}{q}\right)}{R} \quad (5.1)$$

Avec q la charge d'un électron et R la responsivity de la diode. On prendra la valeur de R à 750 nm, i.e. 0.5 A/W¹.

La valeur d'intensité de luminescence estimé est de $2.5 \cdot 10^6$ photons visible/seconde. Pour information, on considéra comme marginale la perte de lumière par les optiques du microscope.

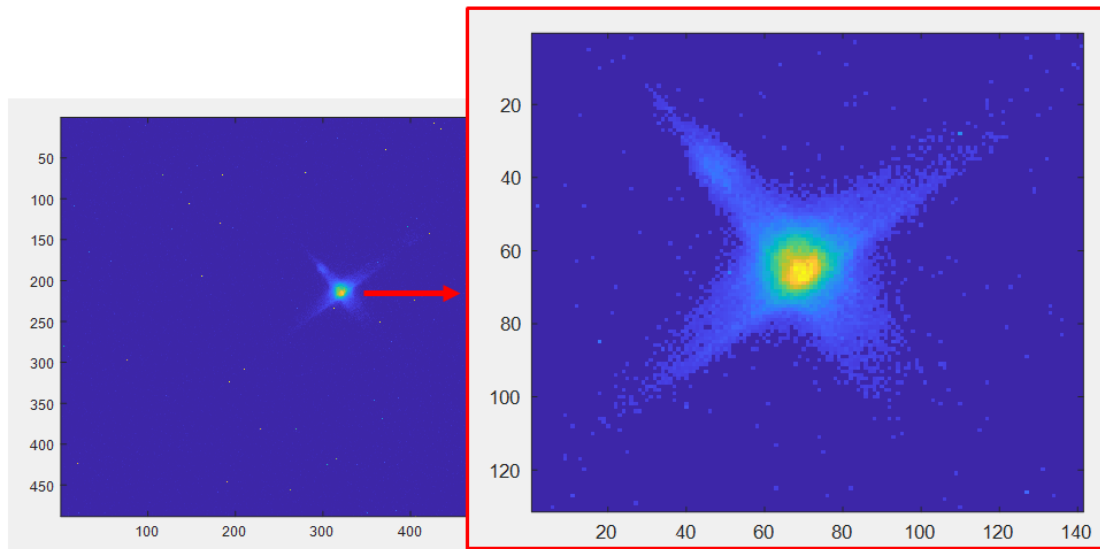


Figure 5.2 : Observation du signal de photoluminescence avec la caméra Basler Pilot A640.

En conclusion, ces mesures préliminaires ont permis de caractériser le flux de photons émis lorsque l'échantillon est irradié par un faisceau de $\sim 200\text{nm} \times 300\text{nm}$ (FWHM) pour une énergie de photons visibles de 1.6eV (760nm). Cependant, les détecteurs utilisés tels que la photodiode et la caméra visible ne sont pas les plus appropriées pour des mesures rapides d'intensité de photoluminescence. Ces investigations préliminaires, nous orientent donc vers des détecteurs beaucoup plus efficaces tels qu'un compteur de photons visibles. Dans la suite de ce chapitre, les étapes pour le choix d'un photodétecteur est discuté.

5.1.2 Mesure du signal de photoluminescence avec un photomultiplicateur

Suite aux mesures présentées dans la section précédente, le choix du compteur de photon s'est orienté vers un photomultiplicateur (PM pour Photomultiplier) qui nous a été prêté par la société Hamamatsu. Avant d'utiliser ce détecteur pour nos expériences, il a été soumis à des tests en laboratoire afin de caractériser son efficacité ainsi que sa dynamique de mesure.

5.1.2.1 Présentation du photomultiplicateur H7722-40



Figure 5.3 : Photographie du photomultiplicateur Hamamastu module H7722-40 (PM).

Les mesures du signal de photoluminescence seront réalisées avec le photomultiplicateur H7722-40 de chez Hamamastu. Ce PM est composé d'une photocathode en phospho-arséniure de gallium (GaAsP) et d'un système de refroidissement. Comme le montre la [Figure 5.4](#), le photomultiplicateur travaille dans une gamme de longueur d'onde située entre 300-740 nm, ce qui n'est pas optimal pour nos expériences sachant que l'émission de luminescence de notre échantillon est entre 700 nm et 800 nm ([Chapitre 3 section 3.2.3 Figure 3.11](#)). Le PM le plus adapté est le H7722-50 qui, malheureusement, n'était pas disponible pour le prêt. Bien que le rendement quantique diminue fortement à partir de 700 nm, les premières expériences exploratoires seront réalisées avec ce dernier.

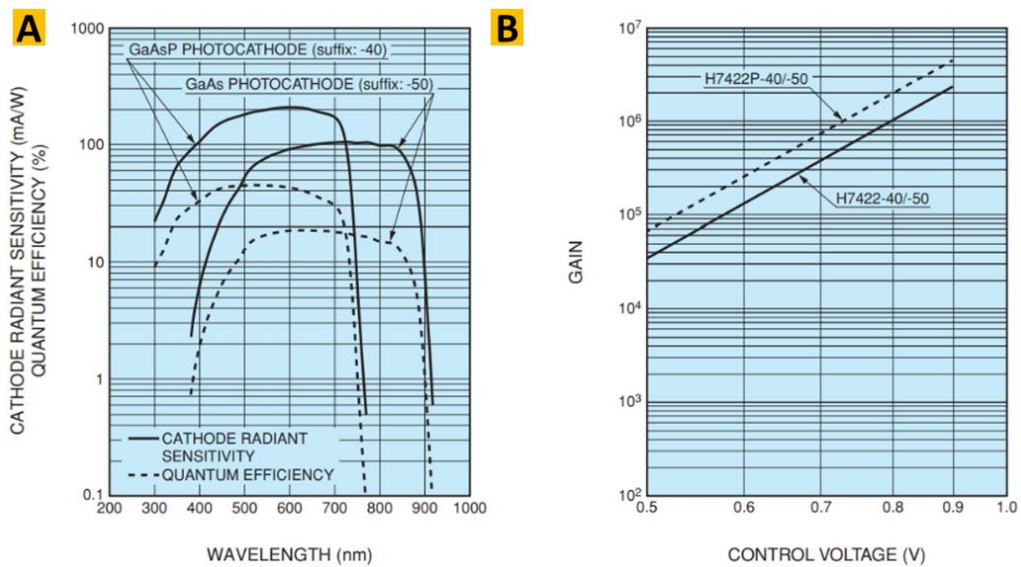


Figure 5.4 : Caractéristiques du photomultiplicateur HAMAMASTU H7722-40 : A) Rendement quantique. B) Ajustement du gain du PM en fonction de la tension appliquée.

Une carte électronique également prêtée par Hamamatsu, permet de polariser et de contrôler le gain du PM. Cette carte, montrée sur la [Figure 5.5](#), est alimenté en 12V à l'aide d'une alimentation externe (1) non fournie par la société. Une résistance variable (2) permet d'ajuster la tension du gain, qui peut être lue directement sur le bornier de la carte (3) à l'aide d'un multimètre.

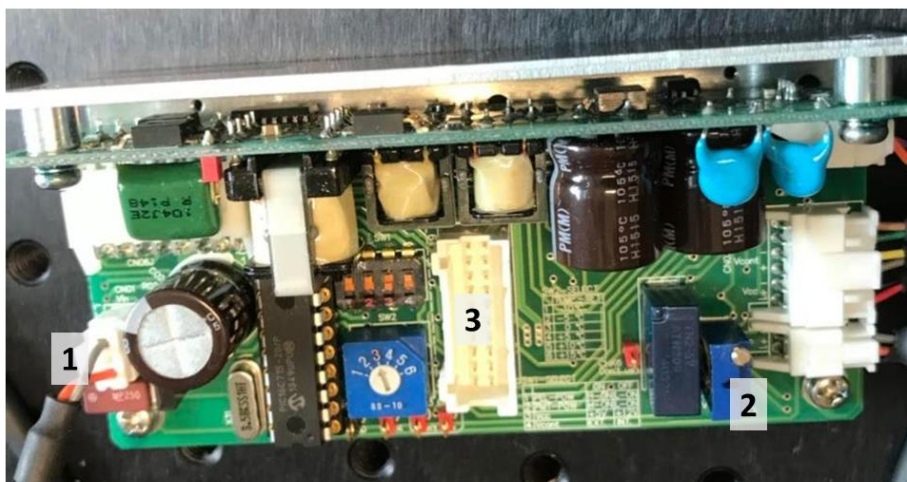


Figure 5.5 : Photographie carte d'alimentation : (1) Alimentation haute tension. (2) Potentiomètre pour ajustement du gain. (3) Bornier de mesure de tension.

Après une prise en main du PM et de sa carte électronique, des tests de fonctionnement sont réalisés au laboratoire du groupe détecteurs avec le soutien et l'aide de l'équipe.

5.1.2.2 Test en laboratoire du dispositif de mesure de photoluminescence

Les essais sont réalisés sur un banc optique composé d'une sphère intégrante dans laquelle est placée une LED alimentée par une source de courant externe permettant de contrôler l'intensité lumineuse émise. La longueur d'onde d'émission de la LED disponible au laboratoire est comprise entre 490 et 570 nm (vert). Bien que cela ne corresponde pas au spectre d'émission de nos échantillons, cela permet de réaliser tout de même les tests de fonctionnement. Le dispositif intégrant le PM et son optique de microscope, que nous nommerons « détecteur XEOL », est connecté à la sphère intégrante via un cache (cf. [Figure 5.6](#)).

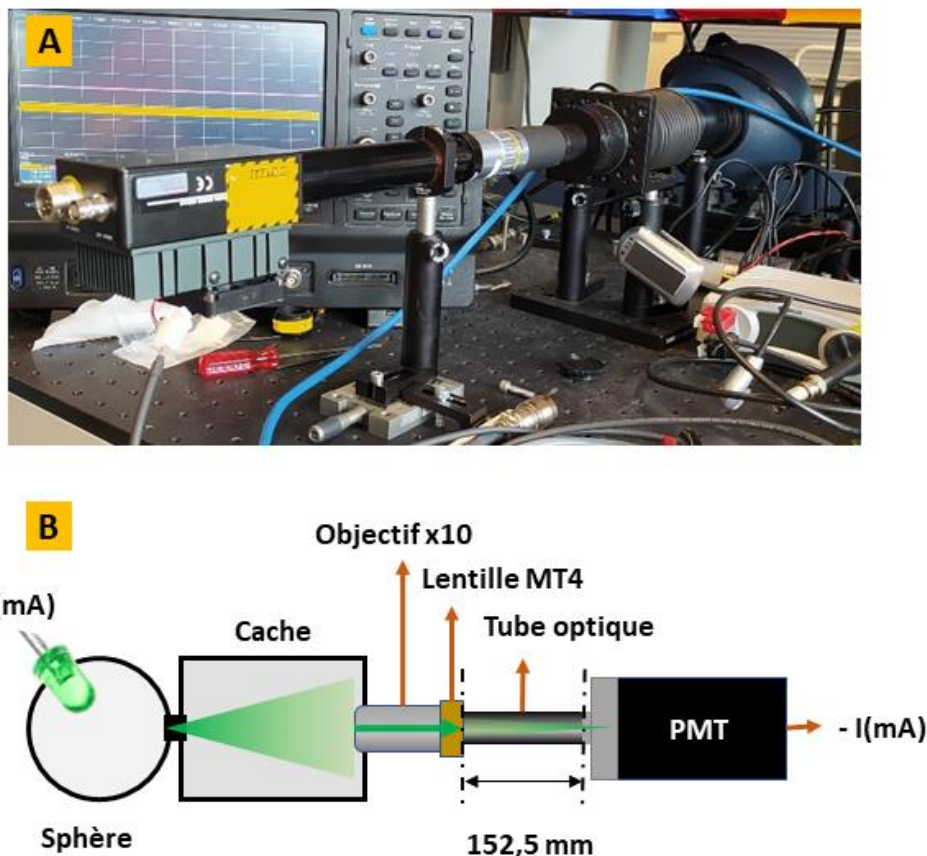


Figure 5.6 : A) Photographie du banc de caractérisation du photomultiplicateur du laboratoire détecteur au synchrotron SOLEIL. B) Schéma du banc d'essai du PM.

Dans ces mesures en laboratoire, il est choisi de travailler avec un gain proche de celui qui sera utilisé lors de nos expériences synchrotron, c'est à dire d'amplifier suffisamment le signal d'entrée pour avoir un courant aisément mesurable en sortie. Le signal d'entrée mesuré lors de l'expérience décrite dans la [section 5.1.1 du présent chapitre](#) est de 0.2 pA (équivalent de ce que l'on mesurerait avec le PM dont le gain serait de 1). On décide donc de fixer le gain à 10^6 , correspondant à une tension de pilotage de 0.8 V (cf. [Figure 5.4](#)), afin d'obtenir un courant de sortie de quelques centaines de nanoampères.

Une mesure de linéarité, consistant à mesurer le courant de sortie du PM en fonction de l'intensité émise par la LED, est réalisée avec ce gain. Pour cela, le courant de sortie est lu à l'aide d'un électromètre de type Keithley 617. L'intensité lumineuse émise par la LED est fonction du courant qui lui est appliqué. La courbe de la [Figure 5.7](#) montre que le PM évolue de manière affine au moins jusqu'à 12 μ A.

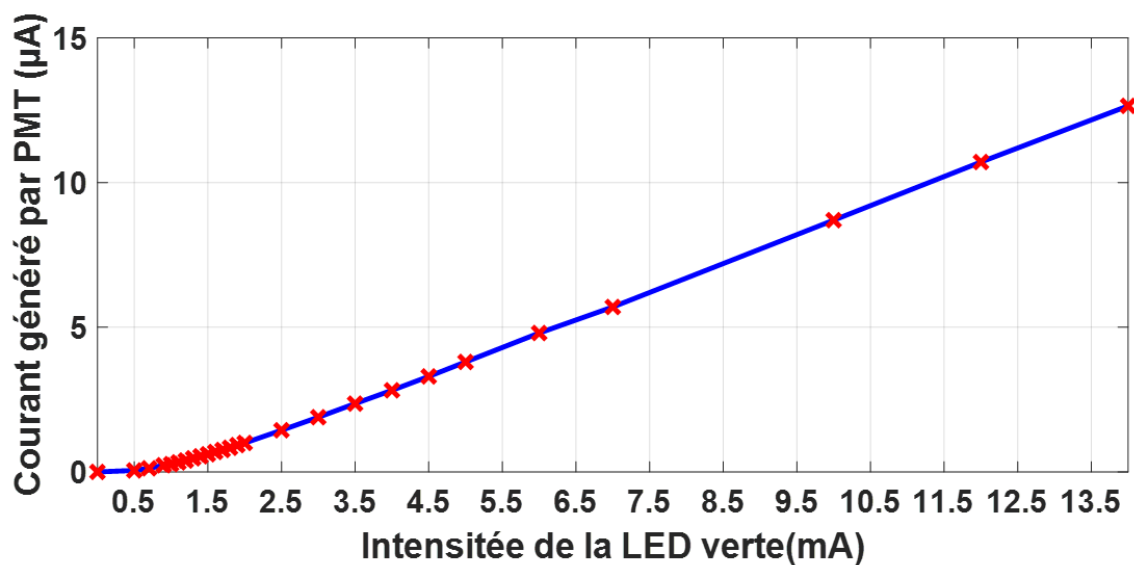


Figure 5.7 : Courbe du courant généré par le PM en fonction l'intensité appliquée sur la LED verte.

5.1.2.3 Chaîne d'acquisition du détecteur XEOL

Une fois la courbe de réponse du PM connue pour un gain de 10^6 , il est nécessaire de réaliser une chaîne d'acquisition adaptée à l'expérience qui sera menée au synchrotron. Une contrainte est que le courant en sortie du PM est négatif, il est donc nécessaire de l'inverser. Un inverseur doit donc être intégré dans la chaîne de mesure. Cette chaîne est composée d'un électromètre ajusté à un gain de 10^{-7} A/V, d'un inverseur de polarité, d'un convertisseur tension/fréquence (VTF) et enfin, d'une carte de comptage.

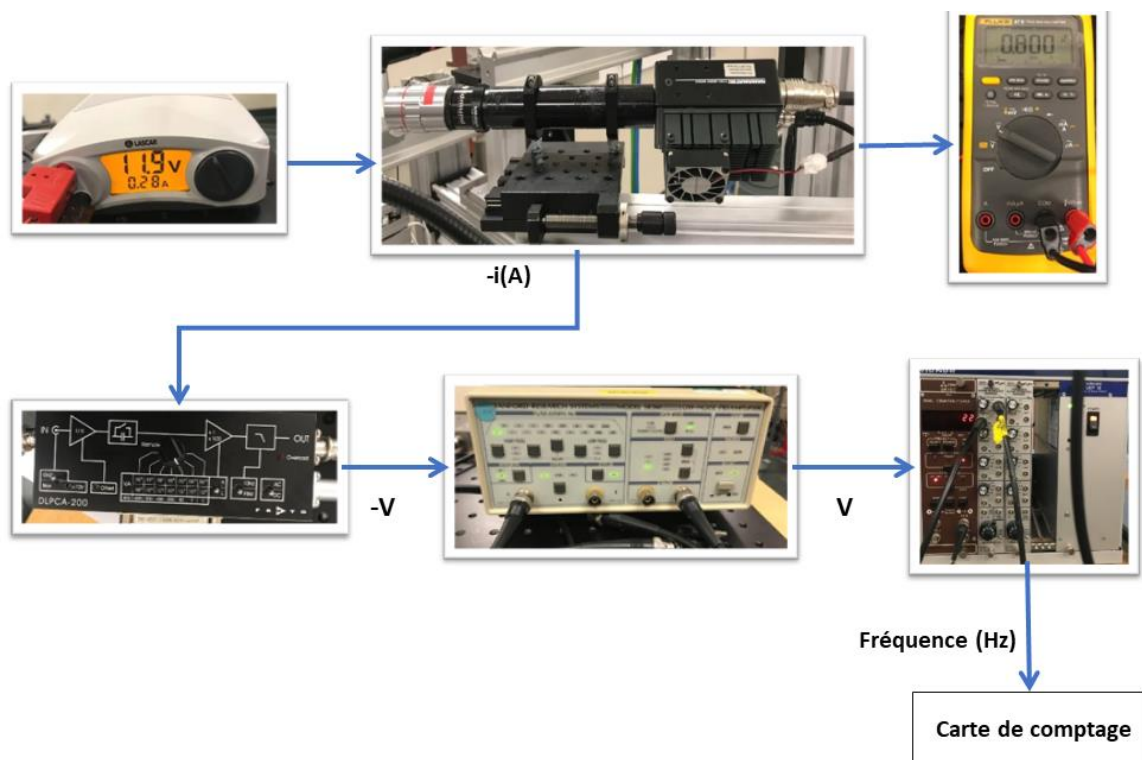


Figure 5.8 : Chaîne de mesure du détecteur XEOL installée dans la station CX1 sur la ligne de lumière NANOSCOPIUM.

5.2 EXPERIENCE DU COUPLAGE DE XRF/XEOL SUR LA LIGNE DE LUMIERE NANOSCOPIUM

Les tests en laboratoire ont permis de valider le fonctionnement du PM ainsi que sa chaîne de mesure. L'étape suivante est donc de mener une expérience d'imagerie couplant la nano-fluorescence X avec le nano-XEOL. En raison de la forte utilisation de la station CX3 par la communauté des utilisateurs de NANOSCOPIUM, l'intégration d'un tel système sur cette dernière n'a pas pu se faire durant la période souhaitée. Afin d'avancer dans mes recherches, il m'a été donné l'opportunité de réaliser cette expérience sur la station CX1 actuellement en construction. J'ai donc pu profiter de l'espace libre sur le marbre (cf. *Figure 2.14 du chapitre 2*) afin d'installer une station prototype d'imagerie multitechnique par balayage rapide et ainsi, de réaliser des premières mesures couplées de XRF et de XEOL sur nos échantillons de pérovskites.

5.2.1 Dispositif de photoluminescence intégré sur NANOSCOPIUM

5.2.1.1 Présentation des dispositifs non fibré et fibré

Le premier dispositif permettant de coupler les modalités de XEOL avec la fluorescence X est présenté sur la photographie de la *Figure 5.9*. Le faisceau de rayons X incident est focalisé sur l'échantillon par un système optique composé d'un central stop (CS), d'une lentille de Fresnel (FZP) puis d'un sélecteur d'ordre (OSA). L'échantillon est monté sur un empilement de translation X & Z & S basés sur des nano-positionneurs produits par la société SMARACT². Un détecteur SDD résolu en énergie et une source de lumière blanche (identique à celle utilisée lors de nos précédentes mesures) sont placés en aval de l'échantillon. En revanche, le détecteur XEOL est placé en aval pour des raisons de simplicité d'intégration mécanique et positionné sur des platines de translation X & Z & S manuelles. Cela ne pose pas de problème car nos films de pérovskites sont déposés sur une membrane de Si₃N₄ qui est transparente à la lumière visible. L'objectif avec un grandissement de x10, utilisé en laboratoire, est remplacé par un objectif x5 pour des raisons de simplification du positionnement du détecteur XEOL qui est réalisé manuellement. En effet, la profondeur de champ est plus importante pour l'objectif x5 (14µm) contre (3.5µm) pour l'objectif x10.

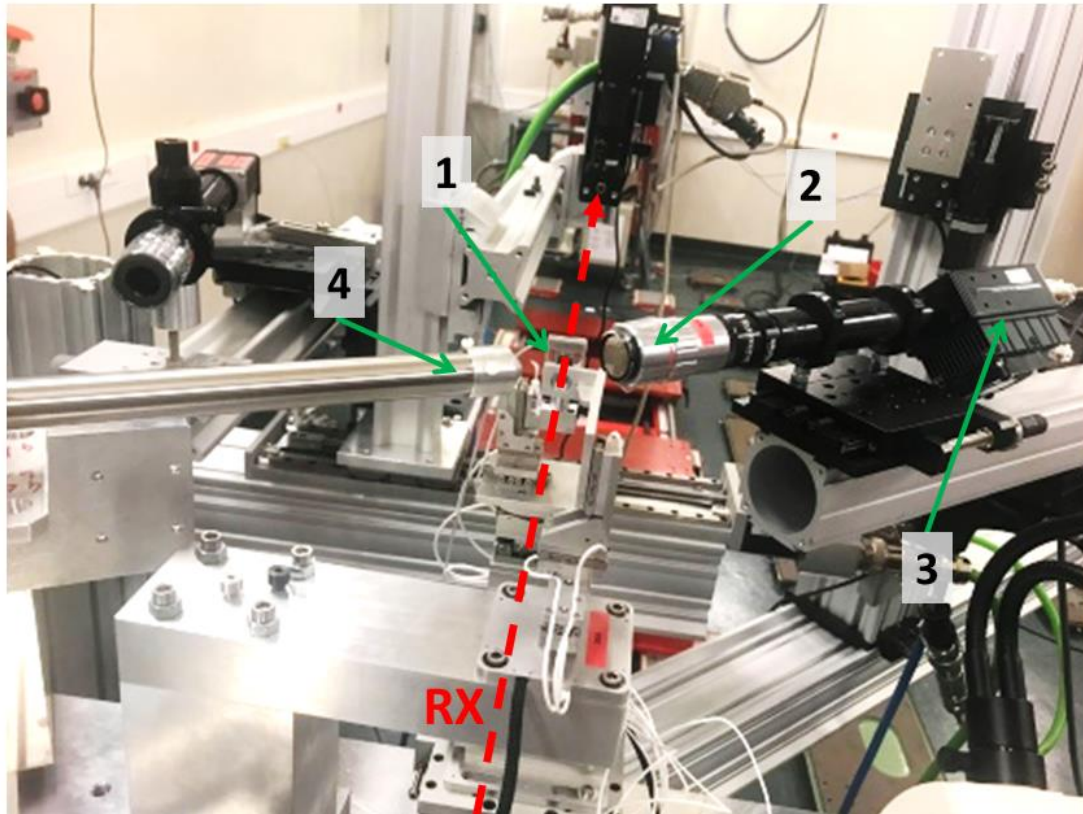


Figure 5.9 : Montage du couplage des modalités de XRF/XEOL sur la station CX1. (1) Échantillon de pérovskite dans une enceinte sous flux d'azote. (2) Objectif Mitutoyo x5. (3) Photomultiplicateur Hamamastu. (4) Détecteur de type SDD.

Bien que ce montage soit parfaitement adapté pour nos mesures de photoluminescence, nous avons souhaité tester la possibilité de pouvoir, à l'avenir, remplacer le PM par un spectromètre afin d'enregistrer en chaque point sur l'échantillon un spectre de luminescence. Nous avons donc réalisé un deuxième montage où l'objectif secondaire et le tube d'extension sont remplacé par un collimateur et une fibre optique (cf. [Figure 5.10](#)). Le collimateur permet de focaliser le faisceau émis par PL sur le cœur de la fibre optique afin de la diriger vers le détecteur déporté.

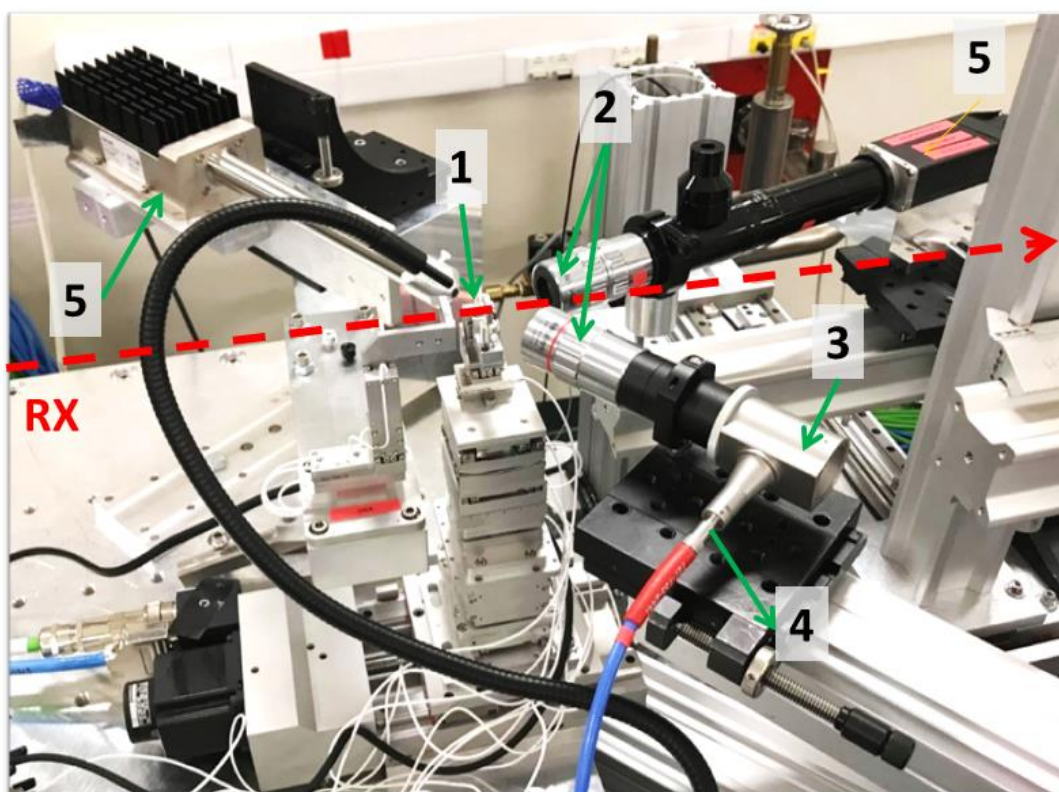


Figure 5.10 : Photographie de la station CX1 avec le tube d'extension remplacé par un tube d'extension plus court (38 mm), un collimateur puis une fibre reliée vers le PM. (1) Échantillon de pérovskite dans une enceinte sous flux d'azote. (2) Objectif Mitutoyo. (3) Collimateur. (4) Fibre optique. (5) Détecteur de type SDD.

Dans cette expérience, l'énergie de travail est contrainte par la géométrie de la station. En effet, la FZP étant une optique chromatique, sa distance focale varie avec l'énergie (cf. [Equation 2.19](#)). Il m'a donc fallu définir la valeur maximale accessible après avoir mécaniquement intégré l'ensemble des équipements sur le marbre de CX1. Cette distance est évaluée à 87 cm, ce qui avec la FZP utilisé (Diamètre (D) 750 μm et ΔRn 100 nm) limite l'énergie du faisceau X à 14.5 keV. Cette énergie est légèrement supérieure au seuil d'absorption du brome ($K_{\text{edge}} = 13.47$ keV), ce qui permettra donc de mesurer la fluorescence X de tous les éléments inorganiques. Le pic de diffusion Compton qui apparaîtra à une position proche de la raie K_{β} du brome (13.29 keV) dépend de l'angle de mesure du SDD par rapport à l'axe faisceau (cf. [Equation 2.6](#)). Cet angle est donc ajusté pour éviter au maximum la pollution des raies du brome par le pic Compton. Les dimensions du faisceau X focalisé sur l'échantillon sont différentes de celles utilisées durant les expériences précédentes. En effet, la taille minimale du faisceau focalisé par

la FZP est mesurée et montre qu'elle n'est que de 2 μm (FWHM). Il semblerait donc que cette lentille se soit dégradée avec le temps. D'autre part, il n'est pas possible de mesurer le flux de photons X incidents, car la station n'est pas encore équipée d'un moniteur d'intensité.

5.2.1.2 Protocole d'alignement des dispositifs XEOL non-fibre/fibré

La mise en place de chacun de ces montages nécessite des étapes préparatoires dédiées à l'alignement du détecteur XEOL. Il s'agit d'aligner parfaitement l'objectif de collecte du signal de XEOL sur le point d'impact du faisceau focalisé sur l'échantillon. Pour cela, il faut tout d'abord avoir un repère de la position du faisceau focalisé. Pour cela, nous utilisons une feuille d'or de 3 μm d'épaisseur sur laquelle est découpé un coin dont les bords (vertical et horizontal) sont francs. En scannant le bord vertical ou horizontal dans le faisceau focalisé, on peut à la fois mesurer la taille du faisceau vertical ou horizontal et ainsi, déterminer la position du plan focal. On peut ensuite positionner le faisceau X exactement sur le coin, afin de placer aisément d'autres échantillons sur le plan focal. Tout comme sur CX3, un microscope visible est intégré dans la station prototype (cf. [Figure 5.11](#)). Ce dernier est aligné sur le coin.

Dans le cas où le détecteur XEOL non-fibré est utilisé, l'alignement nécessite la fixation d'une caméra visible de type Basler afin de focaliser l'objectif sur le coin du bord franc. Dans ce cas, l'image enregistrée sur la caméra Basler est directement centrée sur le coin. La caméra est ensuite retirée délicatement de manière à éviter le déplacement de l'objectif, pour être remplacée par le PM.

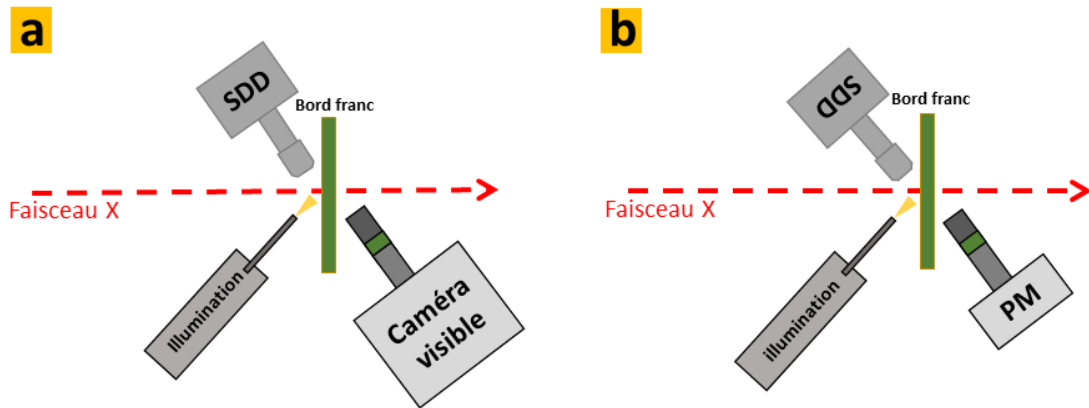


Figure 5.11 : Schéma représentant les étapes d'alignement : (a) : Première étape de l'alignement du détecteur XEOL avec une caméra Basler en le focalisant le plan focal de l'objectif sur le coin du bord franc. (b) : Deuxième étape de l'alignement réalisée avec le remplacement de la caméra Basler par le PM.

Pour le dispositif où le détecteur XEOL fibré est utilisé, un laser d'alignement est injecté en sortie de fibre et visualisé à l'aide du microscope optique sur le coin. Le détecteur XEOL, monté sur des tables de translation manuelles, est déplacé jusqu'à ce que la tâche laser soit alignée sur le coin du bord franc, comme montré sur l'image de la [Figure 5.12](#).

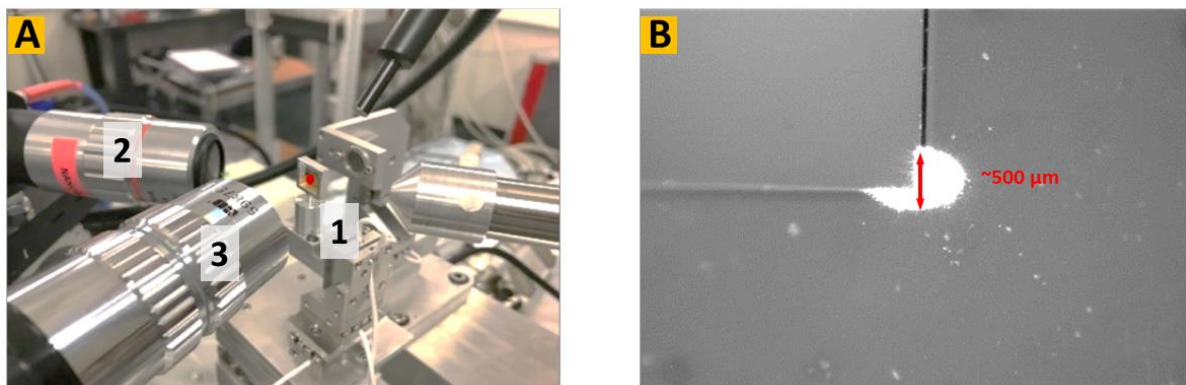


Figure 5.12 : A) Photographie de l'étape d'alignement du détecteur XEOL fibré par l'injection d'un laser d'alignement rouge dans la fibre optique : (1) Bord franc. (2) Objectif du détecteur XEOL. (3) Objectif du microscope optique visible focalisé sur le bord franc.

Suite aux étapes d'alignement pour les montages proposés, le bord franc est remplacé par l'échantillon afin de commencer les acquisitions des mesures de XEOL couplé à la XRF. Afin de réaliser ces mesures couplées, le détecteur XEOL est intégré à l'architecture d'acquisition FLYSCAN sur laquelle est déjà intégré le détecteur de fluorescence X.

5.2.1.3 Première cartographie de n-XEOL

Une première expérience est réalisée sur un échantillon test pour valider l'acquisition de cartographies en enregistrant simultanément les spectres XRF et les intensités de XEOL. Pour les raisons mentionnées précédemment, l'expérience se déroule avec une énergie de faisceau X fixée à 14.5 keV. L'échantillon test choisi pour cette mesure est une couche de pérovskite TC-MHP déposée sur une membrane de Si_3N_4 , mais dont le dépôt a conduit à une couche fortement inhomogène, présentant des grains millimétriques visibles à l'œil nu et des zones avec très peu de dépôt. Cet échantillon est utilisé afin de faciliter l'identification de morphologies durant les premières cartographies de XRF/XEOL sur la station expérimentale CX1, ce qui n'est pas possible pour des films homogènes. Cet échantillon n'étant pas destiné à être conservé, il est étudié à l'air. Toutes les lumières de la cabane expérimentale sont éteintes pour éviter d'avoir un bruit de fond trop important lors de la mesure par le PM.

Les premières cartographies sont réalisées sur une zone de $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ avec un temps d'exposition de 50ms et un pas de $1\ \mu\text{m}$ (le faisceau focalisé ayant une taille d'environ $2\ \mu\text{m}$ (FWHM)). L'acquisition des spectres XRF et de l'intensité intégrée de XEOL à chaque position de la région sondée a permis de reconstituer les images de fluorescence X ainsi que la cartographie de photoluminescence intégrée. Le spectre total de fluorescence X est présenté sur la [Figure 5.13](#). Ce spectre est calibré par la même méthode que dans les chapitres précédents, avec le logiciel PyMCA. Le spectre présente maintenant la dernière raie de diffusion Rayleigh à 14.5keV et on retrouve les pics des raies L de l'iode, des raies K du brome et des raies L du plomb. Le pic de diffusion Compton, dont la position dépend de l'angle entre l'échantillon et les détecteurs est situé à 13.8 KeV et ne gêne pas l'identification de la dernière raie du Brome.

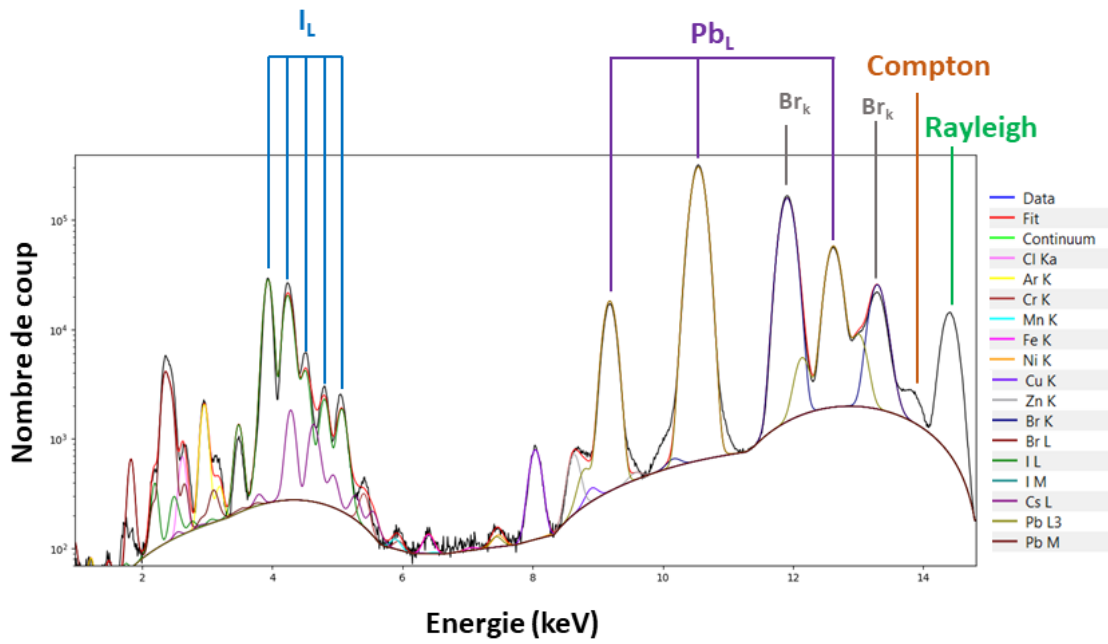


Figure 5.13 : Spectre total de l'échantillon de TC-MHP/Si₃N₄ mesuré sur la station CX1 avec une énergie de travail de 14.5 keV.

Les images correspondantes à l'énergie des pics d'iode, de brome puis du plomb sont extraites à partir de la somme des intensités correspondant aux énergies des pics d'émission élémentaire à chaque position sur l'échantillon (cf. [Figure 5.14](#)).

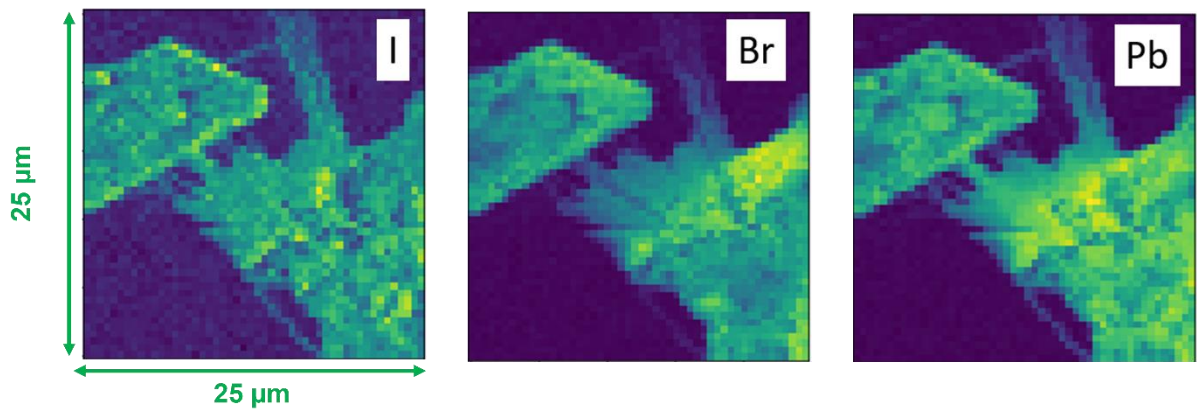


Figure 5.14 : Cartographie XRF élémentaire I, Br et Pb avec une résolution de 2μm mesurée sur un échantillon TC-MHP/Si₃N₄ présentant des grains micrométriques.

Dans cette zone, on observe des structures caractéristiques, avec un grain facetté qui pourrait être un microcristal sur la gauche de l'image et une autre structure moins facettée en bas à droite (cf. *Figure 5.15-A-B*). L'ensemble des éléments inorganiques sont en surintensité dans ces structures, ce qui atteste de la composition mixte en halogènes. Il est intéressant de représenter également les halogènes normalisés par le plomb, ainsi que l'image obtenue en XEOL. Ces différentes cartographies sont présentées sur la *Figure 5.15*. À noter que l'image de XEOL se présente ici sous forme de deux demi-cartographies avec un espace entre les deux à cause d'un problème d'acquisition lors de la mesure. Ce problème a été corrigé en post-traitement et l'image peut être comparée directement aux images de XRF. La résolution obtenue après post-traitement est de $2\mu\text{m}$, soit la taille du faisceau focalisé par les FZP.

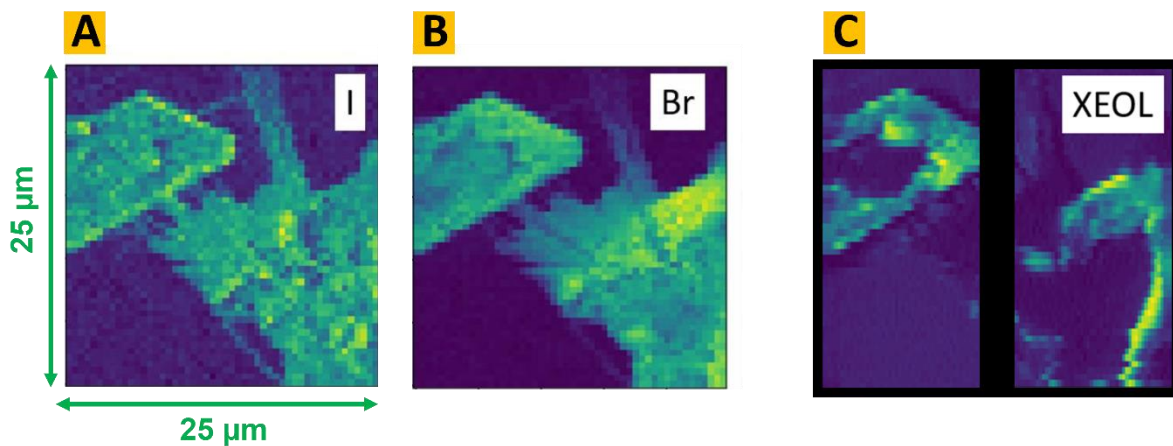


Figure 5.15 : A) Cartographie XRF I:Pb. B) Cartographie Br:Pb. C) Cartographie XEOL.

Les cartographies des halogènes normalisés par le plomb montrent qu'en réalité les deux cristallites sont déficitaires en iode par rapport au reste du dépôt. En revanche, ces zones sont enrichies en brome. L'intensité observée en XEOL est bien plus importante dans les zones enrichies en brome. Ce phénomène peut s'expliquer de plusieurs manières. Tout d'abord, l'énergie d'émission des pics de photoluminescence dépendent de la proportion en iode et brome. Dans les cas limites de MAPbBr_3 pur, la raie d'émission se situe en 540nm alors que pour MAPbI_3 , elle est à 760nm . Le fait que le rendement du PM utilisé pour l'acquisition chute drastiquement au-delà de 700nm pourrait expliquer pourquoi le signal mesuré sur les zones enrichies en brome est plus important. Cependant, on ne peut exclure que ces zones

présentent une luminescence plus importante pour des raisons intrinsèques (taille des grains, nombre de centres de recombinaison radiative plus important, etc.).

Cette première mesure couplée XRF/XEOL a prouvé la capacité du montage à faire la mesure des deux modalités simultanément. Néanmoins, le signal de XEOL pouvait encore être optimisé, notamment en supprimant toute autre source lumineuse dans la cabane expérimentale (toutes les LEDs des différents appareils électroniques, racks de mesure, etc.), et en ajustant les paramètres de gain. Pour réaliser cette optimisation de signal, un échantillon de TC-MHP/Si₃N₄ homogène est placé dans la mini-enceinte sous gaz d'azote et sur l'environnement échantillon. Durant ces acquisitions, les paramètres de gains sont affinés pour optimiser le rapport signal/bruit (S/B) de photoluminescence sans saturation du PM. Pour cela, deux mesures de photoluminescence successives sont réalisées sans faisceau X afin de mesurer le bruit de fond, puis avec les rayons X pour mesurer le signal + fond pour plusieurs gains de l'électromètre : 10⁵, 10⁶, 10⁷ et 10⁸. Les rapports S/B sont présentés pour les différents gains dans le [Tableau 5.1](#).

Gain femto	S/B	S-B (A)
10 ⁵	1,007	2.6e-11
10 ⁶	4,36	2,3e-10
10 ⁷	18,3	2,5e-9
10 ⁸	26,7	5,28e-9

Tableau 5.1 : Récapitulatif du Signal/Bruit et Signal-Bruit pour chaque gain de l'électromètre.

Le gain optimal déterminé pour cette expérience est fixé à 10^8 sur l'électromètre et sera utilisé sur l'ensemble de cette expérience.

Par la suite, les mesures sont réalisées avec le détecteur XEOL fibré (objectif de microscope + collimateur + fibre + PM). De la même manière, plusieurs types de fibres optiques, avec des diamètres de cœur de fibre différents, sont testés et pour chacune d'entre elles, le rapport S/B est mesuré en faisant les mesures avec et sans faisceau X. Les rapports S/B obtenus pour des mesures réalisées sur des fibres de diamètres 105 μm , 400 μm puis 1000 μm avec un gain de 10^8 sont présentés dans le [Tableau 5.2](#).

Diamètre de cœurs de fibre (μm)	S/B
105	3.5693
400	121
1000	19,3

Tableau 5.2 : Évolution du rapport signal/bruit avec plusieurs diamètres de cœur de fibre avec un gain de l'électromètre maintenu à 10^8 .

Le rapport signal/bruit est plus élevé pour la fibre de 400 μm de diamètre. L'ensemble de ces tests ont permis d'aboutir à l'optimisation des conditions de mesure afin de procéder aux mesures présentées dans la suite de ce manuscrit.

5.2.2 n-XRF et n-XEOL sur films homogènes de TC-MHP : influence des rayons X sur le XEOL

5.2.2.1 Description de l'expérience

Durant cette expérience, des films homogènes de TC-MHP/Si₃N₄ sont étudiés par le couplage des modalités de XRF et XEOL, dans le but d'étudier l'influence des rayons X sur les propriétés d'émission, tout en suivant l'évolution élémentaire. Comme dans les paragraphes précédents, cet échantillon est positionné sur l'environnement échantillon du dispositif XEOL

dans l'enceinte sous flux d'azote.

Dans un premier temps, des mesures de «time scan» sont réalisées à des positions différentes de l'échantillon puis des séries de cartographies de XRF/XEOL sont réalisées autour de la zone irradiée.

5.2.2.2 Etude de l'évolution élémentaire et du signal de photoluminescence intégré

Cette mesure est réalisée dans les mêmes conditions qu'au paragraphe précédent, avec un faisceau de 14.5 keV, focalisé sur 2 μ m de diamètre (FWHM) avec une ouverture des fentes du second point source à 100(h)x100(v) μ m. Les spectres de fluorescence sont calibrés de la même manière et donc, traités de manière identique pour extraire l'évolution des intensités de chaque élément. La [Figure 5.16](#) montre l'évolution du rapport I:Pb et Br:Pb normalisés à 1 ainsi que l'évolution du signal de XEOL au cours de l'exposition aux rayons X sur une position fixe de l'échantillon.

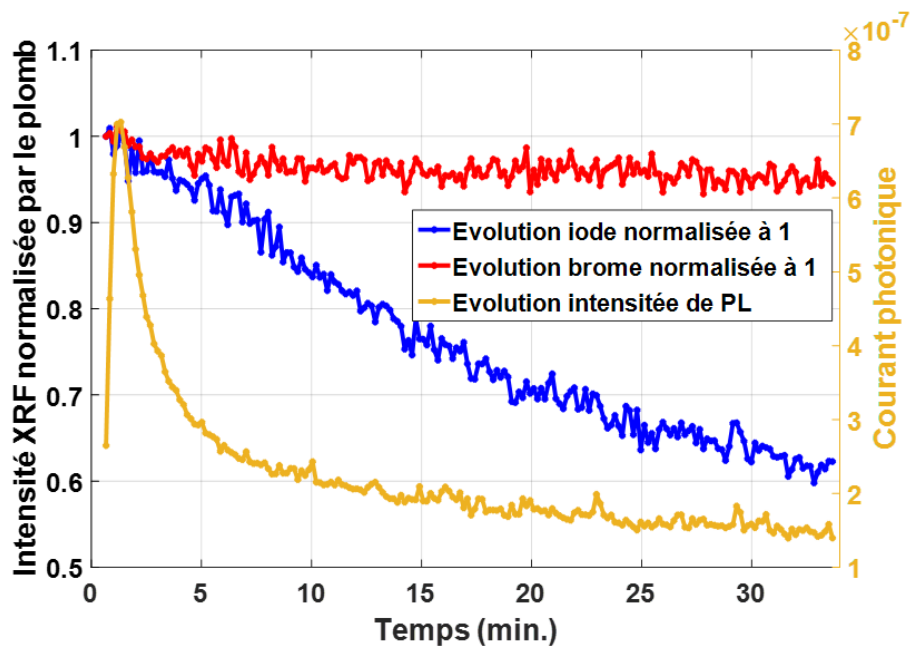


Figure 5.16 : Mesure de «time scan» XRF/XEOL : Evolutions élémentaires I:Pb (Bleu) et Br:Pb (Rouge) normalisées à 1 représentée sur l'échelle de gauche et l'évolution de l'intensité intégrée de XEOL sur l'échelle de droite.

Les évolutions élémentaires ont des dynamiques très différentes. Alors que le brome ne perd

que quelques pourcents d'intensité au cours des 35min d'exposition, avec une décroissance se produisant principalement les deux premières minutes ; l'iode décroît quasi-continument tout au long de la mesure, avec un léger changement de pente autour de 2min également, pour arriver à une perte de 40% du signal au bout de 35min. Comme vu précédemment, l'iode est largement plus impacté que le brome par le faisceau X, avec une dynamique plus lente, mais beaucoup plus marquée.

En ce qui concerne le signal de XEOL, on observe une croissance très marquée dans les deux premières minutes, jusqu'à atteindre trois fois sa valeur initiale au maximum, avant de décroître exponentiellement par la suite, pour finalement arriver à une valeur 3 fois moindre qu'initialement à l'issue des 35 min d'exposition.

Ces mesures couplées de XRF et XEOL permettent de corréler les observations des évolutions élémentaires et de luminescence. En effet, au cours des deux premières minutes d'exposition, les signaux de XRF et de XEOL ont une tendance différente du reste de la mesure pour $t > 2\text{min}$. Le signal de XEOL observé est lié à la désexcitation radiative des excitons créés dans le film de pérovskite par irradiation X. Les photons X d'énergie bien supérieure au gap, peuvent générer une paire électron-trou, pouvant se recombiner de manière radiative ou non-radiative suivant plusieurs canaux, liés en particulier à la présence de niveaux associés à des défauts comme des lacunes, comme expliqué dans le [Chapitre 1 section 1.3.4.3.2](#). Dans les deux premières minutes de la mesure, le signal de XEOL augmente, ce qui signifie que des canaux de désexcitation non-radiative sont peuplés progressivement de sorte que les seuls canaux restants sont les canaux de désexcitation radiative³. Dans cette phase, le signal de brome et d'iode diminuent légèrement, ce qui sous-entend que les halogènes entament un processus de migration dans cette phase, pouvant conduire à l'augmentation du nombre de lacunes dans le volume sondé, permettant de plus en plus de désexcitations radiatives, et conduisant à l'augmentation du signal de XEOL. Au-delà de 2 minutes, en revanche, le phénomène de migration de l'iode est très marqué et semble corrélé à la décroissance du signal de XEOL. Dans cette phase, il est possible que l'on assiste à une dégradation de la couche pérovskite avec un changement notoire de stœchiométrie, conduisant à une diminution marquée du signal de photoluminescence, avec de moins en moins de canaux de désexcitation radiative. Il semble

donc y avoir une compétition entre deux phénomènes, le premier qui promeut l'augmentation du signal de XEOL, dans une phase où le brome et l'iode diminuent légèrement, et une autre phase où on assiste à la dégradation des propriétés de la pérovskite, pour arriver en fin d'expérience à une luminescence fortement diminuée sur le point d'irradiation X. Il semblerait donc à nouveau que suivant la dose reçue par la couche, on assiste soit à une exaltation de la luminescence, soit à une forte diminution de celle-ci. N'ayant pas accès aux flux de photons lors de cette expérience, la dose exacte ne peut être estimée de manière exacte. Néanmoins, des expériences menées avec des tailles de FSPS plus petites (50x50 μm), montrent le même comportement avec une dynamique plus lente, comme montré sur la *Figure 5.17*.

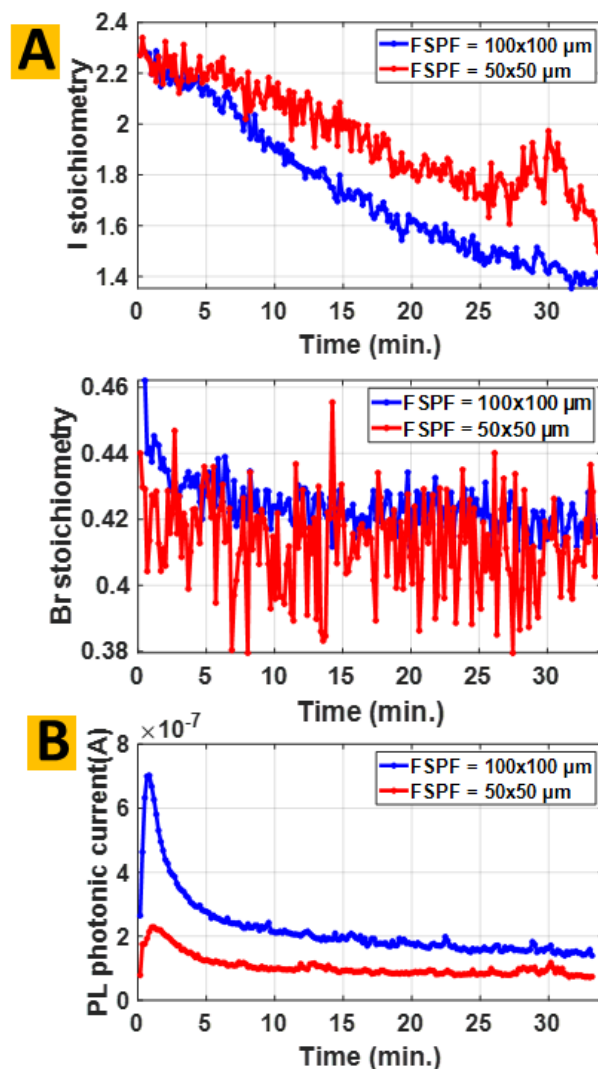


Figure 5.17 : Mesure de «time scan» pour deux ouvertures de fentes du second point source (FSPS) : A) Évolution élémentaire des halogènes normalisés par le plomb. B) Évolution de l'intensité intégrée de XEOL.

Les effets observés sont similaires à ceux obtenus à 100x100µm, avec une dynamique plus lente pour les variations de XRF sur les halogènes et une augmentation moindre du pic de XEOL à son maximum. Par ailleurs, les pics d'intensités de XEOL maximales surviennent à des temps différents : 48s et 58s pour les ouvertures de fentes respectives : 100x100 µm et 50x50µm.

Sachant que la station CX1 n'est pas équipée de moniteur d'intensité, il n'était pas possible de connaître le flux, donc la dose de rayons X incidents sur l'échantillon. Nous avons donc approximé cette valeur en considérant que la taille du faisceau X focalisé reste constante en fonction de l'ouverture des FSPS, d'autre part que l'échantillon mesuré est identique à celui mesuré sur CX3 et enfin, que la position du détecteur est également similaire à CX3. Le rapport, mesuré sur CX3, entre l'intensité de la raie L3M5 du plomb (la plus intense) avec le flux incident, permet à partir de l'intensité de cette même raie, mais mesurée sur CX1 d'estimer le flux incident sur CX1. À partir de là, il est possible d'estimer le débit de dose incidente dans l'air (cf. [Tableau 5.3](#)).

FSPS (HxV) (µm)	∅ Faisceau X (µm)	Intensité de photon (ph/s)	Débit de dose (MGy/s)
100x100	2	3.5 10 ¹⁰	2.3
50x50	2	2.88 10 ⁹	0.19

Tableau 5.3 : Estimation des intensités de photons et des débits de dose pour les ouvertures de fentes de 100(H)x100(V)µm et 50(H)x50(V)µm.

Les valeurs de débit de dose dans l'air sont très faibles comparées à celles calculées dans l'expérience discutée dans le [chapitre 4 section 4.3.1.1](#). Cela peut expliquer la stabilité des halogènes et l'écart de temps des maximums d'intensité de XEOL visible durant les premières minutes d'irradiation qui pourrait être due à l'accumulation de dose avant l'altération des propriétés chimiques et électroniques.

Ces résultats montrent que les rayons X impactent non seulement la distribution élémentaire et la stœchiométrie sur les temps longs, comme observé dans les chapitres précédents, mais qu'ils ont également un effet important sur les propriétés d'émission de la TC-MHP/Si₃N₄, avec une phase d'exaltation importante du signal de luminescence en début d'exposition. Les cartographies réalisées suite à ces irradiations, autour de la zone d'impact, permettent d'observer ce même phénomène d'exaltation de luminescence, puis de décroissance, comme décrit dans la suite.

5.2.2.3 Etude spatiale du signal de photoluminescence et élémentaire

Une série de cartographies de XEOL/ XRF est réalisée autour de la zone où les time scan sont mesurés afin d'observer l'évolution de la distribution des intensités autour de cette zone. Le but est de constater si la zone où a lieu des modifications de composition chimique et de luminescence s'étend plus loin que la seule zone d'impact. Pour cela, des cartographies sont réalisées sur des zones de 20x20 μm² avec un pas de 0.5μm et un temps d'exposition de 50 ms par point, ce qui permet de n'irradier que très peu de temps chaque zone, et correspond à un temps de mesure de 80s par cartographie.

Dans un premier temps on s'intéresse à la valeur intégrée des signaux de XRF et de XEOL pour chaque cartographie n-XRF/n-XEOL. La [Figure 5.18](#) suivante présente les valeurs obtenues pour I:Pb et Br:Pb en XRF, ainsi que la valeur intégrée du signal de XEOL.

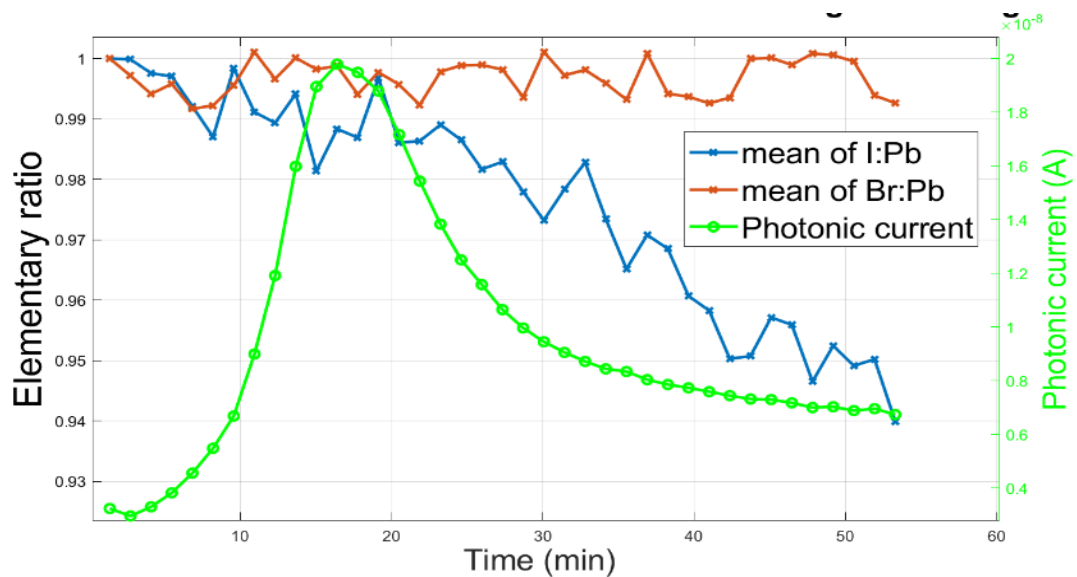


Figure 5.18 : Évolutions élémentaires I:Pb (Bleu) et Br:Pb (Rouge) normalisées à 1 représentées sur l'échelle de gauche et l'évolution de l'intensité intégrée de XEOL sur l'échelle de droite.

Bien que la mesure ne soit plus réalisée en un seul point de l'échantillon, on retrouve exactement le même comportement que sur les mesures de « time scan ». Ainsi, malgré le faible temps de comptage par point, on observe à nouveau un effet lié à l'irradiation par les rayons X, à la fois sur les intensités de XRF et de XEOL, avec des variations moindres de XRF. En effet, l'intensité Br:Pb reste constante sur l'ensemble de la cartographie pendant que I :Pb décroît de 5% par rapport à son intensité initiale. Le signal de photoluminescence croît fortement jusqu'à atteindre une intensité maximale à 16 minutes (5 fois sa valeur initiale) avant d'observer une diminution du XEOL pendant la décroissance du signal I:Pb. Il est intéressant néanmoins de regarder l'évolution des cartographies de XEOL lors de cette mesure, présentées sur la [Figure 5.19](#).

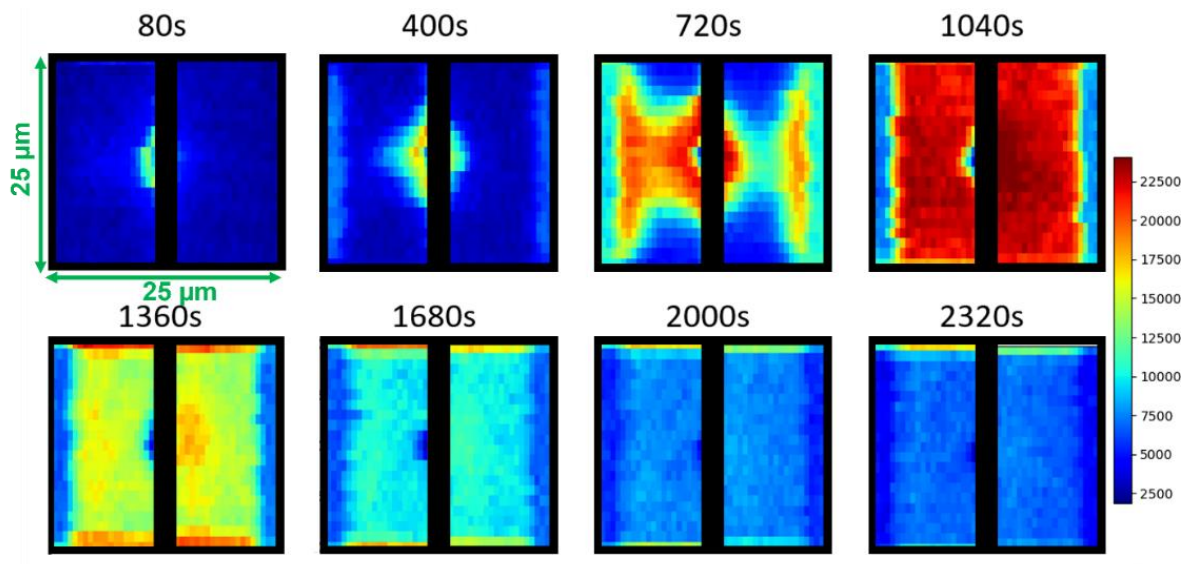


Figure 5.19 : Évolution spatiale des cartographies XEOL réalisées en post-irradiation aux rayons X en fonction du temps.

Les cartographies de fluorescence X sont très bruitées et montrent un déficit local d'iode et de brome au centre de la cartographie, i.e. dans la zone irradiée pendant le time scan, mais aucune autre variation locale pendant toute la durée de l'expérience.

Les cartographies de photoluminescence montrent en revanche une évolution spatiale très hétérogène. En effet, sur la première cartographie de XEOL réalisées en post-« time scan », on observe une auréole de forte intensité autour du point d'impact qui présente une intensité moindre (bien que les problèmes d'acquisition empêchent de visualiser correctement le centre). Dans les cartographies suivantes, une deuxième zone d'intensité plus importante apparaît sur les côtés gauche et droit, puis s'étend vers le centre jusqu'à le rejoindre et former une zone de plus forte intensité homogène. Le signal diminue ensuite de manière homogène partout sauf sur les bords haut et bas de la cartographie, jusqu'à ce que ces zones, à leur tour, diminuent d'intensité.

Tout d'abord, on note que l'intensité de XEOL est exaltée autour du point d'impact du « time-scan » au départ. Cela peut s'expliquer par le fait que cette zone a été irradiée par la « queue » du faisceau focalisé, moins intense, et peut donc se trouver sur le pic de XEOL. Par ailleurs, il est remarquable de voir que les bords de cette série de cartographies de photoluminescence ont des comportements particuliers. En réalité, pour réaliser les cartographies dans ces mesures,

l'échantillon ne se déplace pas à vitesse constante dans le faisceau, mais décrit des lignes horizontales à différentes hauteurs. Lors du demi-tour en bout de ligne, l'échantillon inverse son mouvement en passant par un point de vitesse nulle, de sorte que le temps d'exposition sur les bords droit et gauche est plus important que dans les autres zones où l'exposition est relativement homogène. Les bords supérieurs haut et bas sont en revanche moins éclairés que les autres parce qu'ils subissent moins de recouvrement. Ce que l'on observe confirme à nouveau ici que le signal de XEOL dépend de la dose reçue en chaque point, et décrit le même profil d'augmentation puis de diminution du signal, de manière plus ou moins retardé suivant la dose reçue.

Pour s'en convaincre, on peut tracer l'évolution des intensités de PL dans plusieurs régions d'intérêt de ces cartographies. La [Figure 5.20](#) montre une étude portée sur quelques régions particulières. Pour réaliser cette analyse, une ROI (encadrée bleu, jaune, vert puis rouge) est définie sur l'ensemble des cartographies de la série afin de sommer les intensités de la région sélectionnée.

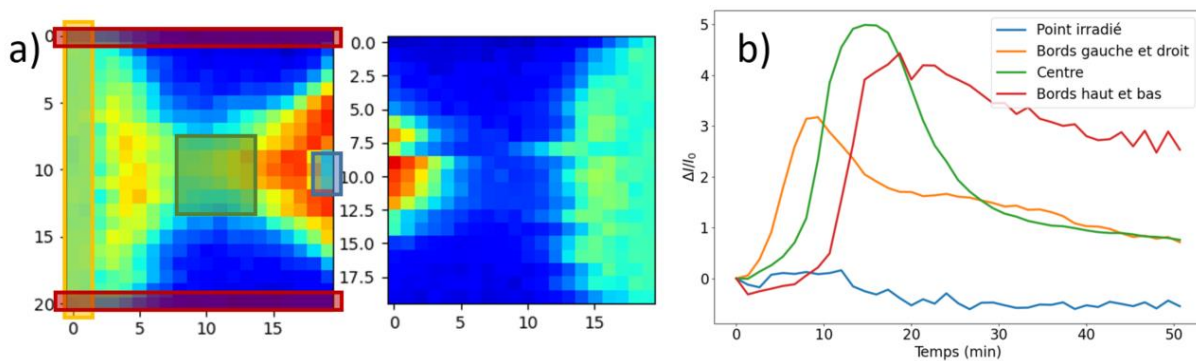


Figure 5.20 : Étude des évolutions des signaux XEOL intégrés sur des régions d'intérêts (ROI) : (a) Représentation des ROI sélectionnés. (b) Signaux intégrés des XEOL dans les ROI.

On voit clairement que le pic de XEOL apparaît plus ou moins tardivement suivant la dose reçue en chaque zone. Le point irradié évolue peu en intensité, ce qui s'explique par le fait que l'intensité XEOL était déjà à sa valeur minimale en fin de time scan. Durant l'acquisition des

cartographies, le faisceau X passe plus de temps sur les bords droit et gauche, donc le pic de XEOL apparaît plus tôt qu'ailleurs... De même, le pic apparaît plus tardivement sur les bords haut et bas.

5.2.2.4 Conclusion d'expérience

Cette expérience exploratoire a permis de développer un dispositif, intégrable dans les stations expérimentales de la ligne de lumière NANOSCOPIUM, dédié à l'étude du signal de photoluminescence induit par les rayons X. Ces travaux permettent d'apporter une nouvelle modalité de mesure dédiée à l'étude des propriétés électroniques des pérovskites halogénées. Cette première expérience exploratoire, qui s'est déroulée sur la station CX1, a montré que le dispositif de XEOL permet de réaliser des mesures de «time scan» et des cartographies de résolution spatiale micrométrique par le couplage des modalités de μ -XRF et de μ -XEOL. Cependant, le dispositif développé nécessite plusieurs ajustements sur plusieurs aspects identifiés durant l'expérience. L'optique de focalisation des rayons X utilisées limite la taille du faisceau à $2\mu\text{m}$, et l'espace disponible entre la FZP et l'échantillon limite l'énergie de travail du faisceau X à 14.5 keV. Cette énergie a tout de même permis de sonder les éléments halogénés ainsi que le plomb. Par la suite, les méthodes d'alignement pour chacun des dispositifs proposés (avec/sans fibre optique) devront être améliorés, car les translations manuelles restent délicates à manipuler et l'étape montage/démontage de la caméra Basler peut modifier l'alignement. Durant l'acquisition des cartographies de photoluminescence, on a observé un problème dans l'enregistrement des données, limitant la résolution à un point sur deux. Ceci est dû à un problème d'intégration du dispositif XEOL l'architecture FLYSCAN, qui a été corrigée pour les mesures présentées dans la suite. Les résultats de time scan ont montré que l'évolution du ratio I:Pb, Br:Pb et le signal de photoluminescence sont différentes selon les ouvertures des fentes du second point source. La dose des rayons X dans l'air semble avoir un impact important sur les dynamiques élémentaires et sur les propriétés d'émission. Cependant, pour une mesure contrôlée de la dose, des données sont manquantes, comme la taille précise du faisceau et le flux de photons, cette station n'étant pas équipée de moniteur d'intensité, en amont de l'échantillon. De plus, l'ajustement du flux par l'ouverture des fentes du second point source induit un changement de taille de faisceau X.

Finalement, l'ensemble de cette expérience a permis de déceler plusieurs problématiques qui nous ont amené à consolider le dispositif afin qu'il puisse être intégré sur la station CX3 ouverte aux utilisateurs. Le nouveau montage issu de ces améliorations est présenté dans la suite de ce chapitre.

5.3 EXPERIENCE AVEC UN DISPOSITIF DE MESURE DE COUPLAGE PL/XRF OPTIMISE

L'expérience exploratoire sur la ligne de lumière CX1 a soulevé plusieurs problématiques concernant les étapes d'alignement et de détermination de la dose incidente sur les échantillons. Après avoir décrit l'appareillage déployé pour mettre en place la modalité du nano-XEOL sur la station expérimentale CX3, je poursuivrai avec le plan d'expérience ainsi que les résultats obtenus.

5.3.1 Dispositif n-XEOL

5.3.1.1 Présentation du dispositif n-XRF/n-XEOL sur la station CX3

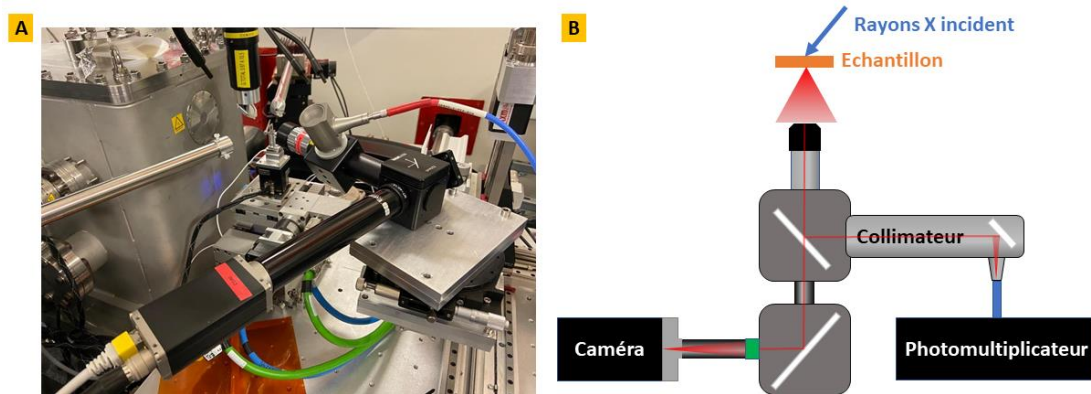


Figure 5.21 : A) Dispositif n-XRF/n-XEOL sur la station CX3 équipée de miroirs KB B) Schéma du principe de fonctionnement du dispositif nano-XEOL.

Le montage sur la station CX3 est composé, comme précédemment, de miroirs KB focalisant le faisceau X sur l'échantillon avec des tailles de l'ordre de 100 nm. Les deux détecteurs SDD sont placés en amont de l'échantillon de part et d'autre du faisceau (cf. [Figure 5.21-A](#)). Le nouveau dispositif de nano-XEOL est quant à lui placé en aval de l'échantillon, décalé par rapport au faisceau direct transmis de quelques degrés. Cette nouvelle version du

dispositif XEOL permet de pouvoir utiliser simultanément la caméra Basler et le détecteur XEOL. Ce dernier est composé d'un objectif de microscope dont le grandissement est x10 fixé sur une enceinte optique qui contient une lame semi-réfléchissante (70/30) inclinée à 45 degrés par rapport à l'axe optique. Elle permet de distribuer 70% du signal vers la deuxième enceinte optique composée d'un miroir qui transmet la totalité du signal focalisé vers la caméra Basler à travers une lentille MT4, et 30% du signal est dirigé vers le photomultiplicateur via un collimateur qui focalise le flux de photons visibles sur la fibre optique (cf. *Figure 5.21-B*). Ici, nous utilisons le même collimateur que celui utilisé lors des expériences sur CX1, la fibre de 400 nm de chez Ocean Optics identifiée comme étant celle qui permet d'optimiser le flux détecté et un photomultiplicateur prêté par le Laboratoire de physique du solide (R928 Hamamatsu). Nous n'avons pas pu de nouveau utiliser le PM H7722-40, car celui-ci étant non disponible au prêt durant cette période. Cependant, bien que le R928 soit bien plus ancien, il possède une bande passante plus large que celui utilisé précédemment, couvrant la gamme 185-900 nm. Le gain est ajustable selon la tension appliquée sur l'anode (cf. *Figure 5.22*).

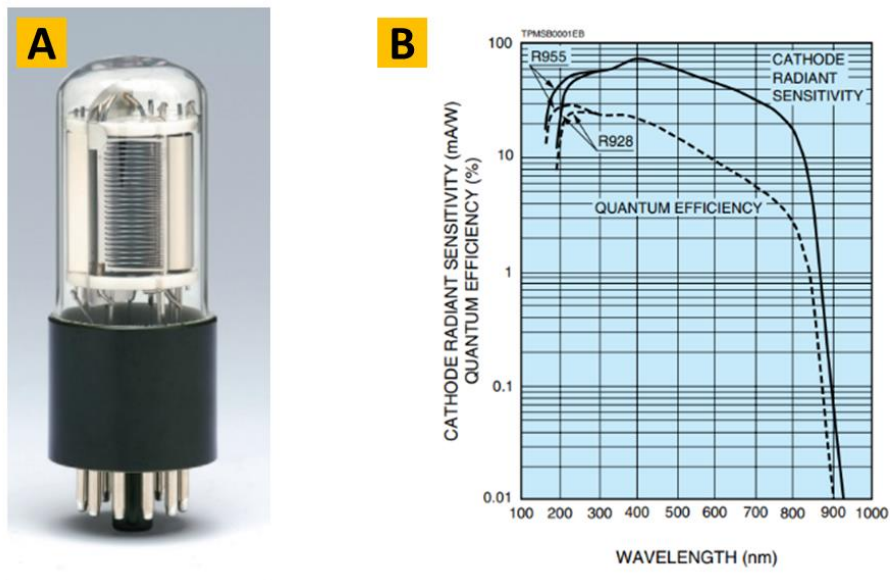


Figure 5.22 : A) Photomultiplicateur Hamamastu. R928 B) Rendement quantique du PMT.

L'ensemble de ce dispositif est positionné sur un axe de rotation (Rz) et trois axes de translation (Rx, Ry, Rz) motorisés. Les axes de translations et rotation permettent un ajustement fin de la position du dispositif afin d'aligner l'objectif sur la zone d'impact des rayons X sur l'échantillon. Ce montage a l'avantage de proposer un alignement du dispositif robuste permettant l'injection d'un laser d'alignement dans la fibre optique et de visualiser simultanément l'image du faisceau focalisé sur l'échantillon avec la caméra Basler.

Description d'expérience

Le dispositif décrit dans le paragraphe précédent est utilisé pour étudier un film de pérovskites TC-MHP/Si₃N₄ par le couplage multimodal n-XRF/n-XEOL sur la station CX3 de NANOSCOPIUM. L'énergie de travail est fixée à 18.35 keV et le faisceau X est focalisé sur l'échantillon par les miroirs KB pour obtenir une taille de faisceau focalisé de 100nm. Cette station expérimentale est équipée d'une diode permettant de mesurer le flux de photons X et ainsi, de calculer la dose incidente sur l'échantillon pendant l'expérience. Durant cette investigation, des séries de « time scan » pour plusieurs doses de rayons X dans l'air sont réalisées sur un échantillon TC-MHP/Si₃N₄ placé dans la mini-enceinte sous flux d'azote sur plusieurs positions différentes séparées de 50µm afin d'accroître la statistique de mesure. Ensuite, une série de cartographies de 20 x 20 µm² sera réalisée autour de certaines zones d'impact.

Durant l'expérience exploratoire dans la station expérimentale CX1 exposée précédemment, la dose incidente sur l'échantillon était ajustée par l'ouverture de fentes du second point source, ce qui a pour conséquence de changer la taille du faisceau focalisé. Pour s'affranchir de cet effet, dans cette expérience, les fentes du second point source sont fixées à 200(V) x 500(H) µm puis des atténuateurs en aluminium d'épaisseurs différentes (1 mm, 2 mm, 2.5 mm puis 3 mm) sont placés sur l'axe du faisceau X, ce qui permet de jouer sur la dose de rayons X reçue par l'échantillon tout en conservant la taille du faisceau X. Le moniteur d'intensité présent sur l'environnement expérimental permet de déterminer le flux de photons incident pour chacune des configurations, avec les différents filtres. Les «time scans» sont réalisés avec des épaisseurs d'atténuateurs dégressives de manière à commencer par les faibles doses d'irradiation de l'échantillon. La distance des détecteurs SDD est ajustée plus ou moins loin de l'échantillon

pour éviter qu'ils ne saturent.

5.3.3 Résultats

5.3.3.1 Spectre de fluorescence X

Dans un premier un spectre total issu d'une mesure réalisée sous flux d'azote avec un atténuateur de 2 mm d'épaisseur placé sur l'axe du faisceau X est présenté sur la *Figure 5.23*.

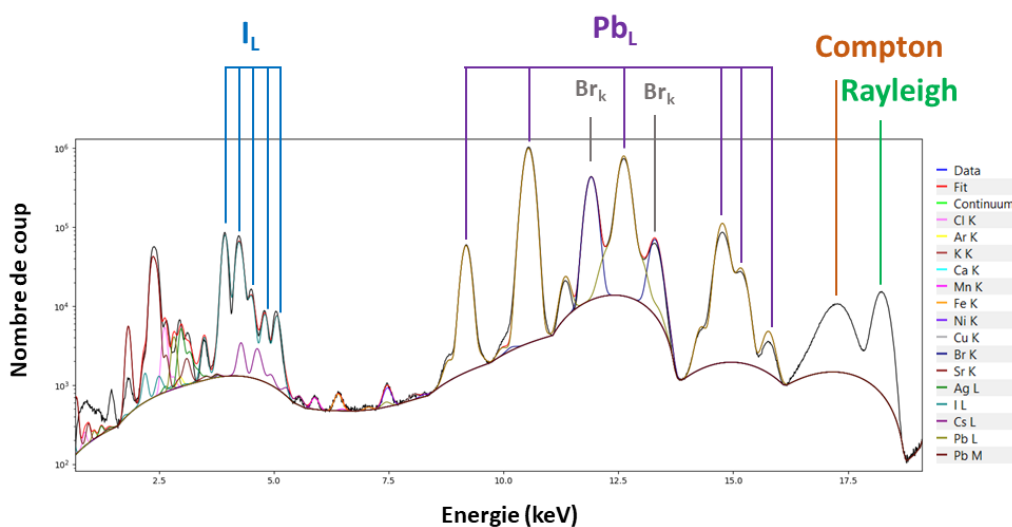


Figure 5.23 : Spectre XRF mesuré avec une énergie de travail de 17.5 keV et calibré par le logiciel PyMCA.

Ce spectre est en tous points similaire à celui obtenu lors des précédentes expériences sur des TC-MHP réalisées dans les mêmes conditions sur CX3.

5.3.3.2 Etude évolution élémentaire et de photoluminescence par mesure de «time scan »

Des séries de « time scan » sont réalisées pour chaque valeur d'atténuation pour étudier l'influence de la dose de rayons X sur les signaux de XRF et de XEOL. Plusieurs mesures de « time scan » sont réalisées pour chaque valeur d'atténuation en différentes positions de l'échantillon, puis moyennées, de manière à améliorer le signal obtenu dans chaque configuration. De plus, pour réaliser cette mesure et obtenir un temps «zéro» du « time scan »,

l'obturateur a été ouvert par une séquence automatique permettant de synchroniser l'ensemble des mesures. Les transmissions correspondant à chaque valeur d'atténuation ainsi que le nombre de mesures de « time scan » réalisées pour chaque valeur d'atténuation est donné sur le [Tableau 5.4](#).

Épaisseur de filtre d'aluminium (mm)	Transmission à 18.35 keV (%)	Nombre de « time scans » réalisés
0	100	1
1	33.1	2
2	10.9	10
2.5	6.3	11
3	3.6	26

Tableau 5.4 : Transmission des rayons X à 18.35 keV et nombre de «time scan» réalisé pour chaque épaisseur de filtre en aluminium.

Comme dans la [section 5.2.2.3](#), les signaux de XRF ont été analysés élément par élément. Cependant, cette fois, il est important de noter que lorsqu'on utilise le plein faisceau, ou seulement 1mm d'aluminium (33.1% de transmission), le signal du plomb, considéré comme la référence dans toutes nos expériences, est fortement affecté par le faisceau X, comme présenté sur la [Figure 5.24.A](#). Outre les quelques premiers points de mesures lors des premières secondes d'acquisition, le signal XRF du plomb décroît linéairement avec une pente d'autant plus faible (en valeur absolue) que l'atténuation du faisceau est grande. Un ajustement des données sur le plomb, réalisé en utilisant un produit d'exponentielle décroissante (reproduisant la décroissance rapide observée les premières secondes) et d'une fonction linéaire reproduisant les variations aux temps long, reproduit parfaitement la tendance observée. La valeur de la pente de la décroissance du signal XRF du plomb évolue de manière linéaire avec la transmission des rayons X à travers les filtres d'aluminium, comme montré sur la [Figure 5.24.B](#). Par ailleurs, des fluctuations importantes d'intensité autour de la décroissance linéaire apparaissent pour les « hautes doses » de rayons X (sans atténuation ou 1mm d'aluminium).

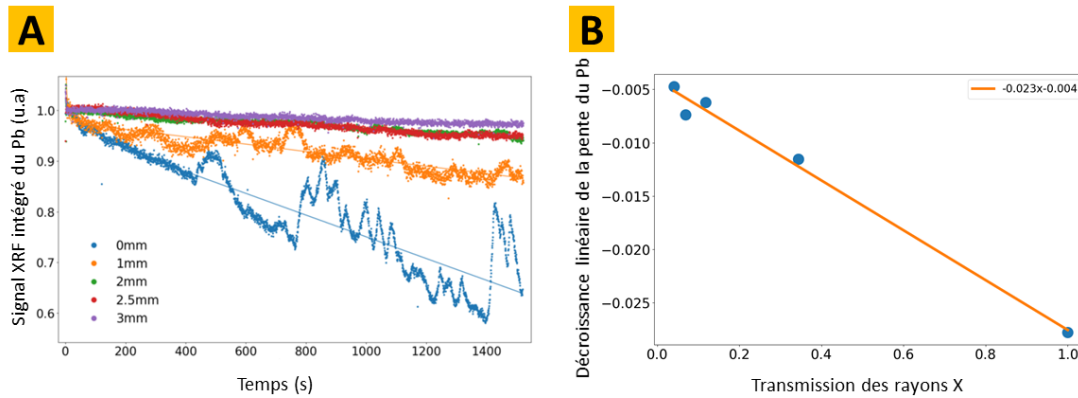


Figure 5.24 : A) Évolution de l'intensité du plomb en fonction du temps avec différentes épaisseurs d'atténuateurs. B) Décroissance linéaire des pentes du plomb obtenue par l'ajustement des courbes XRF en fonction de la transmission des rayons X.

Ces fluctuations sont superposables à celles mesurées sur le signal de Rayleigh, qui est lui-même proportionnel à la quantité de matière en jeu. La [Figure 5.25.A](#) montre que le rapport Pb/Rayleigh est globalement constant, quelle que soit la valeur d'atténuation utilisée. La dépendance linéaire de la décroissance du signal du plomb et de Rayleigh semble indiquer que les variations observées sont globalement proportionnelles à la dose reçue de rayons X. Pour s'en convaincre, on peut tracer les signaux XRF obtenus sur le plomb pour chaque valeur d'atténuation en fonction de la dose intégrée calculée dans chaque configuration (cf. [Figure 5.25.B](#)). Les mesures sont effectivement superposables et on peut donc en conclure que les couches de pérovskites sont progressivement dégradées avec la dose reçue. Il faut donc s'assurer de rester dans un régime de doses intégrées faibles pour les expériences réalisées en faisceaux focalisés pour rester dans un régime de faible dégradation. Néanmoins, le plomb reste une bonne référence stœchiométrique, puisque ses variations suivent celles de la quantité de matière globale.

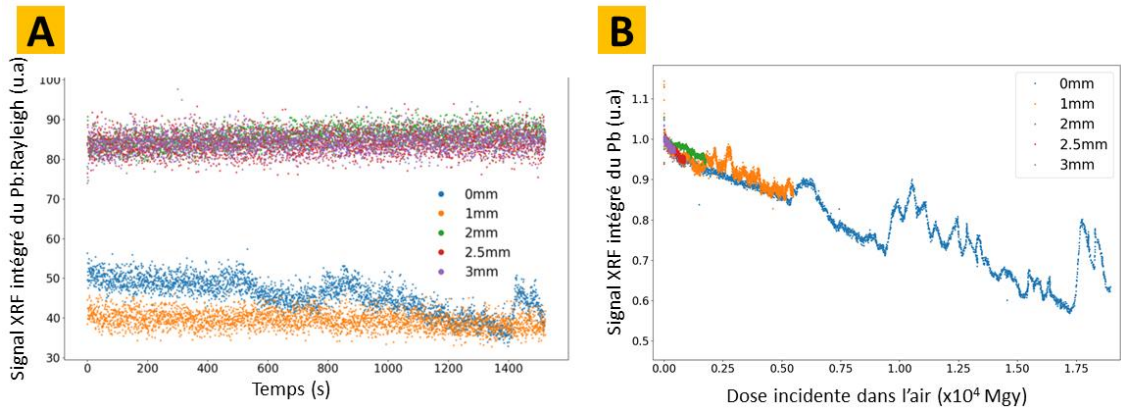


Figure 5.25 : A) Évolution du signal XRF du pic de Pb:Rayleigh en fonction du temps à différentes épaisseurs d'atténuateurs. B) Évolution de l'intensité intégrée du plomb en fonction de la dose incidente dans l'air à différentes épaisseurs d'atténuateurs.

L'analyse des signaux XRF des halogènes peut donc se faire en référence au plomb comme dans les parties précédentes, en se rappelant que pour les mesures réalisées sans atténuation, l'échantillon subit une dégradation importante. La [Figure 5.26](#) montre l'évolution des signaux XRF de brome et d'iode relativement au plomb, et normalisés par la valeur initiale.

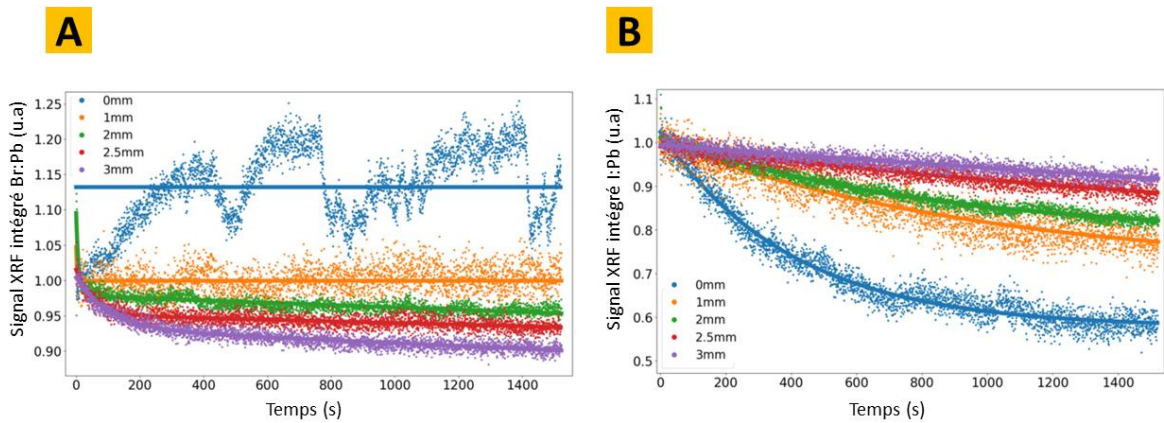


Figure 5.26 : Évolution élémentaire pendant le « time scan » : A) Courbe du signal XRF Br:Pb en fonction du temps. B) Courbe du signal XRF I:Pb en fonction du temps.

Tout d'abord, concernant le rapport Br:Pb, on observe une décroissance du signal dans le temps pour quasiment toutes les valeurs d'atténuation. Une exception à ce comportement est rencontrée pour la mesure faite avec le faisceau non atténué, où le rapport Br:Pb présente des fluctuations importantes, liées à celles de la courbe du plomb seul. Pour les autres valeurs d'atténuation, le signal décroît d'autant plus lentement que le faisceau est atténué, et une saturation est atteinte d'autant plus rapidement que le faisceau est intense. Les valeurs atteintes lors de la saturation semblent plus basses pour les fortes atténuations, mais ce résultat doit être pris avec précaution, car la décroissance du signal se produit très rapidement, et probablement plus rapidement que la résolution temporelle de cette mesure pour les intensités les plus élevées. On note cependant que la valeur de saturation correspond à une diminution de 10% au maximum, en accord avec les mesures présentées précédemment.

Le rapport I:Pb présente lui aussi une décroissance dans le temps, avec une dynamique beaucoup plus lente que le Br:Pb. À nouveau, la décroissance est d'autant plus lente que le faisceau X est atténué, avec une forte variation relative dans les cas où le faisceau n'est pas atténué, atteignant 60% en fin de mesure. Cela correspond à nouveau aux observations des expériences discutées dans la [section 4.3.1.1](#), avec une dynamique de l'iode plus lente que celle du brome, mais avec des variations beaucoup plus significatives.

Ces courbes peuvent être ajustées par une exponentielle décroissante de type : $Ae^{-t/\tau} + B$. Les résultats de ces ajustements sont tracés en traits pleins sur la [Figure 5.26](#), et les temps caractéristiques τ sont tracés pour le rapport Br:Pb et I:Pb en fonction de la transmission des rayons X sur la [Figure 5.27](#). Les temps caractéristiques d'évolution du signal I:Pb sont presque 2 ordres de grandeur plus grands que pour Br:Pb. Par ailleurs, on peut voir que les temps caractéristiques sont linéaires en fonction des rayons transmis à travers les filtres en échelle log-log, ce qui signifie que ces temps caractéristiques suivent une loi de puissance en fonction de l'intensité des rayons X, avec un coefficient $\alpha_{Br} = -0.885$ et $\alpha_I = -1.785 \approx 2\alpha_{Br}$.

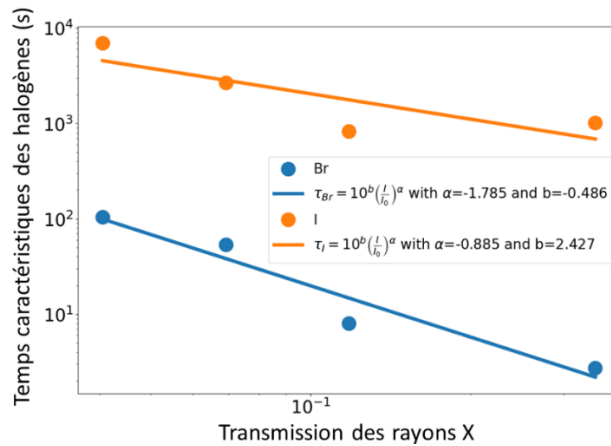


Figure 5.27 : Temps caractéristiques des halogènes d'iode et de brome en fonction de l'atténuation des rayons X tracé sur une échelle log-log.

Comme pour le signal XRF du plomb, on peut tracer les évolutions des signaux Br:Pb et I:Pb en fonction de la dose intégrée pour chaque valeur d'atténuation (cf. [Figure 5.28](#)). Pour l'iode, on a une très bonne correspondance des différentes mesures lorsqu'elles sont tracées en fonction de la dose, montrant que l'effet observé de décroissance du signal d'iode est directement relié à la dose des rayons X, quelle que soit les conditions expérimentales. Concernant le brome, la superposition est moins claire (le cas du plein faisceau mis à part), mais comme mentionné précédemment, la dynamique initiale étant très rapide, il est possible que pour les trop fortes doses, on n'arrive pas à suivre l'évolution lors de notre mesure aux temps inférieurs à la seconde.

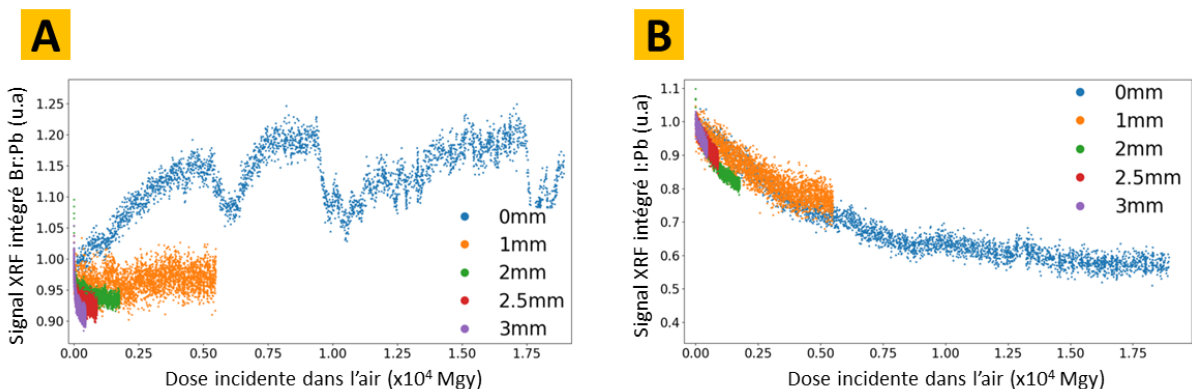


Figure 5.28 : A) Évolution du rapport d'intensité XRF Br:Pb en fonction de la dose incidente intégrée. B) Évolution du rapport d'intensité XRF I:Pb en fonction de la dose incidente intégrée.

Pour le XEOL, mesuré en même temps que la XRF, le signal décroît fortement et très rapidement pour les deux valeurs d'atténuation les plus faibles. Les courbes d'évolution dans le temps, tracées sur la [Figure 5.29](#) peuvent s'ajuster parfaitement avec une décroissance en loi de puissance. Cela se vérifie très bien sur les courbes tracées en échelle log-log, qui montrent une décroissance linéaire.

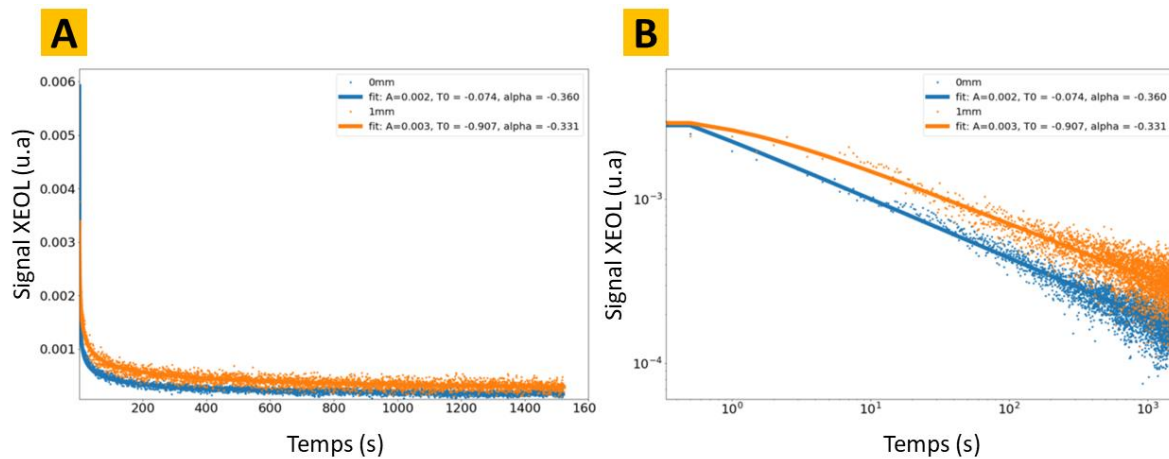


Figure 5.29 : Mesure du signal XEOL en fonction du temps dont A) est tracé sur une échelle linéaire et B) sur une échelle log-log.

Pour les faisceaux de rayons X plus atténués, on retrouve un pic de luminescence qui apparaît d'autant plus tard que le faisceau de rayons X est atténué. L'ensemble des courbes obtenues dans toutes les configurations est tracé sur la [Figure 5.30](#), avec un zoom sur les temps courts. Ces pics apparaissent d'autant plus tard que le faisceau est atténué, ce qui laisse penser qu'à nouveau, l'effet doit pouvoir être relié à la dose de rayons X reçus. Par ailleurs, pour les deux cas où le flux de rayons X est le plus important (0mm et 1mm d'aluminium), ce pic n'apparaît pas clairement, ou très faiblement. Étant donné que ces deux courbes ont été obtenues avec seulement 1 et 2 mesures respectivement, il est possible que l'effet soit moindre aux positions de mesure choisies, l'échantillon étant inhomogène (voir les cartographies dans le paragraphe suivant). Les inhomogénéités peuvent également expliquer pourquoi l'intensité obtenue sur ces différents pics varie autant pour les autres cas également.

Ces courbes peuvent néanmoins être ajustées pour déterminer le temps caractéristique de la décroissance globale, ainsi que celui de l'augmentation du signal donnant lieu au pic de XEOL. Pour cela, on utilise la somme d'une loi de puissance, décrivant la décroissance globale du signal, et d'une exponentielle croissante, reproduisant le pic de XEOL : $A_1 t^\beta - A_2 e^{-\frac{t}{\tau}} + B$. Ces ajustements donnent une bonne correspondance avec les données mesurées à part pour la tendance aux temps longs obtenue avec le filtre de 3mm.

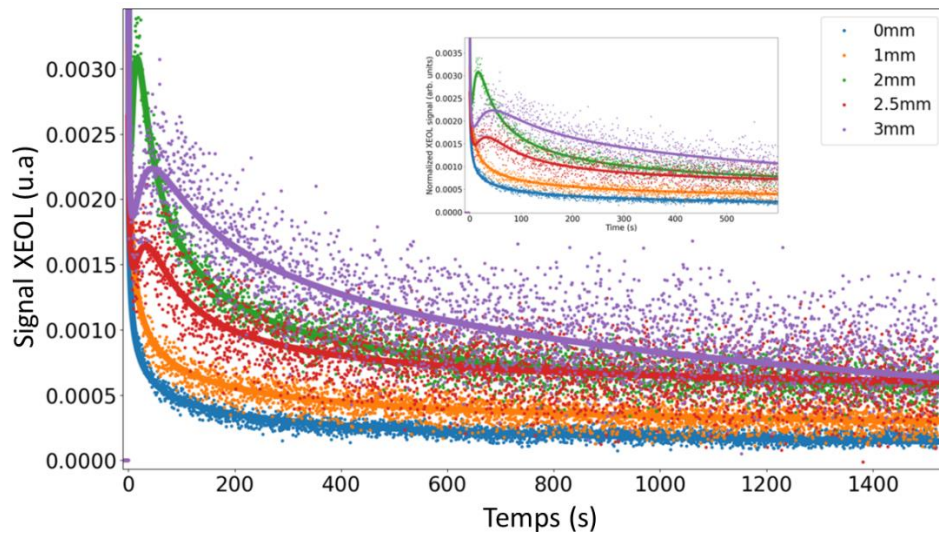


Figure 5.30 : Signal XEOL en fonction du temps pour différents atténuateurs.

Les coefficients extraits de ces ajustements, en particulier la puissance β extraite de la loi de puissance utilisée pour ajuster la décroissance générale, ainsi que le temps caractéristique τ de l'exponentielle croissante utilisée pour les cas où un pic de XEOL apparaît (2mm, 2.5mm et 3mm de filtres d'aluminium), sont tracés en fonction de la transmission des rayons X sur la [Figure 5.31](#). Outre la valeur β obtenue pour le filtre de 3mm, la courbe des valeurs de β tracée en échelle log-log est linéaire avec la transmission des rayons X, comme pour les temps caractéristiques trouvés pour la décroissance exponentielle des signaux XRF de brome et d'iode. Par ailleurs, le temps caractéristique τ de l'exponentielle croissante donnant lieu au pic de XEOL est linéaire avec la transmission des rayons X.

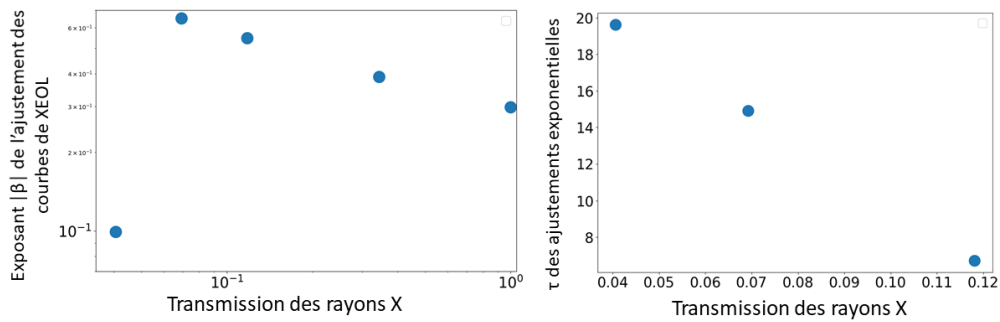


Figure 5.31 : Valeurs des exposants β et taux obtenus par les ajustements des courbes de XEOL en fonction de la transmission des rayons X.

Lorsque le signal de XEOL obtenu pour chaque configuration expérimentale est tracé en fonction de la dose intégrée, cette fois encore les courbes mesurées se superposent parfaitement, et le pic de XEOL observé apparaît pour la même dose intégrée, comme montré sur la [Figure 5.32](#). Ce pic étant lié au blocage des canaux de recombinaison non-radiative des excitons, on peut en conclure que la dynamique de ce processus est indépendante du flux de rayons X, mais s'opère de la même manière quelle que soit le flux, et ne dépend que de la dose reçue.

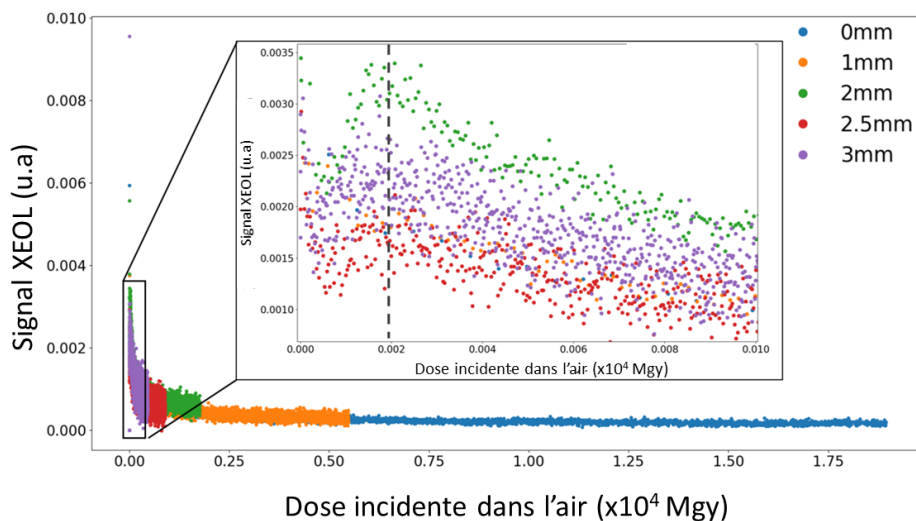


Figure 5.32 : Signal XEOL en fonction de la dose incidente dans l'air pour différentes épaisseurs d'atténuateur avec un grandissement aux temps courts.

5.3.3.3 Acquisition de cartographies XRF/n-XEOL

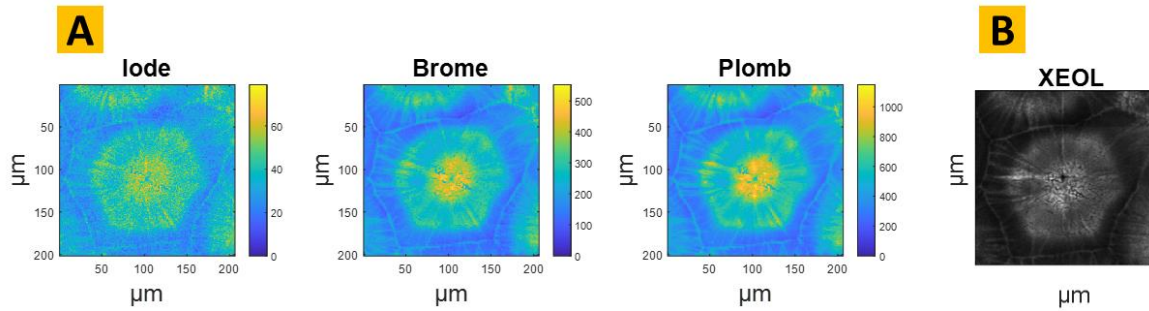


Figure 5.33 : Cartographie de dimension 200x200 μm avec une résolution de 1 μm et un temps d'acquisition de 15 ms : A) Cartographie XRF élémentaire de l'iode, brome et plomb. B) cartographie XEOL.

Une cartographie de fluorescence X couplée au nano-XEOL de 200x200 μm est réalisée avec une résolution de 1 μm et un temps d'acquisition par point de 50 ms/point autour d'une zone irradiée à basse dose (atténuateur = 3mm) (cf. [Figure 5.33](#)). Les images montrent que l'échantillon a une morphologie très particulière avec des grains de très grande taille dans lesquels on peut distinguer une structure d'aiguilles poussant dans la direction radiale par rapport au centre du grain. Des parois de domaines apparaissent également très clairement avec un contraste plus élevé pour tous les éléments. L'image obtenue en XEOL montre la même morphologie pour l'émission, les zones les plus concentrées en pérovskite émettant plus. Par contre, la zone irradiée par les rayons X durant le « time scan » n'apparaît clairement que sur l'image de XEOL et pas sur les images XRF. On peut également voir deux traînées verticale et horizontale autour de la zone irradiée, probablement liée des traînées contenues dans le faisceau direct, et ayant conduit à une augmentation locale de la valeur de XEOL.

5.3.2.1 – Conclusion d'expérience nano-XEOL

L'ensemble des mesures réalisées dans cette expérience, qui permet de suivre la dose intégrée sur l'échantillon quel que soit le flux de rayons X utilisé, nous montre que tous les effets liés aux rayons X seuls, observés sur les signaux XRF et sur le XEOL, dépendent uniquement de la dose intégrée. Ceci s'applique à la dégradation des couches elles-mêmes (diminution de la quantité de matière), à l'évolution des quantités d'halogènes relativement au

plomb, traduisant un phénomène d'appauvrissement des deux éléments iode et brome au cours de l'exposition aux rayons X, ainsi que les propriétés d'émission et de blocage des canaux de désexcitation non-radiative.

Ces mesures nous montrent donc que l'étude de matériaux sensibles, tels que les couches de pérovskites, doivent être réalisées à très faible dose pour ne pas altérer les propriétés physico-chimiques intrinsèques. Ceci est particulièrement vrai pour toutes les expériences basées sur l'utilisation de nano-faisceaux en grands instruments.

Ce montage couplant les modalités de nano-XRF et nano-XEOL optimisé permet donc de réaliser des cartographies élémentaires et de luminescence, et d'accéder à des informations physico-chimiques particulièrement intéressantes à recouper pour des systèmes présentant des propriétés électroniques liées à la composition chimique locale. Par ailleurs, une méthode de détermination de l'effet de la dose est proposée, révélant l'influence majeure du faisceau X nanofocalisé sur des matériaux sensibles pouvant conduire à la dégradation rapide des échantillons ou à des processus de migration ionique. Il est donc important de bien comprendre l'influence de bien caractériser l'influence de la sonde sur les mesures pour toute étude dans ces conditions expérimentales.

Références

1. Si PIN photodiode S3590-09 | Hamamatsu Photonics. <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/optical-sensors/photodiodes/si-photodiodes/S3590-09.html>.
2. High Precision Positioning, Automation and Metrology Solutions - SmarAct. <https://www.smaract.com/en/>.
3. DeQuilettes, D. W. *et al.* Photo-induced halide redistribution in organic–inorganic perovskite films. *Nat. Commun.* **7**, 1–9 (2016).

6 CONCLUSION

Les pérovskites hybrides multi-cations et à halogènes mixtes (TC-MHP) suscitent un intérêt majeur dans le domaine des applications photovoltaïques. Bien que la composition chimique de ce matériau permette d'obtenir une certaine robustesse structurale et électronique lorsqu'il est soumis à une source de lumière visible, il réside toujours des instabilités des performances photovoltaïques. Afin d'étudier ces phénomènes d'instabilité, j'ai utilisé et également développé tout un ensemble de méthodologies instrumentales et analytiques, basé sur la fluorescence X, la diffraction X et la photoluminescence.

Une première série d'expériences de fluorescence X que j'ai menée avec un instrument de laboratoire a permis d'observer à l'échelle millimétrique une variation de la composition chimique des films de TC-MHP lorsqu'ils sont éclairés. En effet, un appauvrissement de la proportion d'iode est constaté sous illumination, tandis que le brome et le plomb restent très stables. On s'est également intéressé à la structure cristallographique de notre échantillon en utilisant un diffractomètre de laboratoire. On a pu identifier une phase cubique avec un paramètre de maille de 6.2541 Angstrom. Afin de compléter notre étude, nous avons réalisé une mesure de spectrométrie par photoluminescence pour déterminer le gap du matériau. Une analyse spectrale a permis de l'estimer à 1.63 eV comme attendu.

Comme les propriétés structurales, chimiques et électroniques de nos matériaux sont intrinsèquement liées à des échelles nanométriques, j'ai utilisé et également développé des techniques de nano-imagerie X permettant de cartographier simultanément la composition élémentaire, la structure cristallographique ainsi que les propriétés de luminescence des films de TC-MHP. Pour cela, j'ai réalisé une grande partie de mon travail sur la ligne NANOSCOPIUM du synchrotron SOLEIL.

Dans une première expérience en synchrotron, je me suis intéressé à l'effet de l'éclairage sur la composition et la distribution chimique sur une semi-cellule solaire en utilisant la technique de nano-imagerie de fluorescence X. Nous avons observé une variation de la proportion chimique

des halogènes ainsi qu'un changement de leur distribution spatiale lorsque le matériau est illuminé par de la lumière blanche avec une densité de puissance de 5 mW/cm². Nos analyses montrent que la proportion d'iode croît de 70% tandis que celle du brome décroît de 50%. De plus, la résolution spatiale de 150 nm permet d'observer la formation de régions enrichies en iode (clusters). Une fois que la semi-cellule solaire cesse d'être illuminée, les proportions globales ont tendance à retrouver leur valeur initiale, mais les régions enrichies en iode persistent. Par ailleurs, les chimistes qui synthétisent la couche de pérovskite s'interrogent sur sa stœchiométrie. Nous avons donc réalisé un travail de quantification à partir des spectres de fluorescence X. Cela a permis de déterminer la stœchiométrie globale à l'état initiale : $\text{Pb}(\text{I}_{0.93}\text{Br}_{0.14})_3$. Afin d'évaluer la stœchiométrie dans les clusters, j'ai réalisé une méthode de traitement d'image, basé une analyse statistique, permettant de réaliser cette quantification localement. On détermine ainsi que la stœchiométrie associée à l'ensemble des clusters est : $\text{Pb}(\text{I}_{0.63}\text{Br}_{0.06})_3$. Dans cette expérience, les phénomènes d'instabilité, globale et locale, de la composition chimique des films de pérovskite ont été clairement observés et quantifiés. Cependant, l'interprétation des processus physiques mise en jeu dans la formation des clusters est rendue encore plus complexe par le fait que le matériau est d'une part exposé à l'air ambiant durant l'expérience et d'autre part, déposé sur un substrat de verre épais. Afin de s'affranchir des effets pouvant être liés à une forte hygrométrie et/ou au phénomène de rétrodiffusion par le verre, la semi-cellule solaire est remplacée par un système composé d'un film de pérovskite déposé sur un substrat mince de nitrure de silicium. L'ensemble est placé dans une enceinte sous flux que j'ai développée.

Les films de TC-MHP sont, avec cette nouvelle configuration, caractérisés par nano-XRF couplé à la nano-XRD afin de suivre simultanément et localement les évolutions de la composition chimique et de la structure cristallographique sous illumination visible et sous irradiation X. Cette étude a permis d'identifier une coexistence de la phase cubique et de la phase tétragonale ainsi que leur photo-sensibilité. En effet, seule la qualité cristalline des cristallites en phase cubique est affectée par l'irradiation X et d'autant plus avec l'illumination. Chimiquement, la proportion de brome reste constante et celle de l'iode décroît. Cette expérience permet de valider la mise en place d'une technique d'analyse multimodale XRF/XRD et ainsi de poursuivre son développement sur la station CX1. Cette dernière, actuellement en

construction, permettra de proposer des analyses cristallographiques et chimiques à très haute résolution spatiale sur des échantillons extrêmement variés.

Enfin, j'ai poursuivi les premières études de photoluminescence réalisées en laboratoire sur la ligne de lumière NANOSCOPIUM. Pour cela, j'ai développé la modalité de nano-XEOL que j'ai intégré sur les stations expérimentales. Cette technique est couplée avec la modalité de nano-fluorescence X afin de réaliser une série d'étude dédiée à l'effet de l'irradiation des rayons X sur les propriétés physico-chimiques d'un film de pérovskite. Nous avons clairement observé que les propriétés électroniques et chimiques sont liées aux doses de rayons X incidentes sur l'échantillon et elles peuvent être fortement affectées même pour de faibles doses cumulées. Ces résultats ont permis de quantifier la dose incidente cumulée avant de dégrader le film de pérovskite. Elle est évaluée à 20 Mgy. En plus des résultats obtenus, ce travail a permis de rendre fonctionnel le couplage multimodal XRF/XEOL sur la ligne de lumière NANOSCOPIUM.

À la suite des travaux réalisés au cours de cette thèse, plusieurs possibilités d'avancement sont possibles. À commencer par le dispositif de la diffraction des rayons X à haute résolution qui pourra être couplé de manière simultanée et à haute fréquence d'acquisition aux modalités de fluorescence X et de XEOL. Concernant cette dernière, quelques tentatives de spectres XEOL ont été réalisées, mais n'ont malheureusement pas abouti en raison de la difficulté de mise en œuvre technique. Malgré tout, le développement suit son cours et permettra dans un avenir proche de proposer à la communauté des utilisateurs de NANOSCOPIUM l'imagerie par spectrométrie XEOL que ce soit pour, bien évidemment, la science des matériaux que pour la géologie ou bien même la biologie.

Table des illustrations

Figure 1.1 : Structure de la jonction PN sous illumination.	15
Figure 1.2 : Spectre solaire ¹⁴ : Le spectre est représenté par la ligne continue noire émit par un corps noir idéal. Le spectre coloré en jaune représente le spectre extra-terrestre de la lumière solaire (masse d'air (AM) = 0) et le spectre rouge représente le spectre de la lumière solaire terrestre (masse d'air (AM)=1.5)).	15
Figure 1.3 : Représentation schématique d'une courbe J-V sous condition d'obscurité (traits discontinus noirs) et sous illumination (trait continu rouge). Le rectangle rouge représente la puissance de sortie maximum d'une cellule «Pmax» et le rectangle bleu est la puissance maximum produite par une cellule idéale «Pth». Le rapport des surfaces des deux rectangles permet de calculer de fill-facteur (FF). Le courant produit par une cellule sous illumination raccordée à elle-même, donc à tension nulle, est représentée par «Jsc» et la tension produite par la cellule à une densité de puissance nulle correspondante à la tension de circuit ouvert «Voc» ¹⁷ .	18
Figure 1.4 : Limite de rendement de Shockley-Queisser en fonction du gap en considérant le rayonnement solaire (AM 1,5 G) ²¹⁻²² .	20
Figure 1.5 : Rendements records des efficacités de cellules solaires et modules photovoltaïques depuis 1976 à 2022, classés par technologie ²⁴ .	21
Figure 1.6 : Classification des principales technologies de cellules solaires : Silicium cristallin, couches minces, Organique et hybride ²⁵ .	22
Figure 1.7 : Structure de cellule à six jonctions (AlGaInP/AlGaAs/GaAs/GaInAs/GaInAs/GaInAs) ayant atteint une efficacité de 47.1 % ³⁹ .	27
Figure 1.8 : A) Photographie d'un cristal de CaTiO ₃ . B) Structure générale d'une pérovskite avec A = Ca, B=Ti et C=O.	28
Figure 1.9 : Schéma de type de défauts dans un cristal : a) Défauts de Schottky. b) Défauts de Frenkel.	37
Figure 1.10 : Images MEB : Evolution de la morphologie photo-induite par lumière blanche sur un MAPI en fonction du temps.	39
Figure 2.1 : Schéma des mécanismes d'interactions photon/matière : Emission de photoélectron, électron Auger et photon de fluorescence.	49
Figure 2.2 : Section efficace d'éléments majoritairement présents dans la pérovskite : brome, iode, plomb en fonction de l'énergie de photon.	50
Figure 2.3 : Processus de désexcitation à la suite de l'absorption photoélectrique.	51
Figure 2.4 : Rendement de fluorescence associé à la couche K (ω_K) et à la couche L (ω_L) en fonction du numéro atomique.	51
Figure 2.5 : Diagramme de Perrin-Jablonski ⁷ .	53
Figure 2.6 : Illustration de la diffusion de Rayleigh.	54
Figure 2.7 : Facteur de diffusion atomique de l'iode.	55
Figure 2.8 : Illustration de la diffusion de Compton.	55
Figure 2.9 : Illustration de la loi de Bragg. Les rayons X incidents sur l'échantillon sont diffractés par une famille	

<i>de plans réticulaires du cristal de distance interréticulaire d si l'angle d'incidence ϑ satisfait la loi de Bragg (2.11)¹⁵.</i>	58
<i>Figure 2.10 : A) Tube à anode fixe. B) Tube à anode tournante.</i>	62
<i>Figure 2.11 : A) Photo aérienne du bâtiment d'extension de la ligne de lumière NANOSCOPIUM, B) Synoptique de la ligne.</i>	66
<i>Figure 2.12 : Schéma de principe de l'imagerie X multi-technique par balayage.</i>	68
<i>Figure 2.13 : EH2 : A) vue d'ensemble. B) Environnement échantillon de la station expérimentale CX3.</i>	69
<i>Figure 2.14 : Vue d'ensemble de CX1 actuellement en construction. Un bras robot permet de porter et d'orienter un détecteur 2D.</i>	69
<i>Figure 2.15 : A) Schéma d'un système Kirkpatrick-Baez composé de deux miroirs elliptiques qui focalisent un faisceau de rayons X incident sur la direction horizontale puis sur la direction verticale³⁴. B) Représentation d'une lentille de Fresnel composée de N anneaux concentriques dont le rayon du n-ième est R_N³⁵. C) Schéma des optiques de nano-focalisation des rayons X composées successivement du central stop (CS), de la lentille de Fresnel (FZP) et du sélecteur d'ordre (OSA)³⁵.</i>	71
<i>Figure 2.16 : Schéma de la méthode d'acquisition : en vert est représenté l'échantillon. Le point rouge est la position du nano-faisceau X focalisé et les flèches jaunes représentent les trajectoires des déplacements de l'échantillon pendant une acquisition de cartographie.</i>	73
<i>Figure 2.17 : A) Schéma d'une diode à dérive de charge où l'on peut voir en face avant la structure annulaire concentrique des électrodes. B) Photographie d'un SDD KETEK GmbH modèle VITUS H5.</i>	75
<i>Figure 2.18 : A) représentation d'un détecteur à pixels hybrides⁴⁵. B) Photographie du détecteur 2D EIGER.</i>	76
<i>Figure 2.19 : Spectre de fluorescence X mesuré et calibré avec le logiciel PyMCA.</i>	80
<i>Figure 2.20 : Image 2D de diffraction sur laquelle sont représentés les axes cartésiens (x et z), les axes polaires (ρ et ϕ), l'angle de diffraction 2θ, l'axe faisceau et la distance r entre l'échantillon et le détecteur 2D.</i>	81
<i>Figure 2.21 : A) Image de diffraction en coordonnées polaires. B) Diffractogramme après intégration suivant ϕ.</i>	81
<i>Figure 3.1 : A) Schéma d'un système de cellule solaire. Ce système est composé de ITO/PEDOT:PSS/Pérovskite) Photographie d'une semi-cellule solaire : Verre/ITO/PEDOT:PSS/Pérovskite élaboré sur un substrat de verre par voie chimique.</i>	90
<i>Figure 3.2 : A) Schéma d'un film mince d'une pérovskite de triple-cations mixtes halogénée sur un substrat de nitrure de silicium (Si_3N_4). B) Photographie d'une semi-cellules solaire : Verre/ITO/PEDOT:PSS/Pérovskite.</i>	92
<i>Figure 3.3 : A) Structure d'un cristal de $MAPbBr_3$. B) Simulation d'un diffractogramme de poudre de $MAPbBr_3$ réalisée avec le logiciel VESTA.</i>	94
<i>Figure 3.4 : A) Schéma du diffractomètre. B) Photographie du diffractomètre en laboratoire.</i>	95
<i>Figure 3.5 : Clichés d'anneau de diffraction réalisés pendant une acquisition $\vartheta/2\vartheta$ en laboratoire sur une semi-cellule solaire.</i>	96
<i>Figure 3.6 : A) Mesure d'un diffractogramme expérimental superposé sur une simulation de poudre d'un échantillon de TC-MHP. B) Ajustement du pic de diffraction du TC-MHP(211) avec un épaulement correspondant</i>	

à la couche d'ITO positionné de $2\theta=35.25$ par 2 gaussiennes. _____	97
Figure 3.7 : Dispositif de mesure de fluorescence X sur un échantillon de semi-cellule solaire : (a) Source de rayons X de Mo. (b) Echantillon semi-cellule solaire à base pérovskite. (c) Détecteur résolu en énergie. (d) Source de lumière blanche. _____	98
Figure 3.8 : Spectre de la source de lumière blanche utilisée pour la séquence d'irradiation des échantillons de pérovskites. _____	100
Figure 3.9 : Spectres de fluorescence X à l'état initial et à l'état final normalisé par le pic d'émission du plomb (après illumination à la lumière blanche et LASER. Observation d'une forte atténuation des pics d'émission d'iode. _____	101
Figure 3.10 : Evolutions élémentaires issues des étapes de photo-stimulation sur une semi-cellule solaire. ____	102
Figure 3.11 : Caractérisation par photoluminescence de l'échantillon TC-MHP/Si ₃ N ₄ : A) Spectre de photoluminescence. B) Mesure des temps de vie des porteurs de charges dans de l'échantillon TC-MHP/Si ₃ N ₄ . _____	104
Figure 4.1 : Schéma descriptif du macro-programme, développé sur la ligne NANOSCOPIUM, utilisée pour réaliser les acquisitions de cartographies XRF et le cycle du vieillissement de manière semi-automatisées sur une semi-cellule solaire. _____	111
Figure 4.2 : A) Photographie du dispositif expérimental d'acquisition de cartographies XRF sur la station expérimentale CX3 de la ligne de lumière NANOSCOPIUM. B) Photographie de l'environnement échantillon durant la séquence d'irradiation. C) Photographie de la semi-cellule solaire. Les numérotations encerclées en rouge représentent les zones équidistantes alignées verticalement mesurées successivement par nano-XRF. _____	112
Figure 4.3 : Spectre total issu d'une cartographie réalisée sur la zone 1 à l'état initial de la semi-cellule solaire. _____	114
Figure 4.4 : Spectres totaux de fluorescence X normalisés par le plomb pour les séquences : pré-illumination – illumination – Post-illumination. _____	115
Figure 4.5 : Evolution des ratios I:Pb et Br:Pb sur la zone 1 en fonction du temps sur les 3 cycles : Sans illumination – illumination - post-illumination. _____	116
Figure 4.6 : Série de cartographies nano-XRF sur la semi-cellule solaire pendant les séquences pré-illumination/illumination/post-illumination dans la zone 1 : A) Distribution élémentaire de l'iode normalisée par le plomb. B) Distribution élémentaire du brome normalisé par le plomb. _____	118
Figure 4.7 : Représentation de la première puis dernière cartographie de la séquence pré-illumination, puis toutes les cartographies de la séquence illumination et la dernière cartographie de la séquence post-illumination sur les 5 zones analysées sur la semi-cellule solaire : A) Représentation des cartographies I:Pb. B) Représentation des cartographies Br:Pb. _____	121
Figure 4.8 : Evolution des intensités des halogènes normalisés par celles du plomb sur les 5 zones mesurées. _____	122
Figure 4.9 : image de l'Interface PyMCA montrant les paramètres de calibration utilisés pour estimer la stœchiométrie de la couche TC-MHP de la semi-cellule solaire. _____	124
Figure 4.10 : A) Superposition de l'histogramme d'une cartographie d'iode sans clusters avec une simulation	

<i>aléatoire suivant une loi de poisson. B) Superposition de l'histogramme d'une cartographie d'iode contenant des clusters avec une simulation aléatoire suivant une loi de poisson.</i>	126
<i>Figure 4.11 : A) Cartographie XRF avec la présence de clusters enrichies en iode. B) Cartographie binaire issue d'un filtrage de distribution par la loi de poisson. C) Spectres totaux correspondant aux régions : totale, dans les clusters et hors clusters.</i>	128
<i>Figure 4.12 : A) Représentation des spectres sommés sur 1 seconde durant le « time scan » en fonction de l'énergie. B) Spectre total correspondant au « time scan ». C) Évolution des intensités intégrées des pics d'iode et de brome en fonction du temps.</i>	130
<i>Figure 4.13 : Profil du brome par projection verticale d'intensité dans la bande centrale de sa cartographie XRF.</i>	131
<i>Figure 4.14 : A) Croquis de conception de l'enceinte sous flux d'azote. B) Photographie d'une enceinte sous azote placé dans laquelle est positionné un échantillon de TC-MHP/Si₃N₄ fixé sur un porte échantillon magnétique.</i>	133
<i>Figure 4.15 : Mesure des dimensions du faisceau X pour les ouvertures de FSPS de : 100µm(H)x100µm(V) et 300µm(H)x300µm(V).</i>	136
<i>Figure 4.16 : Évolution des intensités XRF des halogènes normalisées par celle du plomb pour des débits de doses de 21 Mgy/s et 63 Mgy/s.</i>	137
<i>Figure 4.17 : Cartographies XRF I:Pb et Br:Pb réalisées autour de la zone irradiée par les rayons X sur 2 régions différentes avec des débits de dose dans l'air de 21MGy/s puis 63Mgy/s.</i>	138
<i>Figure 4.18 : Intégration radiale à partir de la centre d'une cartographie ayant subi un «time scan».</i>	139
<i>Figure 4.19 : Évolution de l'intensité XRF de l'iode en fonction de la dose intégrée. En rouge le «time scan» avec une ouverture de fente de 100µm(H)x100µm(V) et en bleu, la mesure de «time scan» avec une ouverture de 300µm(H)x300µm(V).</i>	140
<i>Figure 4.20 : Prévisualisation des résultats : A) Spectre total et cartographie de l'échantillon à l'état initial. B) Cliché de diffraction, diffractogramme et cartographie XRD de l'échantillon de pérovskite réalisée à l'état initial.</i>	142
<i>Figure 4.21 : A) Photographie de la station CX3 : 1 - Piézo-moteur de translation. 2 - Détecteur SDD. 3 - Détecteur X 2D (EIGER). 4 - Enceinte KB. 5 - LEDs blanches. B) Photographie d'une enceinte sous azote dans lequel est positionné un échantillon de TC-MHP/Si₃N₄ fixé sur un porte échantillon magnétique.</i>	143
<i>Figure 4.22 : À gauche de la figure est représenté le cliché de diffraction par la membrane de Si₃N₄ seule, avec un puits carré absorbant le faisceau direct, faisant apparaître les anneaux de diffraction du Si₃N₄ et le diffus subsistant du faisceau direct. Droite de la figure, un diffractogramme obtenu par intégration circulaire du cliché de gauche.</i>	144
<i>Figure 4.23 : Spectre total de fluorescence X de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄ dans la zone 1 à l'état initial ajusté par le logiciel PyMCA.</i>	145
<i>Figure 4.24 : Cartographie élémentaire d'iode, de brome puis de plomb correspondant à la zone 1 de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄.</i>	146
<i>Figure 4.25 : Diffractogramme correspondant à la zone 1 de l'échantillon TC-MHP/Si₃N₄ à l'état initial.</i>	146

Figure 4.26 : Cartographies des pics diffraction mesurées sur l'échantillon TC-MHP/Si ₃ N ₄ .	148
Figure 4.27 : A) Évolution des rapports d'intensités I:Pb et Br:Pb en fonction du temps. B) Cartographies XRD élémentaires à l'état initial puis après 5 heures d'illumination à la lumière blanche et 7 heures dans le noir.	150
Figure 4.28 : Représentation des diffractogrammes mesurés sur la zone 1 de l'échantillon de TC-MHP/Si ₃ N ₄ . L'encadré en rouge représente les mesures de diffractogrammes réalisées sous illumination à la lumière blanche.	151
Figure 4.29 : Représentation diffractogrammes mesurés sur TC-MHP/Si ₃ N ₄ : État initial, après 4h d'illumination, puis après 7h de relaxation dans le noir.	151
Figure 4.30 : Évolution relative de la position angulaire et de l'intensité des pics de diffraction commune avec la phase cubique sur la zone 1 de l'échantillon TC-MHP/Si ₃ N ₄ .	152
Figure 4.31 : Évolution relative de la position angulaire et de l'intensité des pics de diffraction de la phase purement tétragonale sur la zone 1 de l'échantillon TC-MHP/Si ₃ N ₄ .	153
Figure 4.32 : Cartographies de diffraction X de la zone 1 sur l'échantillon TC-MHP/Si ₃ N ₄ pendant les séquences : Pré-illumination – Illumination et post-illumination.	155
Figure 4.33 : Spectre total de fluorescence X de l'échantillon TC-MHP/Si ₃ N ₄ dans la zone 2 à l'état initial ajusté par le logiciel PyMCA.	156
Figure 4.34 : Cartographie XRF de l'iode, brome puis Plomb réalisée sur l'échantillon de TC-MHP/Si ₃ N ₄ .	157
Figure 4.35 : A) Évolution des rapports d'intensités I:Pb et Br:Pb en fonction du temps. B) Cartographies XRD élémentaires à l'état initial, puis 2 heures d'illumination à la lumière blanche et 3 heures dans le noir.	157
Figure 4.36 : Diffractogrammes mesurés sur TC-MHP/Si ₃ N ₄ : A) Diffractogramme à l'état initial mesuré sur la zone 1. B) Diffractogramme mesuré sur la zone 2 à l'état initial. C) Soustraction des diffractogrammes de la zone 1 à la zone 2.	158
Figure 4.37 : Diffractogramme mesuré dans la zone 2 de l'échantillon TC-MHP/Si ₃ N ₄ à l'état initial.	159
Figure 4.38 : Représentation des diffractogrammes mesurés sur la zone 1 et sur la zone 2 de l'échantillon de TC-MHP/Si ₃ N ₄ . L'encadré en rouge représente les mesures de diffractogrammes réalisées sous illumination à la lumière blanche.	160
Figure 4.39 : Évolution de l'intensité et la position angulaire des pics de diffraction observés sur les diffractogrammes de la zone 2 de l'échantillon de TH-MHP/Si ₃ N ₄ suivant les étapes de pré-illumination – illumination et post-illumination. A) Évolution relative des pics de la phase commune cubique. B) Évolution relative de la phase purement tétragonale et des pics de diffraction qui n'étaient pas présents dans la zone 1.	161
Figure 4.40 : Cartographies de diffraction X de la zone 2 sur l'échantillon TC-MHP pendant les séquences : Pré-illumination – illumination et post-illumination.	163
Figure 5.1 : Photographie du dispositif multimodal XRF/XEOL installé sur la station CX3 pour l'estimation de l'intensité de photons émise par l'échantillon : 1- Echantillon. 2- Objectif : Mitutoyo x10 (NA 0,28, WD 33,5mm). 3 – Lentille de focalisation : MT-4. 4 – Tube extension de 152,5mm. 5 – Photocathode interchangeable pour mesure de XEOL : (a) Diode s3590-09 (XEOL) ou (b) Basler Pilot A640.	167

<i>Figure 5.2 : Observation du signal de photoluminescence avec la caméra Basler Pilot A640.</i>	169
<i>Figure 5.3 : Photographie du photomultiplicateur Hamamastu module H7722-40 (PM).</i>	170
<i>Figure 5.4 : Caractéristiques du photomultiplicateur HAMAMASTU H7722-40 : A) Rendement quantique. B) Ajustement du gain du PM en fonction de la tension appliquée.</i>	171
<i>Figure 5.5 : Photographie carte d'alimentation : (1) Alimentation haute tension. (2) Potentiomètre pour ajustement du gain. (3) Bornier de mesure de tension.</i>	171
<i>Figure 5.6 : A) Photographie du banc de caractérisation du photomultiplicateur du laboratoire détecteur au synchrotron SOLEIL. B) Schéma du banc d'essai du PM.</i>	172
<i>Figure 5.7 : Courbe du courant généré par le PM en fonction l'intensité appliquée sur la LED verte.</i>	173
<i>Figure 5.8 : Chaine de mesure du détecteur XEOL installée dans la station CX1 sur la ligne de lumière NANOSCOPIUM.</i>	174
<i>Figure 5.9 : Montage du couplage des modalités de XRF/XEOL sur la station CX1. (1) Échantillon de pérovskite dans une enceinte sous flux d'azote. (2) Objectif Mitutoyo x5. (3) Photomultiplicateur Hamamastu. (4) Détecteur de type SDD.</i>	176
<i>Figure 5.10 : Photographie de la station CX1 avec le tube d'extension remplacé par un tube d'extension plus court (38 mm), un collimateur puis une fibre reliée vers le PM. (1) Échantillon de pérovskite dans une enceinte sous flux d'azote. (2) Objectif Mitutoyo. (3) Collimateur. (4) Fibre optique. (5) Détecteur de type SDD.</i>	177
<i>Figure 5.11 : Schéma représentant les étapes d'alignement : (a) : Première étape de l'alignement du détecteur XEOL avec une caméra Basler en le focalisant le plan focal de l'objectif sur le coin du bord franc. (b) : Deuxième étape de l'alignement réalisée avec le remplacement de la caméra Basler par le PM.</i>	179
<i>Figure 5.12 : A) Photographie de l'étape d'alignement du détecteur XEOL fibré par l'injection d'un laser d'alignement rouge dans la fibre optique : (1) Bord franc. (2) Objectif du détecteur XEOL. (3) Objectif du microscope optique visible focalisé sur le bord franc.</i>	179
<i>Figure 5.13 : Spectre total de l'échantillon de TC-MHP/Si₃N₄ mesuré sur la station CX1 avec une énergie de travail de 14.5 keV.</i>	181
<i>Figure 5.14 : Cartographie XRF élémentaire I, Br et Pb avec une résolution de 2µm mesurée sur un échantillon TC-MHP/Si₃N₄ présentant des grains micrométriques.</i>	181
<i>Figure 5.15 : A) Cartographie XRF I:Pb. B) Cartographie Br:Pb. C) Cartographie XEOL.</i>	182
<i>Figure 5.16 : Mesure de « time scan » XRF/XEOL : Evolutions élémentaires I:Pb (Bleu) et Br:Pb (Rouge) normalisées à 1 représentée sur l'échelle de gauche et l'évolution de l'intensité intégrée de XEOL sur l'échelle de droite.</i>	185
<i>Figure 5.17 : Mesure de «time scan» pour deux ouvertures de fentes du second point source (FSPS) : A) Évolution élémentaire des halogènes normalisés par le plomb. B) Évolution de l'intensité intégrée de XEOL.</i>	187
<i>Figure 5.18 : Évolutions élémentaires I:Pb (Bleu) et Br:Pb (Rouge) normalisées à 1 représentées sur l'échelle de gauche et l'évolution de l'intensité intégrée de XEOL sur l'échelle de droite.</i>	190
<i>Figure 5.19 : Évolution spatiale des cartographies XEOL réalisées en post-irradiation aux rayons X en fonction du temps.</i>	191

Figure 5.20 : Étude des évolutions des signaux XEOL intégrés sur des régions d'intérêts (ROI) : (a) Représentation des ROI sélectionnés. (b) Signaux intégrés des XEOL dans les ROI. _____	192
Figure 5.21 : A) Dispositif n-XRF/n-XEOL sur la station CX3 équipée de miroirs KB B) Schéma du principe de fonctionnement du dispositif nano-XEOL. _____	194
Figure 5.22 : A) Photomultiplicateur Hamamastu. R928 B) Rendement quantique du PMT. _____	195
Figure 5.23 : Spectre XRF mesuré avec une énergie de travail de 17.5 keV et calibré par le logiciel PyMCA. __	197
Figure 5.24 : A) Évolution de l'intensité du plomb en fonction du temps avec différentes épaisseurs d'atténuateurs. B) Décroissance linéaire des pentes du plomb obtenue par l'ajustement des courbes XRF en fonction de la transmission des rayons X. _____	199
Figure 5.25 : A) Évolution du signal XRF du pic de Pb:Rayleigh en fonction du temps à différentes épaisseurs d'atténuateurs. B) Évolution de l'intensité intégrée du plomb en fonction de la dose incidente dans l'air à différentes épaisseurs d'atténuateurs. _____	200
Figure 5.26 : Évolution élémentaire pendant le « time scan » : A) Courbe du signal XRF Br:Pb en fonction du temps. B) Courbe du signal XRF I:Pb en fonction du temps. _____	200
Figure 5.27 : Temps caractéristiques des halogènes d'iode et de brome en fonction de l'atténuation des rayons X tracé sur une échelle log-log. _____	202
Figure 5.28 : A) Évolution du rapport d'intensité XRF Br:Pb en fonction de la dose incidente intégrée. B) Évolution du rapport d'intensité XRF I:Pb en fonction de la dose incidente intégrée. _____	202
Figure 5.29 : Mesure du signal XEOL en fonction du temps dont A) est tracé sur une échelle linéaire et B) sur une échelle log-log. _____	203
Figure 5.30 : Signal XEOL en fonction du temps pour différents atténuateurs. _____	204
Figure 5.31 : Valeurs des exposants b et taux obtenus par les ajustements des courbes de XEOL en fonction de la transmission des rayons X. _____	205
Figure 5.32 : Signal XEOL en fonction de la dose incidente dans l'air pour différentes épaisseurs d'atténuateur avec un grandissement aux temps courts. _____	205
Figure 5.33 : Cartographie de dimension 200x200µm avec une résolution de 1µm et un temps d'acquisition de 15 ms : A) Cartographie XRF élémentaire de l'iode, brome et plomb. B) cartographie XEOL. _____	206