



HAL
open science

Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche

Aymen Yangui

► **To cite this version:**

Aymen Yangui. Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche. Optique [physics.optics]. Université Paris Saclay (COmUE); Université de Sfax. Faculté des sciences, 2016. Français. NNT : 2016SACLV030 . tel-01468801

HAL Id: tel-01468801

<https://theses.hal.science/tel-01468801>

Submitted on 15 Feb 2017

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.

NNT : 2016SACLV030

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY ET DE L'UNIVERSITE DE Sfax
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN EN YVELINES
ET LA FACULTE DES SCIENCES DE Sfax

ÉCOLE DOCTORALE N°573

Interface : Approches Interdisciplinaires / Fondements, Applications et Innovations

ÉCOLE DOCTORALE

Sciences Fondamentales de la Faculté des Sciences de Sfax

Spécialité : **Physique**

Présentée Par

M. Aymen Yangui

Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides
organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche

Thèse soutenue à Sfax, le 12 Juillet 2016 devant le Jury composé de :

M. Hamadi Khemakhem, Professeur, Faculté des Sciences de Sfax
M. Eric Freysz, Directeur de Recherche, Université de Bordeaux
M. Moez Bejar, Professeur, Faculté des Sciences de Monastir
M. Smail Triki, Professeur, Université de Bretagne Occidentale
M. Alain Lusson, Chargé de Recherche, Université Paris-Saclay
M. Sébastien Pillet, Chargé de Recherche, Université de Lorraine
M. Kamel Boukheddaden, Professeur, Université Paris-Saclay
M. Younes Abid, Professeur, Faculté des Sciences de Sfax

Président du Jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

Avertissement

Cette thèse est le fruit d'un travail approuvé par le jury de soutenance et réalisé dans le but d'obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Saclay et de l'Université de Sfax. Ce document est mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite expose son auteur à des poursuites pénales.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs successifs du laboratoire Groupe d'Etudes de la Matière Condensée (GEMaC) de l'Université Paris Saclay, Messieurs Niels Keller et Pierre Galtier pour m'avoir accueilli au sein de leur établissement. Pour la même raison, je remercie le directeur du Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de la Faculté des Sciences de Sfax, Monsieur Younes Abid.

J'exprime toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèses, Professeurs Kamel Boukheddaden et Younes Abid pour le sujet passionnant qu'ils m'ont proposé, leurs conseils avisés, leur soutien permanent, leur disponibilité et leur gentillesse. Pendant ces années de thèse, ils ont été d'excellents modèles en tant que chercheurs et directeurs de thèse et ils m'ont beaucoup appris sur la manière d'exercer le métier de chercheur. Merci de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche. Merci de m'avoir fait voyager, au propre et au figuré, vers des destinations variées pour m'imprégner d'autres disciplines. Merci de m'avoir fait confiance.

Je remercie Monsieur Eric Freysz, Directeur de Recherche au Laboratoire Onde et Matière d'Aquitaine de l'Université de Bordeaux et Professeur Moez Bejar à la Faculté des Sciences de Monastir, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail en acceptant d'en être les rapporteurs. C'est un grand honneur pour moi que Professeur Smail Triki de l'Université de Bretagne Occidentale, Professeur Hamadi Khemakhem de la Faculté des Sciences de Sfax, Monsieur Sébastien Pillet, Chargé de Recherche au Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2) de l'Université de Lorraine, et Monsieur Alain Lusson, Chargé de Recherche au Laboratoire GEMaC de l'Université Paris-Saclay, fassent partie de mon jury. Je leur adresse mes remerciements les plus sincères d'avoir aimablement accepté de juger mon travail de thèse et de faire partie du jury.

J'exprime toute ma gratitude aux membres de l'équipe Physique des Matériaux Moléculaires Commutables (P2MC) Mouhamadou Sy, Miguel-Angel Paez, Jorge Linares, Guillaume Bouchez, Hassane Oubouchou, Rachid Traiche, Ahmed Slimani, Houcem Fourati, pour l'ambiance et les moments que nous avons partagés au cours de ces trois années de thèse. Je remercie également tous les membres du laboratoire GEMaC pour leur amabilité.

Je remercie tous les membres du LPA de de la Faculté des Sciences de Sfax de leur amabilité et de leur accueil durant mes années de thèse. En particulier, j'exprime toute ma gratitude à Slim Elleuch, la personne qui m'a soutenu et m'a encouragé durant la préparation de cette thèse. Je lui remercie également d'avoir consacré une bonne partie de son temps précieux à me soutenir dans mes démarches administratives à Sfax.

Je souhaite remercier tous les membres du Laboratoire de Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique (CEMCA) de l'Université de Bretagne Occidentale, de leur amabilité et de leur accueil durant mes séjours de synthèses chimique sous la direction du Professeur Smail Triki. En particulier, j'exprime mes remerciements chaleureux à Fatima Setifi pour son aide, son soutien et ses conseils lors de mes premières synthèses chimiques.

De la même manière, je remercie les Professeurs Emmanuelle Deleporte et Jean-Sébastien Lauret du Laboratoire Aimé Cotton (LAC) de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan (Université Paris-Saclay) de m'avoir donné l'occasion d'accéder à leur salle de manipulation pour mener l'étude de photoluminescence résolue en temps. Cette collaboration a fait suite à la proposition de Damien Garrot qui a contribué à une grande partie du travail de cette thèse. Merci beaucoup Damien.

Je remercie Sébastien Pillet qui m'a accueilli au sein du Laboratoire CRM2 de l'Université de Lorraine où nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons-X en fonction de la température. Je lui exprime toute ma gratitude pour sa disponibilité et ses conseils.

Merci à Adnen Mlayah du CEMES à Toulouse, Miguel Castro de l'Université de Saragossa, El Eulmi Bendeif du laboratoire CRM2 de l'Université de Lorraine, et Panče Naumov et Liang Li de l'Université de New York à Abu Dhabi, d'avoir collaboré à ce travail.

Merci de tout cœur à mes parents, mes sœurs et ma femme pour leur soutien et leur affection inconditionnelle et pour tous les sacrifices qu'ils ont faits pour moi. Merci à ma grande mère Wasila, elle a toujours pensé à moi et demandé Dieu de me protéger et de me fournir beaucoup de chance et de réussite. Elle m'a quitté quelques semaines avant l'examen de cette thèse. Que Dieu l'accueille dans son vaste paradis. Que mon entourage familial trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Cette thèse a été financée par le projet Franco-Maghrébin PHC Maghreb N°13MAG08 - Campus N°30255ZJ, L'équipe P2MC du Laboratoire GEMaC à l'UFR des Sciences-Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, le CNRS, le projet ANR BISTAMAT-12-BS07-0030-01, Le Laboratoire LPA-Faculté des Sciences de Sfax.

À mes parents et mes sœurs

ma femme Yosra,

Et à toute ma famille...

Titre : Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche.

Mots clés : Matériaux hybrides organiques-inorganiques, Photoluminescence, Lumière blanche, Absorption optique, Diffraction des rayons-X, Transitions de phase

Résumé : Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques bidimensionnels (2D) à base de Plomb. Ces matériaux ont l'originalité de s'auto-assembler comme une alternance de feuillets inorganiques semi-conducteurs et de chaînes organiques isolantes, conduisant à une structure en multipuits quantiques dans laquelle les états excitoniques présentent une grande force d'oscillateur et une énergie de liaison élevée (quelques centaines de meV), en raison des forts effets de confinement diélectrique et quantique. Du point de vue fondamental, ces matériaux ont été largement étudiés depuis les années soixante-dix, vu qu'ils présentent de nombreuses transitions de phase structurales. Cependant, les études de l'évolution thermique des propriétés excitoniques en cours de transition de phase sont restées assez marginales. C'est pourquoi nous avons entrepris des investigations approfondies établissant la corrélation entre transitions structurales et propriétés optiques dans ces pérovskites hybrides.

D'autre part, nous rapportons aussi une nouvelle propriété de ces matériaux: l'émission de lumière blanche par la pérovskite hybride 2D $(C_6H_{11}NH_3)_2PbBr_4$. Ce système présente une absorption excitonique à 3,19 eV et exhibe une émission très large, centrée autour de 2 eV et couvrant tout le spectre du visible même à température ambiante, sous une excitation à 3,815 eV. Les mesures de photoluminescence (PL) en fonction de la température montrent que le maximum d'émission est situé au voisinage de 100K et celle de PL résolue en temps ont suggéré que l'émission de la lumière blanche est le résultat d'un phénomène d'auto piégeage des excitons activé et stabilisé par la présence de phases structurales modulées, révélées par des études cristallographiques en fonction de la température.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse prouve indéniablement que les propriétés structurales des pérovskites hybrides modulent leurs structures de bande, conduisant à des changements significatifs de leurs propriétés optiques.

Title : Optical and structural study of organic-inorganic hybrid materials based on lead halides: White-light emission.

Keywords : Organic-inorganic hybrid materials, Photoluminescence, White-light, Optical absorption, X-ray diffraction, Phase transitions

Abstract: The research work presented in this manuscript focuses on optical and structural properties of two-dimensional (2D) organic-inorganic hybrid materials based on lead halide. These materials, which self-assemble alternately between inorganic sheets and organic layers present a multi-quantum wells structure, with excitonic states characterized by large oscillator strengths and strong exciton binding energies (of few hundred meV), originating from both strong dielectric and quantum confinement effects. From the fundamental point of view, these materials have been extensively studied, since seventeens, because they present many structural phase transitions. However, deep investigations of the thermal evolution of the excitonic properties during phase transitions remained quite marginal. That is why we have carried out systematic investigations correlating structural transitions and optical properties in a selected set of hybrid perovskites.

Furthermore, we present a new property of those hybrid materials: the white-light emission observed in $(C_6H_{11}NH_3)_2PbBr_4$. This material presented an excitonic absorption at 3.19 eV and exhibited a very broad emission centered around 2 eV, at ambient temperature, under 3.815 eV light irradiation. Photoluminescence (PL) measurements as a function of temperature indicated that the maximum emission is located around 100K and the time-resolved PL investigations suggested that the white-light emission results from self-trapped excitons activated and/or stabilized by the presence of structural modulations which were revealed by crystallographic studies at various temperature.

Altogether, our investigations clearly demonstrate that the structural properties of hybrid perovskites affect considerably their band structures, causing significant changes in their optical properties.

Sommaire

AVERTISSEMENT

REMERCIEMENTS

TITRE ET RESUME

TITLE AND ABSTRACT

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE **1**

**1 CHAPITRE 1 : LES MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES :
STRUCTURES, PROPRIETES OPTIQUES ET APPLICATIONS** **6**

1.1 Introduction **6**

1.2 Propriétés structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques **7**

1.2.1 Description structurale **7**

1.2.1.1 Réseaux tridimensionnels (3D) : pérovskites hybrides **9**

1.2.1.2 Réseaux bidimensionnels (2D) : matériaux hybrides de type pérovskites **10**

1.2.1.3 Réseaux unidimensionnels (1D) **14**

1.2.1.4 Réseaux zéro-dimensionnels (0D) **15**

1.2.1.5 Nombre de couches inorganiques **15**

1.2.2 Transitions de phase structurales dans les matériaux hybrides organiques-inorganiques **16**

1.2.3 Avantages des pérovskites hybrides **17**

1.3 Propriétés optiques des matériaux hybrides organiques-inorganiques **18**

1.3.1	Structure de bande des semiconducteurs classiques	18
1.3.2	Densité d'états électronique et confinement des porteurs	20
1.3.3	Propriétés optiques des matériaux hybrides organiques-inorganiques 2D	22
1.3.3.1	Absorption bande à bande et notion d'exciton	22
1.3.3.2	Nature d'excitons dans les semi-conducteurs hybrides	23
1.3.3.3	La photoluminescence	26
1.3.3.4	Confinement des porteurs dans les matériaux hybrides 2D	27
1.4	Applications potentielles des matériaux hybrides organiques-inorganiques	29
1.4.1	Transistors à effet de champ "FET"	30
1.4.2	Diode électroluminescente "OLED"	31
1.4.3	Les microcavités	33
1.4.4	Les cellules photovoltaïques	34
1.4.5	Emission de lumière blanche	36
1.5	Notre contribution	39
1.6	Conclusion	40
1.7	Références bibliographiques	40
2	CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES MATÉRIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES	47
2.1	Introduction	47
2.2	Synthèse et caractérisation des monocristaux	47
2.2.1	Synthèse des monocristaux de pérovskites hybrides	47
2.2.1.1	Synthèse des sels d'halogénures d'ammonium	49
2.2.1.2	Synthèse des monocristaux de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$	50
2.2.1.3	Synthèse des monocristaux mixtes de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ ($0 < x < 4$)	50
2.2.2	Caractérisation structurale des monocristaux	51
2.2.2.1	Technique de mesure	51
2.2.2.2	Structures cristallines des matériaux hybrides $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$	55
2.2.2.3	Structure cristalline des matériaux mixtes de formule $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ ($0 < x < 4$)	62
2.3	Préparation et caractérisation des couches minces	70
2.3.1	Description de la technique de dépôt des couches minces	70
2.3.1.1	Mise en solution	70
2.3.1.2	Choix et traitement du substrat	71
2.3.1.3	Dépôt	71
2.3.2	Épaisseur et qualité des couches minces	72
2.4	Conclusion	74

2.4	Références bibliographiques	75
3	CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA CORRELATION STRUCTURE-PROPRIETES OPTIQUES DANS LA PEROVSKITE HYBRIDE $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$	77
3.1	Introduction	77
3.2	Techniques expérimentales de caractérisation optique	78
3.2.1	Absorption optique UV-visible	78
3.2.1.1	Principe	78
3.2.1.2	Appareillage	80
3.2.2	Réflectivité diffuse	80
3.2.3	Ellipsométrie spectroscopique	82
3.2.3.1	Principe	82
3.2.3.2	Grandeurs optiques	84
3.2.3.3	Appareil de mesure	86
3.2.4	Spectroscopie de photoluminescence	87
3.2.4.1	Principe	87
3.2.4.2	Les natures de recombinaisons	88
3.2.4.3	Appareillage de mesure de photoluminescence	90
3.3	Etude des propriétés optiques et structurales de la pérovskite hybride $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$	91
3.3.1	Etude des propriétés optiques à température ambiante	91
3.3.2	Etude des propriétés optiques et structurales à basses températures	93
3.3.2.1	Propriétés optiques à basse température	93
3.3.2.2	Propriétés structurales à basse température : Transition de phase commensurable-incommensurable	102
3.3.3	Corrélation propriétés optiques-structurales à haute température	107
3.3.3.1	Propriétés optiques à haute température	107
3.3.3.2	Propriétés structurales à haute température : Transition de phase de second ordre	112
3.4	Conclusion	116
3.5	Références bibliographiques	118
4	CHAPITRE 4 : EMISSION DE LUMIERE BLANCHE DANS LA PEROVSKITE HYBRIDE $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$	122
4.1	Introduction	122
4.2	Découverte de l'émission de lumière blanche dans les perovskites hybrides 2D	122

4.3 Etude des propriétés optiques de la perovskite $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$: émission de lumière blanche	125
4.3.1 Etude de l'absorption optique UV-visible	125
4.3.2 Spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE)	126
4.3.3 Etude de la photoluminescence à température ambiante	127
4.3.4 Etude des propriétés de photoluminescence en fonction de la température	130
4.3.5 Etude cristallographique en fonction de la température	135
4.3.6 Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps	138
4.3.6.1 Principe	138
4.3.6.2 Mesures de la PL résolue en temps sur $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$	140
4.3.7 Origine de l'émission de lumière blanche	146
4.3.7.1 Première hypothèse : Recombinaison des porteurs localisés sur des niveaux de défauts profonds	146
4.3.7.2 Deuxième hypothèse : L'auto-piégeage	147
4.3.7.3 Notre cas	148
4.4 Conclusion	151
4.5 Références bibliographiques	152
5 CHAPITRE 5 : PROSPECTIVES : ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES PEROVSKITES HYBRIDES MIXTES DE FORMULE GENERALE $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$	155
5.1 Introduction	155
5.2 Etude des propriétés optiques des perovskites hybrides mixtes de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$	156
5.2.1 Etude par absorption optique	156
5.2.2 Etude des propriétés de photoluminescence	159
5.2.2.1 Etude des propriétés de PL à température ambiante	159
5.2.2.2 Etude des propriétés de PL à basse température	163
5.3 Conclusion	166
5.4 Références bibliographiques	166
CONCLUSION GENERALE	168
PERSPECTIVES	171

Liste des tableaux

Tableau 2-1. Produits commerciaux utilisés lors des synthèses de monocristaux du système $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{1-x}Br_x]$	51
Tableau 2-2. Données cristallographiques des cristaux de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$	56
Tableau 2-3. Principales distances et angles de liaisons dans un octaèdre PbI_6	58
Tableau 2-4. Données cristallographiques des cristaux mixtes de formule $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{1-x}Br_x]$ ($0 \leq x \leq 4$).	62
Tableau 3-1. Comparaison entre les propriétés optiques des matériaux homologues et le présent matériau $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$	93
Tableau 4-1. Etude comparatifs entre les propriétés optique de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ et des matériaux homologues 2D.....	129

Liste des figures

Figure 1-1. Présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX_3	8
Figure 1-2. Présentation schématique des différentes pérovskites hybrides accessibles : la pérovskite 3D (au centre) peut être découpée le long des directions cristallographiques $\langle 110 \rangle$ (à gauche) ou $\langle 100 \rangle$ (à droite).	9
Figure 1-3. Structures cristallines du composé organique-inorganique 3D $(CH_3NH_3)[PbBr_3]$	10
Figure 1-4. Représentation schématique de la structure en feuillets des matériaux hybrides 2D avec des cations organiques (a) monoaminés et (b) diaminés.	12
Figure 1-5. Structures cristallines des matériaux hybrides 2D à (a) sommets communs, (b) bords communs et (c) faces communes.....	13
Figure 1-6. Structures cristallines des matériaux hybrides organiques-inorganiques unidimensionnels à (a) sommets communs, (b) bords communs, (c) faces communes et (d) bords et faces communs.....	14
Figure 1-7. Structures cristallines des matériaux hybrides à 0D : (a) $(H_23-AMP)_2[PbBr_4]$ et (b) $(C_6H_{11}NH_3)_3[Bi_2I_9]$ et (c) $[(CH_3)_2NH_2]_3[BiI_6]$	15
Figure 1-8. Schéma des structures des matériaux hybrides en multicouches de formule générale $(R-NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}[M_mX_{3m+1}]$ ($m \geq 1$).....	16
Figure 1-9. Représentation schématique de la structure de bandes d'un semi-conducteur	19
Figure 1-10. Structure de bande d'un semi-conducteur (a) à gap directe et (b) à gap indirecte.....	20
Figure 1-11. La structure en couche d'un matériau 2D de type pérovskite.	22
Figure 1-12. Effet de la dimensionnalité sur la densité d'états électronique.....	22
Figure 1-13. Représentation schématique de l'absorption d'un photon dans un semiconducteur.	23
Figure 1-14. Exciton de type (a) Mott-Wannier et (b) Frenkel	24

Figure 1-15. Description schématique des niveaux d'énergie des excitons dans la bande interdite.....	25
Figure 1-16. Modèle simple de formation et de recombinaison d'un exciton dans un semi-conducteur.....	27
Figure 1-17. Schéma des séquences périodiques des matériaux hybrides à multi-puits quantiques.....	29
Figure 1-18. Schéma d'un transistor à effet de champ utilisant la pérovskite hybride $(C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_3)_2[SnI_4]$ utilisé comme canal semi-conducteur.....	31
Figure 1-19. Dispositif "OILED" opérationnel basé sur la pérovskite hybride $(C_{20}H_{22}S_2N_2)[PbCl_4]$ comme matériel émetteur.....	32
Figure 1-20. (a) Représentation schématique de la structure d'OILED. (b) spectres EL des diodes ITO/(OL) ₂ [PbX ₄]/Ga-In où X = Cl (en rouge), X = Br (en bleu) et X = I (en noir).....	33
Figure 1-21. Structure générique d'une cellule solaire standard à base d'une pérovskite hybride 3D.....	35
Figure 1-22. Evolution de nombre de publications et du rendement quantique de cellules photovoltaïques à pérovskite hybrides.....	35
Figure 1-23. Emission de la lumière blanche par un cristal de $(N-MEDA)[PbBr_4]$, suite à une irradiation dans l'ultraviolet ($\lambda_{ex} = 380$ nm).....	37
Figure 1-24. Spectres d'absorption optique et de photoluminescence des perovskites hybrides $(N-MEDA)[PbBr_4]$ (a), $(EDBE)[PbCl_4]$ (b), et $(EDBE)[PbBr_4]$ (c), émettrices de lumière blanche.....	38
Figure 1-25. Etude de la variation du rendement quantique de l'émission de la lumière blanche en fonction de la température dans la perovskite hybride 2D $(EDBE)[PbBr_4]$	38
Figure 2-1. Schéma d'un autoclave utilisé pour les synthèses en conditions solvothermales.....	48
Figure 2-2. Schéma de la molécule organique cyclohexylamine utilisée dans la synthèse des monocristaux de formule $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbX_4]$ (X = I et/ou Br).....	49
Figure 2-3. Principe de la diffraction des rayons-X par une structure cristalline : condition de Bragg.....	52
Figure 2-4. Diffractomètre quatre-cercle Supernova micro-sources (Oxford Diffraction). 53	

Figure 2-5. (a) Projection de la structure cristalline de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ le long de l'axe b , à température ambiante. Seule la composante majeure du désordre de la partie organique est représentée. (b) Fragment de la structure projeté le long de l'axe c montrant les liaisons hydrogène N-H...I pour les deux orientations possibles des cations organiques désordonnés	57
Figure 2-6. Vue stéréographique décrivant (a) les distances et (b) les angles des liaisons d'un octaèdre PbI_6	58
Figure 2-7. Vue stéréographique décrivant les angles de liaisons d'un octaèdre PbI_6 mettant en commun un atome d'iode avec chacun des octaèdres voisins.	59
Figure 2-8. (a) Projection de la structure de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ le long de l'axe (a) c et (b) a , à température ambiante. Seul le composant majeur du désordre de la partie organique est représentée	60
Figure 2-9. Vue stéréographique décrivant les distances de liaisons d'un octaèdre $PbBr_6$	60
Figure 2-10. Configurations possible du cation organique $C_6H_{11}NH_3^+$ pour (a) $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et (b) $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$	61
Figure 2-11. Représentation schématique des octaèdres PbI_6 centrosymétrique et $PbBr_6$ non centrosymétrique. (b) Superposition des octaèdres PbI_6 et $PbBr_6$	61
Figure 2-12. Structures cristallines des matériaux mixtes de composition $x = 0,4$ (10%Br) et $x = 2,4$ (60%Br), à température ambiante	64
Figure 2-13. Variation du (a) volume et de (b) l'espace inter-feuillet des cristaux mixtes de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{1-x}Br_x]$ ($0 \leq x \leq 4$).....	65
Figure 2-14. Variation (a) des distances Pb-X et (b) des angles Pb-X-Pb en fonction du taux de brome, x , dans les cristaux mixtes de formule $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{1-x}Br_x]$ ($0 \leq x \leq 4$).	67
Figure 2-15. Variation (a) du paramètre de distorsion angulaire ϵ et (b) des liaisons N...X en fonction du taux du Br.....	68
Figure 2-16. Représentation schématique des interactions cation-cation dans l'espace inter-feuillets inorganiques pour les compositions (a) $x = 0$ et (b) $x = 4$	68
Figure 2-17. Représentation schématique des liaisons hydrogènes pour les compositions (a) $x = 0$ et (b) $x = 4$	69

Figure 2-18. Répartition des cations cyclohexylammonium pour les compositions (a) $x = 0$ et (b) $x = 4$ (les couleurs bleues et rouges indiquent les cations dans deux couches successives).....	69
Figure 2-19. Spin-Coater (WS-400B-6NPP-LITE-I) utilisé pour la préparation des films minces de pérovskites hybrides.....	70
Figure 2-20. Principe et étapes de la méthode Spin-Coating : (a) Distribution : une quantité donnée de liquide est déposée sur le substrat au repos. (b) Propagation : L'écoulement radial du liquide vers l'extérieur sous l'action de la force centrifuge. (c) Régime permanent ($\omega = \text{constante}$) : L'excès du liquide est éjecté sous forme de gouttelettes et l'épaisseur de la couche diminue de manière uniforme.....	72
Figure 2-21. Profilomètre utilisé pour les mesures de l'épaisseur des couches minces de pérovskites hybrides.	72
Figure 2-22. Images de microscopie optique sur une couche mince de (a) $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ et (b) de $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbBr}_4]$ (grandissement X50), obtenues à température ambiante. Les taches blanches apparaissant sur les microcristallites de la Figure (b) sont dues à la luminescence de lumière blanche.	73
Figure 2-23. Exemples de spectres de diffraction des rayons X mesurés sur des couches minces de $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_{4-x}\text{Br}_x]$ ($x = 0, 1, 3$ et 4), à température ambiante.....	74
Figure 3-1. Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée.....	79
Figure 3-2. Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible.	80
Figure 3-3. (a) Réflexion spéculaire selon la loi de Snell-Descartes. (b) Réflexion diffuse : l'énergie incidente est réfléchie uniformément dans tout l'hémisphère supérieur du réflecteur quel que soit sa direction d'incidence.....	82
Figure 3-4. Réflexion à la surface de l'échantillon d'une onde lumineuse polarisée rectilignement.....	84
Figure 3-5. Interaction de la lumière avec une interface plane parallèle séparant deux milieux différents : Loi de Snell-Descartes.....	85
Figure 3-6. Configuration de l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase.....	86
Figure 3-7. Représentation schématique du principe de la photoluminescence.	88

Figure 3-8. Schéma des principaux processus de recombinaisons observées en photoluminescence.....	90
Figure 3-9. Appareil de mesure de la photoluminescence.....	91
Figure 3-10. Superposition des spectres d'absorption optique UV-visible (en bleu) et de PL (en rouge) enregistrés sur une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$, à température ambiante. Les traits verts pointillés montrent un décalage de Stokes de 30 meV.....	92
Figure 3-11. Spectre d'absorption optique UV-visible enregistré sur une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$, à 10K. La partie en insert montre la présence d'un step-like, caractéristique d'une densité d'états électroniques 2D. Les lignes pointillées indiquent les énergies de résonance des excitons 1s et 2s.....	94
Figure 3-12. (a) Variation des spectres de l'absorption optique en fonction de la température et (b) la variation thermique de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic d'absorption excitonique indiqué par une flèche rouge dans (a). Les lignes pointillées montrent les températures où apparaissent des singularités.....	95
Figure 3-13. Spectres de PL en fonction de la température enregistrés sur une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$. Les zones de (a) haute et (b) basse énergie sont séparées pour plus de clarté.....	96
Figure 3-14. Variation de l'intensité intégrée du pic de PL "P1" et le meilleur affinement théorique (ligne rouge) obtenu à partir de l'Eq. (3.19).....	97
Figure 3-15. La dépendance en température des positions des pics de PL, (a) "P1", (b) "P2", (c) "P3" et (d) "BL".....	100
Figure 3-16. La dépendance en température des intensités des pic de PL (a) "P1", (b) "P2", (c) "P3" et (d) "BL".....	101
Figure 3-17. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de "P1" en fonction de la température montrant une augmentation linéaire, avec la présence d'un changement de régime vers 40 et 130K. Les lignes solides représentent les affinements théoriques selon l'Eq. (3.21).....	102
Figure 3-18. Evolution des paramètres de maille (a) a , b et (b) c , (c) des distances Pb-I et (d) des angles Pb-I-Pb en fonction de la température, déduits des mesures de DRX sur poudre de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$	104

Figure 3-19. Reconstruction du plan (hk0) de l'espace réciproque à (a) 115K, et (b) 143K. L'évolution (c) des distances Pb-I et (d) des angles Pb-I-Pb (d) avec les coordonnées internes dans la structure modulée incommensurable à 115K.....	106
Figure 3-20. Variation thermique des spectres de réflectivité diffuse de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$. A température ambiante, le pic d'absorption excitonique est situé à 2,440 eV.	108
Figure 3-21. Variation de (a) la position et de (b) l'intensité du pic excitonique en fonction de la température typiques d'une transition de phase du second ordre. Les lignes pointillées indiquent la température de transition.....	108
Figure 3-22. Etude de la variation de $\ln\Delta I$ en fonction de $\ln(TC - T)$. La pente de la droite donne une valeur d'exposant critique égale à 0.5 ce qui est le cas lors d'une transition du second ordre.	109
Figure 3-23. Les spectres des paramètres ellipsométrique Δ (en rouge) et Ψ (en bleu)..	110
Figure 3-24. Evolution thermique des paramètres ellipsométriques (a) Δ et (b) Ψ	110
Figure 3-25. Variation thermique de l'intensité intégrée du pic d'absorption excitonique (2,44 eV). La ligne pointillée présente la température de transition. Inset : variation de $\ln\Delta I$ en fonction de $\ln(TC - T)$ au voisinage de la température de transition montrant un comportement lineaire avec une pente $\sim 0,54$	111
Figure 3-26. Variation thermique du flux de chaleur mesurée sur la poudre microcristalline de $(C_6H_{11}NH_3)_2PbI_4$ dans les modes de chauffage (en rouge) et de refroidissement (en bleu). La ligne pointillée matérialise la température critique ($T_c = 336$ K).....	113
Figure 3-27. Variation thermique des paramètres de maille (a , b et c) et du volume V . Une contraction thermique du paramètre c est clairement observée à la transition	114
Figure 3-28. Variation thermique de l'occupation de l'orientation majeure du groupe de cyclohexylammonium (occ (A)) dérivée de l'analyse cristallographique des rayons X.....	116
Figure 4-1. Image de l'émission de la lumière blanche par un cristal de $(N-MEDA)[PbBr_4]$, suite à une irradiation dans l'ultraviolet ($\lambda_{ex} = 380$ nm).	124
Figure 4-2. Spectres d'absorption optique et de photoluminescence des perovskites hybrides (a) $(N-MEDA)[PbBr_4]$, (b) $(EDBE)[PbCl_4]$, et (c) $(EDBE)[PbBr_4]$, émettrices de lumière blanches.	124
Figure 4-3. Etude de la variation du rendement quantique de l'émission de lumière blanche en fonction de la température dans la perovskite hybride 2D $(EDBE)[PbBr_4]$	125

Figure 4-4. Spectres d'absorptions optiques mesurés sur une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ à température ambiante (trait noir en pointillés) et à 10K (courbe rouge). La partie en insert montre le spectre d'absorption à 10K autour du bord de bande. E_{ex} , E_g and E_b sont respectivement les énergies de l'exciton, gap et de liaison de l'exciton.	126
Figure 4-5. Spectres de PLE mesurés à une énergie de détection égale à 2 eV sur une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, à température ambiante.	127
Figure 4-6. Spectres de PL (rouge) mesuré sous une excitation d'énergie $E_{exc} = 3,815$ eV superposé au spectre d'absorption optique (bleu), mesurés sur une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, à température ambiante.	129
Figure 4-7. Image d'un monocristal de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ dans le noir (gauche) et sous illumination par un laser HeCd (325 nm) (droite), ce qui montre la forte émission de la lumière blanche.	129
Figure 4-8. Représentation 3D de l'évolution des spectres de PL de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ en fonction de la température.	130
Figure 4-9. Spectres de PL ($E_{exc} = 3,815$ eV) pour Ex1 et Ex2 pour des températures allant de 10K à 90K et pour la BL (b) de 10K à 90K puis (c) de 100K à 290K.	131
Figure 4-10. Affinement théorique des variations thermiques de l'intensité des pics de PL (a) Ex2 et (b) Ex1 selon l'Eq 4.1. Pour Ex2, on trouve $I_0 = 1012 \pm 32$, $a = 56 \pm 5$, and $E_a = 15 \pm 1$ meV et pour Ex1, on obtient $I_0 = 558 \pm 20$, $a = 85 \pm 9$, and $E_a = 10 \pm 0.5$ meV.	132
Figure 4-11. Variation de l'intensité intégrée des pics de PL Ex1 (carrés), Ex2 (triangles) et BL (cercles) en fonction de la température.	134
Figure 4-12. Evolution thermique (a) de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et (b) de la position de la BL mettant en évidence les quatre régions observées dans la Figure 4.11.	134
Figure 4-13. Variation (a) du volume de la maille élémentaire et (b) de l'espace inter-feuillets en fonction de la température : les régions A, B, C et D correspondent à quatre régimes structuraux différents identifiés à partir de l'étude cristallographique de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$	136
Figure 4-14. Reconstruction du plan (0kl) de l'espace réciproque à 10, 90, 120, 180 et 298K. Des lignes de diffusion diffuse apparaissent à 120K en raison de l'apparition de structures modulées.	137

Figure 4-15. Schéma d'un système à deux niveaux. L'excitation de l'état fondamental "a" vers l'état excité "b" se fait par absorption avec une section efficace d'absorption σ_{ab} . Le retour à l'état fondamental peut se faire par désexcitation radiative ou désexcitation non radiative (par transfert d'énergie vers un piège dans le cas de ce schéma).....	139
Figure 4-16. Intensité de PL résolue en temps (en noir) d'un échantillon étudié après une impulsion laser très courte de 20 ns (représentée en rouge).....	140
Figure 4-17. Spectres de PL à l'état stationnaire (SSPL) et PL résolus en temps sous excitation à 3,1 eV à 10K, 50K et 100K. Les lignes vertes pointillées indiquent la position de BL1, BL2, et BL3.....	142
Figure 4-18. Temps de déclin de PL sous une excitation de 3,1 eV à 100K et à différentes énergies, pour les échelles de temps 1 ns (a) et 2500 ns (b).....	143
Figure 4-19. Variation thermique des constantes du temps de déclin de PL obtenues à travers l'affinement de la composante lente (Figure 4.18b) avec la somme de deux exponentielles, selon l'Eq (4.5). L'affinement donne : E1 = 11,5 meV, $\tau_0 = 2295$ ns, $\nu = 0,017$ ns et (b) E2 = 7,9 meV, $\tau_0 = 22075$ ns and $\nu = 0,027$ ns.	144
Figure 4-20. Comportement de l'émission de la BL en fonction de la température et de l'énergie d'excitation : (a) $E_{exc} = 3,815$ eV et (b) $E_{exc} = 3,1$ eV.....	145
Figure 4-21. Comportement de l'émission de la BL en fonction de l'énergie d'excitation, à 10K.....	146
Figure 4-22. (a) Exemple de diagramme de configuration pour des défauts profonds. (b) Ce diagramme montre la coexistence de excitons libres et auto-piégés. Les lettres Ex et S indiquent les états libres et auto-piégés, respectivement. Trois chemins possibles vers l'auto-piégeage sont représentés par : relaxation directe (1) franchissement thermique de la barrière (2) et effet tunnel (3).....	147
Figure 4-23. Variation de l'intensité de PL de la BL en fonction de la densité de puissance d'excitation.....	149
Figure 5-1. Spectres d'absorption optique de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ avec $0 \leq x \leq 4$ mesurés à température ambiante.....	157
Figure 5-2. Variation (a) de la position et (b) de la FWHM du pic d'absorption excitonique en fonction du taux de dilution, x, de l'iode par le brome, à température ambiante.....	158

Figure 5-3. Représentation schématique des niveaux d'énergie associés aux orbitales Pb-I et Pb-Br.....	159
Figure 5-4. Variation des spectres de PL en fonction de la composition x, à température ambiante.....	160
Figure 5-5. Variation de la position (carrés), de la largeur à mi-hauteur (cercles) et du décalage de Stokes (triangles) du pic excitonique en fonction du taux de brome, x.....	162
Figure 5-6. (a) Evolution de l'intensité intégrée de la BL, et (b) du paramètre de distorsion angulaire ϵ en fonction du taux de brome, x. (c) La variation de l'intensité intégrée de la BL en fonction du paramètre de distorsion angulaire ϵ pour chaque composition montrant la corrélation parfaite entre comportements optiques et structuraux	163
Figure 5-7. Variation des spectres de PL en fonction de la composition x, à 10K. Les gammes (a) basses et (b) hautes énergies sont séparées pour plus de clarté.....	164
Figure 5-8. Variation des positions des pics de PL "P1", "P2" et "BL" en fonction de x. Remarque la présence d'un changement de régime entre les compositions $x = 2$ et $x = 2,4$.	165
Figure 5-9. Evolution de l'intensité intégrée de la BL en fonction du taux de brome, x... ..	165

Introduction générale

Depuis quelques années, les matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'halogénures métalliques, ont attiré l'attention vu qu'ils présentent une diversité structurale et des propriétés optiques fascinantes, notamment la forte photoluminescence même à température ambiante, ce qui en fait de bons candidats pour la fabrication de dispositifs électroluminescents. Ces applications comprennent aussi le développement de dispositifs magnétiques, électroniques et optoélectroniques. Récemment, les applications technologiques à base de pérovskites hybrides ont pris un essai important depuis leur utilisation en tant que matériaux à bas coût dans la fabrication de cellules photovoltaïques. Depuis 2009, date de première introduction d'une pérovskite hybride dans une cellule photovoltaïque, le rendement de ces dernières a rapidement évolué, et vient d'atteindre des rendements records, de l'ordre de 21%, ce qui n'est pas très loin de ceux des cellules à base de silicium (~ 30%).

Du point de vue structural, les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont des systèmes cristallins de formule générale $(R-NH_3)_2MX_4$ ou bien $(NH_3-R-NH_3)MX_4$, où $R-NH_3$ et NH_3-R-NH_3 sont des groupements organiques cationiques, M est un métal di- ou trivalent (Pb, Sn, Cd, Bi) et X est un halogène (I, Br ou Cl). Ils sont aussi connus par la diversité de leur dimensionnalité passant de la structure à trois dimensions jusqu'à la dimensionnalité zéro (les octaèdres ou bi-octaèdres inorganiques sont isolés). En particulier, les matériaux hybrides bidimensionnels (2D), à base d'iodure et de bromure de plomb (PbI_2 et $PbBr_2$), ont été largement étudiés à cause de leur forte photoluminescence (PL) dans le domaine du visible. Cette PL est associée aux transitions excitoniques entre les orbitales moléculaires $6s$ et $6p$ du plomb. Ainsi, les pérovskites hybrides sont des systèmes à multi-puits quantiques dans lesquels les cations organiques $R-NH_3$, qui présentent une faible constante diélectrique et un grand gap d'énergie, jouent le rôle des barrières isolantes alors que les feuilletts octaédriques inorganiques MX_6 , connus par leur forte constante diélectrique et leur faible gap en énergie jouent le rôle de puits de potentiels. Vu le fort contraste entre les constantes

diélectriques des deux sous-réseaux organique et inorganique, ces semi-conducteurs sont caractérisés par des énergies de liaisons excitoniques très élevées (de l'ordre de 300 meV) qui sont dues à l'effet du confinement diélectrique, ce qui permet d'avoir des excitons stables même à température ambiante. Les propriétés excitoniques dans ces systèmes auto-assemblés en multi-puits quantiques dépendent principalement de la nature des excitons (qui eux même dépendent des états d'hybridation des orbitales moléculaires impliquées dans les liaisons M-X), le confinement spatial des excitons dans les feuillets inorganiques et le confinement diélectrique qui est lié à la nature de la chaîne organique, sa longueur et sa constante diélectrique.

En comparant les semi-conducteurs classiques avec les semi-conducteurs hybrides, il apparait que ces derniers sont plus avantageux vu la simplicité des techniques de synthèse moins couteuse, les mises en œuvre de leur fabrication, l'absence de défauts d'interfaces, la possibilité de les disposer en couche minces à travers des techniques simples comme la technique de spin-coating ainsi que la combinaison des propriétés physiques des sous réseaux organique et inorganique dans un matériau unique, ce qui permet d'avoir des systèmes multifonctionnels. Ces caractères rendent ces matériaux accessibles à un large panel d'utilisateurs. Cependant, ces semi-conducteurs hybrides présentent aussi des inconvénients telle que la dégradation en température assez élevées (50°C), la dégradation sous une irradiation continue dans l'UV, le vieillissement des couches minces ainsi que la présence de plomb. Des essais sont d'ailleurs en cours pour substituer le plomb par d'autres métaux, par exemple l'étain (Sn), mais cela se fait le plus souvent au détriment des rendements quantiques de PL.

Bien que les structures cristallines et les propriétés optiques de plusieurs pérovskites hybrides soient largement connues, l'évolution thermique des caractéristiques excitoniques pendant une transition de phase reste toujours mal connue et peu étudiée et nécessite donc plusieurs études systématiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit une grande partie des travaux présentée dans ce manuscrit, où nous avons étudié l'effet de la température sur les propriétés optiques des matériaux hybrides 2D à base de Plomb de formule générale

$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbX}_4]$ ($\text{X} = \text{I}/\text{Br}$) ainsi que la corrélation entre la structure cristalline et les propriétés optiques dans ce système.

D'autre part, l'éclairage à l'état solide est aussi un autre domaine où les pérovskites hybrides peuvent jouer un rôle primordial. Ceci constitue une solution attrayante pour les inefficacités des ampoules à incandescence traditionnelles et les sources d'éclairage fluorescentes. Actuellement, l'éclairage artificiel constitue $\sim 20\%$ de la consommation mondiale d'électricité. C'est pourquoi, la transition vers des dispositifs d'éclairage à semi-conducteurs a été projetée pour réduire de moitié cette valeur d'ici 2025. En fait, les dispositifs typiques d'éclairage à l'état solide sont constitués de diodes émettrices de la lumière (LED) enduits d'un seul phosphore (une LED bleue enduite par un phosphore jaune) ou un mélange de phosphores (une LED ultraviolet enduite par des phosphores rouge, vert et bleu). Malheureusement, ces deux stratégies ont des inconvénients. En premier lieu, mélanger des substances phosphorescentes entraîne des pertes de rendement dues à l'auto-absorption, et provoque la dégradation des différents taux de substances phosphorescentes individuelles, qui conduit à des changements de couleur des émissions au cours du temps. En second lieu, l'utilisation d'un seul phosphore enduisant une LED, émet de la lumière blanche avec une mauvaise émission de couleur en raison des discontinuités dans l'émission du phosphore. Afin d'éviter ces problèmes, la solution dans la recherche de l'éclairage à l'état solide est de trouver un matériau (une source unique) luminescent émettant de la lumière blanche à large bande. C'est ce qui a été obtenu récemment dans les matériaux hybrides 2D.

Dans ce contexte, l'émission de la lumière blanche et sa dépendance en température dans la pérovskite hybride $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbBr}_4]$ a été observé et étudié. Nous avons cherché à comprendre l'origine physique de ce phénomène. Un chapitre entier est consacré à ce phénomène.

L'ensemble des résultats obtenus sera présenté dans ce manuscrit qui est divisé en cinq chapitres :

Le **Chapitre 1** est dédié à l'état de l'art des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Nous décrivons les caractéristiques structurales principales de cette famille de matériaux,

suivi par une étude bibliographique approfondie en termes de corrélation entre les propriétés structurales et optiques, qui serviront de base pour une bonne compréhension de la suite des études menées dans ce manuscrit. Ensuite, nous présentons un aperçu sur les applications potentielles de ces matériaux et nous terminons par préciser notre contribution.

Le **Chapitre 2** est dédié à la synthèse et la caractérisation des monocristaux et des couches minces de pérovskites hybrides 2D, de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbX_4]$ ($X = I$ et/ou Br) et il est divisé en deux parties. La première partie concerne la présentation des techniques de synthèse des monocristaux ainsi que leurs caractérisations structurales. La deuxième partie introduit la description des méthodes de préparation et de caractérisation des couches minces de ces matériaux.

Le **Chapitre 3** est consacré à l'étude de la corrélation structure-propriétés optiques dans la pérovskite hybride $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$. Ce chapitre est composé de deux grandes parties. La première est centrée sur la description des techniques expérimentales de caractérisation optique utilisées. Dans la deuxième partie, nous présentons dans un premier temps, les principaux résultats de mesures optiques, à température ambiante, par absorption optique UV-visible et PL. Ensuite, nous étudions la stabilité des excitons et leur activation thermique en analysant l'évolution thermique des spectres de PL, et enfin nous présentons une étude approfondie de la corrélation structure-propriétés optiques à différentes températures.

Dans le **Chapitre 4**, nous menons des investigations sur les propriétés optiques de la pérovskite hybride $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$. Dans ce chapitre, nous présentons un fait marquant, qui est l'émission de lumière blanche par un monocristal de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$. Cette émission est si forte qu'elle apparaît nettement même à l'œil nu y compris à température ambiante. Nous avons donc cherché à comprendre l'origine physique de ce comportement singulier en faisant appel à des mesures optiques de PL en fonction de la température, de PL résolue en temps en fonction de l'énergie d'excitation et la puissance d'excitation, ainsi qu'à une étude cristallographique par diffraction des rayons-X.

Le **Chapitre 5** est la prospective du présent travail. Vu l'originalité du phénomène de l'émission de lumière blanche par $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbBr}_4]$, et dans le but de mieux comprendre l'origine physique de ce phénomène, nous avons étudié les propriétés optiques des systèmes dits "mixtes" de formule générale $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_{4-x}\text{Br}_x]$ avec $(0 \leq x \leq 4)$.

Ce manuscrit de thèse est clos par une conclusion générale dans laquelle nous discutons les différentes pistes prometteuses que nous comptons explorer dans le futur.

Chapitre 1 : Les matériaux hybrides organiques-inorganiques : structures, propriétés optiques et applications

1.1 Introduction

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont des systèmes hybrides dans lesquels coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre l'organique et l'inorganique mais également des comportements nouveaux. A l'échelle nanométrique, ces matériaux sont capables de combiner les propriétés des molécules organiques et inorganiques, dans un matériau hybride unique, ce qui permet de profiter des propriétés électroniques, la grande efficacité de luminescence et la rigidité des sous réseaux inorganiques et la flexibilité et la diversité structurale des sous réseaux organiques.

Ces matériaux ont été largement étudiés du point de vue fondamental, depuis les années soixante-dix, vu qu'ils présentent de nombreuses transitions de phase structurales, principalement de type ordre-désordre.¹⁻¹⁰ Cependant, depuis la fin des années quatre-vingt-dix, cette famille de matériaux a attiré plus d'attention vu qu'elle présente des propriétés optiques fascinantes, particulièrement la forte luminescence dans le domaine du visible, même à la température ambiante,¹¹ ce qui ouvre la voie à diverses applications technologiques potentielles. Ces applications comprennent le développement des systèmes magnétiques,¹² électroniques,¹³ optoélectroniques^{11, 14} et optique non linéaire.^{15, 16} Depuis 2009, ces matériaux ont été intégrés dans la fabrication des cellules solaires photovoltaïques, avec un rendement qui évolue rapidement et vient d'atteindre 21%.¹⁷ Très récemment, une nouvelle propriété optique a été découverte dans le cadre de préparation de cette thèse et par une équipe de recherche Américaine : c'est l'émission de lumière blanche par des pérovskites hybrides bidimensionnelles.¹⁸⁻²⁰ Ce résultat original ouvre un grand potentiel

dans la fabrication des diodes émettrices de la lumière blanche pour remplacer les systèmes actuels de phosphorescence.

Dans ce premier chapitre, nous décrivons les caractéristiques structurales principales des matériaux hybrides organiques-inorganiques suivi par une étude bibliographique approfondie en termes de corrélation entre les propriétés structurales et optiques dans ces matériaux hybrides, qui serviront de base pour la bonne compréhension de la suite de ce manuscrit. Ensuite, nous présentons un aperçu sur les domaines d'applications possibles de ces matériaux et nous finissons par décrire notre contribution.

1.2 Propriétés structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques

1.2.1 Description structurale

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques à base des halogénures métalliques présentent une grande diversité du point de vue caractéristiques structurales et compositions chimiques des parties organiques et inorganiques.²¹ Ces matériaux sont basés sur la perovskite "classique" tridimensionnelle (3D) de symétrie cubique et de formule générale ABX_3 tel que : B est typiquement un métal cationique (Ti^{4+} , Cd^{4+} , Nb^{4+} , etc.), X est un anion (O^{2-} , I, Br, Cl, etc.) et A (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , etc.) est un cation qui doit à la fois posséder la charge adéquate pour assurer la neutralité de l'ensemble et avoir une taille qui puisse correspondre à la taille de la cavité créée par l'arrangement 3D des octaèdres BX_6 (**Figure 1.1**).

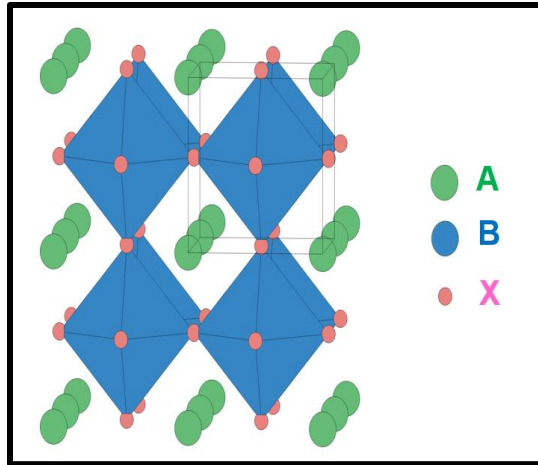


Figure 1-1. Présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX_3 .

Dans la pérovskite classique, si on remplace le cation A par un cation organique de taille supérieure, on forme une pérovskite hybride organique-inorganique. Le fait d'avoir un cation organique A de taille assez grande, ceci permet d'écarter les feuillets inorganiques en les découpant selon des directions cristallographiques particulières, comme il est présenté sur la **Figure 1.2**. Ainsi, on peut obtenir des couches pérovskites inorganiques anioniques séparées par des couches cationiques organiques. Les feuillets pérovskites peuvent provenir de deux découpes différentes et ainsi former deux familles de pérovskites hybrides. La première et moins répandue est celle des feuillets $\langle 110 \rangle$ de formule générale $A_m B_m X_{3m+2}$ (m est l'épaisseur de la couche).^{18, 19, 22-24} La seconde famille, beaucoup plus répandue, est celle des feuillets $\langle 100 \rangle$ de formule générale $A_{n+1} B_n X_{3n+1}$, pour laquelle l'épaisseur n de la couche peut être égale à un (monocouche),²⁵⁻²⁸ deux (bicouches),^{29, 30} trois (tricouches)³¹ et même plus (multicouches).³²

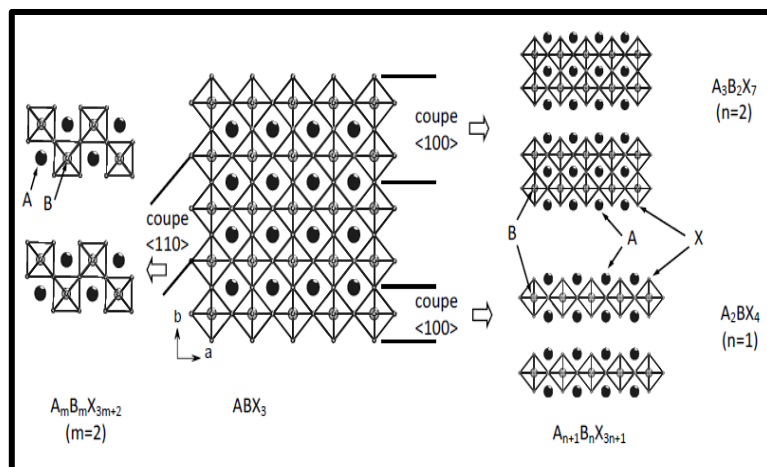


Figure 1-2. Présentation schématique des différentes pérovskites hybrides accessibles : la pérovskite 3D (au centre) peut être découpée le long des directions cristallographiques $\langle 110 \rangle$ (à gauche) ou $\langle 100 \rangle$ (à droite).¹¹

Ces matériaux présentent une grande richesse structurale et ils peuvent être classés selon différentes critères à savoir la nature des atomes formant la partie inorganique, la nature et la longueur de la chaîne organique et leur dimensionnalité. Cette dernière est liée à plusieurs facteurs comme la taille des cations organiques et la nature des anions inorganiques formées dans la structure cristalline. Ces matériaux s'auto-organisent donc différemment des autres manières artificielles. Nous pouvons envisager ainsi une diversité de structures qui diffèrent entre elles par leurs dimensionnalité allant des structures tridimensionnelles (3D) jusqu'à des matériaux à dimension zéro (0D).

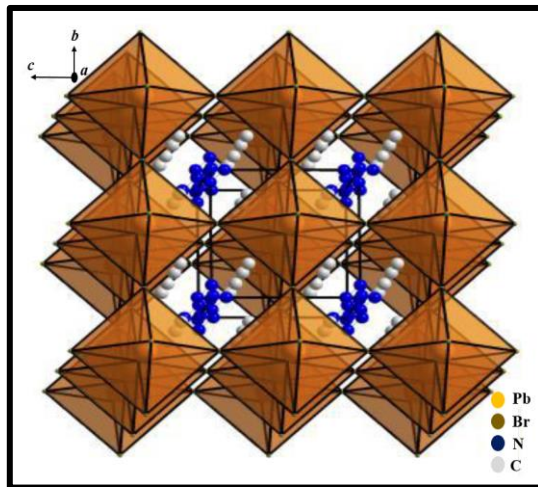
1.2.1.1 Réseaux tridimensionnels (3D) : pérovskites hybrides

Les pérovskites hybrides 3D respecte la même structure cristalline que celle de la perovskite classique ABX_3 , mais avec une nouvelle formule générale AMX_3 dans laquelle A présente un cation ammonium organique de taille appropriée ($R-NH_3$ ou NH_3-R-NH_3), M est un métal bivalent (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{2+} , etc.) et X est un halogène (I^- , Cl^- , Br^- , F^- etc.). Afin de maintenir la symétrie cubique idéale de la perovskite classique, le cation organique doit se situer dans un facteur de tolérance (t), pour qu'il puisse être incorporé dans le vide qui est formé dans le centre de la structure perovskite. Ce facteur de tolérance t doit être égal à un. Il est directement lié à la longueur de la chaîne organique par la relation :

$$(R_A + R_M) = t\sqrt{2}(R_M + R_X) \quad \text{Eq. (1.1)}$$

où R_A , R_M et R_X sont les rayons atomiques de l'anion organique A, le métal M et l'halogène X, respectivement. Pour maintenir la symétrie cubique de la structure pérovskite 3D, la valeur de R_A doit être inférieure à 2,6 Å. Des études ont montré qu'il existe quelques cations organiques qui permettant de garder la structure 3D, comme CH_3NH_3 ,³³ $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ et $\text{NH}_3\text{CH}=\text{NH}_2$.³⁴ Par ailleurs, dans les pérovskites hybrides à 3D, comme $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{PbI}_3]$ ³⁵ et $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{PbBr}_3]$,³³ chaque octaèdre inorganique MX_6 met en commun ses six sommets, formés par les halogènes X, avec les octaèdres voisins pour former une structure 3D (**Figure 1.3**).

Depuis 2009, date de première introduction des pérovskites hybrides 3D dans des cellules photovoltaïques, ces dernières sont devenues "l'or noir" pour la fabrication des cellules solaires avec un rendement assez important et qui évolue rapidement (voir **Sec 1.4.4**).



*Figure 1-3. Structure cristalline de la pérovskite hybride 3D, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{PbBr}_3]$.*³³

1.2.1.2 Réseaux bidimensionnels (2D) : matériaux hybrides de type pérovskites

Les matériaux hybrides les plus étudiés sont les matériaux bidimensionnels (2D), de type pérovskite, de formule générale AMX_4 . Ces matériaux ont l'originalité de s'auto-assembler comme une alternance de feuillets inorganiques semi-conducteurs et de chaînes organiques

isolantes. Dans ce cas, le nombre d'anion "X" passe de trois à quatre, ce qui est du au passage d'une structure 3D à une structure 2D. Les octaèdres inorganiques MX_6 , du sous réseau inorganique, forment une infinité de plans parallèles, équidistants, en mettant généralement quatre sommets en commun (corner sharing), attachés les uns aux autres à travers des chaînes organiques aminées (**Figure 1.4**). Cependant, il existe d'autres cas où la connexion entre les octaèdres inorganiques se fait en mettant en commun trois atomes d'halogène (face commun),³⁶ deux (bord commun)³⁷ ou un seul (sommets commun)^{20, 38, 39} (**Figure 1.5**).

Le cation métallique M est généralement divalent et peut adopter une coordination en anion octaédrique. Dans la littérature, les métaux les plus utilisés sont : Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} . Les halogènes sont, dans la plupart des cas, I, Cl et Br. Plus récents, cette famille de matériaux s'est étendue pour inclure des métaux trivalents comme Bi^{3+} ^{40, 41} et Sb^{3+} .⁴² Il existe ainsi d'autres matériaux hybrides organiques-inorganiques, dits mixtes, vu la présence de deux métaux comme $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2[Pb_{1-x}Bi_xI_4]$ ⁴³ ou deux halogènes comme $(C_{12}H_{25}NH_3)_2[PbI_{4(1-y)}Br_{4y}]$,⁴⁴ et $(C_9H_{19}NH_3)_2[PbI_2 Br_2]$.⁴⁵

Le choix de la partie inorganique joue un rôle primordial dans les propriétés électroniques des matériaux hybrides et influe énormément sur les caractéristiques électroniques des dispositifs. Ces couches inorganiques semi-conductrices sont prises "en sandwich" de part et d'autre par des cations organiques aminés (**Figure 1.4**). Les groupements NH_3 terminaux des chaînes organiques viennent se loger dans les cavités vacantes entre les octaèdres inorganiques en faisant des liaisons hydrogène-halogène " $NH \cdots X$ ". La disposition des groupements organiques R dans l'espace inter-feuillets est assurée par des liaisons de type Van Der Waals entre les couches organiques (interactions $R \cdots R$).

Les plans octaédriques inorganiques MX_6 peuvent être en alternance avec deux couches de cations organiques monoaminés ($R-NH_3$) (**Figure 1.4a**) ou bien une seule couche unique de cations organiques diamminés (NH_3-R-NH_3) (**Figure 1.4b**). Dans ce dernier cas, la molécule organique couvre tout l'espace entre deux couches inorganiques adjacentes et interagit avec ces dernières par les groupements ammoniums qui se trouvent à ses extrémités. Alors que dans le premier cas, les molécules organiques sont étendues dans l'espace inter-couches et interagissent entre elles en assurant des liaisons inter-feuillets de type hydrogène,

aromatique ou de type Van Der Waals (**Figure 1.4**). En effet, la longueur de la molécule peut s'étendre sur une grande gamme de valeurs puisque la distance entre les charpentes inorganiques peut varier. C'est pourquoi, les molécules qui sont longues et étroites peuvent être favorisées par rapport aux celles ayant une large section transversale. De plus, les interactions entre les groupes organiques, de type Van Der Waals ou par liaison hydrogène, peuvent stabiliser ou déstabiliser la structure des matériaux. En effet, la partie organique aide mécaniquement à empêcher le craquage durant le dépôt d'une couche-mince ou la formation monolithique du solide et ajoute des fonctionnalités optiquement intéressantes.¹¹ D'autre part, le confinement des molécules organiques dans le sous réseau inorganique améliore la réponse d'optique non linéaire du matériau, puisque cette charpente limite le mouvement des molécules organiques et empêche des orientations moléculaires irrégulières, dues aux relaxations thermiques.^{33, 46}

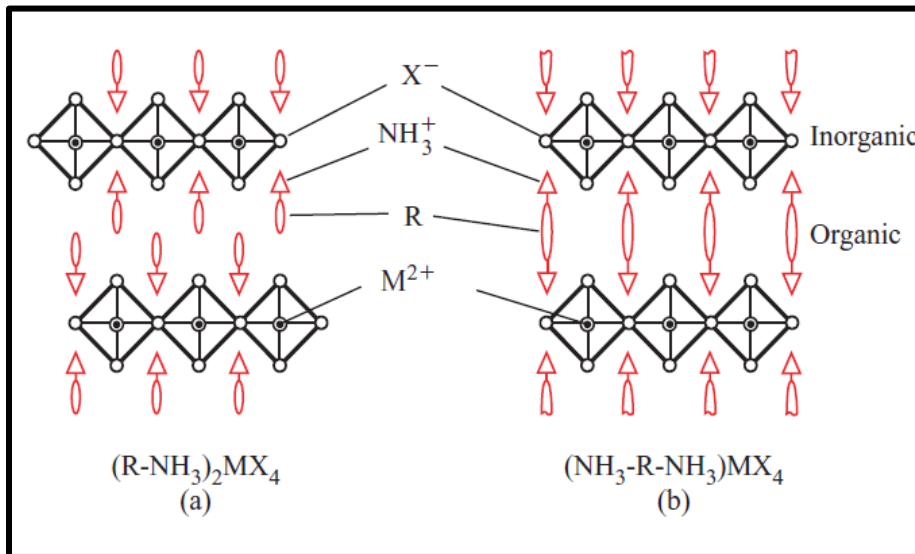


Figure 1-4. Représentation schématique de la structure en feuillets des matériaux hybrides 2D avec des cations organiques (a) monoaminés et (b) diaminés.¹¹

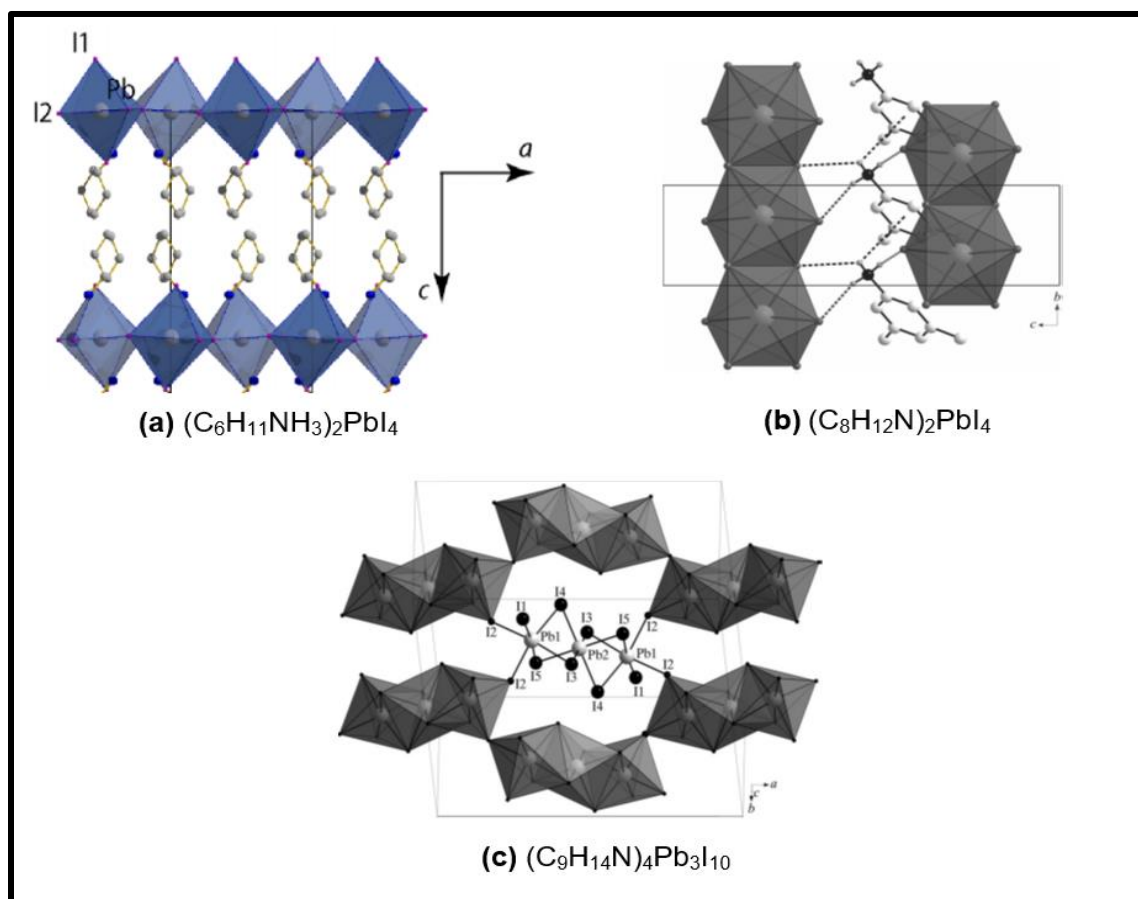


Figure 1-5. Structures cristallines des matériaux hybrides 2D à (a) sommets communs,³⁸ (b) bords communs³⁷ et (c) faces communes.³⁶

L'auto-assemblage des matériaux hybrides est dû principalement à la pré-organisation des molécules organiques en solution et la répartition des charges positives, imposant par suite la géométrie inorganique. En cela, l'existence de liaisons de type Van der Waals entre les molécules organiques joue un rôle primordial puisque ce sont elles qui orchestrent la cristallisation du réseau inorganique. A priori, il n'existe pas de réseaux inorganiques préformés en solution, de feuillets ou de fragments de feuillets. Probablement, aucun arrangement particulier ne se produit en solution et c'est au cours de la synthèse que le réseau inorganique se positionne en fonction de l'environnement organique et s'organise de manière à former des rubans unidimensionnels (1D), des feuillets 2D et également des clusters ou octaèdres isolés (0D). Ainsi, les sous-réseaux inorganiques sont extrêmement flexibles et permettent l'obtention de structures diverses parmi lesquelles les pérovskites ne sont qu'une partie.

1.2.1.3 Réseaux unidimensionnels (1D)

Dans les matériaux 1D, les octaèdres inorganiques peuvent se connecter de différentes façons :

- Les octaèdres mettent en commun deux atomes d'halogène opposés (deux sommets) avec les deux octaèdres voisins comme le cas du composé $(C_9H_{10}N_2)[PbCl_4]$ ⁴⁷ (**Figure 1.6a**).
- Les octaèdres mettent en commun deux atomes d'halogène (un bord) avec chaque octaèdre voisin comme le cas du composé $(C_4H_{13}N_3)[PbI_4]$ ⁴⁸ (**Figure 1.6b**).
- Les octaèdres mettant en commun les faces triangulaires formées par trois atomes d'halogène comme le cas du composé $((CH_3)_2C=NHCH_2CH_2CH_3)[PbI_3]$ ⁴⁹ (**Figure 1.6c**).
- Dans certains cas, il est possible d'avoir dans la même structure, une combinaison de ces différentes configurations comme le cas du composé $(C_6H_{13}N_3)_2[Pb_3I_{10}]$ ⁵⁰ (**Figure 1.6d**).

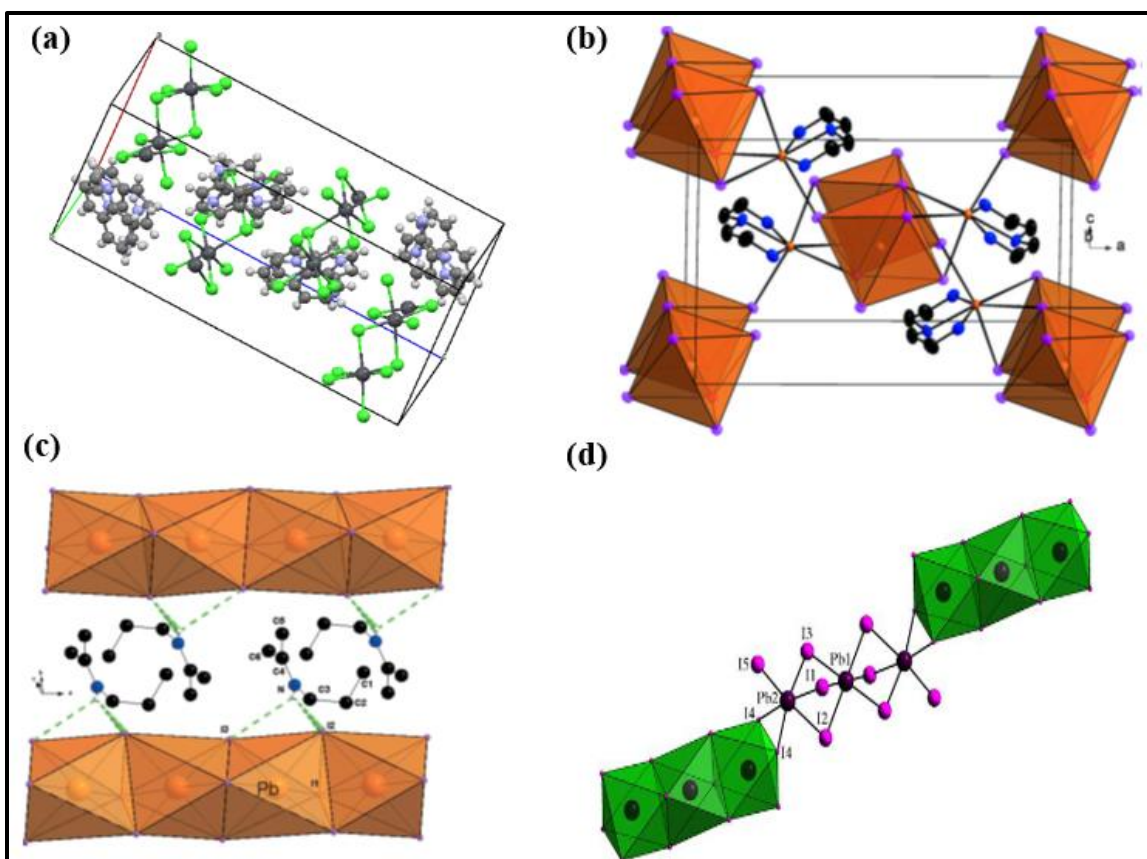


Figure 1-6. Structures cristallines des matériaux hybrides organiques-inorganiques unidimensionnels à (a) sommets communs,⁴⁷ (b) bords communs,⁴⁸ (c) faces communes⁴⁹ et (d) bords et faces communs.⁵⁰

1.2.1.4 Réseaux zéro-dimensionnels (0D)

Les matériaux hybrides 0D sont caractérisés par une structure formée par des octaèdres ou bi-octaèdres isolés, c'est-à-dire qui ne présentent aucune connexion entre eux, comme le cas des matériaux $(\text{H}_2\text{3-AMP})_2[\text{PbBr}_4]$ ⁵¹, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ ⁴⁰ et $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{BiI}_6]$ ⁵² (**Figure 1.7**).

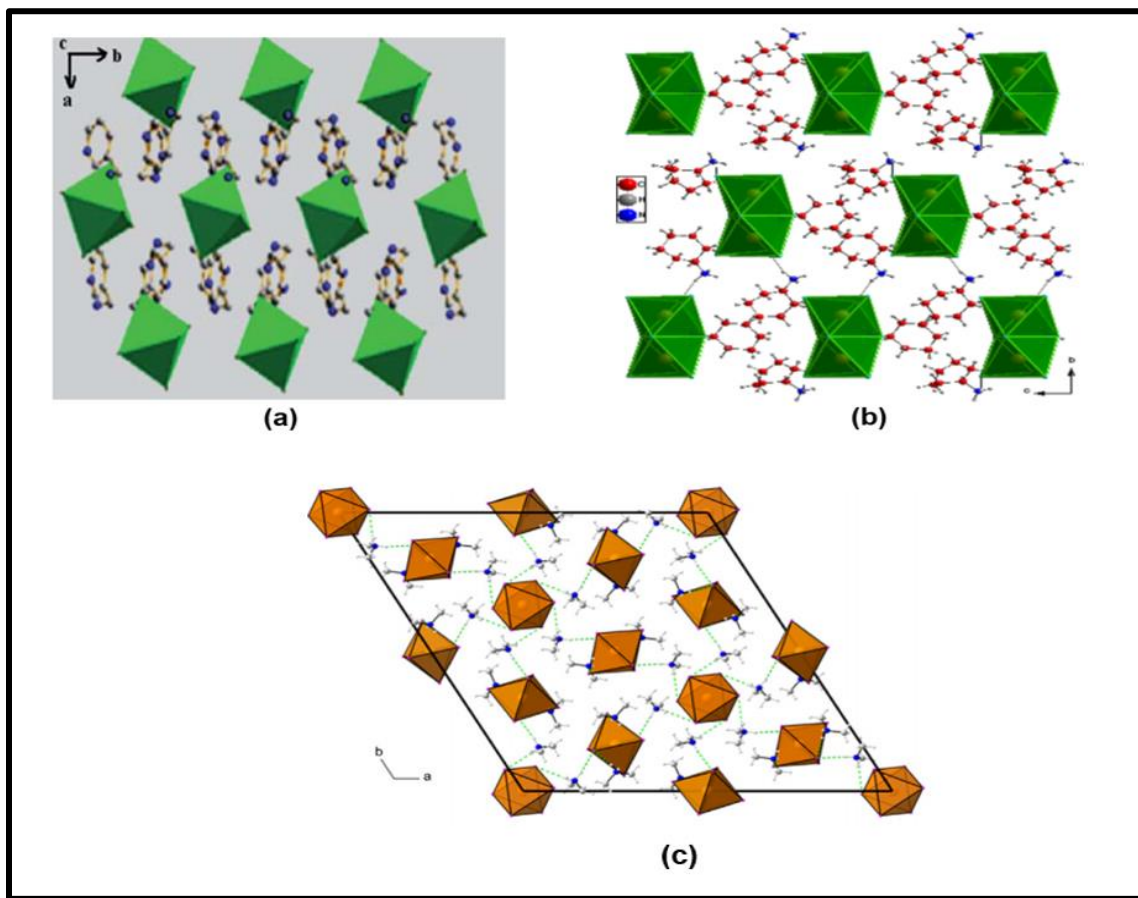


Figure 1-7. Structures cristallines des matériaux hybrides à 0D : (a) $(\text{H}_2\text{3-AMP})_2[\text{PbBr}_4]$ ⁵¹ et (b) $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ ⁴⁰ et (c) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{BiI}_6]$.⁵²

1.2.1.5 Nombre de couches inorganiques

Certains matériaux hybrides organiques-inorganiques s'auto-organisent avec plusieurs couches inorganiques. C'est le cas des matériaux 2D de formule générale $(\text{RNH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{m-1}[\text{M}_m\text{X}_{3m+1}]$ où m représente le nombre de couches inorganiques ($m = 1$: monocouche, $m = 2$: bicouches, $m = 3$: tricouches alors que $m \rightarrow \infty$ correspond à la structure

cubique 3D de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{MX}_3]$.^{11, 32} Une présentation schématique de ces structures est montrée sur la **Figure 1.8**. En particulier, dans le cas où $m \geq 2$, un cation organique de petite taille, comme CH_3NH_3^+ , peut se loger dans l'espace libre entre les octaèdres inorganiques de deux couches voisines. Lors de la synthèse, l'ajout d'une quantité appropriée du méthylamine " CH_3NH_2 " aux produits de départ mène à la formation de ces structures multicouches. Le nombre de couches détermine l'épaisseur de la partie inorganique et donc la largeur des puits ce qui introduit de nouvelles propriétés excitoniques dans ces matériaux. Parmi les composés en multicouches connus dans la littérature, nous citons à titre d'exemple $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Pb}_2\text{Br}_7]$ ³² et $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Pb}_2\text{I}_7]$.⁵³

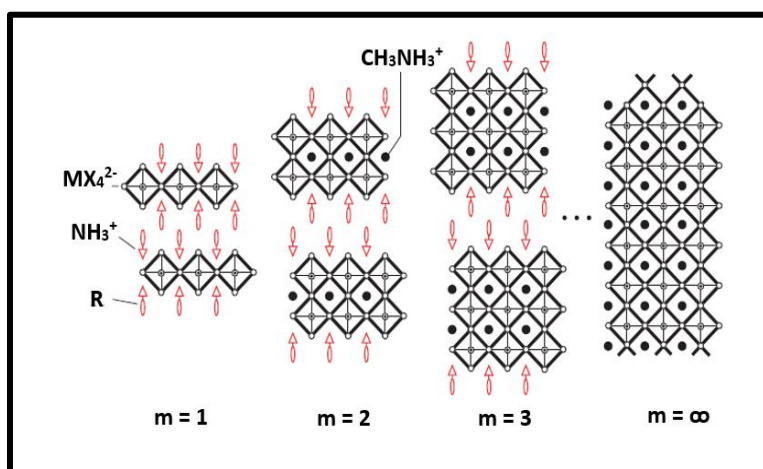


Figure 1-8. Schéma de structures des matériaux hybrides en multicouches de formule générale $(\text{R-NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{m-1}[\text{M}_m\text{X}_{3m+1}]$ ($m \geq 1$).¹¹

1.2.2 Transitions de phase structurales dans les matériaux hybrides organiques-inorganiques

Depuis les années soixante-dix, les matériaux hybrides organiques-inorganiques ont suscité l'intérêt des physiciens et des chimistes de vue de leur dynamique cristalline puisqu'ils présentent de nombreuses transitions de phase structurales.¹⁻¹⁰ Ces derniers sont souvent liées à la dynamique des chaînes organiques ou/et au processus ordre-désordre qui peut affecter également les plans inorganiques. Les matériaux organiques-inorganiques les plus étudiés, durant ces dernières années, sont les pérovskites hybrides 2D à base des

cations alkylammonium ou alkyldiammonium, de formules générales $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2[MX_4]$ et $(NH_3C_nH_{2n+1}NH_3)[MX_4]$, respectivement.^{1, 9, 54-62} Les résultats obtenus à ce jour ont permis de mettre en évidence l'existence de deux types de transitions de phase structurales :

- Des transitions de type ordre-désordre mettant en jeu les mouvements de rotation des cations organiques couplés aux déformations des octaèdres inorganiques MX_6 .
- Des transitions de phase conformationnelles observées généralement dans le cas où le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkylammonium est assez élevé ($n \geq 4$).

La présence de ces transitions structurales dans ces matériaux hybrides influe énormément sur les propriétés optiques. La corrélation entre les changements structuraux et les propriétés optiques en fonction de la température a été étudiée et discutée dans la littérature, principalement dans le cas des transitions de phase du premier ordre.^{44, 45, 63-68} Cependant, les études de l'évolution thermique des propriétés excitoniques en cours de transition de phase sont restées assez marginales. C'est pourquoi nous avons entrepris des investigations approfondies établissant la corrélation entre transitions structurales et propriétés optiques dans ces pérovskites hybrides (voir **Chapitre 3**).

1.2.3 Avantages des pérovskites hybrides

Les pérovskites hybrides, et leurs dérivées, présentent des propriétés optiques et structurales intéressantes. Les avantages de ces matériaux hybrides sont très nombreux. Ils sont faciles à élaborer à travers des techniques simples et moins coûteuses. Ainsi, ces matériaux, il est possible d'associer les propriétés des différents constituants organiques et inorganiques, la flexibilité de la partie organique et la stabilité thermique et la rigidité de partie inorganique, dans un seul matériau, voire, par effets coopératifs, d'obtenir des propriétés qui soient plus que la simple somme des propriétés initiales : c'est la synergie organique/inorganique. Ainsi, l'une des propriétés structurales majeures de ces hybrides est la possibilité de les disposer en couches minces à travers des techniques de dépôt simples et non coûteuses.^{69, 70}

Alors que dans ces hybrides, la partie organique peut essentiellement présenter des propriétés optiques non linéaires,¹⁵ la plupart des propriétés physiques proviennent de la

partie inorganique, comme la semiconduction des feuillets iodostannates,^{11, 13, 70, 71} les propriétés de transport électronique, les propriétés optiques (photoluminescence,^{11, 13, 14, 34, 72, 73} photochromisme,^{72, 74}...), ou encore magnétiques¹² et électriques.^{75, 76}

Nous nous sommes intéressés par l'étude des propriétés optiques des pérovskites hybrides 2D, et principalement les propriétés de photoluminescence. C'est pourquoi, dans la section suivante, on va décrire et discuter ces propriétés optiques.

1.3 Propriétés optiques des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les propriétés optiques d'un matériau hybride organique-inorganique sont fortement reliées à sa structure cristalline et sa dimensionnalité. En effet, ces semi-conducteurs sont souvent appelés les nano-composites moléculaires puisqu'ils combinent, à l'échelle moléculaire, les propriétés du sous réseau organique (isolant) et du sous réseau inorganique (semi-conducteur) formé par les plan octaédriques inorganiques MX_6 .

Pour bien comprendre la relation caractéristique entre la structure cristalline et les propriétés optiques des matériaux hybrides, il est indispensable de décrire la structure électronique des semiconducteurs classiques. Pour cela, nous présentons, dans ce qui suit, un bref rappel sur la structure de bandes et du phénomène de confinement des porteurs dans le cas des semi-conducteurs classiques. Ensuite, nous nous concentrons sur la structure de bandes et le phénomène de confinement des porteurs dans les matériaux hybrides organiques-inorganiques en traitant particulièrement le cas d'une pérovskite hybride 2D.

1.3.1 Structure de bandes des semi-conducteurs classiques

Un semi-conducteur est caractérisé par la présence d'une bande d'énergie interdite, qui représente le gap du matériau, de largeur, E_g , située entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). A l'état fondamental, tous les états de valence sont occupés par des électrons, alors que la BC est totalement vide. Une excitation élémentaire, réalisable par

l'absorption d'un photon d'énergie, $h\nu$, consiste alors à porter un électron dans la BC, en laissant à sa place dans la BV à un déficit de charge, appelé trou.

Dans les semi-conducteurs, les électrons se comportent comme des particules libres de masse effective, m^* . La relation de dispersion est alors :

$$E(k) = E(k = 0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad \text{Eq (1.2)}$$

où $k^2 = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ et \hbar est la constante de Planck.

Dans la plupart des semi-conducteurs, la BC est unique. Elle provient des états de type s associés à un moment orbital $l = 0$. Le dernier niveau occupé de la BV est trois fois dégénéré que l'on assimile un moment orbital $l = 1$ (provient des états de type p). La dégénérescence de ce niveau est partiellement levée par l'interaction spin-orbite qui permet de construire deux états $J = l + s$. On crée donc deux sous-bandes $J = 1/2$ et $J = 3/2$. La bande $J = 3/2$ renferme elle-même la bande des trous lourds ($J_z = \pm 3/2$) et la bande des trous légers ($J_z = \pm 1/2$). La bande $J = 1/2$ appelée "Split Off Hole" est énergétiquement plus basse que la bande $J = 3/2$ (**Figure 1.9**).

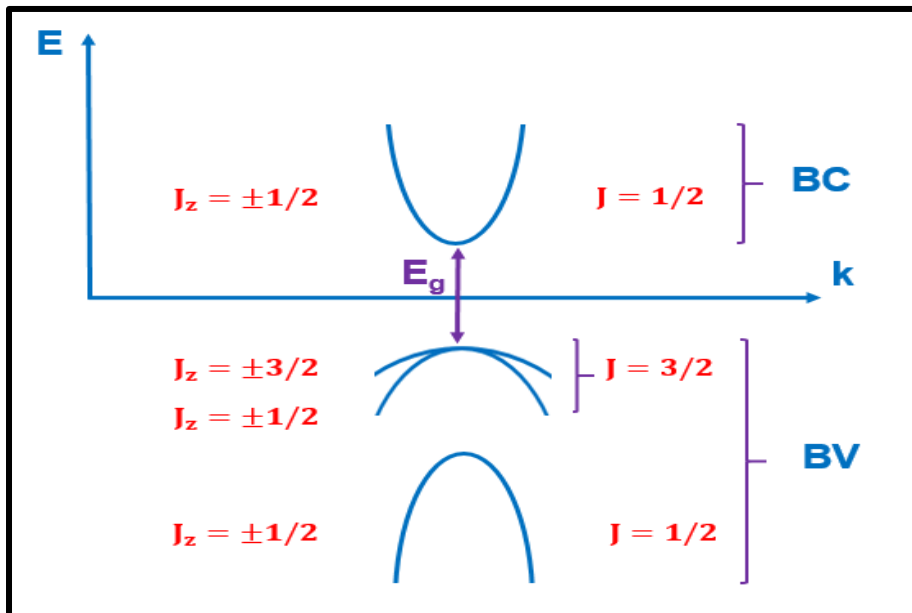


Figure 1-9. Représentation schématique de la structure de bandes d'un semi-conducteur.

Dans la structure de bandes d'un semi-conducteur, on distingue deux types de bandes interdites (**Figure 1.10**) :

- La bande interdite "directe" : dans ce cas, le sommet de la BV et le bas de la BC se situent au même endroit de la zone de Brillouin ce qui autorise des transitions optiques sans aucune modification du vecteur d'onde à $k = 0$.
- La bande interdite "indirecte" : dans ce cas, les extrema de bandes ne sont pas symétriques et les transitions ne se font pas à k constant.

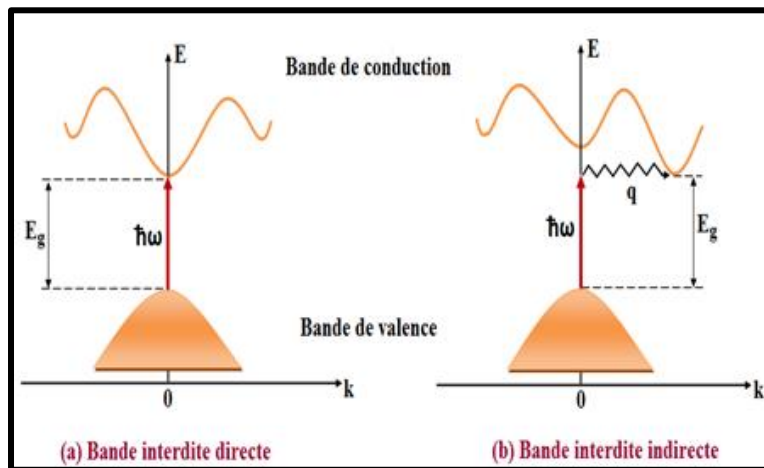


Figure 1-10. Structure de bandes d'un semi-conducteur (a) à gap directe et (b) à gap indirecte.

1.3.2 Densité d'états électronique et confinement des porteurs

La densité d'états électronique d'un matériau cristallin peut être décrite comme la contribution statistique de chaque niveau d'énergie susceptible d'être occupé dans une gamme d'énergie particulière. La dimensionnalité d'un matériau influe sur la densité d'état électronique et sur le confinement spatial des porteurs. En particulier, les pérovskites hybrides 2D forment naturellement une structure à multi-puits quantiques dans laquelle les plans inorganiques semi-conducteurs, qui présentent une forte constante diélectrique et un faible gap d'énergie, correspondent aux puits quantiques et les couches organiques, qui possèdent une faible constante diélectrique et une bande interdite plus large, jouent le rôle de barrières isolantes^{11,77} (**Figure 1.11**).

La densité d'états dans l'espace des k est :

$$g(k) = \frac{V}{8\pi^3} \quad \text{Eq (1.3)}$$

En se basant sur les équations (1.2) et (1.3), nous devons retrouver le même résultat en sommant sur toutes les énergies :

$$N = \int g(E)dE = \int g(k)d^3k \quad \text{Eq (1.4)}$$

La surface d'énergie constante étant une sphère, la variation infinitésimale du volume peut s'écrire :

$$d^3k = 4\pi k^2 dk \quad \text{Eq (1.5)}$$

Nous avons alors tous les termes qui permettent de calculer $\rho(E)$:

$$k^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - E_{n,0}) \quad \text{Eq (1.6)}$$

et

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m^*} = \frac{\hbar^2}{m^*} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (E - E_{n,0})} = \frac{\hbar \sqrt{2}}{\sqrt{m^*}} \sqrt{(E - E_{n,0})} \quad \text{Eq (1.7)}$$

En tenant compte des deux états de spin, on en déduit l'expression de la densité d'états en fonction de l'énergie :

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E - E_{n,0})^{1/2} \quad \text{Eq (1.8)}$$

Cette équation montre que la densité d'états varie comme la racine carrée de l'énergie. Donc, le confinement des porteurs dépend de la dimensionnalité du matériau étudié et donc son comportement est totalement différent dans les puits, fils et boîtes quantiques dans le cas des matériaux 2D, 1D et 0D, respectivement (**Figure 1.12**).

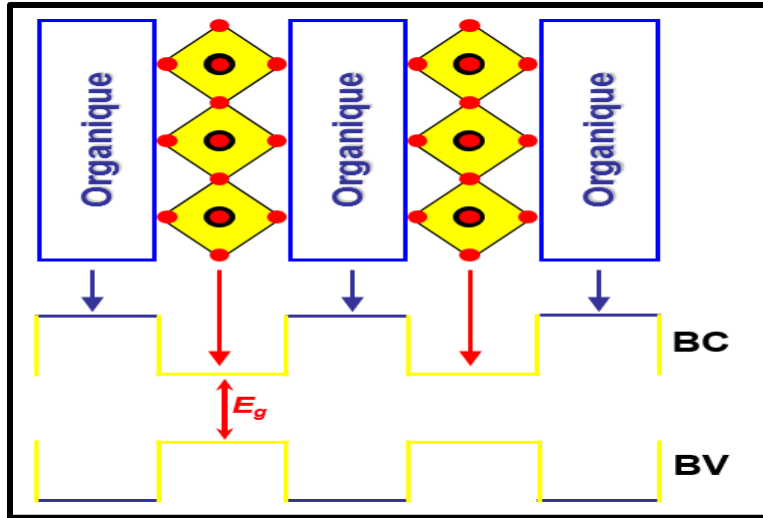


Figure 1-11. La structure en couche d'un matériau hybride 2D, de type pérovskite.

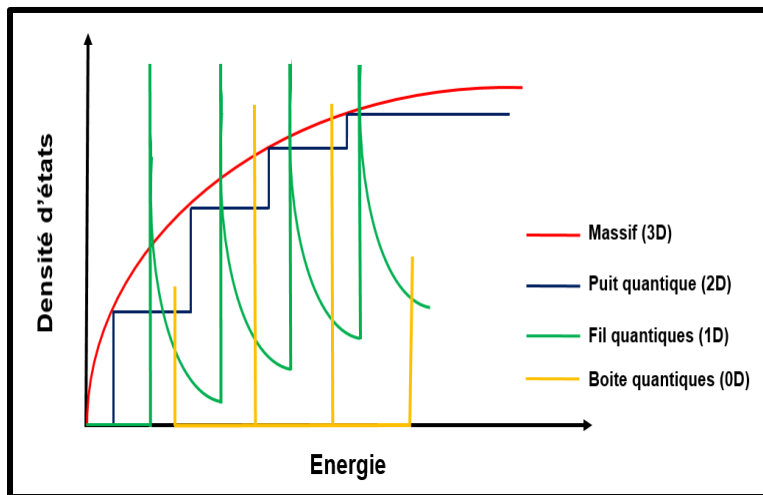


Figure 1-12. Effet de la dimensionnalité sur la densité d'états électronique.

1.3.3 Propriétés optiques des matériaux hybrides organiques-inorganiques 2D

1.3.3.1 Absorption bande à bande et notion d'exciton

Un semi-conducteur peut absorber un photon en faisant passer un électron de la BV à la BC. Il y a ainsi création d'une paire électron-trou comme il est représenté schématiquement sur la **Figure 1.13**. Cette transition ne peut avoir lieu que lorsque l'énergie $h\nu$ du photon incident est supérieure à l'énergie du gap, E_g . Un semi-conducteur est donc parfaitement

transparent vis-à-vis des photons ayant une énergie inférieure à E_g . Le passage d'un électron de la BV vers la BC est accompagné par la création d'une particule virtuelle de charge opposée, appelée trou. On parle donc de création d'une paire électron-trou par absorption d'un photon. Une quasi-particule appelée "exciton" peut donc être formé par l'attraction coulombienne électrostatique de l'électron et du trou. La force de cette attraction dépend essentiellement de la constante diélectrique du milieu (plus elle est élevée plus l'attraction est faible) et des masses effectives de l'électron et du trou (plus elles sont faibles moins l'exciton est stable).

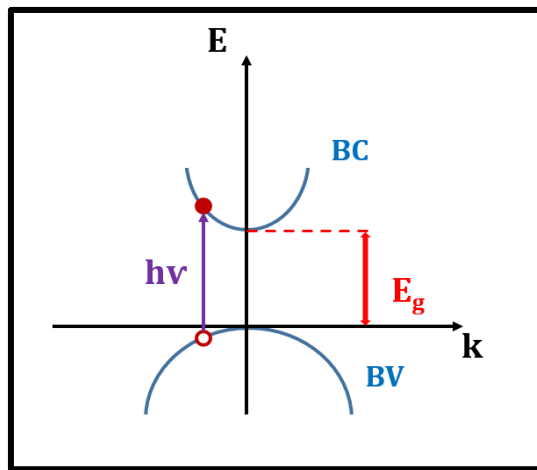


Figure 1-13. Représentation schématique de l'absorption d'un photon dans un semi-conducteur.

1.3.3.2 Nature des excitons dans les semi-conducteurs hybrides

D'une façon générale, la nature des excitons dépend elle-même de la nature des semi-conducteurs. Dans les semi-conducteurs inorganiques, les excitons sont caractérisés par une énergie de liaison relativement faible (quelques meV) et une distance moyenne électron-trou assez élevée par rapport au paramètre de maille du réseau cristallin. Ils correspondent donc à des excitons de type Mott-Wannier (**Figure 1.14a**). D'autre part, certains matériaux organiques présentent aussi des excitons, qui sont fortement liés et présentent une distance moyenne électron-trou relativement faible, de sorte que l'électron et le trou et peuvent être localisés sur la même molécule. Ces excitons sont dits de type Frenkel (**Figure 1.14b**).

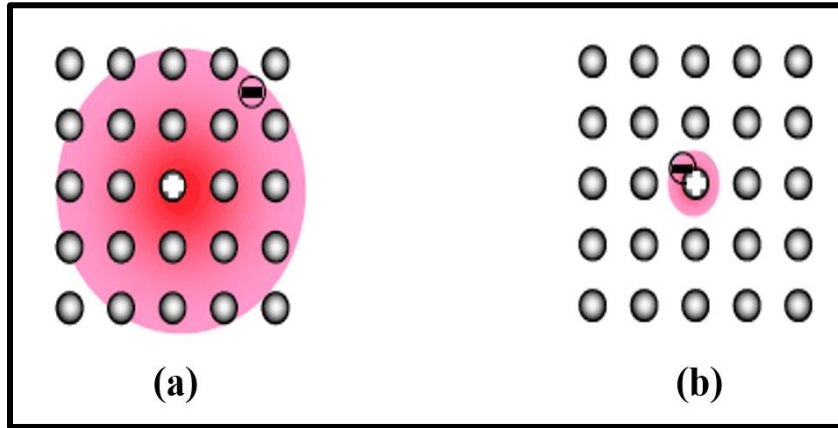


Figure 1-14. Exciton de type (a) Mott-Wannier et (b) Frenkel.

Dans le cas des excitons de Mott-Wannier, l'influence du matériau sur l'électron et le trou peut être prise en compte via leurs masses effectives (m_e^* et m_t^*) et via la permittivité diélectrique du semi-conducteur ϵ_{SC} . L'exciton de Mott-Wannier est alors analogue à l'atome d'hydrogène puisque l'électron et le trou y sont en interaction coulombienne tout comme l'électron et le proton le sont dans l'atome d'hydrogène. Les résultats théoriques concernant l'atome d'hydrogène⁷⁸ permettent donc de conclure que :

- Les niveaux d'énergie de l'exciton de Mott-Wannier sont quantifiés :

$$E_n = E_g - \frac{E_b}{n^2} \text{ avec } E_b = \frac{\mu e^2}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_{SC}^2} \quad \text{Eq (1.9)}$$

où n représente le nombre quantique principal, $\mu = m_e^* m_t^* / (m_e^* + m_t^*)$ est la masse réduite de l'exciton et E_b est l'énergie de liaison de l'exciton; c'est l'énergie qu'il faut fournir à un exciton dans son état fondamental pour lui faire dissocier en un électron libre et un trou libre.

- Le rayon de Bohr 3D de l'exciton, qui représente la distance moyenne entre le trou et l'électron lorsque l'exciton est dans son état fondamental, est :

$$a_B = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_{SC}}{\mu e^2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu E_b}} \quad \text{Eq (1.10)}$$

La **Figure 1.15** montre la position des niveaux d'énergie de l'exciton dans la bande interdite. Lors de la formation d'un exciton, le seuil d'énergie est abaissé d'une quantité

(entre 1meV et 1eV) qui correspond à l'énergie de liaison de l'exciton. Des niveaux discrets apparaissent ce qui est due à l'interaction du potentiel électrostatique perturbateur en e^2/r (potentiel Coulombien) de l'exciton. Ceci est à l'origine de l'apparition de raies supplémentaires lors de la spectroscopie du matériau. Ces derniers sont dus à l'interaction coulombienne attractive entre l'électron et le trou et correspondent à la création d'un exciton. La courbe de dispersion des excitons est associée à une masse effective égale à la somme des masses effectives de l'électron et du trou. Lorsqu'un photon est absorbé pour créer un exciton, ce dernier emporte avec lui le vecteur d'onde du photon. Ce dernier étant négligeable, la présence d'excitons dans le matériau se manifeste donc par la présence de raies d'absorption dans la bande d'énergies interdites.

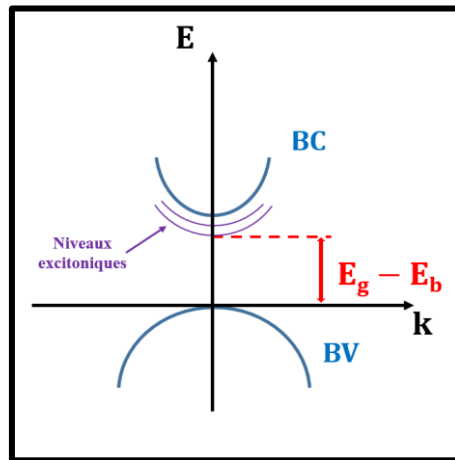


Figure 1-15. Description schématique des niveaux d'énergie des excitons dans la bande interdite.

Dans le cas des semi-conducteurs hybrides 2D, la nature des excitons n'est pas très claire à cause de la nature hybride de ces matériaux. D'une part, la localisation des excitons dans les couches inorganiques suggère la nature Mott-Wannier des excitons et d'autre part, la présence des chaînes organiques nous amène à penser aux excitons de type Frenkel.

Dans le but de déterminer la nature des excitons dans les perovskites hybrides, plusieurs travaux de recherches ont été effectués. A titre d'exemple, Muljarov et al. ont montré que les énergies de liaisons excitonique correspondent à des excitons de type Mott-Wannier,⁷⁹ en se basant sur un modèle qui conduit à des rayons de Bohr théoriques compris entre 13,0 et 14,2

À pour les pérovskites hybrides 2D à base de PbI_2 , ce qui correspond à seulement deux fois la distance entre deux atomes de plomb déterminée par diffraction des rayons-X.⁶⁸ D'autre part, Kitazawa et al.^{80,81} ont montré qu'il est possible de synthétiser des pérovskites hybrides "mixtes" et que leurs spectres d'absorption présentent un pic excitonique unique dont sa position varie continûment en fonction de l'énergie, en jouant sur les pourcentages des deux halogènes dans la structure du matériau, ce qui suggère que les excitons sont sensibles à une sorte de "moyenne spatiale" du réseau autour de leurs positions. Or ceci n'est possible que pour des excitons de type Mott-Wannier dont la fonction d'onde est relativement étendue, par rapport aux excitons de Frenkel. Cependant, en 1993, Kataoka et al.¹² ont suggéré le caractère Frenkel des excitons dans les pérovskites hybrides 2D, en se basant sur des mesures d'absorption sous champ magnétique. Cependant, suite à des mesures d'absorption sous champ électrique, effectuées plus tard sur le même matériau, la même équipe de recherche a rectifié la première conclusion, puisqu'elle a mis en évidence le caractère Mott-Wannier des excitons en résolvant la série des états 1s, 2s, 2p et 3p.⁸²

Dans l'état actuel des connaissances sur le sujet, le plus raisonnable c'est de penser à la nature Mott-Wannier des excitons dans les pérovskites hybrides 2D malgré que le rayon de Bohr est de l'ordre de deux à trois paramètres de maille des couches inorganiques.

Dans les semi-conducteurs, les excitons sont instables vis-à-vis du processus de recombinaison, dans lequel l'électron vient occuper le trou dans la BV en émettant des photons dont l'énergie est caractéristique des niveaux mises en jeux. C'est le processus de la photoluminescence.

1.3.3.3 La photoluminescence

Le principe de la photoluminescence (PL) est le suivant : un photon d'une source laser induit, par absorption optique, la transition d'un électron de son état fondamental, qui est un état de valence, vers un état de conduction inoccupé, en laissant à sa place un trou. Le trou et l'électron interagissent avec les vibrations du réseau atomique et émettent (ou absorbent) des phonons. Ensuite, l'électron et le trou de valence se recombinent radiativement en émettant un photon dont son énergie diffère de celle du photon exciteur. La PL consiste

donc en une émission de lumière consécutive suite à une excitation des états d'énergie par absorption de lumière. Les mécanismes qui contrôlent le signal de la PL peuvent être classés en trois étapes (**Figure 1.16**).

- La création de porteurs excédentaires dans le semi-conducteur par absorption de la lumière excitatrice (génération de paires électron-trou et leur répartition dans le semi-conducteur).
- La recombinaison radiative des électrons et des trous en excès.
- L'émission du signal de la PL par la surface, limitée par la réabsorption des photons et la réflexion interne.

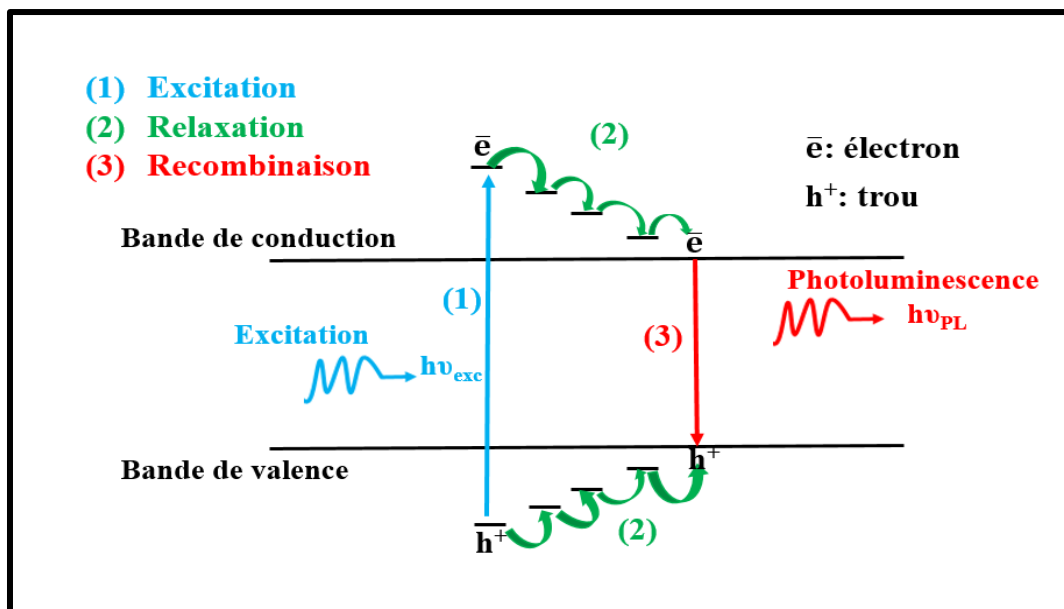


Figure 1-16. Modèle simple de formation et de recombinaison d'un exciton dans un semi-conducteur.

1.3.3.4 Confinement des porteurs dans les matériaux hybrides 2D

Les matériaux hybrides 2D présentent des structures en multi-puits quantiques dans lesquelles les excitons (ou généralement les porteurs) se trouvent confinés. Ces excitons présentent une énergie de liaison très élevée, de l'ordre de quelques centaines de meV, en raison de l'effet de confinement diélectrique et quantique (ou spatial).

1.3.3.4.1 Confinement diélectrique

Lorsque la constante diélectrique des barrières est beaucoup plus faible que celle des puits quantiques, l'écrantage de l'interaction entre un électron et un trou confinés dans les puits peut être considérablement réduit, et par conséquent l'énergie de liaison de l'exciton peut prendre des valeurs très élevées. Cet effet dit de "confinement diélectrique" existe dans les puits quantiques inorganiques, mais il se manifeste peu en raison de la faible différence entre la constante diélectrique du matériau barrière et celle du puits (de l'ordre de 10% dans les puits quantiques GaAs/Al_xGa_{1-x}As).

Dans les pérovskites hybrides 2D, le contraste entre les constantes diélectriques des barrières isolantes organiques et des puits quantiques inorganiques est très élevé. Il est donc nécessaire de prendre en compte cet effet pour expliquer les valeurs élevées d'énergies de liaisons excitoniques mesurées pour ce type de matériaux. Ceci offre alors une possibilité supplémentaire de rendre les excitons plus robuste.^{83,84}

1.3.3.4.2 Confinement quantique

Les pérovskites hybrides 2D sont des semi-conducteurs artificiels obtenus par assemblage alternée de fines couches de matériaux présentant un paramètre de maille identique ou très proche mais ayant des énergies de gap différentes (**Figure 1.17**). Leur structure est composée d'un réseau périodique, caractérisé par l'épaisseur L_z du sous réseau inorganique de faible énergie du gap et l'épaisseur L_b du sous réseau organique du matériau qui présente une large bande interdite. Ces deux sous réseaux composent les puits et les barrières, respectivement. Cet assemblage de structures à multi-puits quantiques permet d'observer des propriétés physiques nouvelles^{85,86} liées à l'effet de confinement quantiques, dû à la dimension de ces matériaux. Les énergies et les fonctions d'ondes des électrons et des trous se trouvent donc modifiées d'une façon significative comparativement à celles attachées aux porteurs localisés dans un matériau massif 3D. De plus, des états d'énergie quantifiés sont créés dans la BV et la BC du matériau. Les porteurs sont donc confinés dans le plan de couches venant réduire les degrés de liberté de ces particules.

Dans ces semi-conducteurs hybrides 2D, les porteurs sont confinés dans une seule direction de l'espace et libres de se propager dans les deux autres. En effet, ces matériaux sont des hétérostructures formés de sous réseau inorganique qui présentent un faible gap d'énergie et de sous réseau organique, ayant un grand gap d'énergie. Cette différence du gap entre les deux sous réseaux permet de confiner les porteurs dans le sous réseau de plus faible gap : C'est le sous réseau inorganique formé par les plans octaédriques inorganiques MX_6 .

La **Figure 1.17** montre une séquence périodique des réseaux constituant la structure des puits quantiques et le profil des puits de potentiels dans la BV et la BC. Le confinement dans la direction z est lié aux caractéristiques du puits tel que sa largeur et la hauteur de la barrière. L'énergie des porteurs étant plus faible dans la région où le puits est plus grand, c'est-à-dire que ceux-ci sont plus stables et par la suite restent localisés au fond du puits sur une distance d'environ quelques nanomètres. Le mouvement des porteurs est donc bien discrétisé selon l'axe des y . Ces derniers se déplacent d'une distance de l'ordre de la longueur d'onde de Broglie. En effet, dans un cristal semi-conducteur, les noyaux des atomes sont supposés fixes et forment un réseau périodique dans lequel les électrons sont délocalisés.

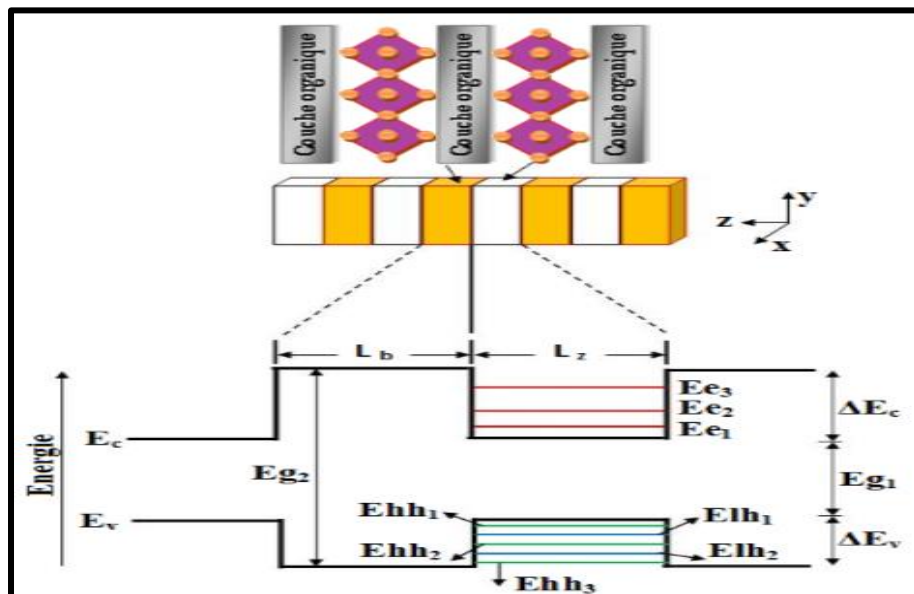


Figure 1-17. Schéma des séquences périodiques des matériaux hybrides 2D à multi-puits quantiques.

1.4 Applications potentielles des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques forment une classe cristalline très importante qui a gagné un grand intérêt durant ces dernières décennies. La composante inorganique exhibe un grand potentiel pour sa grande mobilité électrique, sa meilleure stabilité thermique et ses transitions magnétiques et diélectriques et la partie organique peut assurer une fluorescence efficace, une simplicité de traitement et la possibilité de contribuer aux propriétés de transport électrique. A cause des propriétés optiques et électriques intéressantes et le potentiel pour les techniques de synthèse simples et non coûteuse, ces matériaux présentent actuellement un grand intérêt dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques tels que les diodes émettrices de la lumière, les cellules photovoltaïques et les microcavités.

1.4.1 Transistors à effet de champ "FET"

Parmi les propriétés associées aux couches pérovskites hybrides, on cite la semiconduction des feuillets iodostannates.^{11,13} En 1999, D. B. Mitzi a rapporté un transistor à effet de champ "FET" réalisé par une couche mince de la pérovskite hybride 2D $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3)_2[\text{SnI}_4]$, un matériau qui combine à la fois les propriétés électroniques des matériaux hybrides de dimensionnalité supérieure (la pérovskite hybride à 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{SnI}_3]$)⁸⁷ et la possibilité de se mettre en forme en solution à température ambiante, comme le cas des matériaux purement organiques.⁸⁸ Utilisé comme couche semi-conductrice sur un dispositif "TF-FET" (**Figure 1.18**), ce matériau a permis l'obtention de mobilités allant jusqu'à $0,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ce qui l'amène au niveau du silicium amorphe (de $0,1\text{-}1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Cette valeur est deux ordres de grandeur inférieure à celle obtenue pour $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{SnI}_3]$.⁸⁷ La réduction de la dimensionnalité et la présence de la couche organique entre les feuillets pérovskites apportent à ce matériau ses propriétés de semiconduction.

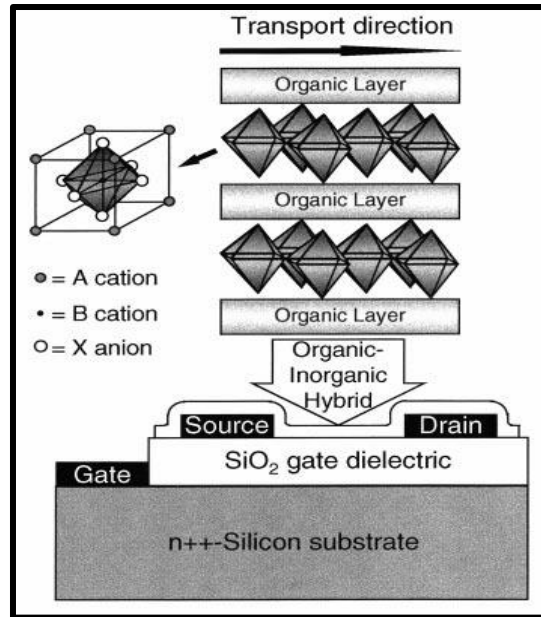


Figure 1-18. Schéma d'un transistor à effet de champ basé sur la pérovskite hybride $(C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_3)_2[SnI_4]$ utilisé comme canal semi-conducteur.¹³

1.4.2 Diode électroluminescente "OILED"

Les propriétés optoélectroniques fascinantes qui existent dans les pérovskites hybrides leur donnent un grand intérêt dans la fabrication de diodes émettrices de lumière "LED". Les transitions excitoniques, associées aux charpentes inorganiques de pérovskites, donnent lieu à une luminescence très intense et qui peut être contrôlée par la substitution des différents atomes de métal ou d'halogène dans la structure. Ces caractéristiques optiques rendent ces matériaux des bons candidats pour la fabrication des dispositifs électroluminescents.

La première tentative de produire l'électroluminescence dans ces matériaux a nécessité l'attachement de contacts de colorants d'argents aux monocristaux de $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2(CH_3NH_3)[Pb_2I_7]$.⁸⁹ Plus récemment, des dispositifs électroluminescents ont été fabriqués avec des structures analogues à celles de diodes organiques émettrices de la lumière traditionnelles "OLED" mais avec l'utilisation des matériaux hybrides organiques-inorganiques de formule générale $(R-NH_3)_2[PbI_4]$ comme émetteurs de lumière.^{90, 91} La fameuse société IBM semble aussi attacher une grande importance à l'approche matériaux

hybrides. Elle a uni sa compétence autour d'un projet électronique organique-inorganique en contrôlant à l'échelle nanométrique des matériaux clés permettant d'améliorer les propriétés et les performances de ces dispositifs et d'avoir une bonne électroluminescence à température ambiante. La **Figure 1.19** illustre une diode électroluminescente fabriquée par IBM basée sur la perovskite hybride $(C_{20}H_{22}S_4N_2)[PbCl_4]$ comme matériau émetteur.¹¹

Étant donné la grande mobilité des porteurs et la structure électronique contrôlable exhibée par les pérovskites hybrides, ces derniers, même avec des cations organiques inactifs optiquement, peuvent être employés comme charpentes pour le transport des porteurs dans des dispositifs de diodes électroluminescentes. Par exemple, il a été prouvé que les perovskites $(C_6H_5(CH_3)CHNH_3)_2[PbX_4]$ ($X = Cl / Br$) sont des couches transporteurs de trous (semi-conducteurs de type p) dans une diode organique-inorganique émettrice de la lumière "OILED" avec des couches organiques de poly(N-vinylcarbazole) "PVK".¹⁴



Figure 1-19. Dispositif "OILED" opérationnel basé sur la pérovskite hybride $(C_{20}H_{22}S_2N_2)[PbCl_4]$ comme matériau émetteur.¹¹

En 2011, Koutselas et al.⁹² ont fabriqué une diode électroluminescente, fonctionnant à température ambiante, à base de la pérovskite hybride 2D $((CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8NH_3)_2[PbX_4]$, avec $X = I, Br$ ou Cl (**Figure 1.20a**). Comme présenté dans la **Figure 1.20b**, le spectre d'électroluminescence de $((CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8NH_3)_2[PbCl_4]$ montre un pic intense à 360 nm, celui de $((CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8NH_3)_2[PbBr_4]$ présente deux pics à 415 et 475 nm et pour $((CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8NH_3)_2[PbI_4]$ présente deux pics à 546 et 583 nm.

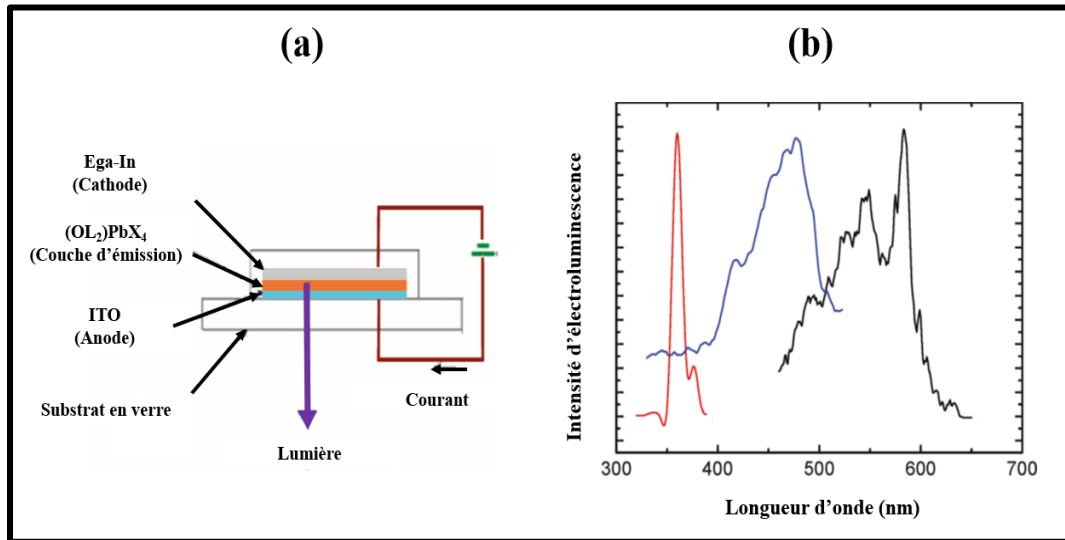


Figure 1-20. (a) Représentation schématique de la structure d'OLED. (b) spectres d'électroluminescence des diodes ITO/ $(OL)_2[PbX_4]$ /Ga-In où $X = Cl$ (en rouge), $X = Br$ (en bleu) et $X = I$ (en noir).⁹²

1.4.3 Les microcavités

La recherche sur les microcavités contenant des semi-conducteurs est l'un des sujets les plus développés depuis quelques décennies, tout simplement car ces systèmes confinés permettent le contrôle des deux états électroniques et photoniques et les rendant idéal pour l'étude des polaritons de cavité en régime de couplage fort. Ainsi, ils fournissent des outils puissants pour étudier l'interaction rayonnement-matière,⁹³ et peuvent conduire à la réalisation de laser à faible seuil de polaritons sans aucune inversion de population.⁹⁴

Le régime de couplage fort a été étudié à la fois pour les semi-conducteurs organiques et inorganiques. Cependant, la plupart des polaritons dans les microcavités inorganiques ne fonctionne qu'à basse température à cause de la faible énergie de liaison excitonique (5 meV pour GaAs). Cet inconvénient majeur limite expérimentalement leurs applications dans les dispositifs. D'autres semi-conducteurs classiques tels que GaN,^{95, 96} ZnSe, ZnO, ou une molécule organique,⁹⁷ dont les excitons survivent à des températures plus élevées, sont également des candidats pour des microcavités fonctionnant à température ambiante. Mais jusqu'à présent, la densité de seuil dans des cavités organiques est encore plus élevée que

les mécanismes d'émission laser concurrents dans le dispositif, et les cavités organiques souffrent toujours des problèmes de thermo- et photo- stabilité sous éclairage.

Dans les pérovskites hybrides, l'énergie de liaison des excitons peut dépasser 300 meV,³⁹ par la suite, l'émission excitonique peut être observée, même à température ambiante, ce qui les rend un bon candidat comme centre d'émission en microcavité. Récemment, le régime de couplage fort avec des grandes séparations Rabi (100-200 meV) a été rapporté à température ambiante dans des microcavités contenant des pérovskites hybrides 2D telles que $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$,⁹⁸ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2[\text{PbCl}_4]$ ⁹⁹ et $(\text{C}_6\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$.¹⁰⁰ Ces matériaux peuvent être utilisés seuls dans les microcavités, comme ils peuvent être combinés avec un autre matériau minéral¹⁰¹ ou organique.¹⁰² En particulier, dans des cavités hybrides contenant un semi-conducteur inorganique et un matériau organique, il est possible d'améliorer le taux radiative des excitons inorganiques et qu'il est intéressant de créer un laser organique-inorganique à commande électrique.¹⁰³

1.4.4 Les cellules photovoltaïques

La possibilité de combiner le phénomène de séparation de charges au niveau d'une interface organique-inorganique avec la grande mobilité électrique du sous réseau inorganique et la photosensibilité de la composante organique, ouvrent des possibilités d'applications dans le domaine photovoltaïque.¹⁷ Les cellules photovoltaïques organiques-inorganiques comprennent une pérovskite hybride comme absorbeur, le plus souvent une pérovskite hybride 3D à base des halogénures de plomb (**Figure 1.21**). Vu l'importance de cette thématique, plusieurs équipes de recherches sont impliquées dans l'étude de cellules photovoltaïques à pérovskite hybrides et par conséquent le nombre de publication est arrivé à 560 articles en 2015, ce qui montre l'importance du sujet. D'autre part, le rendement quantique de cellules photovoltaïques à pérovskite hybride a évolué de 3,8% en 2009¹⁰⁴ à 20,1% en 2014.¹⁰⁵, faisant d'elle la technologie solaire la plus rapide à évoluer à ce jour (**Figure 1.22**). Le rendement élevé et le faible coût de production font de cellules photovoltaïques à pérovskite hybride une alternative très attrayante commercialement.

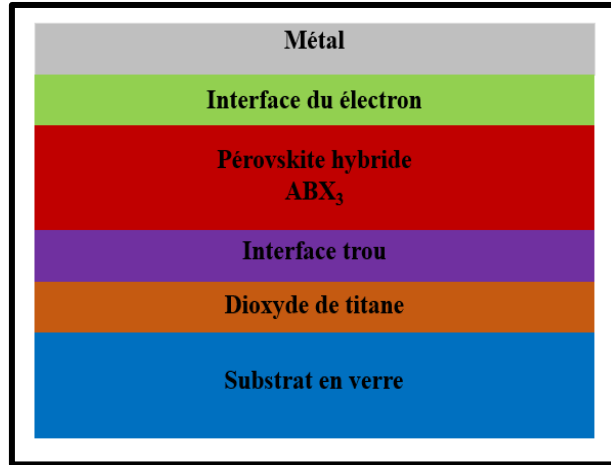


Figure 1-21. Structure générale d'une cellule solaire standard à base d'une pérovskite hybride 3D.

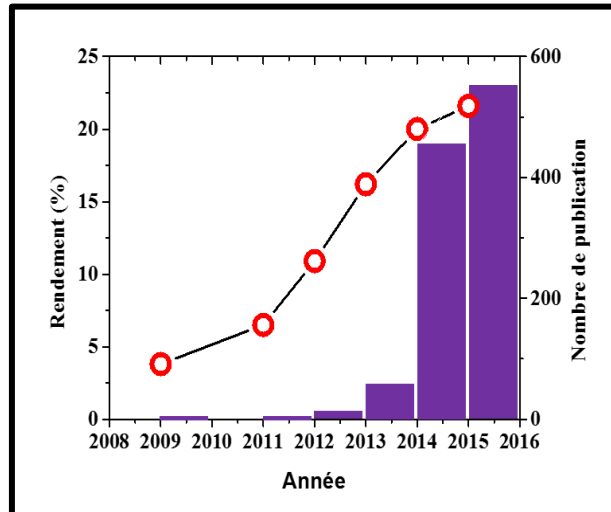


Figure 1-22. Evolution du nombre de publications et du rendement quantique de cellules photovoltaïques à pérovskite hybride.

La première tentative d'utiliser les pérovskites hybrides dans la fabrication des cellules solaires était en 2009 par M. Miyasaka¹⁰⁴ lorsqu'il a construit une cellule de type Grätzel, en remplaçant les colorants organiques habituellement utilisés dans ce type de cellules par la pérovskite hybride 3D, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{PbI}_3]$. Un rendement de 3,8% a été obtenu. Deux ans plus tard, J-H. Im et al.¹⁰⁶ ont utilisés $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{PbI}_3]$ sous forme solide dans une cellule de type Grätzel, dans laquelle l'électrolyte liquide a été remplacé par une couche de polymère transporteur de trous et ils ont arrivés à un rendement de 6,7%, ce qui était très bien comme

premier essai car ce rendement se rapproche des rendements des cellules organiques de Grätzel qui saturaient à 11% depuis quelques années.

Deux spécialistes reconnus dans ce domaine, Michael Grätzel et Henry Snaith, s'emparent alors du sujet et ont réalisés, en 2012, deux cellules photovoltaïques à pérovskite hybride affichant respectivement des rendements de 10,9% et 12%.¹⁰⁷ A partir de là, les pérovskites hybrides 3D ont déclenché un énorme engouement. Beaucoup de travaux ont vu le jour en utilisant l'architecture de type DSSC.¹⁰⁸ Cette architecture a atteint un rendement de 17,9%.¹⁰⁹

Pour autant, tout indique que ce record ne tiendra plus longtemps. En 2014, Zhou et al. ont mesuré un rendement de 19,3% sur l'une de ses cellules¹¹⁰ et Xing et al.¹⁰⁵ l'ont dépassé rapidement en mesurant un rendement de 20,6%. Très récemment, des travaux de recherche ont montré qu'en utilisant une architecture planaire permet d'ouvrir un nouveau champ d'investigations et ouvre l'accès à des structures plus complexes en mettant en série deux cellules solaires : une cellule à base d'une pérovskite hybride qui absorbe bien la partie visible et proche IR du spectre solaire et une cellule à base du silicium qui permet d'absorber la partie du spectre solaire non absorbée par la pérovskite hybride. Avec une telle structure, il est espéré des rendements pouvant atteindre et même dépasser 30%.

1.4.5 Emission de lumière blanche

L'éclairage à l'état solide est une solution attrayante pour les inefficacités des incandescences traditionnelles et les sources d'éclairage fluorescentes.¹¹¹ Actuellement, l'éclairage artificiel constitue ~ 20% de la consommation mondiale d'électricité. C'est pourquoi, la transition vers des dispositifs d'éclairage à semi-conducteurs a été projetée pour réduire de moitié cette valeur d'ici 2025.¹¹¹ En effet, pour imiter le rayonnement d'un corps noir d'une ampoule incandescente, des dispositifs typiques d'éclairage à l'état solide sont constitués de diodes émettrices de la lumière (LED) enduits d'un seul phosphore (une LED bleue enduite par un phosphore jaune)^{112, 113} ou un mélange de phosphores (une LED ultraviolet enduite par des phosphores rouge, vert et bleu).¹¹⁴ Cependant, ces deux stratégies présentent des inconvénients : d'une part, mélanger des substances phosphorescentes

entraîne des pertes de rendement dues à l'auto-absorption, et la dégradation des différents taux de substances phosphorescentes individuelles conduisent à des changements de couleur d'émissions au cours du temps.¹¹⁴ D'autre part, l'utilisation d'un seul phosphore enduit dans une LED permet d'émettre la lumière blanche avec une mauvaise interprétation de couleur en raison des discontinuités dans l'émission du phosphore.¹¹⁴ Afin d'éviter ces problèmes, la solution est de trouver une source unique luminescente émettant de la lumière blanche à large bande.

Les pérovskites hybrides 2D peuvent amener la solution. Très récemment, l'émission de lumière blanche a été observée dans quelques pérovskites hybrides 2D. Ce phénomène a été observé pour la première fois en 2014 par Dohner et al.^{18, 19} dans les deux familles de pérovskites hybrides 2D, (N-MEDA)[PbX₄] (N-MEDA = N¹-méthyléthane-1,2-diammonium) et (EDBE)[PbX₄] (EDBE = 2,2'(éthylènedioxy) bis(éthylammonium)) avec X = Cl ou Br. En particulier, sous une excitation dans l'ultraviolet, ces matériaux émettent une forte luminescence de lumière blanche, qui était très visible même à l'œil nu (**Figures 1.23 et 1.24**). Dohner et al. ont montré que la chromaticité de l'émission de lumière blanche dans leurs matériaux est partiellement ajustable par le choix de l'halogène. Ainsi, ils ont mesurés un rendement quantique de PL (PLQE) de 9%, à température ambiante (**Figure 1.25**). Ils ont ainsi montré que ce rendement reste stable durant trois mois d'irradiation continue de l'échantillon.¹⁹ Ces résultats mettent en évidence le grand potentiel de ces matériaux comme sources uniques d'émission de lumière blanche.

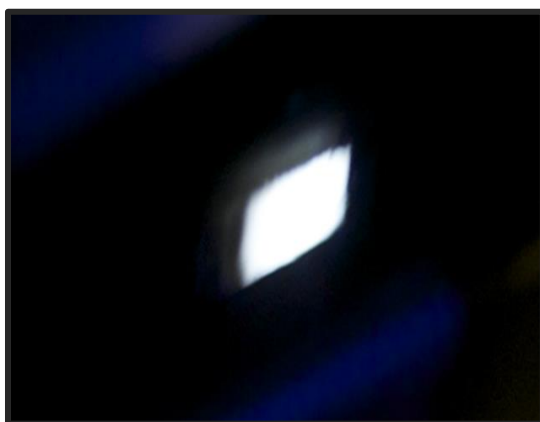


Figure 1-23. Emission de lumière blanche par un cristal de (N-MEDA)[PbBr₄], suite à une irradiation dans l'ultraviolet ($\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$).¹⁸

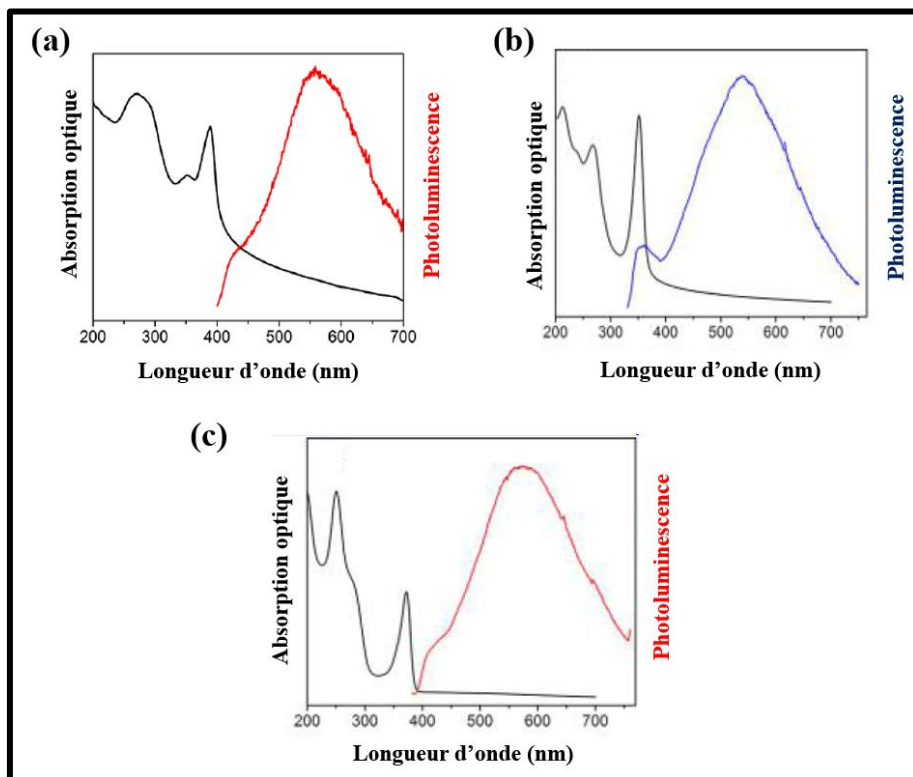


Figure 1-24. Spectres d'absorption optique et de photoluminescence des perovskites hybrides (N-MEDA)[PbBr₄]¹⁸ (a), (EDBE)[PbCl₄]¹⁹ (b), et (EDBE)[PbBr₄]¹⁹ émettrices de lumière blanche.

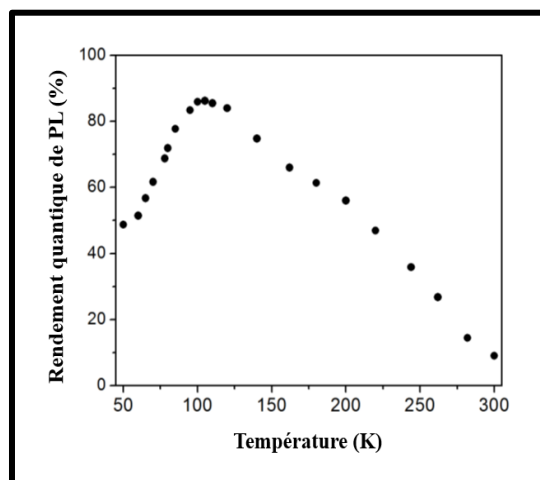


Figure 1-25. Evolution thermique du rendement quantique de l'émission de lumière blanche dans la perovskite hybride 2D (EDBE)[PbBr₄].¹⁹

1.5 Notre contribution

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude des propriétés optiques et structurales des pérovskites hybrides 2D à base des halogénures de Plomb. Ces matériaux présentent des propriétés optiques fascinantes, principalement la forte luminescence dans le domaine du visible, même à la température ambiante. Nous avons donc synthétisé des monocristaux et des couches minces du système hybride de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbX_4]$ ($X = I / Br$). Ce système est basé sur la molécule organique cyclohexylamine qui est optiquement inactive et l'iodure et le bromure de plomb (PbI_2 et $PbBr_2$) comme partie inorganique.

Bien que, du point de vue fondamental, ces pérovskites hybrides ont été largement étudiées depuis les années soixante-dix, vu qu'ils présentent de nombreuses transitions de phase structurales, les études de l'évolution thermique des propriétés excitoniques en cours d'une transition de phase sont restées assez marginales. C'est pourquoi nous avons entrepris des investigations approfondies établissant la corrélation entre transitions structurales et propriétés optiques dans ces pérovskites hybrides.

D'autre part, nous rapportons aussi une nouvelle propriété de ces matériaux : l'émission de lumière blanche par la pérovskite hybride 2D $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$. Ce matériau présente une absorption excitonique à 3,19 eV et exhibe une émission très large, centrée autour de 2 eV et couvrant tout le spectre du visible, même à température ambiante, sous une excitation à 3,815 eV. Les mesures de PL en fonction de la température ont montré que le maximum d'émission est situé au voisinage de 100K et celle de PL résolue en temps ont suggéré que l'émission de lumière blanche est le résultat d'un phénomène d'auto piégeage des excitons activé par la présence de structures modulées, révélées par une étude cristallographique en fonction de la température.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse prouve indéniablement que les propriétés structurales de pérovskites hybrides modulent leurs structures de bande, conduisant à des changements significatifs de leurs propriétés optiques.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques, la corrélation entre les deux ainsi que les applications technologiques potentielles, principalement dans le domaine de l'optoélectronique. Ces matériaux présentent plusieurs avantages comme la diversité structurale, la flexibilité au niveau chimique, la facilité de mise en forme de couches minces à travers des techniques simples et non couteuses et leurs propriétés excitoniques fascinantes pour les applications basées sur l'émission de lumière et les applications photovoltaïques. Nous avons aussi présenté une nouvelle propriété de ces pérovskites hybrides qui est l'émission de lumière blanche.

Vu toutes ses propriétés fascinantes, les pérovskites hybrides sont actuellement considérées comme une nouvelle classe de semi-conducteurs, dont de nombreuses propriétés sont encore à découvrir.

1.7 Références bibliographiques

1. G. Chapuis, H. Arend and R. Kind, *phys. status. solidi. (a)*. **31** (2), 449-454 (1975).
2. G. Heger, D. Mullen and K. Knorr, *phys. status. solidi. (a)*. **31** (2), 455-462 (1975).
3. W. Depmeier, J. Felsche and G. Wildermuth, *J. Solid State. Chem.* **21** (1), 57-65 (1977).
4. R. Blinc, B. Žekš and R. Kind, *Phys. Rev. B.* **17** (8), 3409-3420 (1978).
5. R. Kind, R. Blinc and B. Žekš, *Phys. Rev. B.* **19** (7), 3743-3754 (1979).
6. R. Mokhlisse, M. Couzi and P. L. Loyzance, *J. Phys. C. Solid State.* **16** (8), 1367 (1983).
7. Y. Abid, M. Kamoun, A. Daoud and F. Romain, *J. Raman Spectrosc.* **21** (11), 709-716 (1990).
8. F. Romain, A. Lautié, Y. Abid and C. Grabielle-Madelmont, *Thermochim. Acta.* **204** (1), 157-165 (1992).
9. Y. Abid, *J. Phys-Condens Mat.* **6** (32), 6447 (1994).
10. S. Kammoun, M. Kamoun, A. Daoud and F. Romain, *phys. status. solidi (a)*. **156** (2), 317-329 (1996).

11. D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C.R.Kagan, IBM J. Res. & Dev. **45** (1), 29-45 (2001).
12. T. Kataoka, T. Kondo and R. Ito, Phys. Rev. B. **47** (4), 9 (1993).
13. C. Kagan, D. Mitzi and C. Dimitrakopoulos, Science. **286** (5441), 945-947 (1999).
14. T. Gebauer and G. Schmid, Z. Anorg. Allg. Chem. **625** (7), 1124-1128 (1999).
15. W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar and B. Sahraoui, Adv. Mater. **20** (5), 1013-1017 (2008).
16. N. Louvain, N. Mercier and F. Boucher, Inorg. Chem. **48** (3), 879-888 (2008).
17. M. Gratzel, Nat Mater. **13** (9), 838-842 (2014).
18. E. R. Dohner, E. T. Hoke and H. I. Karunadasa, J. Am. Chem. Soc. **136** (5), 1718-1721 (2014).
9. E. R. Dohner, A. Jaffe, L. R. Bradshaw and H. I. Karunadasa, J. Am. Chem. Soc. **136** (38), 13154-13157 (2014).
20. A. Yangui, D. Garrot, J. S. Lauret, A. Lusson, G. Bouchez, E. Deleporte, S. Pillet, E. E. Bendeif, M. Castro, S. Triki, Y. Abid and K. Boukheddaden, J. Phys. Chem. C. **119** (41), 23638-23647 (2015).
21. D. B. Mitzi, J. Chem. Soc. Dalt. Trans. (1), 1-12 (2001).
22. Y. Li, C. Lin, G. Zheng and J. Lin, J. Solid State. Chem. **180** (1), 173-179 (2007).
23. D. Mitzi, S. Wang, C. Feild, C. Chess and A. Guloy, Science. **267** (5203), 1473-1476 (1995).
24. Y. Li, C. Lin, G. Zheng, Z. Cheng, H. You, W. Wang and J. Lin, Chem. Mater. **18** (15), 3463-3469 (2006).
25. D. B. Mitzi, Chem. Mater. **8** (3), 791-800 (1996).
26. J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn and Y. Wang, J. Am. Chem. Soc. **113** (6), 2328-2330 (1991).
27. Z. Tang, J. Guan and A. M. Guloy, J. Mater. Chem. **11** (2), 479-482 (2001).
28. R. Willett, H. Place and M. Middleton, J. Am. Chem. Soc. **110** (26), 8639-8650 (1988).
29. N. Mercier, Crys. Eng. Comm. **7** (70), 429-432 (2005).
30. X.-H. Zhu, N. Mercier, M. Allain, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali and A. Riou, J. Solid State. Chem. **177** (4), 1067-1071 (2004).
31. D. B. Mitzi, C. Feild, W. Harrison and A. Guloy, Nature. **369**, 3 (1994).

32. Y. Tabuchi, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui and K. Ishigure, *J. Phys. Chem. Solids*. **61** (6), 837-845 (2000).
33. C. Sanchez and B. Lebeau, *Pure. Appl. Opt.* **5** (5), 689 (1996).
34. D. B. Mitzi and K. Liang, *Chem. Mater.* **9** (12), 2990-2995 (1997).
35. M. Hirasawa, T. Ishihara and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (10), 3870-3879 (1994).
36. D. G. Billing and A. Lemmerer, *Acta Cryst. C.* **62** (5), m174-m176 (2006).
37. A. Lemmerer and D. G. Billing, *Acta Cryst. C.* **62** (12), 597-601 (2006).
38. A. Yangui, S. Pillet, A. Mlayah, A. Lusson, G. Bouchez, S. Triki, Y. Abid and K. Boukheddaden, *J. Chem. Phys.* **143** (22), 224201 (2015).
39. T. Dammak, M. Koubaa, K. Boukheddaden, H. Bougzhal, A. Mlayah and Y. Abid, *J. Phys. Chem. C.* **113** (44), 19305-19309 (2009).
40. H. Dammak, A. Yangui, S. Triki, Y. Abid and H. Feki, *J. Lumin.* **161** (0), 214-220 (2015).
41. A. Samet, H. Boughzala, H. Khemakhem and Y. Abid, *J. Mol. Struct.* **984** (1-3), 23-29 (2010).
42. D. B. Mitzi, *Inorg. Chem.* **39** (26), 6107-6113 (2000).
43. J.-i. Fujisawa and T. Ishihara, *Phys. Rev. B.* **70** (20), 205330 (2004).
44. S. Ahmad, J. J. Baumberg and G. Vijaya Prakash, *J. Appl. Phys.* **114** (23), 233511: 233511-233518 (2013).
45. H. Abid, A. Trigui, A. Mlayah, E. K. Hlil and Y. Abid, *Resul. Phys.* **2**, 71-76 (2012).
46. H. K. Kim, S.-J. Kang, S.-K. Choi, Y.-H. Min and C.-S. Yoon, *Chem. Mater.* **11** (3), 779-788 (1999).
47. A. Yangui, S. Khemakhem, S. Elleuch, A. Lusson, S. Triki, Y. Abid and K. Boukheddaden, *Phys. Chem. Chem. Phys. Revision* (2016).
48. E. Samet Kallel, H. Boughzala, A. Driss and Y. Abid, *Acta Cryst. E.* **64**, m921 (2008).
49. S. Elleuch, H. Boughzala, A. Driss and Y. Abid, *Acta Cryst. E.* **63** (2), m306-m308 (2007).
50. D. G. Billing and A. Lemmerer, *Acta Cryst. C.* **60** (5), m224-m226 (2004).
51. Z. Cheng and J. Lin, *Cryst. Eng. Comm.* **12** (10), 2646-2662 (2010).
52. A. Samet, A. B. Ahmed, A. Mlayah, H. Boughzala, E. Hlil and Y. Abid, *J. Mol. Struct.* **977** (1), 72-77 (2010).

53. X.-H. Zhu, N. Mercier, A. Riou, P. Blanchard and P. Frère, *Chem. Commun.* (18), 2160-2161 (2002).
54. H. Arend, W. Huber, F. Mischgofsky and G. Richter-Van Leeuwen, *J. Crys. Growth.* **43** (2), 213-223 (1978).
55. R. Mokhlisse, N. B. Chanh, M. Couzi, Y. Haget and C. Hauw, *J. Phys. C. Solid State.* **17** (2), 233 (1984).
56. L. Ricard and J. C. Lassegues, *J. Phys. C. Solid State.* **17** (2), 217 (1984).
57. H. Arend, K. Tichy, K. Baberschke and F. Rys, *Solid State Commun.* **18** (8), 999-1003 (1976).
58. N. B. Chanh, C. Hauw, A. Meresse, M. Rey-Lafon and L. Ricard, *J. Phys. Chem. Solids.* **46** (12), 1413-1420 (1985).
59. M. Khechoubi, A. Bendani, N. Chanh, C. Courseille, R. Duplessix and M. Couzi, *J. Phys. Chem. Solids.* **55** (11), 1277-1288 (1994).
60. T. Maris, G. Bravic, N. Chanh, J. Leger, J. Bissey, A. Villesuzanne, R. Zouari and A. Daoud, *J. Phys. Chem. Solids.* **57** (12), 1963-1975 (1996).
61. L. Ricard, R. Cavagnat and M. Rey-Lafon, *J. Phys. Chem.* **89** (22), 4887-4894 (1985).
62. C. Sourisseau and G. Lucazeau, *J. Raman Spectrosc.* **8** (6), 311-319 (1979).
63. S. Barman, N. V. Venkataraman, S. Vasudevan and R. Seshadri, *J. Phys. Chem. B.* **107** (8), 1875-1883 (2003).
64. S. Barman and S. Vasudevan, *J. Phys. Chem. C.* **113** (35), 15698-15706 (2009).
65. K. Pradeesh, K. Nageswara Rao and G. Vijaya Prakash, *J. Appl. Phys.* **113** (8), 083523:083521-083529 (2013).
66. K. Pradeesh, J. J. Baumberg and G. Vijaya Prakash, *J. Appl. Phys.* **111** (1), 013511 (2012).
67. K. Matsuishi, T. Ishihara, S. Onari, Y. H. Chang and C. H. Park, *phys. status solidi (b).* **241** (14), 3328-3333 (2004).
68. T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Phys. Rev. B.* **42** (17), 11099-11107 (1990).
69. D. B. Mitzi, *Prog. Inorg. Chem.* (1999).
70. D. B. Mitzi, *J. Mater. Chem.* **14** (15), 2355-2365 (2004).
71. G. C. Papavassiliou, *Prog. Solid State. Chem.* **25** (3-4), 125-270 (1997).
72. T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Solid State Commun.* **69**, 933 (1989).

73. T. Ishihara, *J. Lumin.* **60-61** (0), 269-274 (1994).
74. N. Mercier, S. Poiroux, A. Riou and P. Batail, *Inorg. Chem.* **43** (26), 8361-8366 (2004).
75. M. Ben Bechir, K. Karoui, M. Tabellout, K. Guidara and A. Ben Rhaiem, *J. Appl. Phys.* **115** (15), 153708 (2014).
76. M. Ben Bechir, K. Karoui, A. Bulou, M. Tabellout, K. Guidara and A. Ben Rhaiem, *J. Appl. Phys.* **116** (21), 214104 (2014).
77. D. B. Mitzi, *J. Solid State. Chem.* **145** (2), 694-704 (1999).
78. C. Cohen-Tannoudji and B. Diu, *Tome I, Hermann* (1973).
79. E. A. Muljarov, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius and T. Ishihara, *Phys. Rev. B.* **51** (20), 14370-14378 (1995).
80. N. Kitazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (12R), 6202 (1996).
81. N. Kitazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (4R), 2272 (1997).
82. K. Tanaka, F. Sano, T. Takahashi, T. Kondo, R. Ito and K. Ema, *Solid State Commun.* **122**, 249 (2002).
83. L. Keldysh, *Sov. J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **29**, 658 (1979).
84. L. Keldysh, *Superlattices. Microst.* **4** (4), 637-642 (1988).
85. D. Chemla, D. Miller and P. Smith, *Opt. Eng.* **24** (4), 244556-244556- (1985).
86. J. Nagle and C. Weisbuch, in *Optical Properties of Narrow-Gap Low-Dimensional Structures*, 251-268 (1987).
87. D. B. Mitzi, C. Feild, Z. Schlesinger and R. Laibowitz, *J. Solid State. Chem.* **114** (1), 159-163 (1995).
88. P. T. Herwig and K. Müllen, *Adv. Mater.* **11** (6), 480-483 (1999).
89. X. Hong, T. Ishihara and A. Nurmikko, *Phys. Rev. B.* **45** (12), 6961-6964 (1992).
90. T. Hattori, T. Taira, M. Era, T. Tsutsui and S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **254** (1-2), 103-108 (1996).
91. M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **65** (6), 676-678 (1994).
92. I. Koutselas, P. Bampoulis, E. Maratou, T. Evagelinou, G. Pagona and G. Papavassiliou, *J. Phys. Chem. C.* **115** (17), 8475-8483 (2011).
93. C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa and Y. Arakawa, *Phys. Rev. Lett.* **69** (23), 3314 (1992).

94. M. Saba, C. Ciuti, J. Bloch, V. Thierry-Mieg, R. André, L. S. Dang, S. Kundermann, A. Mura, G. Bongiovanni and J. Staehli, *Nature*. **414** (6865), 731-735 (2001).
95. S. Christopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 126405 (2007).
96. N. Antoine-Vincent, F. Natali, D. Byrne, A. Vasson, P. Disseix, J. Leymarie, M. Leroux, F. Semond and J. Massies, *Phys. Rev. B*. **68** (15), 153313 (2003).
97. D. G. Lidzey, D. Bradley, M. Skolnick, T. Virgili, S. Walker and D. Whittaker, *Nature*. **395** (6697), 53-55 (1998).
98. A. Brehier, R. Parashkov, J.-S. Lauret and E. Deleporte, *Applied physics letters* **89** (17), 1110 (2006).
99. G. Lanty, A. Brehier, R. Parashkov, J.-S. Lauret and E. Deleporte, *New. J. Phys.* **10** (6), 065007 (2008).
100. K. Pradeesh, J. Baumberg and G. V. Prakash, *Opt. Express*. **17** (24), 22171-22178 (2009).
101. G. Lanty, J. S. Lauret, E. Deleporte, S. Bouchoule and X. Lafosse, *Superlattices. Microst.* **47** (1), 10-15 (2010).
102. J. Wenus, R. Parashkov, S. Ceccarelli, A. Brehier, J.-S. Lauret, M. Skolnick, E. Deleporte and D. Lidzey, *Phys. Rev. B*. **74** (23), 235212 (2006).
103. V. Agranovich, H. Benisty and C. Weisbuch, *Solid state. Commun.* **102** (8), 631-636 (1997).
104. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (17), 6050-6051 (2009).
105. G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar and T. C. Sum, *Nat. Mater.* **13** (5), 476-480 (2014).
106. J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park and N.-G. Park, *Nanoscale*. **3** (10), 4088-4093 (2011).
107. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, *Science*. **338** (6107), 643-647 (2012).
108. M. Liu, M. B. Johnston and H. J. Snaith, *Nature*. **501** (7467), 395-398 (2013).
109. N. J. Jeon, H. G. Lee, Y. C. Kim, J. Seo, J. H. Noh, J. Lee and S. I. Seok, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (22), 7837-7840 (2014).

110. H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu and Y. Yang, *Science*. **345** (6196), 542-546 (2014).
111. U. S. D. Association, *The Promise of Solid State Lighting for General Illumination*. Optoelectronics Industry Development Association: Washington DC. (2002).
112. J. L. Wu, G. Gundiah and A. K. Cheetham, *Chem. Phys. Lett.* **441**, 250 (2007).
113. W. B. Im, N. George, J. Kurzman, S. Brinkley, A. Mikhailovsky, J. Hu, B. F. Chmelka, S. P. DenBaars and R. Seshadri, *Adv. Mater.* **23**, 2300 (2011).
114. S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma and Q. Y. Zhang, *Mater. Sci. Eng., R* **71**, 1 (2010).

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques

2.1 Introduction

Avant d'étudier les propriétés physiques des pérovskites hybrides auxquels nous nous sommes intéressés dans cette thèse, il faut passer par deux étapes essentielles : la synthèse et la caractérisation structurale.

Dans ce chapitre, nous détaillerons, en premier lieu, les techniques de synthèses chimiques utilisées pour la préparation des monocristaux de pérovskites hybrides 2D de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbX_4]$ ($X = I / Br$). Ensuite, nous décrirons les structures cristallines de ces matériaux. Enfin, nous présenterons les techniques de dépôt et de caractérisation des couches minces de ces pérovskites hybrides.

2.2 Synthèse et caractérisation des monocristaux

2.2.1 Synthèse des monocristaux de pérovskites hybrides

La majorité des monocristaux étudiés dans ce manuscrit a été synthétisée en collaboration avec l'équipe du Prof. Smail Triki du Laboratoire CEMCA (Université de Bretagne Occidentale, Brest).

Les monocristaux de pérovskites hybrides peuvent être synthétisés par des techniques simples et non coûteuses. Les techniques les plus utilisées sont :

La technique solvothermale : Le principe de cette méthode consiste à placer les précurseurs, en solution, dans un système constitué d'un corps de réacteur en acier inox à

l'intérieur duquel est introduit un béccher en Téflon muni d'un couvercle reposant sur un joint de type Viton. Deux disques (en acier inox), un couvercle (en laiton) et une vis (en aluminium) permettent le serrage, l'étanchéité, et par suite la montée en pression du système. Les solutions obtenues lors du mélange des réactifs peuvent être placées dans ces réacteurs pour des durées allant de quelques heures à quelques jours. La **Figure 2.1** montre un schéma d'un autoclave utilisé pour les synthèses en conditions solvothermales. On note ici que le choix de températures, de vitesses et des paliers de chauffage et de refroidissement jouent un rôle crucial dans la cristallisation. Cette technique permet de donner des cristaux de très bonne qualité.¹

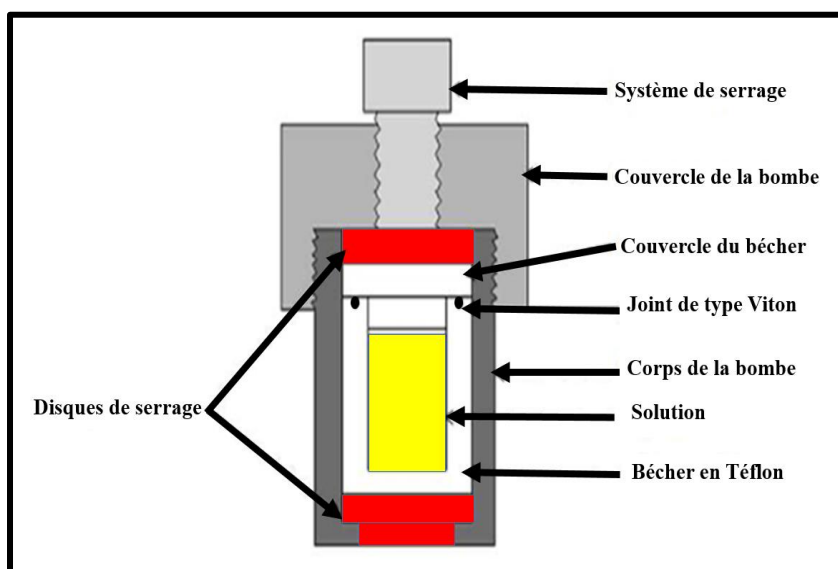


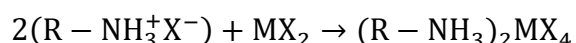
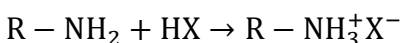
Figure 2-1. Schéma d'un autoclave utilisé pour les synthèses en conditions solvothermales.

La technique d'évaporation lente du solvant à température ambiante : cette technique est la plus simple, vu qu'elle ne nécessite pas de traitement thermique. Elle consiste à dissoudre les réactifs dans le bon solvant (Méthanol, Ethanol, N,N-Diméthylformamide...) sous agitation magnétique pendant quelques minutes, jusqu'à la disparition totale des précipités. La solution obtenue est ensuite conservée à température ambiante pour l'évaporation. La vitesse de cristallisation et la surface du cristalliseur utilisée jouent un rôle important dans le contrôle de la taille et la qualité des cristaux. Pour obtenir des cristaux de bonne qualité, l'expérience a montré qu'il faut bien protéger la solution et utiliser des

cristallisoirs de surfaces assez petites dans le but de ralentir l'évaporation du solvant. Au bout de quelques jours, des cristaux, de qualité suffisante pour une étude structurale sur monocristal, croissent dans la solution.²⁻⁴ Selon notre expérience, les réactifs utilisés, le solvant, la stœchiométrie et les conditions de synthèses influent sur la dimensionnalité des cristaux ainsi que sur la connectivité du sous réseau inorganique obtenu.

Dans le présent travail, nous avons adopté la méthode de synthèse la plus simple, celle de l'évaporation lente du solvant à température ambiante. Les produits et les solvants utilisés pour la préparation des monocristaux de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbX_4]$ avec $X = I$ ou/et Br , sont rassemblés dans le **Tableau 2.1**.

La synthèse de ces monocristaux nécessite les deux étapes suivantes :



où $R - NH_2$ représente la molécule organique cyclohexylamine de formule $C_6H_{11}NH_2$ (**Figure 2.2**), X est l'halogène (Iode "I" ou Brome "Br") et M est le métal (Plomb "Pb").

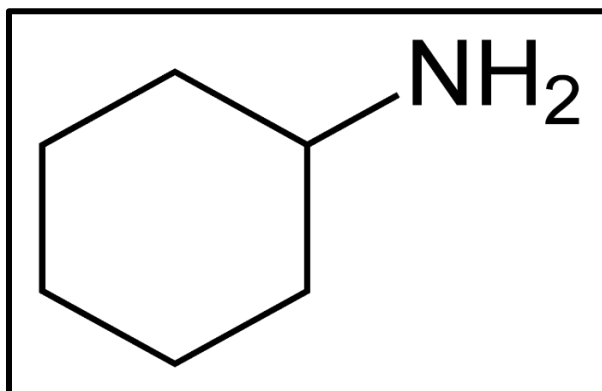


Figure 2-2. Schéma de la molécule organique cyclohexylamine utilisée dans la synthèse des monocristaux de formule $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbX_4]$ ($X = I$ ou Br).

2.2.1.1 Synthèse des sels d'halogénures d'ammonium

Les sels d'halogénures d'ammonium ne sont pas commercialisés. C'est pourquoi ils ont dû être synthétisés au laboratoire à partir des amines commerciales correspondantes. La synthèse des sels d'halogénure d'ammonium $C_6H_{11}NH_3^+.X^-$ consiste à protoner l'amine

$C_6H_{11}NH_2$ par un acide fort HX (X = I / Br) dans l'éther diéthylique, solvant dans lequel les sels d'halogénures d'ammonium ne sont pas solubles, ce qui assure la séparation entre le réactif et le produit, permettant d'obtenir un sel d'ammonium pur. La solution est donc placée dans un ballon refroidi par de l'eau glacée, afin d'éviter la chaleur de la réaction, et mise sous agitation jusqu'à la condensation totale. Ensuite, le produit est séché à l'aide d'un rotateur "Rotavapor" et pour augmenter sa pureté, nous l'avons lavé avec le diethylether puis nous l'avons mis sous flux d'azote pendant quelques heures. Pour les deux sels d'ammonium $C_6H_{11}NH_3^+.I^-$ et $C_6H_{11}NH_3^+.Br^-$, nous avons obtenu deux produits qui se présentent sous la forme de microcristaux blancs.

2.2.1.2 Synthèse des monocristaux de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$

La deuxième étape de la synthèse des monocristaux de pérovskites hybrides consiste à mettre en solution, selon les quantités stœchiométriques (2 :1), le sel d'ammonium $C_6H_{11}NH_3^+.X^-$ et le sel inorganique PbX_2 (X = I / Br) dans le N,N-Diméthylformamide (DMF) et mettre la solution sous agitation magnétique durant quelques minutes, afin de solubiliser les précurseurs et d'avoir une solution limpide. Ensuite, la solution résultante est conservée à température ambiante pour qu'elle s'évapore lentement. Après quelques jours, nous avons obtenu des cristaux de bonne qualité, sous forme de plaquettes orangées pour $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et transparentes pour $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$.

2.2.1.3 Synthèse des monocristaux mixtes de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ ($0 < x < 4$)

Les monocristaux dits mixtes, qui contiennent à la fois deux halogènes différents (I et Br), de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ avec $0 < x < 4$, ont été aussi synthétisés par la technique d'évaporation lente du solvant à la température ambiante. Après avoir préparé les sels d'ammonium $C_6H_{11}NH_3^+.I^-$ et $C_6H_{11}NH_3^+.Br^-$, des proportions stœchiométriques ont été réalisées en mettant en solution $(x/2)$ mol de $PbBr_2$ et $(1-x/2)$ mol de PbI_2 pour 2 mol de $C_6H_{11}NH_3I$, dans le cas où $0 \leq x \leq 2$. Dans l'autre cas, où $2 < x \leq 4$, ils sont réalisés en mettant en solution $(x/2 - 1)$ mol de $PbBr_2$ et $(2-x/2)$ mol de PbI_2 pour 2 mol de $C_6H_{11}NH_3Br$.⁵ Après

évaporation lente des solutions, nous avons obtenu des plaquettes orangées, jaunes ou transparentes (selon la concentration des halogènes).

Tableau 2-1. Produits commerciaux utilisés lors des synthèses de monocristaux du système $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$.

Produit	Formule chimique	Mr (g/mol)	d (g/cm ³)	Pureté
Iodure de Plomb	PbI ₂	461,01	6,16	99%
Bromure de Plomb	PbBr ₂	367,01	6,66	≥ 98%
Acide iodhydrique	HI	127,91	1,701	57%
Acide bromhydrique	HBr	80,91	1,490	47%
Cyclohexylamine	C ₆ H ₁₁ NH ₂	99,17	0,865	99%
DMF	C ₃ H ₇ NO	73,1	0,950	≥ 99,8%

2.2.2 Caractérisation structurale des monocristaux

Après la synthèse des monocristaux de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ ($0 \leq x \leq 4$), nous sommes passés à la caractérisation structurale par diffraction des rayons-X (DRX) sur monocristal, à température ambiante. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec Dr. Sébastien Pillet du Laboratoire CMR² (Université de Lorraine, Nancy) et Prof. Smail Triki du laboratoire CEMCA (Université de Bretagne Occidentale, Brest).

Avant de présenter et discuter les résultats obtenus, nous allons commencer par une brève description de la technique de DRX sur monocristal.

2.2.2.1 Technique de mesure

2.2.2.1.1 Principe de diffraction des rayons-X

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit, on peut obtenir des taches de diffractions par les plans réticulaires de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique. Cette réflexion est d'autant plus intense que le plan a un pouvoir de diffraction important. W.L. Bragg a proposé la loi suivante :⁶ un faisceau des rayons-X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi, par une famille de plan, que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg (**Figure 2.3**) et tel que,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad \text{Eq. (2.1)}$$

où λ est la longueur d'onde de la surface, d_{hkl} est la distance entre deux plans parallèles du cristal, et θ est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan (angle de Bragg).

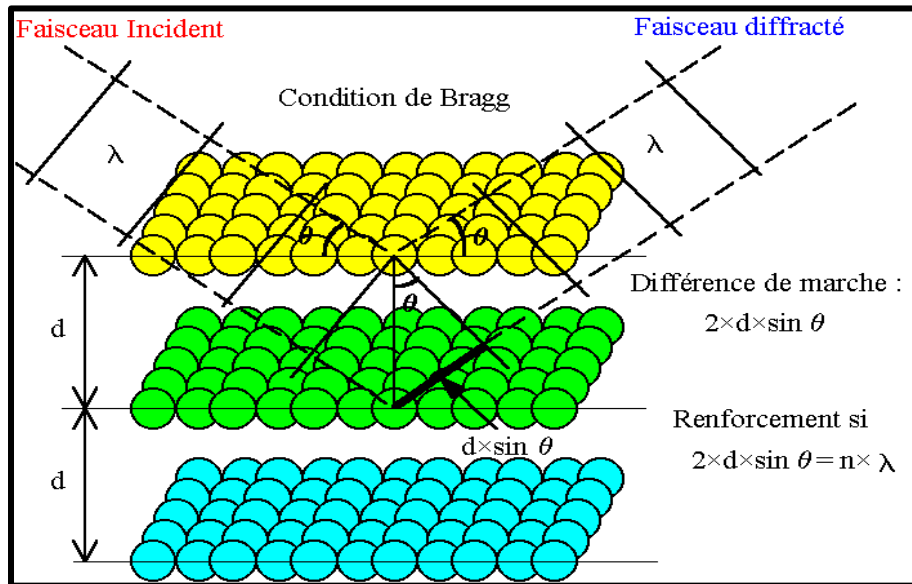


Figure 2-3. Principe de diffraction des rayons-X par une structure cristalline : condition de Bragg.

Les phénomènes d'interférences entre les différents rayons diffractés par les plans réticulaires vont moduler l'intensité des rayons diffractés en fonction du pouvoir de diffraction de chaque plan.

Pour déterminer les structures cristallines par DRX sur monocristal, il faut passer par les étapes suivantes :

- Le choix et la fixation du monocristal.
- L'enregistrement des données.
- La détermination des paramètres de maille, du système cristallin et du groupe d'espace.
- La mesure et le traitement des intensités de réflexions.
- La détermination et l'affinement de la structure.

2.2.2.1.2 Appareillage de mesure

Les mesures de DRX sur monocristal ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à quatre-cercles Supernova micro-sources de (Oxford Diffraction) équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD (ATLAS) utilisant la radiation du graphite Mo K α avec $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ (**Figure 2. 4**). L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel permet de diminuer le temps de collecte des informations. Il est composé de cellules (cristaux de Gd₂O₂S) qui transforment l'onde électromagnétique diffractée en rayonnement visible. Chaque cellule est reliée par l'intermédiaire d'une fibre optique à un circuit intégré, représentant un pixel, permettant de transformer la lumière reçue en signaux numériques. Chaque réflexion enregistrée est donc décomposée en pixels, auxquels est associée une intensité. Une image est composée de 620 \times 576 pixels de 0,11 \times 0,11 mm, soit une surface de 6,8 \times 6,3 cm pour le détecteur. Pour les mesures en fonction de la température, nous avons utilisé des soufflettes (Oxford Cryosystems/ Cryostream-700-plus).



Figure 2-4. Diffractomètre quatre-cercle Supernova micro-sources (Oxford Diffraction).

2.2.2.1.3 Choix du monocristal et collecte des données

Avant de commencer la collecte des données, la première étape consiste à choisir un monocristal de bonne qualité, qui ne présente pas des macles. Ce choix est effectué à l'aide d'un microscope à lumière polarisée.

Après la sélection, nous avons collé le cristal sur une tige en verre et nous l'avons placé sur la tête goniométrique du diffractomètre. Il est important de bien centrer le cristal, c'est à dire de faire coïncider son barycentre avec le point de rencontre des axes de rotation du goniomètre. Autrement, les pics de diffraction dont la forme reflète l'image du cristal, seront légèrement décentrés. Il s'ensuivra des erreurs plus grandes sur les paramètres de maille et, à la limite, des mesures d'intensité de qualité médiocre car toute l'intensité diffractée peut ne plus être mesurée intégralement si la tache de diffraction déborde la fenêtre du compteur. Un défaut de centrage se note aisément en comparant les intensités de diffraction des plans *hkl* équivalents, c'est à dire conduisant à la même intensité par principe. Les tables internationales "International Tables of Crystallography" donnent ces plans équivalents pour chaque groupe d'espace.

Pour s'assurer de la qualité du monocristal, nous avons effectué un premier examen de quelques images établies lors de l'étude préliminaire. La présence de taches sous forme de croissants ou d'anneaux indique un objet mal cristallisé. Des taches supplémentaires peuvent indiquer la présence d'une inclusion ou de plusieurs objets accolés. Les positions des taches de diffraction sont déterminées à partir de ces images et une maille est proposée à l'aide du logiciel DIRAX de Enraf-Nonius,⁷ qui essaie d'indexer plus de réflexions possibles et nous donne accès au groupe de Laüe et au mode de réseau. Ces informations permettent de comparer la maille réduite du cristal aux mailles déjà répertoriées dans la base de données ICSD ou déterminées à partir d'une étude bibliographique.

On représente l'équation fondamentale, régissant la diffraction par les cristaux, par la loi de Bragg (Eq. (2.1)), Une réflexion *hkl* ne peut être observée que si le plan réticulaire correspondant fait avec le rayon incident monochromatique un angle de Bragg θ bien précis.

2.2.2.1.4 Résolution et affinement des structures cristallines

Les structures cristallines décrites dans ce manuscrit ont été déterminées par une méthode combinée mettant en jeu la déconvolution de la fonction de Patterson et les méthodes directes. Les coordonnées des atomes obtenues sont ensuite affinées par moindres carrés. Une représentation tridimensionnelle de la densité électronique approchée est obtenue par développement en série de Fourier des facteurs de structure. Les pics de

densité électronique sont alors attribués à des atomes et leurs coordonnées introduites dans le processus d'affinement, répété jusqu'à ce que tous les atomes aient été repérés. Il est alors possible de faire un calcul de corrections d'absorption. Le système itératif est alors répété et arrêté lorsqu'est atteinte la valeur minimale de l'écart :

$$\sum w(k^2|F_0^2| - |F_c^2|)^2 \quad \text{Eq. (2.2)}$$

où F_0 et F_c respectivement présentent les facteurs de structure observés et calculés mis à l'échelle $k = \frac{\sum|F_c|}{\sum|F_0|}$ et w est le facteur de pondération attribué à la réflexion observée et dépend de l'erreur sur la mesure. La convergence de l'affinement est appréciée à partir des facteurs d'accord R et wR_2 , d'expressions :

$$R = \frac{\sum |k|F_0| - |F_c|}{\sum k|F_0|} \quad \text{Eq. (2.3)}$$

et

$$wR_2 = \left[\frac{\sum w(k^2|F_0^2| - |F_c^2|)^2 w}{\sum w k^2 (F_0^2)^2} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

Au début de l'affinement, les paramètres d'agitation thermique, U , des atomes sont introduits isotropes, par la suite, ils sont rendus anisotropes. Ce facteur s'écrit alors :

$$U = e^{-(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{23}kl + 2U_{13}hl)} \quad \text{Eq. (2.5)}$$

Les calculs de résolution des structures et d'affinements sont effectués à l'aide des programmes SHELXS-2013 et SHELXL-2013.⁸ Les différentes représentations graphiques des structures sont réalisées à l'aide du programme DIAMOND.

2.2.2.2 Structures cristallines des matériaux hybrides (C₆H₁₁NH₃)₂[PbI₄] et (C₆H₁₁NH₃)₂[PbBr₄]

2.2.2.2.1 Les caractéristiques cristallographiques

Les structures, les conditions de chaque collecte et les principaux résultats de l'affinement structural de chaque matériau étudié par DRX sont rassemblés dans le **Tableau 2.2**.

Tableau 2-2. Données cristallographiques des cristaux de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$.

Formule chimique	$(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$	$(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	915,16	727,19
Longueur d'onde (Å)	Mo-Kα (λ = 0,71073 Å)	Mo-Kα (λ = 0,71073 Å)
Taille (mm ³)/couleur	0,09 × 0,28 × 0,36	0,05 × 0,21 × 0,32
Couleur/forme	Orangée/plaquette	Transparent/plaquette
Groupe d'espace	Pbca	Cmc2 ₁
a (Å)	9,1776(5)	27,957(2)
b (Å)	8,8743(4)	8,6288(6)
c (Å)	27,3470(12)	8,3745(5)
Volume (Å ³)	2227,27(19)	2020,2(2)
Z	4	4
densité calculé/ g.cm ⁻³	2,723	2,391
Coefficient d'absorption/ mm ⁻¹	13,113	16,255
2θ/(°)	2,979-32,986	3,218-28,280
hkl range	h = -13/3, k = -12/8, l = -34/35	h = -36/36, k = -11/9, l = -11/8
Réflexions collectées	26234	12429
Réflexions uniques	3998 [R _{int} = 0,030]	2305 [R _{int} = 0,052]
^a Final R indexes	R ₁ = 0,044 ; wR ₂ = 0,060	R ₁ = 0,043 ; wR ₂ = 0,086
^b Goodness-of-fit on F ²	1,210	1,146
Largest diff. peak/hole / e ⁻ Å ⁻³	0,47/-1,19	0,87/-2,59

^aR₁ = Σ(|F_o-F_c|/F_o) [I ≥ 2σ(I)] and wR₂ = [Σ((ω(F_o²-F_c²))²/(ω(F_o²))²)]^{1/2} [all data].

^bG.O.F = [(Σ(ω(F_o²-F_c²))²/(N_{obs}-N_{var})]^{1/2}

2.2.2.2 Description de la structure cristalline de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$

La **Figure 2.5** représente la projection de la structure du matériau hybride organique-inorganique $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ selon les axes cristallins **b** et **c**. Nous avons obtenu une structure 2D, de type perovskite, caractérisée par un empilement en alternance entre les chaînes organiques formées par les cations organiques $C_6H_{11}NH_3^+$ et les feuillets inorganiques octaédriques PbI_6 . Les cations organiques sont liés aux anions inorganiques à l'aide de liaisons hydrogène N-H...I et aux cations adjacents par des interactions de type Van der Waals entre les groupements CH_2 . Chaque atome de plomb est situé dans une cavité octaédrique dont les sommets sont occupés par six atomes d'iode. Ces octaèdres forment des plans parallèles, orientés selon la direction cristallographique **c** et sont équidistants de 13,671 Å, en mettant entre eux quatre sommets en commun. D'autre part, les cations organiques $C_6H_{11}NH_3^+$ présentent un désordre entre deux configurations impliquant deux

schémas différents de liaisons hydrogène de la **Figure 2.5b**. En effet, le changement d'orientation induit un changement au niveau de liaisons hydrogène par rapport à l'iode. Pour des raisons de clarté, la structure de la **Figure 2.5a**, ne contient que l'élément majeur du désordre du cation organique.

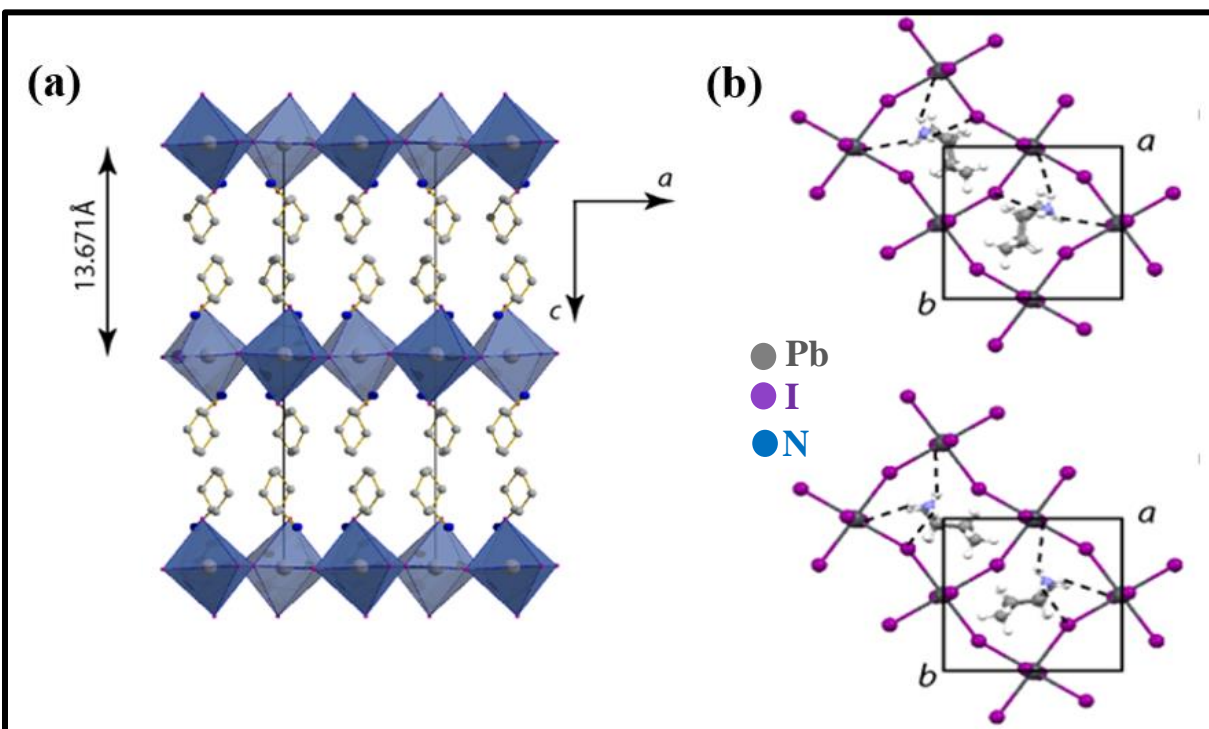


Figure 2-5. (a) Projection de la structure cristalline de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ le long de l'axe **b**, à température ambiante. Seule la composante majeure du désordre de la partie organique est représentée. (b) Fragment de la structure projeté le long de l'axe **c** montrant les liaisons hydrogène $N-H \cdots I$ pour les deux orientations possibles des cations organiques désordonnés.

Dans les couches inorganiques, chaque atome de plomb est lié à six atomes d'iode et sont arrangés sous forme d'octaèdres PbI_6 mettant en commun les six atomes d'iodes et formant des plans inorganiques infinis. La **Figure 2.6** montre une vue stéréographique qui décrit les distances et les angles de liaisons entre l'atome du plomb et ces six atomes d'iodes voisins. Ainsi, nous avons rassemblé dans le **Tableau 2.3** toutes les données géométriques des groupements octaédriques inorganiques. Cette étude a montré que la distance Pb-I varie entre 3,169 Å et 3,272 Å, ce qui est plus proche à la somme des rayons ioniques des deux atomes ($1,19 + 2,20 = 3,39$ Å) que la somme des rayons covalents (2,87 Å). Ceci suggère que la nature des liaisons Pb-I est ionique. La **Figure 2.7** montre aussi que l'angle

$Pb_1-I-Pb_2 = 155,96^\circ$, indiquant la présence d'une distorsion des octaèdres PbI_6 , ce qui est souvent observée dans la famille de matériaux hybrides organiques-inorganiques.

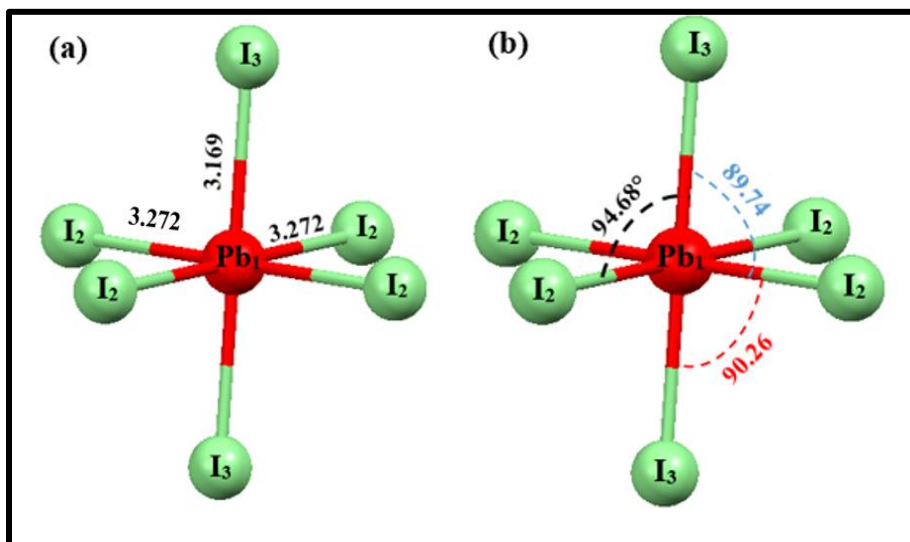


Figure 2-6. Vue stéréographique décrivant (a) les distances et (b) les angles de liaisons d'un octaèdre PbI_6 .

Tableau 2-3. Principales distances et angles de liaisons dans un octaèdre PbI_6 .

Distance (Å)		Angle (°)	
Pb1-I2	3,272	I2-Pb1-I3	85,32(1)
Pb1-I2	3,272	I2-Pb1-I2	180,00(1)
Pb1-I3	3,169	I2-Pb1-I3	94,68(1)
		I2-Pb1-I2	91,95(1)
		I2-Pb1-I2	88,05(1)
		I2-Pb1-I3	94,68(1)
		I3-Pb1-I3	180,00(2)
		I2-Pb1-I3	89,74(1)
		I2-Pb1-I3	90,26(1)
		I3-Pb1-I2	85,32(1)
		I2-Pb1-I2	88,05(1)
		I2-Pb1-I2	91,95(1)
		I2-Pb1-I3	90,26(1)
		I2-Pb1-I3	89,74(1)
		I2-Pb1-I2	180,00(1)
		Pb1-I2-Pb1	155,96(2)
		Pb1-I2-Pb1	155,96(2)

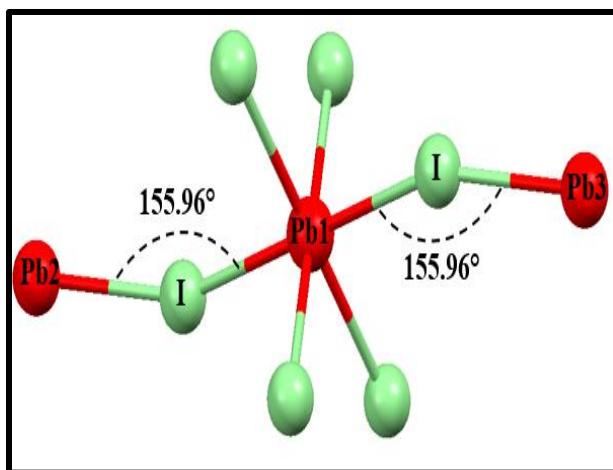


Figure 2-7. Vue stéréographique décrivant les angles de liaisons d'un octaèdre PbI_6 mettant en commun un atome d'iode avec chacun des octaèdres voisins.

2.2.2.2.3 Description de la structure cristalline de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$

La projection de la structure cristalline du matériau hybride $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ selon les axes cristallographiques c et a est représentée sur la **Figures 2.8**. Comme le cas de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$, nous avons obtenu une structure 2D caractérisée par un empilement en alternance entre les chaînes organiques $C_6H_{11}NH_3^+$ et les feuillets inorganiques octaédriques $PbBr_6$. Ces octaèdres inorganiques forment des plans parallèles, équidistants de 14,608 Å et orientés selon l'axe a , en mettant entre eux quatre sommets en commun. La distance Pb-Br varie entre 3,028 Å et 3,197 Å et l'angle $Pb_1-Br-Pb_2$ varie entre 148,03° et 158,77° (**Figure 2.9**). La structure montre aussi un désordre au niveau des cations organiques, qui peuvent être orientés selon deux directions, comme dans le cas du matériau à base d'iode (**Figure 2.10**). Cependant, la grande différence entre les deux structures provient de la symétrie des groupes d'espace : $Pbca$ centrosymétrique pour $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $Cmc2_1$ non-centrosymétrique pour $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$.

L'effet du changement de symétrie est observé au niveau des octaèdres inorganiques PbI_6 et $PbBr_6$, représentés sur la **Figure. 2.11**. Dans $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$, les octaèdres PbI_6 sont parfaitement centrosymétriques, justifiée par l'existence d'une seule distance apicale $Pb-I_3 = 3,169\text{Å}$, une distance basale unique $Pb-I_2 = 3,272\text{Å}$ et un seul angle $Pb-I-Pb$ (155,96°). Alors que pour $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, nous avons une symétrie miroir. Les octaèdres $PbBr_6$

sont non centrosymétriques, la distance apicale Pb-Br₁ = 2,964Å est unique, cependant les distances Pb-Br basales (3,028 ; 3,021 ; 3,110 et 3,191Å) et les angles Pb-Br-Pb (148,03° et 158,77°) sont variables. Ainsi, la superposition des octaèdres inorganiques PbI₆ et PbBr₆ montrent la forte distorsion de PbBr₆ par rapport à PbI₆ (**Figure. 2.11b**). Ceci va sans doute créer des différences remarquables dans les propriétés optiques de ces deux matériaux.

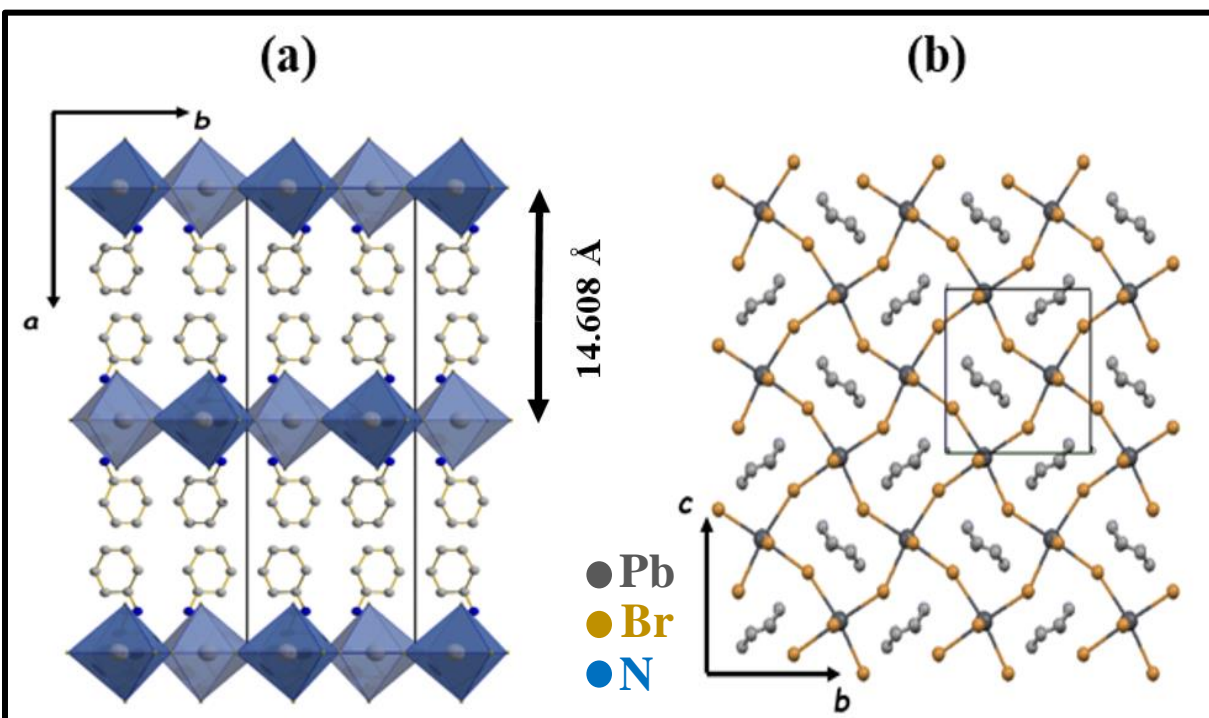


Figure 2-8. Projection de la structure cristalline de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ le long de l'axe (a) c et (b) a, à température ambiante. Seule la composante majeure du désordre de la partie organique est représentée.

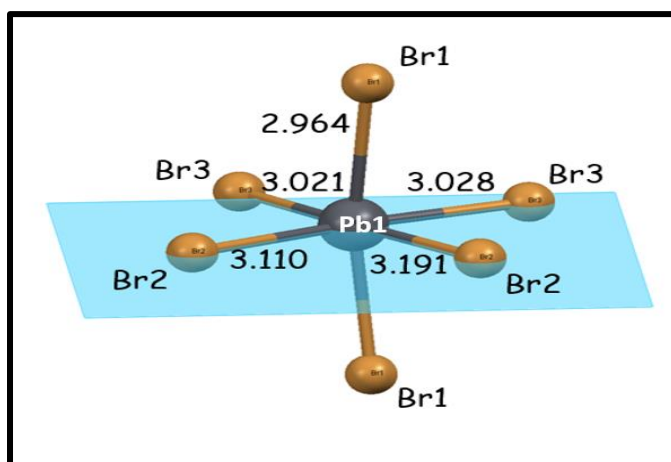


Figure 2-9. Vue stéréographique décrivant les distances de liaisons Pb-Br d'un octaèdre $PbBr_6$.

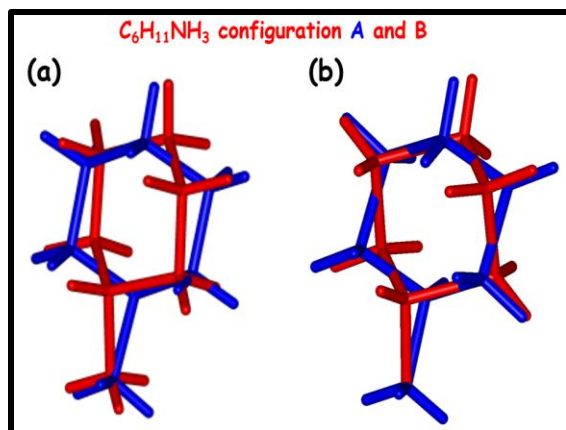


Figure 2-10. Configurations possibles des cations organiques $C_6H_{11}NH_3^+$ dans la structure cristalline de (a) $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et (b) $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$.

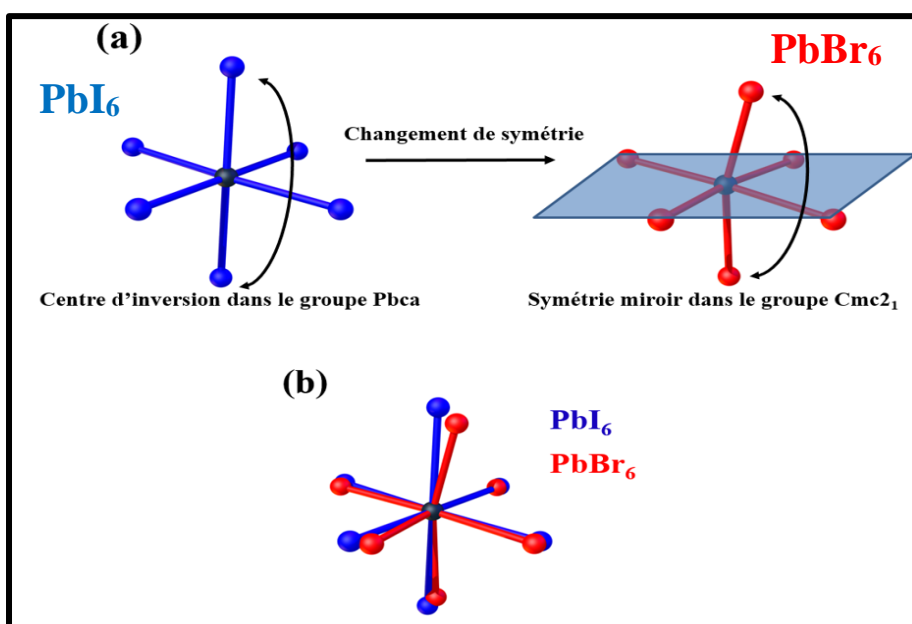


Figure 2-11. (a) Représentation schématique des octaèdres PbI_6 centrosymétrique et $PbBr_6$ non centrosymétrique. (b) Superposition des octaèdres PbI_6 et $PbBr_6$.

Bien que les deux matériaux à base d'iode et de brome cristallisent dans le même système cristallin orthorhombique, nous avons montré l'existence d'une différence notable entre les deux structures, principalement au niveau de la symétrie et l'orientation des octaèdres inorganiques. Par la suite, nous nous intéressons à l'effet de la dilution de l'halogène (I et Br) sur les structures cristallines du système mixte de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ ($0 < x < 4$).

2.2.2.3 Structure cristalline des matériaux mixtes de formule $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ ($0 < x < 4$)

Nous avons déterminé les structures cristallines d'une série de pérovskites hybrides mixtes, à température ambiante, par DRX sur monocristaux. Les structures, les conditions de chaque collecte et les principaux résultats de l'affinement structural sont rassemblés dans le **Tableau 2.4**.

Tableau 2-4. Données cristallographiques des cristaux mixtes de formule $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ ($0 \leq x \leq 4$).

x / %Br	0 / 0%	0,4 / 10%	1,6 / 40%	2 / 50%	2,4 / 60%
Formule	$C_{12}H_{28}I_4N_2Pb$	$C_{12}H_{28}Br_{0,40}I_{3,6}N_2Pb$	$C_{12}H_{28}Br_{1,60}I_{2,40}N_2Pb$	$C_{12}H_{28}Br_2I_2N_2Pb$	$C_{12}H_{28}Br_{2,40}I_{1,6}N_2Pb$
Masse moléculaire/g.mo	915,16	896,36	839,96	821,16	802,36
$ F ^2$					
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca	Pbca	Pbca	Cmc21	Cmc21
a/Å	9,1776(5)	9,0979(5)	8,896(2)	27,703(3)	27,7896(16)
b/Å	8,8743(4)	8,8697(4)	8,675(2)	8,8018(8)	8,7485(6)
c/Å	27,3470(12)	27,3606(14)	27,374(6)	8,3939(8)	8,3792(5)
Volume/Å ³	2227,27(19)	2207,88(19)	2112,5(8)	2046,8(3)	2037,1(2)
Z	4	4	4	4	4
Densité calculé/g.cm ⁻³	2,723	2,697	2,641	2,665	2,616
Coefficient d'absorption/mm ⁻¹	13,113	13,393	14,513	15,157	15,470
2 θ /°	2,979 to 32,986	2,978 to 30,506	2,731 to 30,508	2,941 to 30,494	2,932 to 30,506
Réflexions collectées	26234	23594	55801	14858	12002
Réflexions indépendantes	3998 [R _{int} = 0,030]	3365 [R _{int} = 0,045]	3217 [R _{int} = 0,068]	3153 [R _{int} = 0,048]	3103 [R _{int} = 0,034]
^a Final R indexes	R ₁ = 0,044, wR ₂ = 0,060	R ₁ = 0,071, wR ₂ = 0,113	R ₁ = 0,060, wR ₂ = 0,152	R ₁ = 0,065, wR ₂ = 0,172	R ₁ = 0,070, wR ₂ = 0,181
^b Goodness-of-fit on F ²	1,210	1,182	1,172	1,088	1,091
Largest diff. peak/hole / e ⁻ Å ⁻³	0,47/-1,19	1,40/-2,21	1,53/-5,19	2,67/-2,53	2,45/-2,40

x / % Br	2,8 / 70%	3,32 / 83%	3,8 / 95%	3,93 / 98,25%	4 / 100%
Formule chimique	C ₁₂ H ₂₈ Br _{2.80} I _{1.20} N ₂	C ₁₂ H ₂₈ Br _{3.32} I _{0.68} N ₂ P	C ₁₂ H ₂₈ Br _{3.80} I _{0.20} N ₂ P	C ₁₂ H ₂₈ Br _{3.93} I _{0.07} N ₂ P	C ₁₂ H ₂₈ Br ₄ N ₂ Pb
Masse moléculaire/g.mol ⁻¹	783,56	759,12	736,56	730,45	727,19
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Cmc21	Cmc21	Cmc21	Cmc21	Cmc21
a/Å	27,7622(9)	27,916(2)	27,9151(18)	27,933(3)	27,957(2)
b/Å	8,7432(3)	8,6810(6)	8,6401(5)	8,6530(8)	8,6288(6)
c/Å	8,3798(3)	8,3731(6)	8,3622(5)	8,3813(8)	8,3745(5)
Volume/Å ³	2034,05(12)	2029,1(2)	2016,9(2)	2025,8(3)	2020,2(2)
Z	4	4	4	4	4
Densité calculé/g.cm ⁻³	2,559	2,485	2,426	2,917	2,391
Coefficient d'absorption/m ⁻¹	15,609	15,870	16,191	16,159	16,255
2θ/°	2,442 to 30,507	3,209 to 30,500	3,218 to 30,507	2,919 to 30,49	3,218 to 28,280
Réflexions collectées	20334	20677	20974	11432	12429
Réflexions indépendantes	3084 [R _{int} = 0,061]	2907 [R _{int} = 0,042]	3126 [R _{int} = 0,060]	3069 [R _{int} = 0,060]	2305 [R _{int} = 0,052]
*Final R indexes	R ₁ = 0,044, wR ₂ = 0,123	R ₁ = 0,051, wR ₂ = 0,107	R ₁ = 0,062, wR ₂ = 0,103	R ₁ = 0,063, wR ₂ = 0,109	R ₁ = 0,043, wR ₂ = 0,086
^b Goodness-of-fit on F ²	1,085	1,103	1,114	1,084	1,146
Largest diff. peak/hole/e ⁻ Å ⁻³	1,71/-2,39	0,97/-1,81	1,70/-1,44	1,37/-2,00	0,87/-2,59

^aR₁ = $\Sigma(|F_o - F_c|/F_o)$ [$I > 2\sigma(I)$] and wR₂ = $[\Sigma((\omega(F_o^2 - F_c^2))^2 / (\omega(F_o^2)))^{1/2}]$ [all data].

^bG.O.F = $[\Sigma(\omega(F_o^2 - F_c^2))^2 / (Nobs - Nvar)]^{1/2}$

Nous représentons, à titre d'exemple, sur la **Figure 2.12**, la projection des structures cristallines des matériaux mixtes de composition x = 0,4 et x = 2,4, qui correspondent à 10% et 60% de brome, respectivement. La première information, très importante, est que la structure 2D est bien conservée pour toute la série des mixtes. Cependant, nous avons obtenu deux structures différentes en fonction du pourcentage d'halogène. Lorsque l'iode est majoritaire (c'est-à-dire x < 2), nous avons obtenu des structures similaires à celle du matériau pur (C₆H₁₁NH₃)₂[PbI₄], c'est-à-dire une structure centrosymétrique, où les plans octaédriques inorganiques sont orientés selon l'axe cristallographique **c** et cristallisent dans

le groupe d'espace $Pbca$. Par contre, lorsque le brome devient majoritaire (c'est-à-dire $x > 2$), la structure des composés mixtes devient non centrosymétrique, les plans octaédriques inorganiques sont orientés selon l'axe a et les matériaux cristallisent dans le groupe d'espace $Cmc2_1$, exactement comme le cas du matériau avec 100% Br. Ce changement de groupe d'espace met en évidence la présence d'une transition de phase structurale autour de la composition $x = 2$. Nous présenterons, dans le chapitre 5 de ce manuscrit, l'effet de cette transition de phase sur les propriétés optiques de ces pérovskites hybrides mixtes.

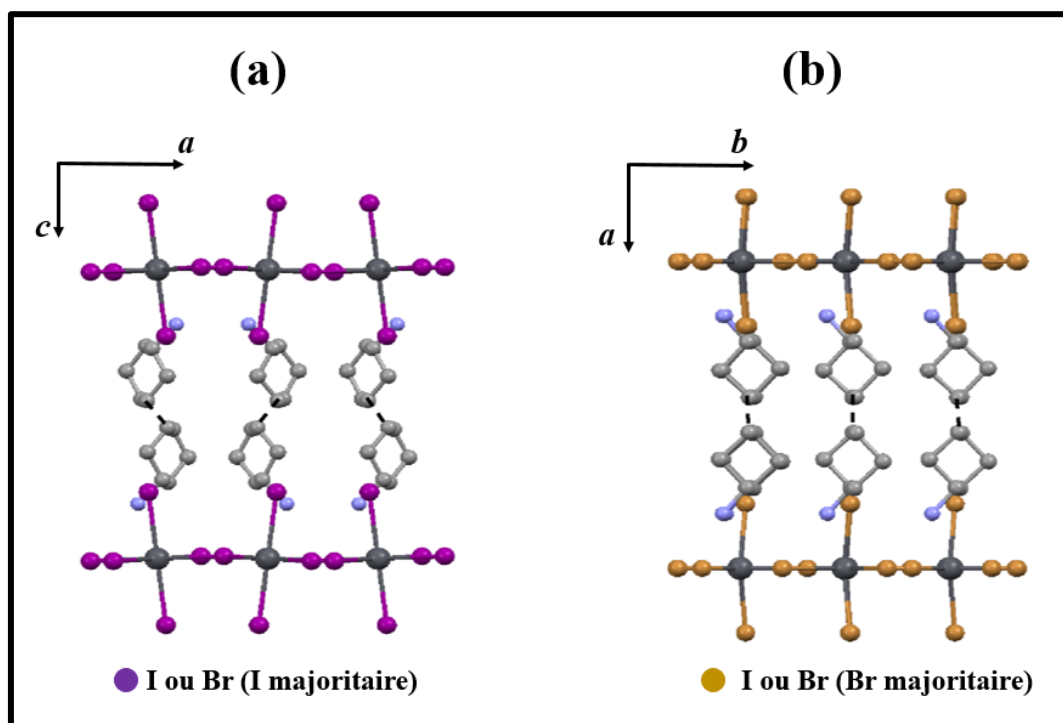


Figure 2-12. Structures cristallines des matériaux mixtes de composition $x = 0,4$ (10%Br) et $x = 2,4$ (60%Br), à température ambiante.

L'étude structurale des deux matériaux purs a montré que le volume V de la maille élémentaire de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ est légèrement supérieur à celui de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$. Cette différence est de 207\AA et représente 10% du volume total de la maille élémentaire. En se basant sur les données cristallographiques des composés mixtes présentées dans le **Tableau 2.4**, nous constatons que le volume de la maille élémentaire diminue rapidement jusqu'à atteindre la composition $x = 2$, lorsqu'on augmente le taux de brome (**Figure 2.13a**). En particulier, il chute brusquement entre les compositions $x = 1,6$ et $x = 2$, d'une quantité

qui correspond à 3,5% du volume du matériau avec 100% iode, avant qu'il ne se stabilise dans la région riche en Brome. Ce comportement non monotone ne suit pas un comportement "Végard" qui est généralement observé dans le cas d'un mélange parfait à l'état solide. Le changement brutal du volume entre les compositions $x = 1,6$ et $x = 2$, résulte de la transition de phase structurale $Pbca \rightarrow Cmc2_1$. Cette transition est aussi accompagnée par une augmentation brutale de l'espace inter-feuillet, et donc de l'épaisseur des couches inorganiques semi-conductrices (voir **Figure 2.13b**). Par la suite, une contraction importante des paramètres a et b a lieu au moment de la transition de phase structurale, entre les compositions $x = 1,6$ et $x = 2$.

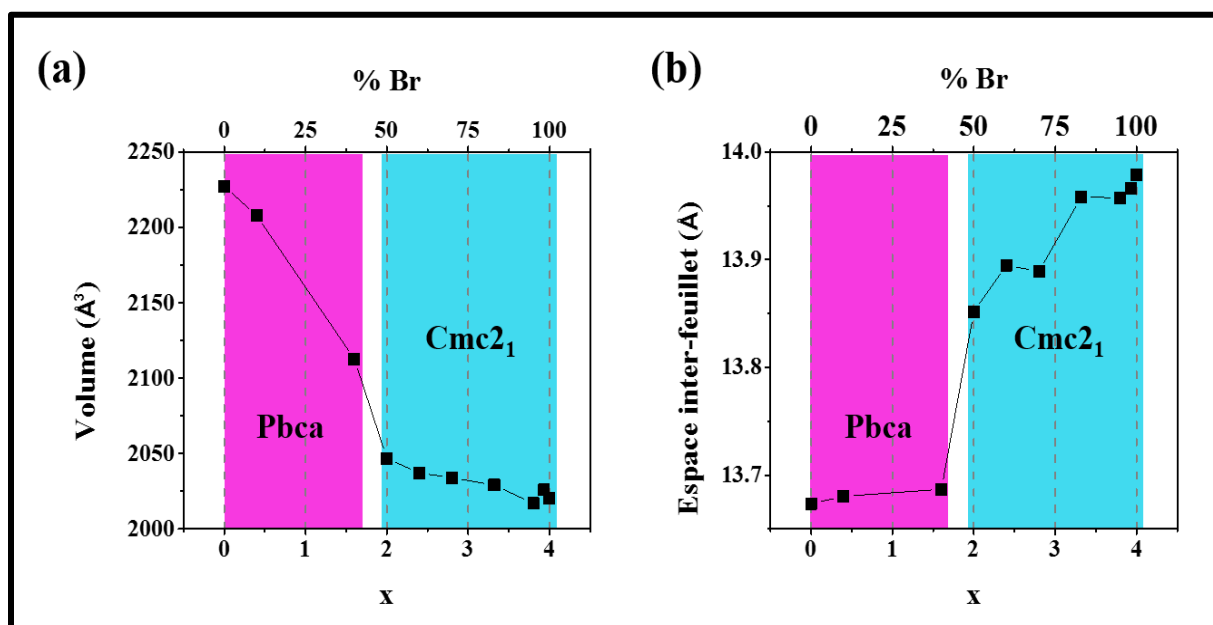


Figure 2-13. Variation du (a) volume et de (b) l'espace inter-feuillet des cristaux mixtes de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{1-x}Br_x]$ ($0 \leq x \leq 4$).

La substitution des atomes iode par celle du brome crée, dans le cristal, des changements significatifs au niveau de plusieurs paramètres structuraux (**Figures 2.14 et 2.15**). Dans un premier temps, la distance apicale Pb-X1 ne change pas de manière significative, ce qui indique que, probablement, les atomes d'iode et de brome ne sont pas répartis d'une manière aléatoire sur les positions basales et apicales des octaèdres PbX_6 (**Figure 2.14a**). En effet, en raison de la différence de rayon ionique de l'iode et du brome (2,20Å et 1,96 respectivement), ces halogènes peuvent soit occuper au hasard les deux positions apicales et équatoriales des

octaèdres de PbX_6 , soit occuper une position préférentielle. En effet, la substitution procède d'abord dans le plan basal, ensuite, elle se produit dans le plan apical, ce qui explique la diminution drastique de la distance apicale Pb-X1. Cette diminution est attendue puisque le rayon ionique de l'iode est plus élevé que celui du brome. En outre, nous avons constaté que la différence entre les quatre distances basales Pb-X augmente en fonction du taux de dopage x (**Figure 2.14a**).

D'autre part, l'étude de la variation des angles Pb-X-Pb a montré que dans la région riche en iode, elles gardent la même valeur pour chaque composition (156° et 155° pour $x = 0$ et $x = 0,4$, respectivement), alors que lorsque le brome devient majoritaire, elles peuvent avoir deux valeurs différentes pour chaque composition (par exemple : 159° et $148,6^\circ$ pour la composition $x = 2,4$). Ce résultat indique que les octaèdres inorganiques PbX_6 sont beaucoup plus distordus dans la phase $Cmc2_1$. Ce changement au niveau de la distorsion octaédrique est prouvé à travers l'étude de la variation du paramètre de la distorsion angulaire ϵ en fonction de x , représentée sur la **Figure 2.15a**. Cette distorsion angulaire est assez faible dans la région riche en iode, et augmente brusquement au moment de la transition de phase $Pbca \rightarrow Cmc2_1$ (entre $x = 1,6$ et $x = 2$). Il est attendu que ce changement influence les propriétés optiques des pérovskites hybrides mixtes, comme nous l'exposerons dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

La substitution de l'iode par le brome induit également une modification spectaculaire au niveau de liaisons hydrogène Pb-X...H-N, ce qui est à l'origine de la transformation structurale (**Figure 2.15b**). Il est bien connu que l'architecture structurale de pérovskites hybrides (les perovskites 3D tels que $(CH_3NH_3)[PbI_3]$, les perovskites 2D et les rubans 1D) est fortement liée au facteur de tolérance t (voir **section 1.2.1.1** du **chapitre 1**), la nature et la taille du cation ammonium ainsi que sa capacité à former des liaisons hydrogène-halogène. Dans notre système, le cation cyclohexylammonium présente un motif de liaisons hydrogène similaire avec quatre halogènes, deux terminales et deux intermédiaires, de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$. Le changement au niveau de l'halogène modifie le motif de liaisons hydrogène avec un allongement drastique des liaisons H-X ce qui cause

l'affaiblissement des liaisons hydrogène. Cela est dû à la présence de différentes distances de liaisons Pb-I et Pb-Br.

En se basant sur ces observations, le scénario le plus probable de la transformation structurale en fonction du taux de dopage est le suivant : l'évolution du motif de liaisons hydrogène avec l'augmentation du taux de brome conduit à une instabilité structurale. Les différents éléments de la structure cristalline sont fortement corrélés à travers les interactions entre les cations organiques (**Figure 2.16**) et les liaisons cation...halogène-hydrogène (**Figure 2.17**). Cela conduit évidemment à une forte interaction entre les dispositions structurales du réseau cationique dans l'espace inter-feuillets inorganiques. Cette instabilité structurale conduit à un changement brusque d'arrangement cationique (comparer les **Figures 2.18a** et **2.18b**) et par conséquent la distorsion au niveau des octaèdres PbX_6 et le changement du groupe d'espace.

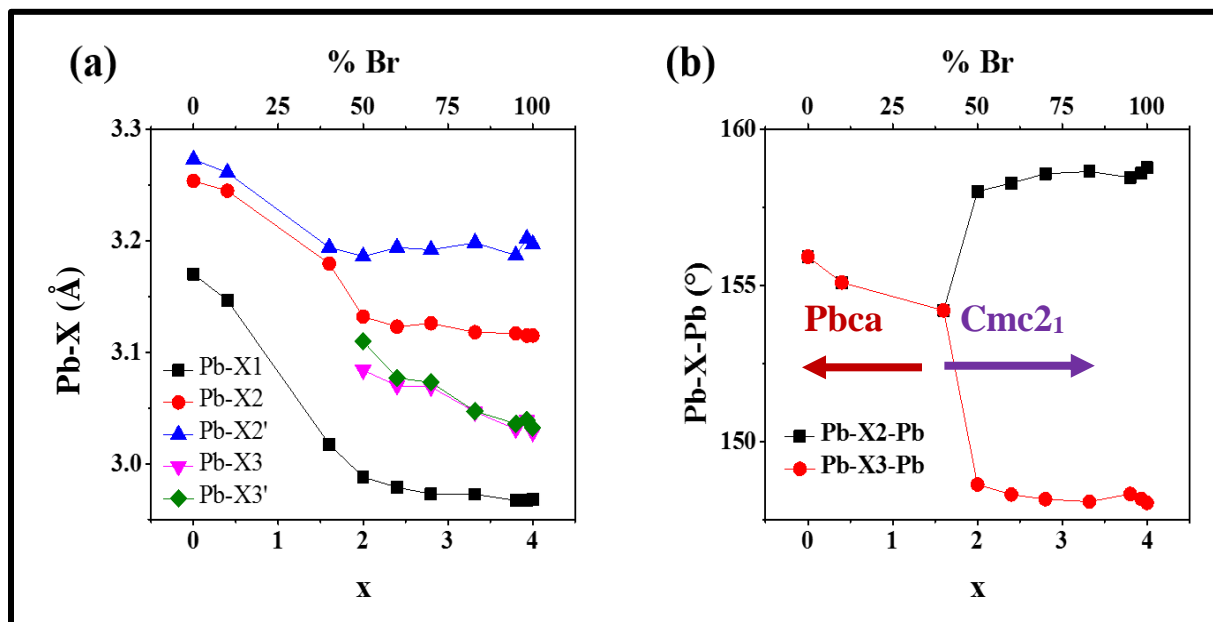


Figure 2-14. Variation (a) des distances Pb-X et (b) des angles Pb-X-Pb en fonction du taux de brome, x , dans les cristaux mixtes de formule $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{1-x}Br_x]$ ($0 \leq x \leq 4$).

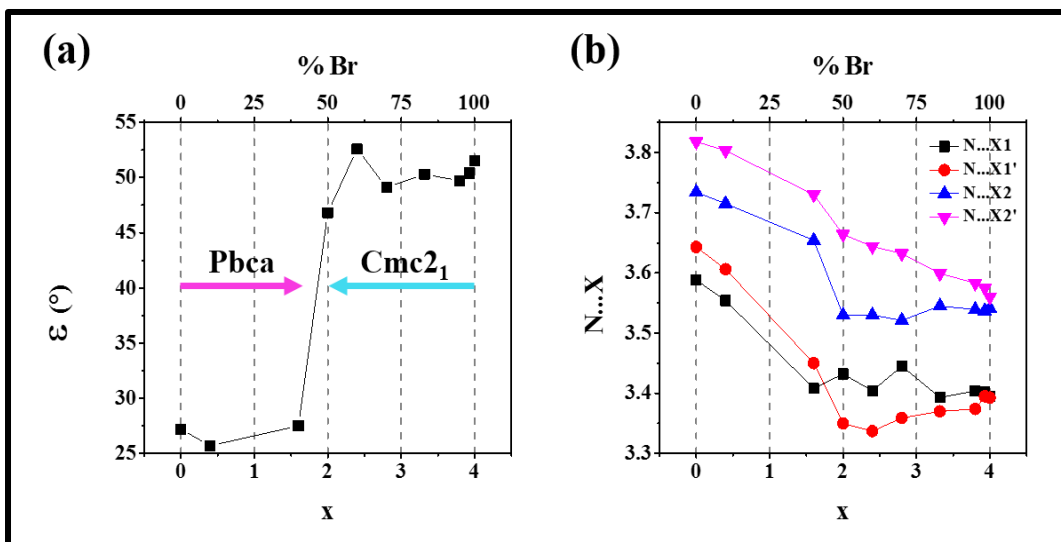


Figure 2-15. Variation (a) du paramètre de distorsion angulaire ϵ et (b) des liaisons $N...X$ en fonction du taux de Br.

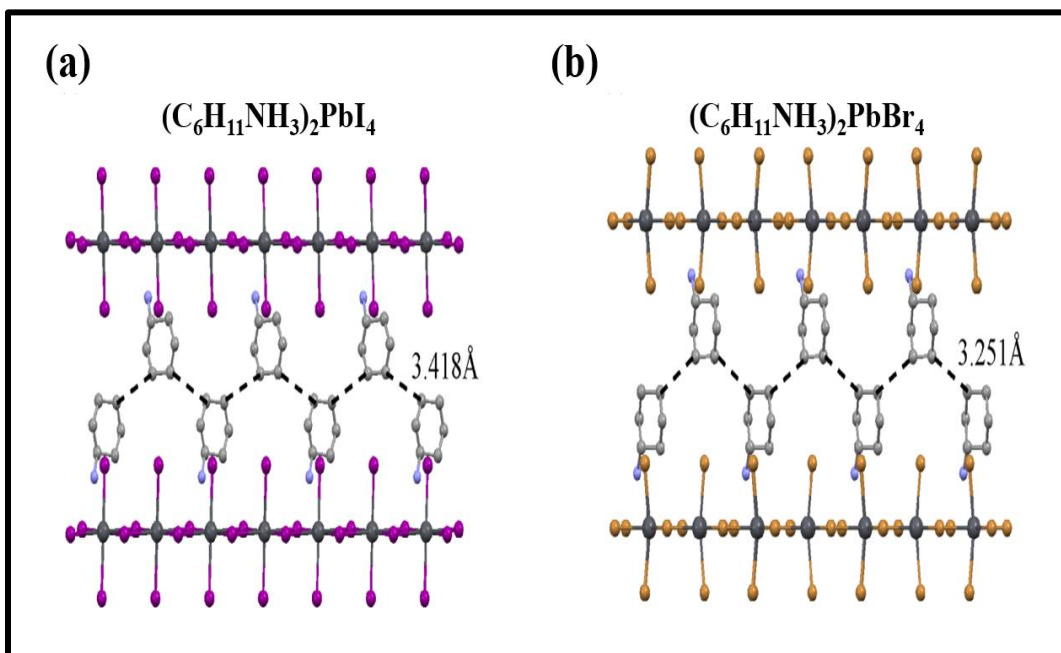


Figure 2-16. Représentation schématique des interactions cation-cation dans l'espace inter-feuillets inorganiques pour les compositions (a) $x = 0$ et (b) $x = 4$.

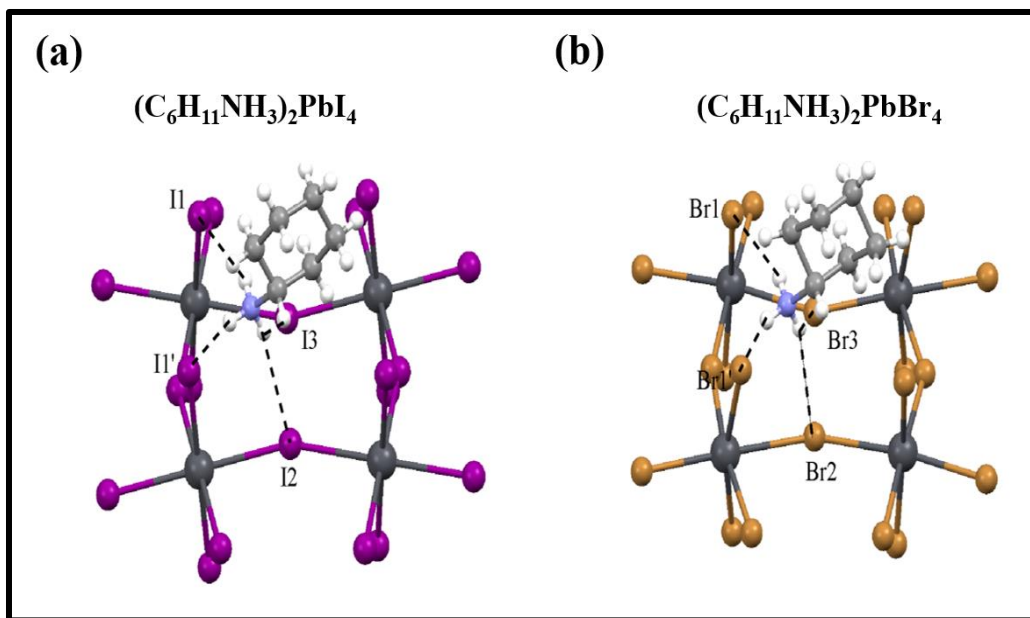


Figure 2-17. Représentation schématique des liaisons hydrogènes pour les compositions (a) $x = 0$ et (b) $x = 4$.

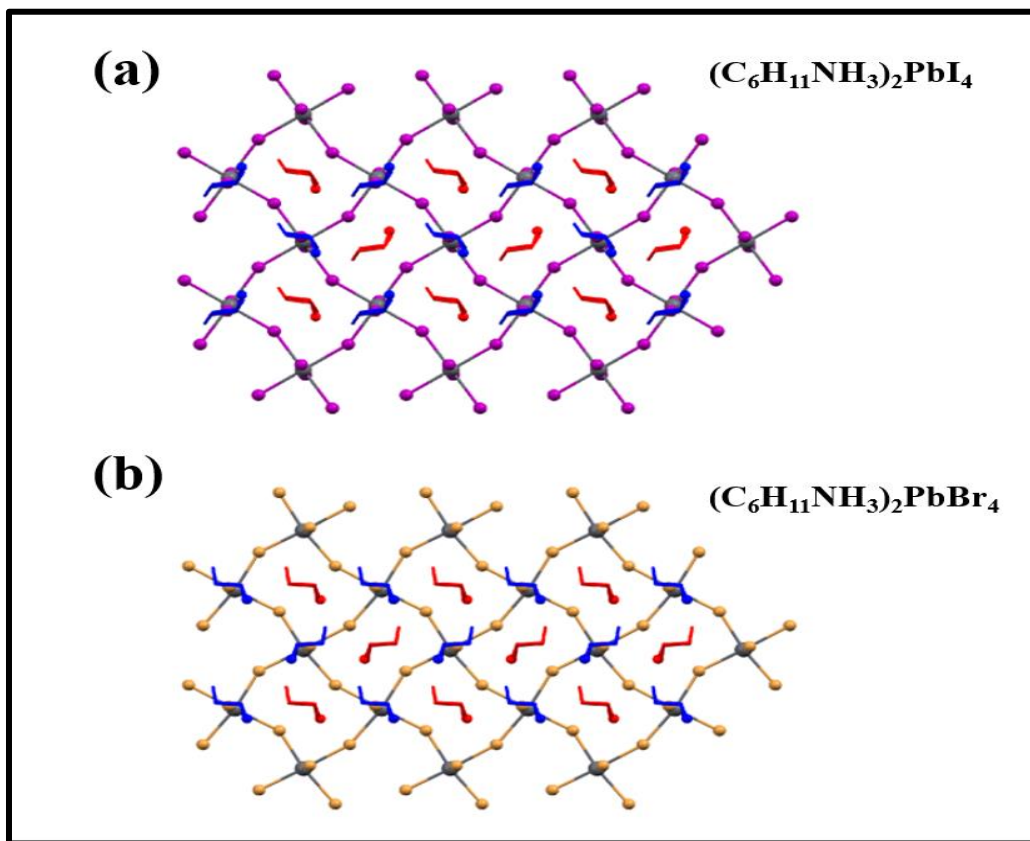


Figure 2-18. Répartition des cations cyclohexylammonium pour les compositions (a) $x = 0$ et (b) $x = 4$ (les couleurs bleues et rouges indiquent les cations dans deux couches successives).

2.3 Préparation et caractérisation des couches minces

L'une des particularités des pérovskites hybrides est la possibilité de les déposer sous forme de couches minces. Bien qu'il existe plusieurs méthodes de dépôt des cristaux de pérovskites, comme l'évaporation directe du solvant,⁹⁻¹² nous avons opté pour la méthode du "spin-coating" (ou dépôt à la tournette)¹³⁻¹⁵ principalement parce qu'elle est rapide, fonctionne à température ambiante et pression constantes et permet d'obtenir des couches minces relativement homogènes (homogénéité locale). Dans le présent travail, nous avons utilisé un Spin-Coater WS-400B-6NPP-LITE (**Figure 2.19**) pour la préparation des couches minces.



Figure 2-19. Spin-Coater (WS-400B-6NPP-LITE-1) utilisé pour la préparation des couches minces de pérovskites hybrides.

2.3.1 Description de la technique de dépôt des couches minces

2.3.1.1 Mise en solution

La première étape de préparation des couches minces consiste à dissoudre les cristaux de pérovskites hybrides dans le bon solvant (évaporation plus ou moins lente). Nous avons constaté que le DMF est le solvant le plus efficace pour dissoudre les cristaux de pérovskites hybrides. Des concentrations massiques (le rapport entre la masse des cristaux et la masse du solvant) de l'ordre de 20% peuvent être atteintes pour de nombreuses pérovskites.

Cependant, il s'agit d'un solvant relativement toxique et assez volatile, qui nécessite d'être manipulé avec précaution sous hotte aspirante.

L'épaisseur moyenne d'une couche mince d'une pérovskite déposée par "spin-coating" dépend principalement de la concentration de la solution. Pour un substrat donné, elle est généralement proportionnelle à la concentration. La vitesse de rotation et la durée du dépôt ont en revanche une influence plus limitée : Par exemple, doubler la vitesse de rotation conduit à une diminution de 10% à 20% de l'épaisseur de la couche mince.

2.3.1.2 Choix et traitement du substrat

Le dépôt des couches minces de pérovskites par "spin-coating" nécessite une auto-organisation de leur structure cristalline qui n'est possible que pour certains types de substrats tels que le verre, le silicium ou le quartz. Le silicium recouvert d'une couche d'oxyde natif convient également.

Avant un dépôt par "spin-coating", les substrats sont successivement nettoyés à l'acétone, l'éthanol et l'isopropanol. Ils sont ensuite plongés, pendant au moins 15 minutes, dans un bain à ultrasons contenant une solution d'éthanol dans laquelle l'hydroxyde de potassium¹⁶ a été dissout, à raison d'un gramme pour 20 ml. Le rôle de ce traitement au KOH dans l'auto-organisation des pérovskites est essentiel. En effet, l'action du traitement au KOH permet de libérer des liaisons pendantes des atomes d'oxygène à la surface du substrat ce qui favoriserait l'auto-organisation de la structure cristalline des pérovskites.

2.3.1.3 Dépôt

La technique de dépôt par "spin-coating" consiste à bien fixer sur une tournette le substrat, qui sera fortement lui attaché à travers la création du vide, puis déposer à la surface quelques gouttes de la solution pré-préparée contenant les cristaux dissous dans le DMF. Ensuite, le substrat est mis en rotation par la tournette ce qui permet l'évaporation d'une partie du solvant et d'auto-organisation des nanocristaux. Le schéma de principe est montrée dans la **Figure 2.20**. A l'arrêt de la tournette, l'échantillon est placé quelques instants sur une plaque chauffante réglée à 70°C pour évaporer le reste du solvant.

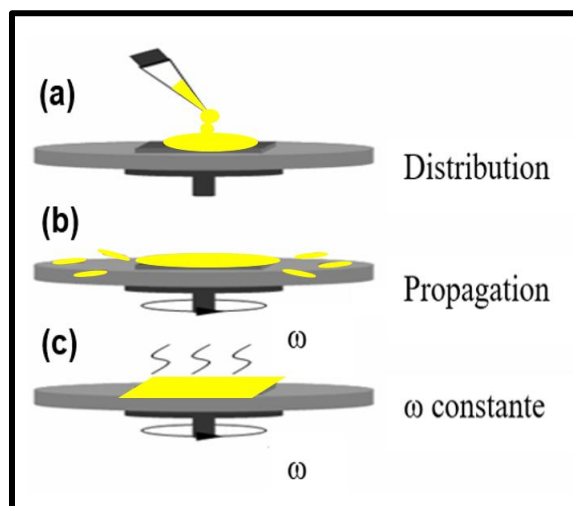


Figure 2-20. Principe et étapes de la méthode Spin-Coating : (a) Distribution : une quantité donnée de liquide est déposée sur le substrat au repos. (b) Propagation : L'écoulement radial du liquide vers l'extérieur sous l'action de la force centrifuge. (c) Régime permanent ($\omega = \text{constante}$) : L'excès du liquide est éjecté sous forme de gouttelettes, et l'épaisseur de la couche diminue de manière uniforme.

2.3.2 Epaisseur et qualité des couches minces

L'épaisseur des couches minces de perovskites ainsi obtenues, a été déterminée à l'aide d'un profilomètre à contact (**Figure 2.21**). Cet instrument nous a permis de mesurer le relief des surfaces et de déterminer l'épaisseur des films minces. Son principe est basé sur le déplacement le long de la surface de l'échantillon, d'une pointe très fine en diamant qui lit l'altitude. Des épaisseurs moyennes de $\sim 1 \mu\text{m}$ ont été mesurées à l'aide de cette technique.



Figure 2-21. Profilomètre utilisé pour les mesures de l'épaisseur des couches minces de pérovskites hybrides.

La **Figure 2.22** présente deux images de surfaces des couches minces des pérovskites hybrides $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ déposés sur des substrats en verre, prises par notre microscope optique (Versailles) avec un grandissement X50 et qui montrent la bonne cristallisation du produit à la surface du substrat. La taille des cristaux obtenus varie entre 50 et 200 nm.

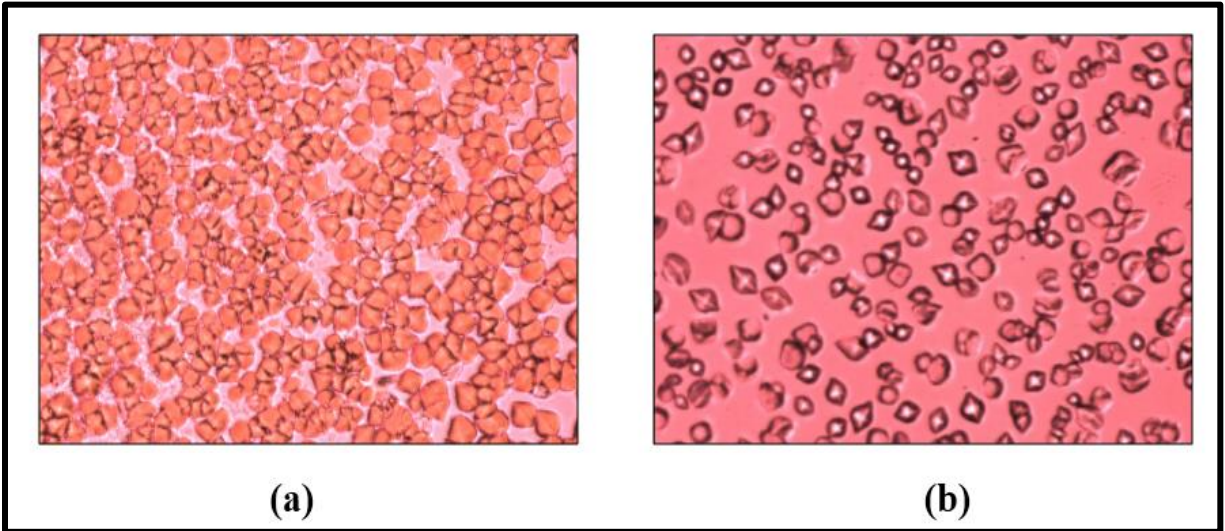


Figure 2-22. Images de microscopie optique sur une couche mince de (a) $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et (b) de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ (grandissement X50), obtenues à température ambiante. Les taches blanches apparaissant sur les microcristallites de la Figure (b) sont dues à la luminescence de lumière blanche.

Pour aller plus loin dans la vérification de la qualité de nos couches minces et pour nous assurer que nos échantillons sont monophasés, nous avons mesuré les spectres de DRX sur des couches minces de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ (**Figure 2.23**). Ceux-ci montrent la présence de pics fins, équidistants et bien orientés selon une direction spécifique ; $(2h\ 0\ 0)$ pour $x = 4$ et $x = 3$, et $(0\ 0\ 2l)$ pour $x = 1$ et $x = 0$, ce qui confirme bien la présence d'une phase unique pour chaque échantillon.

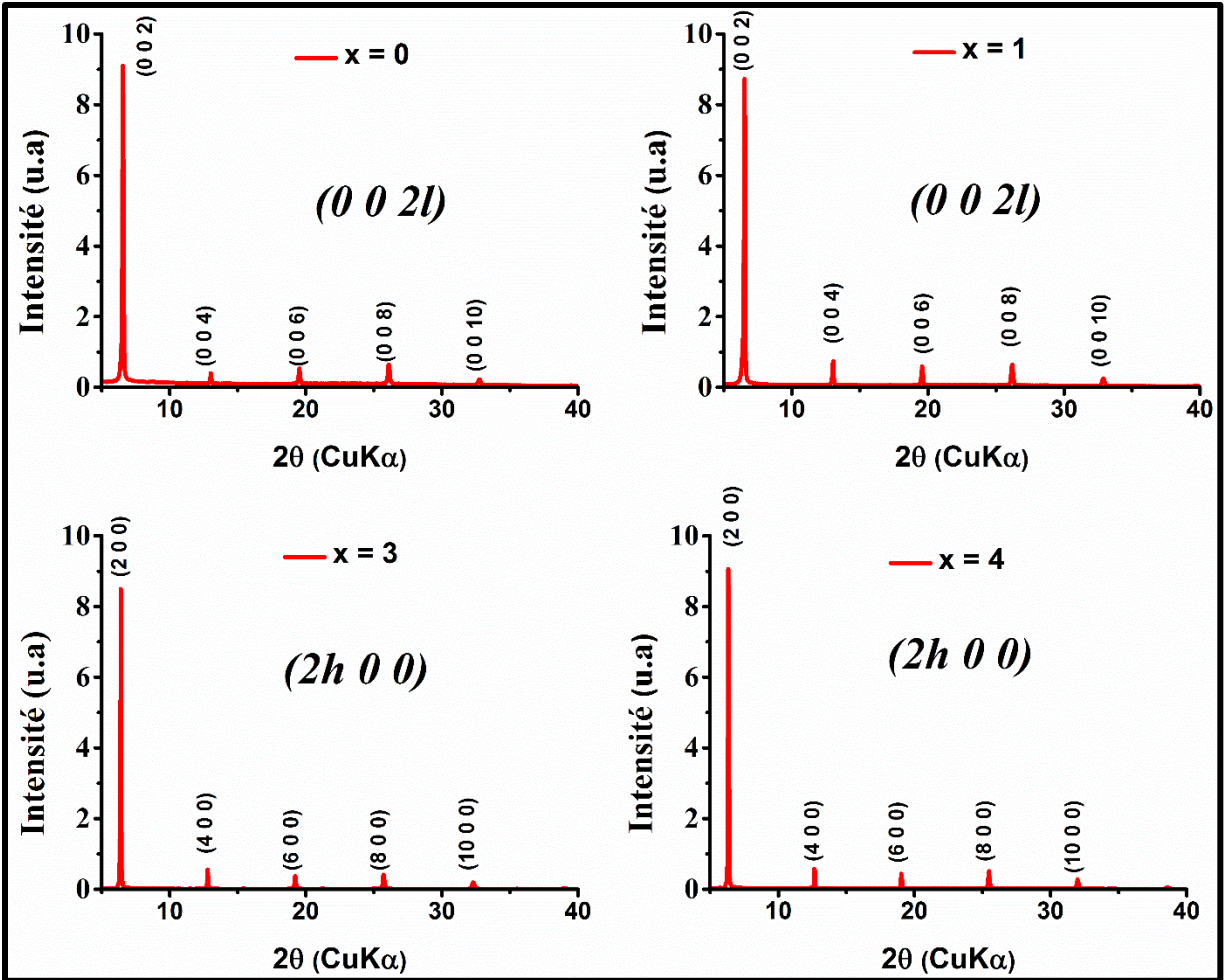


Figure 2-23. Exemples de spectres de DRX mesurés sur des couches minces de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ ($x = 0, x = 1, x = 3$ et $x = 4$), à température ambiante.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par détailler les techniques de synthèse des cristaux hybrides organiques-inorganiques de formule $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbX_4]$ ($X = I$ ou/et Br), ainsi que leurs caractérisations préliminaires par diffraction des rayons X sur monocristaux. Après avoir brièvement décrit cette technique, nous avons présenté de façon détaillée les structures cristallines des matériaux "purs" $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$. Ces deux matériaux se présentent sous forme de structures bidimensionnelles dans lesquelles les octaèdres PbX_6 mettent en commun les quatre atomes d'halogène équatoriaux, et cristallisent dans deux groupes d'espaces différents ; $Pbca$ pour le premier et $Cmc2_1$ pour le

deuxième. L'étude cristallographique des pérovskites mixtes de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ ($0 < x < 4$) a montré des changements structuraux significatifs qui dépendent du taux de substitution de l'atome d'iode par le brome. En particulier, dans le cas où l'iode est majoritaire, nous avons obtenu une structure similaire à celle de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et dans l'autre cas (Br majoritaire), nous avons déterminé une structure qui ressemble à celle du composé 100% Br. Une transition de phase structurale $Pbca \rightarrow Cmc2_1$ a été observée dans l'intervalle de compositions $x = 1,6$ et $x = 2$. Cette transition est accompagnée par une augmentation brutale de la distorsion des octaèdres PbX_6 , ce qui peut énormément influencer les propriétés optiques des matériaux.

La dernière partie de ce chapitre, a été consacré à la technique de préparation en couches minces de ces matériaux, par spin coating. La qualité des couches a été vérifiée par microscopie optique, et par diffraction des rayons X.

2.5 Références bibliographiques

1. N. Louvain, N. Mercier and F. Boucher, *Inorg. Chem.* **48** (3), 879-888 (2008).
2. K. Pradeesh, M. Agarwal, K. K. Rao and G. V. Prakash, *Solid State. Sci.* **12** (1), 95-98 (2010).
3. K. Pradeesh, G. S. Yadav, M. Singh and G. V. Prakash, *Mater. Chem. Phys.* **124** (1), 44-47 (2010).
4. S. Zhang, P. Audebert, Y. Wei, A. Al Choueiry, G. Lanty, A. Bréhier, L. Galmiche, G. Clavier, C. Boissière, J.-S. Lauret and E. Deleporte, *Materials.* **3** (5), 3385-3406 (2010).
5. G. Lanty, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan. (2011).
6. W. H. Bragg and W. L. Bragg, *X rays and crystal structure.* (Bell, 1915).
7. B. Raveau, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem.* **96** 419 (1986).
8. G. Sheldrick, *Acta Cryst. A.* **64** (1), 112-122 (2008).
9. H. Arend, W. Huber, F. Mischgofsky and G. Richter-Van Leeuwen, *J. Crys. Growth.* **43** (2), 213-223 (1978).
10. T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Phys. Rev. B.* **42** (17), 11099-11107 (1990).
11. J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn and Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (6), 2328-2330 (1991).
12. X. Hong, T. Ishihara and A. Nurmikko, *Phys. Rev. B* **45** (12), 6961-6964 (1992).

13. D. B. Mitzi, L. L. Kosbar, C. E. Murray, M. Copel and A. Afzali, *Nature*. **428** (6980), 299-303 (2004).
14. D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos and L. L. Kosbar, *Chem. Mater.* **13** (10), 3728-3740 (2001).
15. D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* **13** (10), 3283-3298 (2001).
16. Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J.-y. Tokita and T. Inabe, *Chem. Mater.* **19** (25), 6312-6316 (2007).

Chapitre 3 : Etude de la corrélation structure-propriétés optiques dans la pérovskite hybride $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$

3.1 Introduction

Les pérovskites hybrides 2D présentent un grand intérêt du point de vue fondamental et technologique lié à leur application dans le domaine de l'optoélectronique.¹⁻⁴ Cet intérêt provient de la dimensionnalité réduite de ses structures et du fort confinement quantique et diélectrique des états excitoniques dans les puits quantiques. Les excitons formés sont très stables, même à température ambiante, et constituent des centres émetteurs de lumière par des processus de recombinaisons radiatives. Pour ces raisons, de nombreuses études des propriétés optiques et structurales ont été effectuées sur des pérovskites hybrides, notamment celles à base d'iodure et de bromure de plomb. Bien que les structures cristallines et les propriétés optiques de plusieurs pérovskites hybrides soient largement connues, les études de l'évolution thermique des propriétés excitoniques en cours des transitions de phase sont restées assez rares. C'est pourquoi nous avons entrepris des investigations approfondies établissant la corrélation entre transition structurales et propriétés optiques dans ces pérovskites hybrides.

Ce chapitre sera donc consacré à l'étude des changements des propriétés optiques de la pérovskite hybride 2D $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ en fonction de la température. Une étude approfondie en termes de corrélation entre ses propriétés excitoniques et structurales sera menée. Nous commencerons donc par une brève description des techniques expérimentales de caractérisation optique utilisées, ensuite, nous exposerons les principaux résultats des mesures optiques à température ambiante, menées par absorption optique et photoluminescence (PL). Nous nous intéresserons également à l'étude de la stabilité des excitons et leur activation thermique à travers une analyse de l'évolution des spectres de PL

en fonction de la température et enfin nous présenterons la corrélation structure-propriétés optiques en étudiant séparément les gammes haute et basse température.

3.2 Techniques expérimentales de caractérisation optique

3.2.1 Absorption optique UV-visible

3.2.1.1 Principe

Lors de l'absorption optique, l'énergie du photon absorbé est donnée à un électron, qui est ainsi transféré de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). L'énergie entre la partie inférieure de la BC et la partie supérieure de la BV est l'énergie de bande interdite, appelée souvent énergie du gap, E_g . L'absorption ne peut avoir lieu que si l'énergie du photon $h\nu$ soit supérieure à E_g (**Figure 3.1**).

En pratique, le principe de la technique consiste à exciter l'échantillon avec une source de lumière blanche et à recueillir l'intensité transmise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Les photons, dont l'énergie correspond à une transition optiquement permise par l'échantillon, sont absorbés. Celui-ci donne lieu à un minimum de transmission. Le maximum d'absorbance est obtenu pour une longueur d'onde qui correspond à l'énergie de transition bande à bande c'est-à-dire de la haute orbitale moléculaire occupée vers la basse orbitale moléculaire vacante "HOMO-LUMO".

Généralement, les structures quantiques, sont déposées sur des substrats. On obtient donc le coefficient d'absorption si on connaît le coefficient de transmission :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

où I_0 représente la transmission du substrat. La relation entre la transmission et l'absorption est écrite,

$$T = e^{(-A \times d)} \quad \text{Eq. (3.2)}$$

où $A \times d$ est la densité optique, A est le coefficient d'absorption et d représente l'épaisseur de matière traversée par la source lumineuse. A partir de l'Eq. (3.2), le coefficient d'absorption A peut s'écrire sous la forme,

$$A = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad \text{Eq (3.3)}$$

Le spectre enregistré par l'appareil de mesure représente la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire. La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique. Quant à l'intensité, on peut montrer qu'elle est liée au moment dipolaire. Sa valeur permet de savoir si la transition est permise ou interdite. C'est une technique qui sonde directement les forces d'oscillateurs et la densité d'états. Elle est insensible à la présence des centres non radiatifs et elle exige bien évidemment un substrat transparent dans la gamme d'énergie d'intérêt. D'autre part, une certaine épaisseur de la couche est requise pour que la variation de la transmission soit détectable.

Dans certain cas, les mesures d'absorption optique peuvent nous renseigner sur la pureté et la qualité d'un matériau semi-conducteur. En effet, lorsque la pureté du matériau est élevée, son spectre d'absorption optique présente généralement des pics intenses et fins qui correspondent à des absorptions excitoniques.⁵

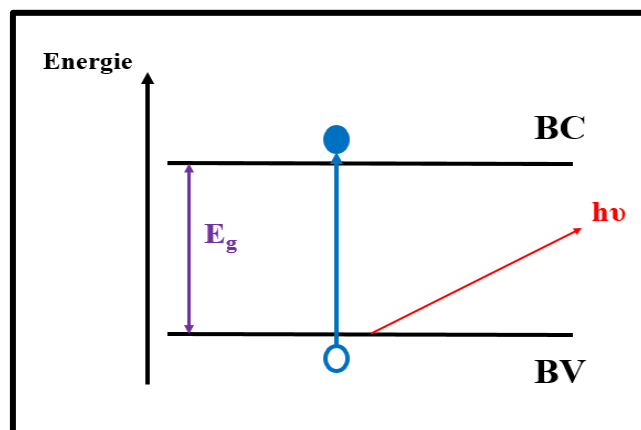


Figure 3-1. Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée.

3.2.1.2 Appareillage

Les mesures d'absorption optique présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur des films minces déposés sur des substrats en verre, préparés par spin-coating, et déduites à partir de mesures directes de transmission réalisées en utilisant un spectrophotomètre de marque Perkin Elmer (λ 950) à double faisceau. Ce dernier est constitué de lampes comme source lumineuse, d'un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Notre spectrophotomètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée. Le contrôle de la température de l'échantillon peut être effectué à l'aide d'un doigt froid d'un cryostat à hélium à cycle fermé, ce qui permet de faire des mesures en fonction de la température entre 10K et 450K dans les deux modes de chauffage et de refroidissement. Le principe de fonctionnement de l'appareil de mesure est représenté sur la **Figure 3.2**.

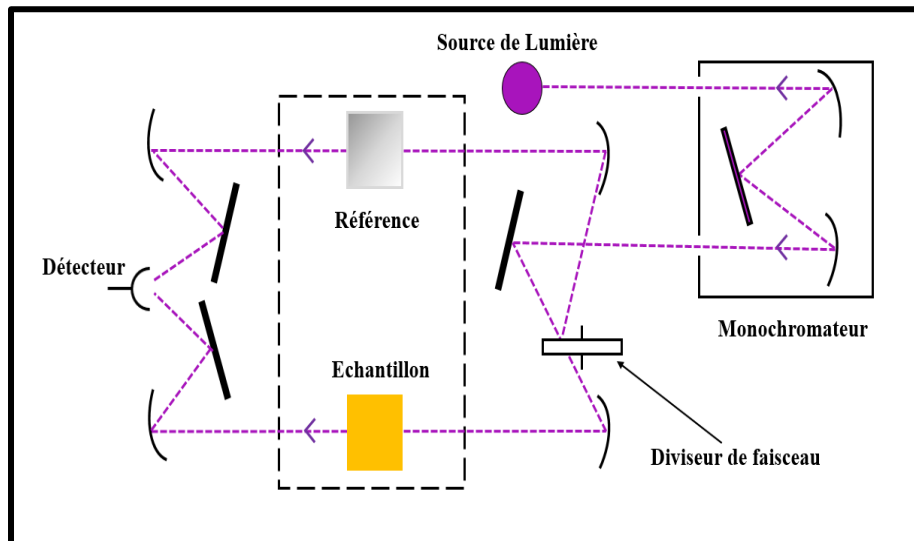


Figure 3-2. Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible.

3.2.2 Réflectivité diffuse

D'une façon générale, lorsque des rayons lumineux parallèles frappent la surface d'un échantillon, il peut y avoir deux types de réflexion :

- La réflexion spéculaire telle que la lumière est réfléchiée dans une direction symétrique à la direction d'incidence (**Figure 3.3a**).

- La réflexion diffuse qui est basée sur la collecte des radiations réfléchies de façon diffuse, c'est-à-dire dans toutes les directions autour de l'échantillon (**Figure 3.3b**). Elle peut se produire lorsqu'un rayonnement tombe sur la surface d'une poudre finement divisée. Dans ce type d'échantillon, une réflexion spéculaire se produit à chaque surface plane. Cependant, puisque ces surfaces sont nombreuses et que leur orientation est aléatoire, le rayonnement est réfléchi dans toutes les directions.

Pratiquement, l'intensité réfléchie est indépendante de l'angle d'observation. Plusieurs modèles ont été développés pour décrire quantitativement l'intensité du rayonnement diffusé réfléchi. Le modèle le plus utilisé est celui de Kubelka et Munk.⁶ A partir de celui-ci, Fuller et Griffiths ont montré que l'intensité relative de réflexion d'une poudre $f(R'_{\infty})$ est donnée par la relation,⁷

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Eq (3.4)}$$

où R'_{∞} est le rapport de l'intensité réfléchi par l'échantillon à l'intensité réfléchi par un étalon non absorbant tel que du chlorure de potassium (KCl) finement broyé, k est le coefficient d'absorption de l'analyse et s est le coefficient de diffusion.

Le spectre de réflexion consiste en un graphique où $f(R'_{\infty})$ est portée en fonction du nombre d'onde. La réflectivité est particulièrement sensible à l'indice de réfraction du matériau. Celui-ci varie beaucoup au voisinage des transitions excitoniques. Il s'agit donc une technique très utile pour caractériser les transitions excitoniques.

Dans notre étude, les spectres de réflexion diffuse ont été enregistrés en focalisant un faisceau incident d'une lampe de lumière blanche sur l'échantillon qui est sous forme de poudre cristalline. La lumière diffusée a été collectée sur USB2000+ fibre optique spectromètre de Ocean Optics (200-850 nm, résolution ~ 1 nm).⁸ L'ensemble comprend une branche de référence, qui est utilisé pour contrôler la source d'éclairage, une lampe à arc au Xénon 50W. L'échantillon, sous forme de poudre, est placé dans un cryostat à azote liquide, ce qui nous a permis de faire varier la température entre 80 K et 450K.

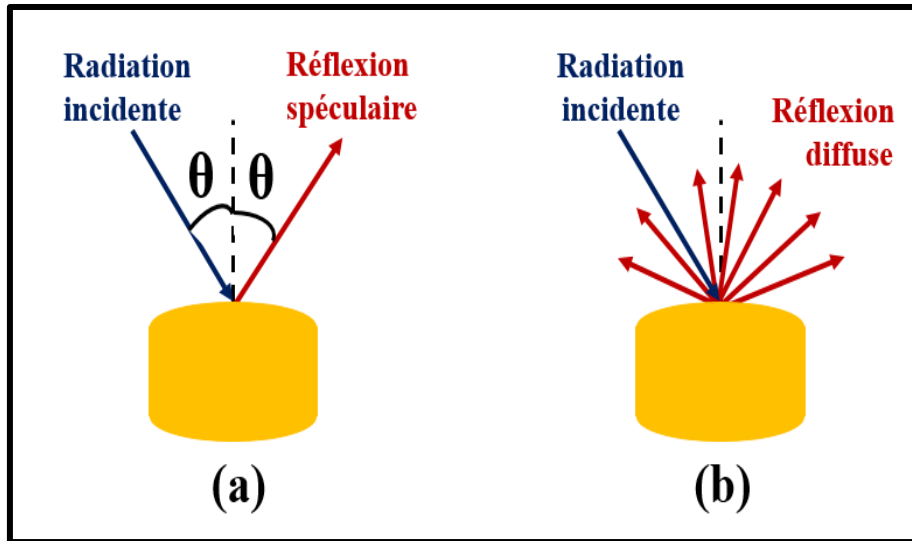


Figure 3-3. (a) Réflexion spéculaire selon la loi de Snell-Descartes. (b) Réflexion diffuse : l'énergie incidente est réfléchie uniformément dans tout l'hémisphère supérieur du réflecteur quel que soit sa direction d'incidence.

3.2.3 Ellipsométrie spectroscopique

Etant donné que la technique d'ellipsométrie spectroscopique, malgré son importance et sa sensibilité, est peu utilisée dans notre thématique de recherche, nous avons jugé utile de commencer par décrire en détails cette technique.

3.2.3.1 Principe

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique, très fine, non destructive et non perturbatrice, basée sur l'analyse du changement de l'état de polarisation d'une lumière polarisée, après réflexion en incidence oblique, sur la surface à étudier (**Figure 3.4**). Cette technique permet de déterminer les propriétés optiques des matériaux (indice de réfraction n , coefficient d'extinction k et les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique).⁹⁻
¹² Elle permet aussi à accéder aux informations liées à l'épaisseur des couches minces, l'anisotropie des matériaux, leurs cristallinités et la constitution des matériaux en multicouches.¹⁰

Lorsqu'une onde plane tape sur une surface plane, elle se décompose en deux parties : une partie de l'onde sera transmise ou absorbée à travers la surface et une autre partie sera réfléchiée par cette surface.¹³ Le champ électrique de l'onde incidente \vec{E}_i peut donc se

décomposer selon deux axes : un axe parallèle au plan incident \vec{E}_p et un autre lui est perpendiculaire \vec{E}_s (**Figure 3.4**). Après réflexion sur la surface de l'échantillon, Le champ électrique réfléchi \vec{E}_r peut être représenté par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ ce qui fait apparaître les coefficients r_p et r_s , qui caractérisent le nouvel état de polarisation du faisceau. Ces deux coefficients sont complexes et s'écrivent sous la forme :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = |r_p|e^{i\delta_p} \quad \text{Eq. (3.5)}$$

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = |r_s|e^{i\delta_s} \quad \text{Eq. (3.6)}$$

où $|r_p|$ et $|r_s|$ sont les modules des coefficients de réflexion représentant la modification apportée en amplitude à la composante p et s du champ incident et δ_p et δ_s sont les retards de phase introduits par la réflexion dans le cas d'une polarisation p et s.

Dans la pratique, la spectroscopie ellipsométrique permet de déterminer le rapport ρ entre ces deux derniers coefficients tel que :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad \text{Eq. (3.7)}$$

où Ψ et Δ sont les angles ellipsométriques. Ces deux paramètres représentent la variation d'état de polarisation lors de la réflexion. Dans le cas général, le domaine de définition de ces angles est $0 \leq \Psi \leq 90^\circ$ et $0 \leq \Delta \leq 360$. L'angle Ψ décrit l'inclinaison de l'ellipse de polarisation après réflexion sur l'échantillon par rapport au plan d'incidence. Il est lié aux rapports des coefficients de réflexion suivant p et s par la relation :

$$\tan\Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad \text{Eq. (3.8)}$$

Cette relation représente le rapport d'atténuation de l'onde suivant p et s après réflexion à travers la surface de l'échantillon. L'angle $\Delta = \delta_p - \delta_s$ représente le déphasage entre les composantes E_p^r et E_s^r après réflexion sur l'échantillon.

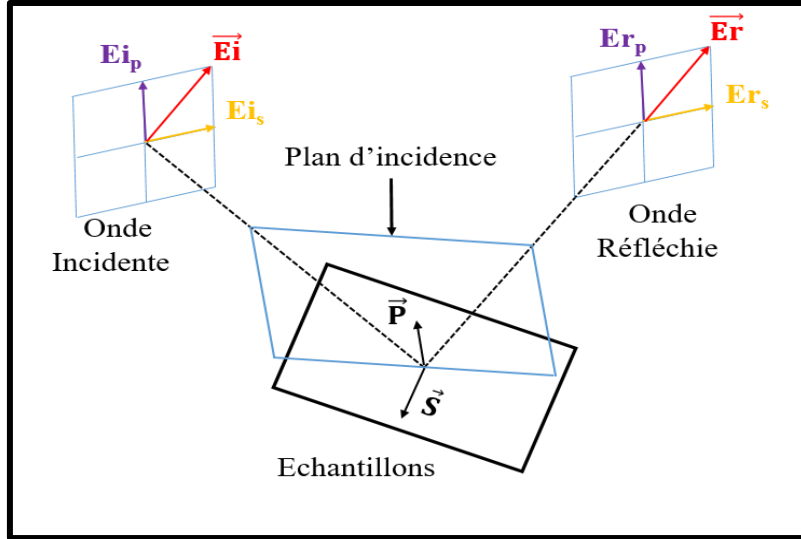


Figure 3-4. Réflexion à la surface de l'échantillon d'une onde lumineuse polarisée rectilignement

3.2.3.2 Grandeurs optiques

On considère un échantillon semi-infini et on suppose que les faisceaux incident et réfléchi se propagent dans un milieu ambiant. L'angle d'incidence θ_0 du faisceau incident est une grandeur fixée, pour l'appareil utilisé ($\theta_0 = 75,4^\circ$). L'échantillon semi-infini a un indice complexe n_1 et se trouve être le lieu de propagation d'une onde réfractée d'un angle θ_1 .

La loi de Snell-Descartes qui permet de décrire le comportement de la lumière à l'interface de deux milieux (Figure 3.5) est,

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1 \quad \text{Eq. (3.9)}$$

La continuité des composantes parallèles au plan d'incidence des champs électriques E et magnétique H à l'interface permet de déterminer les coefficients complexes de réflexion en amplitude des composantes parallèles, r_p et perpendiculaires, r_s .

En incidence oblique, on définit deux indices effectifs pour chaque milieu :

$$n_{is} = n_i \cos \theta_i \text{ et } n_{ip} = \frac{n_i}{\cos \theta_i} \quad \text{Eq (3.10)}$$

où $i = 0, 1$. Alors, les coefficients complexes r_p et r_s peuvent s'exprimer en fonction de n_{is} et n_{ip} ,

$$r_p = \frac{n_{1p} - n_{0p}}{n_{1p} + n_{0p}} \quad \text{Eq (3.11)}$$

$$n_p = \frac{n_{0s} - n_{1s}}{n_{0s} + n_{1s}} \quad \text{Eq. (3.12)}$$

C'est-à-dire

$$n_p = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad \text{Eq. (3.13)}$$

et

$$n_s = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad \text{Eq. (3.14)}$$

La loi de Snell-Descartes permet de réécrire ces équations uniquement en fonction des angles de réflexion, θ_0 et de réfraction, θ_1 , sous la forme :

$$r_p = \frac{\tan(\theta_0 - \theta_1)}{\tan(\theta_0 + \theta_1)} \quad \text{Eq. (3.15)}$$

$$r_s = \frac{-\sin(\theta_0 - \theta_1)}{\sin(\theta_0 + \theta_1)} \quad \text{Eq. (3.16)}$$

Ce qui nous permet d'écrire :

$$n + jk = n_0 \sin \theta_0 \sqrt{1 + \left[\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right]^2 \tan^2 \theta_0} \quad \text{Eq. (3.17)}$$

Donc, le spectre de l'indice de réfraction complexe est obtenu directement des spectres de Ψ et Δ mesurés directement par l'ellipsomètre.

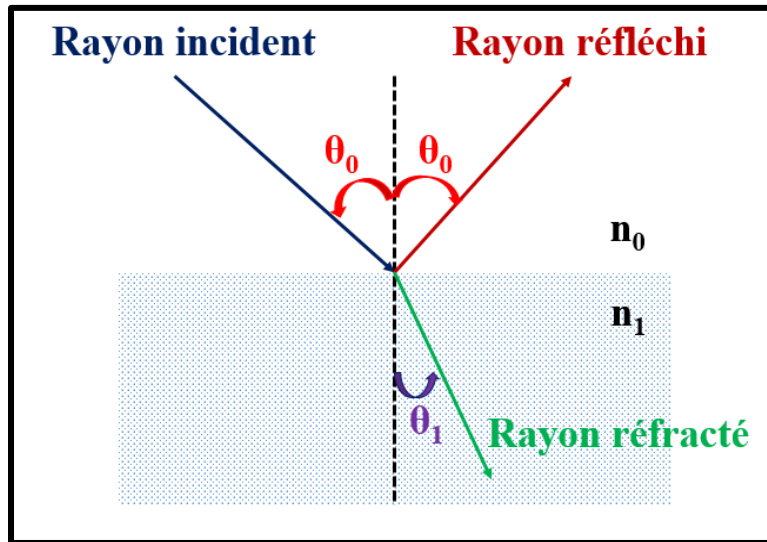


Figure 3-5. Interaction de la lumière avec une interface plane parallèle séparant deux milieux différents : loi de Snell-Descartes.

3.2.3.3 Appareil de mesure

Les mesures ellipsométriques présentées dans ce manuscrit ont été effectuées, sur des couches minces, à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase :¹⁴⁻¹⁶ l'UVISEL de la compagnie HORIBA-JOBIN YVON (**Figures 3.6**). Cet ellipsomètre couvre une partie de l'UV, toute la gamme du visible et une partie de l'infrarouge. Grâce à une cellule chauffante THMS 600 de la société Linkam, notre ellipsomètre permet de faire des mesures en fonction de la température, entre -196°C et 600°C avec une précision de 0.1°. L'ensemble du dispositif est constitué, d'une cellule chauffante, d'un dispositif de contrôle de température et d'une pompe pour la création du vide. Cette cellule a été adaptée uniquement pour les mesures ellipsométriques et elle contient des fenêtres à maintien de polarisation dont les surfaces sont orthogonales à la direction des faisceaux lumineux incidents et réfléchis faisant un angle de 75,4° avec le plan d'incidence.

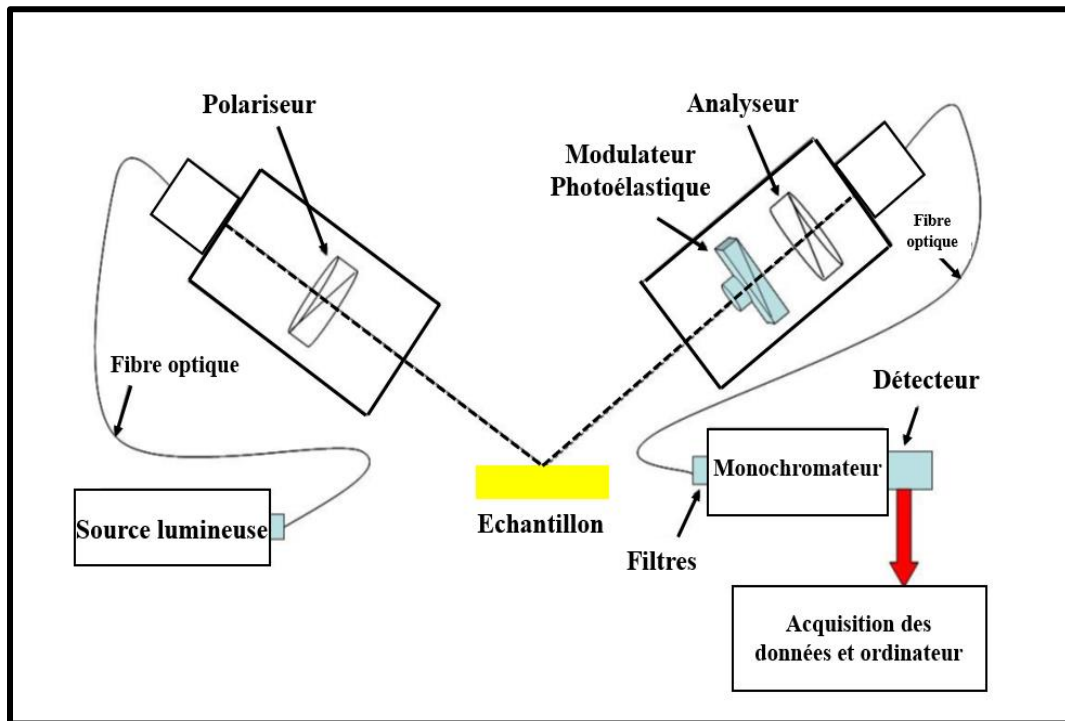


Figure 3-6. Configuration de l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase.

3.2.4 Spectroscopie de photoluminescence

3.2.4.1 Principe

La photoluminescence (PL) est définie comme étant la lumière émise par le matériau se trouvant hors d'équilibre à la suite d'une excitation lumineuse. L'intensité et le contenu spectral de la PL donne une mesure directe des différentes propriétés intrinsèques et extrinsèques du matériau. Cette technique est la plus utilisée pour étudier les propriétés d'émission optique des matériaux semi-conducteurs. Elle permet aussi d'étudier la structure de bandes d'énergies et des niveaux d'impuretés.

Le principe de cette technique consiste à créer dans l'échantillon, à l'aide d'une excitation optique (généralement une lumière monochromatique d'une source laser), des excitons qui après divers processus de relaxation, se recombinent de manière radiative en émettant un photon. Lors de l'excitation, par un photon d'énergie $h\nu_{exc}$ suffisante, un électron se transite de la BV vers la BC en laissant à sa place un déficit de charge appelé trou. Ainsi, l'électron et le trou sont liés par une force d'interaction Coulombienne. L'électron redescend rapidement un peu plus bas de la BC en émettant des phonons. La durée de vie d'un exciton est très courte, de l'ordre de la picoseconde. L'électron retourne à la BV et rejoint son trou en émettant un photon. La lumière émise à une énergie plus basse que l'énergie de l'onde excitatrice ($h\nu_{PL} < h\nu_{exc}$) est bien la PL (**Figure 3.7**). Toutefois, ce processus de recombinaisons radiatives est en concurrence avec des processus de recombinaisons non radiatives qui limite le flux de luminescence émise. C'est pour cela que nous allons décrire, par la suite, les différents processus de recombinaisons.

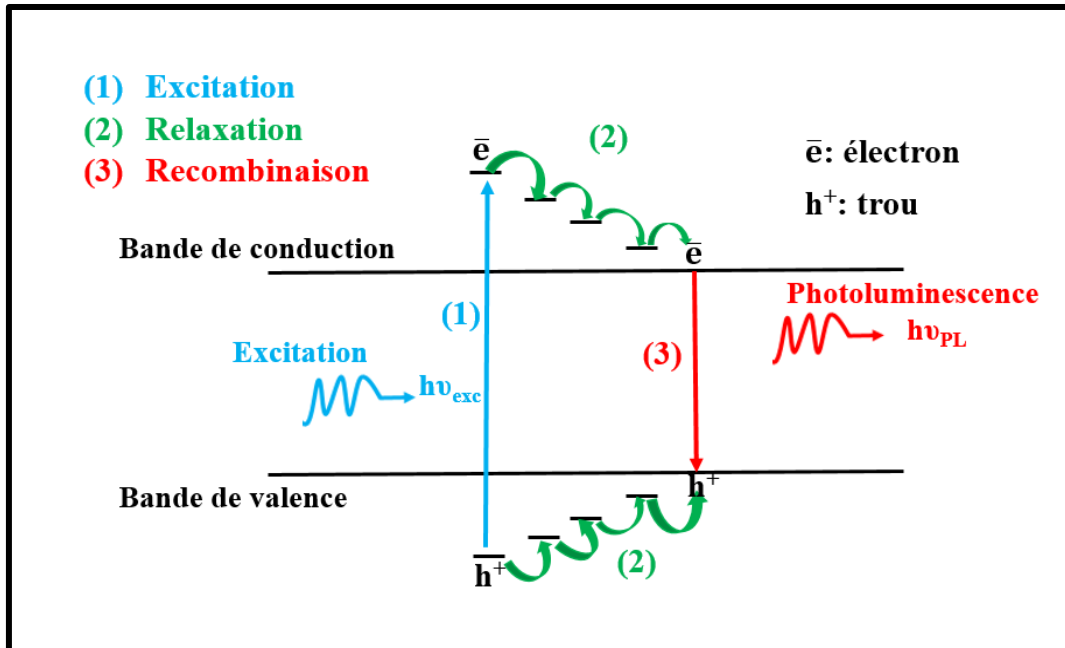


Figure 3-7. Représentation schématique du principe de la photoluminescence.

3.2.4.2 Les natures de recombinaisons

3.2.4.2.1 Recombinaisons radiatives intrinsèques

L'émission radiative intrinsèque est proche de l'énergie de la bande interdite, E_g . Elle est associée à la recombinaison des électrons de la BC avec les trous de la BV. Ce type d'émission est fortement lié au réseau cristallin du matériau analysé. On peut distinguer deux types de recombinaisons radiatives intrinsèques :

- La recombinaison bande à bande : Dans les semi-conducteurs à gap direct, il s'agit de recombinaisons entre les états proches du minimum de la BC et du maximum de la BV. Pour les semi-conducteurs à gap indirecte, les transitions optiques ne se produisent que si la règle de conservation du moment est satisfaite. Ceci implique l'intervention d'un phonon lors de la recombinaison et par conséquent un signal beaucoup plus faible que pour les transitions directes (**Figure 3.8a**).
- La recombinaison par exciton libre : Dans les semi-conducteurs, lors de l'absorption d'un photon, l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou photogénéré entraîne la formation d'un exciton dont son énergie est inférieure au gap E_g du matériau. L'énergie

$h\nu$ libérée lors de la recombinaison des excitons libres est égale à la valeur du gap excitonique. On peut écrire alors, $h\nu = E_g - E_{ex}$ où E_{ex} est l'énergie de liaison de l'exciton (**Figure 3.8b**). Lors de la recombinaison des excitons, l'énergie est libérée sous forme de photons. Une partie de l'énergie peut être dissipée sous forme de phonon : ce sont les répliques phonons.

Dans les structures quantiques, les porteurs sont confinés dans des structures réduites et ils sont assujettis à se déplacer dans des espaces limités. La probabilité pour qu'ils tombent sur une impureté est très faible. Par conséquent, le spectre de PL est dominé par l'émission excitonique qui est directement reliée à la dimensionnalité et à l'alignement de bandes. Du point de vue pratique, l'existence d'un exciton libre est associée aux matériaux très purs. Ceci nous permet d'avoir un critère de qualité du matériau étudié.

3.2.4.2.2 Recombinaisons radiatives extrinsèques

L'émission extrinsèque est due à la présence de défauts contenus dans le matériau analysé et permet donc l'analyse des états électroniques localisés dans la bande interdite et la distinction de types de défauts. La **Figure 3.8c** décrit la recombinaison entre un état donneur et la BV et celle entre un état accepteur et un état de la BC est schématisée en **Figure 3.8d**. Si la recombinaison se fait entre un état donneur et un état accepteur, il s'agit alors d'une recombinaison donneur-accepteur "donor-acceptor pairs",¹⁷ représentée dans la **Figure 3.8e**. Dans le cas où le semi-conducteur est dopé N ou P, c'est-à-dire qu'il contient un certain nombre d'atomes donneurs ou accepteurs, on parlera d'excitons liés aux impuretés donneurs ou accepteurs.

A basse température, où les impuretés sont dans un état neutre, les excitons sont attirés par celles-ci par une force de Van der Waals. Dans ce cas, l'attraction diminue l'énergie cinétique de l'exciton et l'efficacité de piégeage de l'exciton est ainsi augmentée d'où le terme d'exciton lié (bound exciton), qui est un excellent témoin de la nature de l'impureté en présence. La luminescence relative à leur recombinaison peut encore une fois être assistée par des phonons.

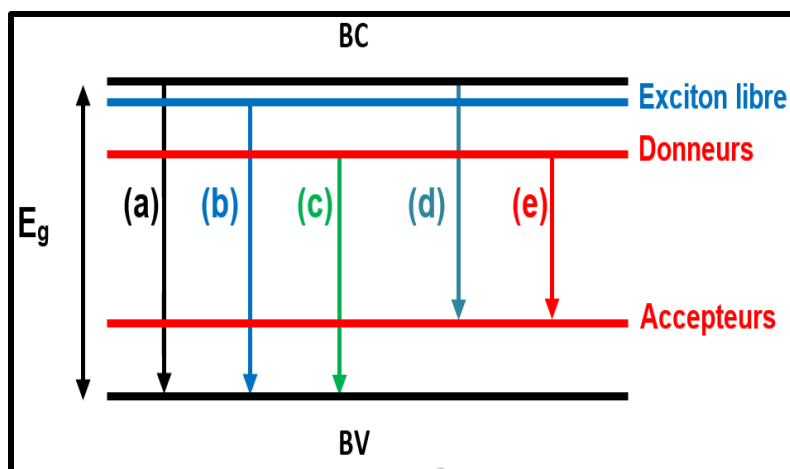


Figure 3-8. Schéma des principaux processus de recombinaisons observés en photoluminescence.

3.2.4.2.3 Recombinaisons non radiatives

Les mécanismes de recombinaisons non radiatives les plus courants sont :

- La recombinaison par émission multi-phonons sur les défauts cristallins.
- Les recombinaisons de surfaces provoquées par la discontinuité de liaisons atomiques et l'absorption d'atomes étrangers.
- La recombinaison Auger : Contrairement aux autres processus de recombinaison, l'effet Auger implique trois particules. En effet, l'énergie libérée lors de la recombinaison d'un électron et d'un trou est transmise à un autre porteur de charge électrique.

3.2.4.3 Appareillage de mesure de la photoluminescence

Dans notre étude, les mesures de la PL ont été effectuées sur des couches minces de pérovskites hybrides. La source d'excitation est constituée d'un laser argon Spectra-Physics beamlock 2085 qui peut disposer de différentes raies dans la gamme du visible et de l'ultraviolet entre 275-300 nm et 530 (Figure 3.9). L'analyse spectrale peut être réalisée par deux monochromateurs de Horiba-Jobin-Yvon : en basse résolution avec un monochromateur Triax 550 équipé d'une analyse multicanal (1024 x 256 pixel) avec une caméra CCD ou bien en haute résolution avec un double monochromateur U1000 équipé d'un photomultiplicateur. La gamme de longueur d'onde couverte va de 300 nm à 1 µm

environ. Pour l'étude en fonction de la température, les échantillons sont placés dans un cryostat à bain d'hélium pouvant fonctionner entre 2 et 300 K.



Figure 3-9. Appareil de mesure de la photoluminescence (Versailles, GEMaC).

3.3 Etude des propriétés optiques et structurales de la pérovskite hybride $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$

3.3.1 Etude des propriétés optiques à température ambiante

A température ambiante, les mesures du spectre d'absorption optique d'une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ montrent la présence d'un pic très fin, sous forme d'une Lorentzienne, dû à une absorption excitonique résultante d'une transition électronique à partir des états $Pb(6s)-I(5p)$ de la BV vers des états $Pb(6p)$ de la BC.¹⁸⁻²⁰ La présence de cette absorption excitonique à température ambiante suggère une énergie de liaison excitonique très élevée. A plus haute énergie, une bande d'absorption plus large est observée autour de 3,21 eV. Cette bande est attribuée à la transition électronique de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) à la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO) (**Figure 3.10**).^{21, 22}

Sous irradiation dans l'UV (3,815 eV), le spectre d'émission montre la présence de deux pics de PL : un premier très intense à 2,410 eV et un deuxième beaucoup moins intense à

2,242 eV, noté "P1" et "P2", respectivement (**Figure 3.10**). Cette forte émission dans le visible, à température ambiante, est typique de la famille de pérovskites hybrides à 2D et résulte des recombinaisons radiatives des excitons confinés dans les puits quantiques 2D formés par les feuillets octaédriques inorganiques PbI_6 .²³

Comme nous pouvons le constater sur le spectre d'absorption optique, le maximum du pic d'absorption excitonique est centré à 2,440 eV. A ce stade, nous pouvons déduire le décalage de Stokes (Stokes shift), qui est défini comme étant la perte d'énergie entre les photons absorbés et émis à cause des relaxations vibrationnelles des phonons qui s'opèrent au niveau de l'état excité, et qui représente la différence entre le pic d'absorption et celui de PL "P1". Nous avons mesuré un décalage de Stokes de 30 meV, ce qui est comparable à $k_B T \sim 26$ meV suggérant la nature quasi-libre des excitons 2D.^{5, 24-26} Cependant, pour le deuxième pic de PL "P2", son décalage énorme par rapport à l'absorption optique (~ 200 meV) suggère qu'il est probablement le résultat des excitons localisés sur des niveaux d'impuretés ou de défauts (**Figure 3.10**).²⁴

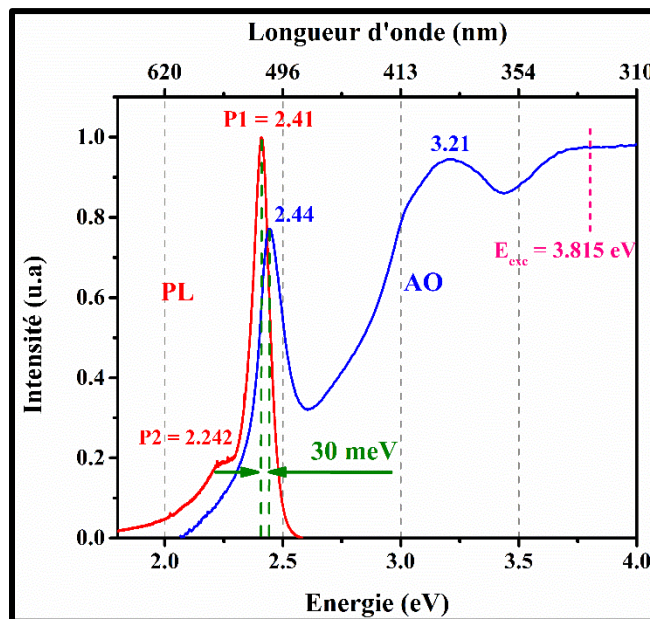


Figure 3-10. Superposition des spectres d'absorption optique UV-visible (en bleu) et de PL (en rouge) enregistrés sur une couche mince de $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$, à température ambiante. Les traits verts pointillés montrent un décalage de Stokes de 30 meV.

Avant d'aller plus loin, une étude comparative entre les propriétés optiques du présent matériau $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et celles des matériaux hybrides 2D à base d'iodure de plomb est envisageable. Dans le **Tableau 3.1**, nous avons rassemblé les différentes caractéristiques optiques de ces composés.

Tableau 3-1. Comparaison entre les propriétés optiques des matériaux homologues et le présent matériau $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$.

Matériau	AO (eV)	PL (eV)	Décalage de Stokes (meV)	Références
$(C_4H_9NH_3)_2[PbI_4]$	2,56	2,53	30	23, 27
$(C_8H_{17}NH_3)_2[PbI_4]$	2,56	2,53	30	23
$(C_9H_{19}NH_3)_2[PbI_4]$	2,56	2,53	30	23, 28, 29
$(C_{10}H_{21}NH_3)_2[PbI_4]$	2,42	2,40	20	22-24, 30-32
$(C_{12}H_{25}NH_3)_2[PbI_4]$	2,56	2,53	30	23, 33-35
$(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2[PbI_4]$	2,40	2,38	20	5, 18, 26, 36, 37
$(4FC_6H_4C_2H_4NH_3)_2[PbI_4]$	2,35	2,34	10	19, 38
$NH_3(CH_2)_{12}NH_3[PbI_4]$	2,43	2,39	40	39
$(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$	2,44	2,410 2,242	30	Notre matériau

3.3.2 Etude des propriétés optiques et structurales à basse température du $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$

3.3.2.1 Propriétés optiques à basse température

3.3.2.1.1 Absorption optique à basse température

La **Figure 3.11** montre le spectre d'absorption optique d'une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ enregistré à 10K. En comparant ce dernier avec celui enregistré à température ambiante (**Figure 3.10**), nous avons remarqué que le pic excitonique est beaucoup plus intense et est décalé vers le bleu de ~ 15 meV, à basse température. L'énergie excitonique est donc observée à $E_{ex} = 2,455$ eV. Ainsi, on peut voir l'apparition d'un "step-like" à 2,772 eV (élargi dans la **Figure 3.11**) ce qui est typique d'une densité d'états électronique de pérovskites hybrides 2D.^{5, 40} Conformément à des travaux antérieurs sur des matériaux homologues,^{5, 40, 41} nous avons attribué le pic d'absorption excitonique situé à $E_1 = 2,455$ eV à l'exciton 1s et l'absorption en "step-like" située à $E_2 = 2,772$ eV à l'exciton 2s.

Dans le cadre d'un modèle de type hydrogénoïde à 2D, l'énergie de liaison des excitons est donnée par :

$$E_b^{(n)} = \frac{R_y}{\left(n - \frac{1}{2}\right)^2} \quad \text{Eq. (3.18)}$$

où R_y est la constante de Rydberg et $n = 1, 2, \dots$ sont les nombres quantiques associés aux états excitoniques de haute énergie et qui sont reliés à l'énergie du gap du matériau par la relation, $E_n = E_g - E(n)$. En se basant sur ce modèle et sur les valeurs expérimentales de bandes d'absorptions, nous avons déduit la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton 1s, évaluée à $E_b^{(1)} = 356,6 \text{ meV}$; l'énergie du gap correspondante est $E_g^{(1)} = 2,811 \text{ eV}$ et $R_y = 89,15 \text{ meV}$. L'énergie de liaison trouvée ici est dix fois plus grande que celles des cristaux de PbI_2 (30 meV),⁴² mais elle est comparable à celles mesurées dans des pérovskites hybrides 2D comme $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ (361 meV) et $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ (370 meV).²³ Cette valeur élevée d'énergie de liaison de l'exciton résulte de l'effet du confinement diélectrique à 2D qui se manifeste par le contraste élevé entre la constante diélectrique des barrières isolantes organiques et celle des puits quantiques inorganiques (la constante diélectrique des puits quantiques inorganiques est de deux ou trois fois plus grande que celle des barrières isolantes organiques).^{43, 44}

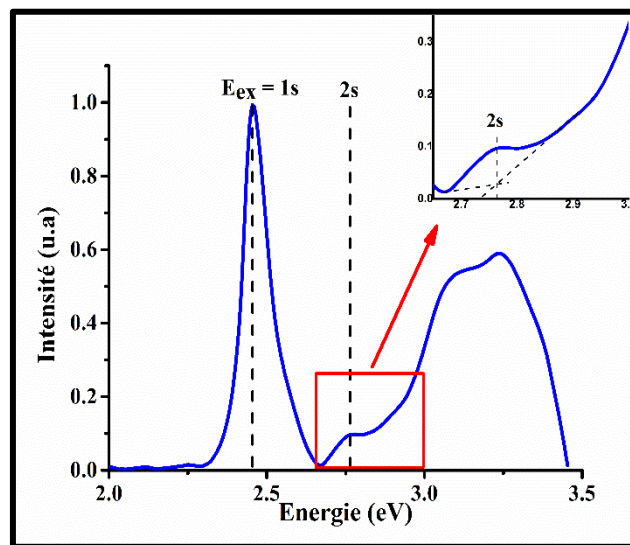


Figure 3-11. Spectre d'absorption optique UV-visible enregisté sur une couche mince de $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$, à 10K. La partie en insert montre la présence d'un step-like, caractéristique d'une densité d'états électroniques 2D. Les lignes pointillées indiquent les énergies de résonance des excitons 1s et 2s.

Vu que ces matériaux présentent souvent des transitions de phase structurales, nous avons mesuré l'évolution thermique des spectres d'absorption optique entre 10 et 300K, avec un pas de 5 K (**Figure 3.12a**). Des changements remarquables en largeur (FWHM) du pic d'absorption excitonique ont été observés au voisinage de 40 et 130K (**Figure 3.12b**). Ce comportement résulte probablement de la présence de transitions de phase structurales à ces températures donnant lieu à trois phases différentes (I, II et III), dans la gamme de température [10 :300] K. Cela sera vérifié dans les sections suivantes par une étude de DRX.

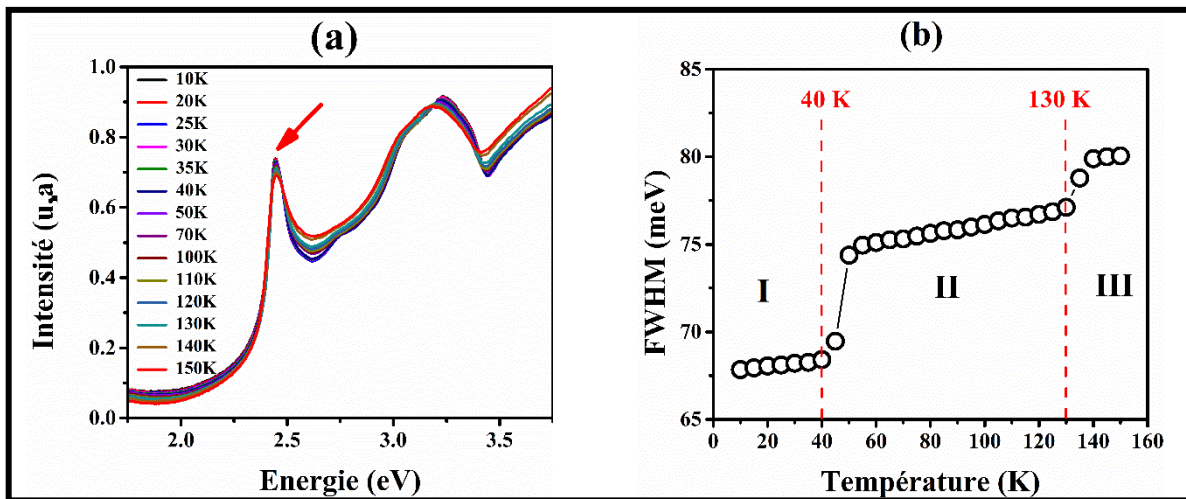


Figure 3-12. (a) Variation des spectres de l'absorption optique en fonction de la température et (b) la variation thermique de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic d'absorption excitonique indiqué par une flèche rouge dans (a). Les lignes pointillées montrent les températures où apparaissent des singularités.

3.3.2.1.2 Photoluminescence à basse température

Pour étudier la stabilité des excitons et leur nature, nous avons effectué des investigations de PL en fonction de la température. Les spectres de PL ont été enregistrés entre 10K à 300K avec un pas de 10 K (**Figure 3.13**). Il est important de mentionner qu'un pas plus faible de température conduit à un temps d'exposition plus long des échantillons au rayonnement UV, ce qui malheureusement conduit à les dégrader. Des études d'ellipsométrie en fonction du temps d'exposition effectuée sur la pérovskite hybride 2D (4-FC₆H₄C₂H₄NH₃)₂[PbI₄],³⁸ dans le cadre de la thèse de M. Koubaa, ont montrées une dégradation du signal excitonique en bout d'une à deux heures. Ceci étant dit, cette propriété très importante pour les applications dépend beaucoup de la qualité cristalline et de la nature (monocristal ou couche mince) du

composé. Les couches minces semblent d'ailleurs être plus robustes au vieillissement que les monocristaux. Ce problème très intéressant reste encore peu étudié, à notre connaissance.

Pour des raisons de clarté, nous avons présenté séparément les parties haute et basse énergie sur les **Figure 3.13a** et **3.13b**, respectivement. Pour la partie haute énergie (**Figure 3.13a**), les deux pics de PL "P1" et "P2", déjà présents à température ambiante (**Figure 3.10**), sont aussi observés dans toute la gamme de température. Ils deviennent de plus en plus intenses avec l'abaissement de température. En effet, leurs intensités augmentent d'un facteur de 10 entre 300K et 10K. Ce comportement, souvent observé dans l'évolution thermique de l'intensité de la PL dans les pérovskites hybrides,^{18, 19, 23, 24, 26} n'est pas surprenant vu que les excitons sont beaucoup plus stables à basse température et que leur stabilité diminue en fonction de la température à cause de l'énergie thermique qui provoque leur ionisation.

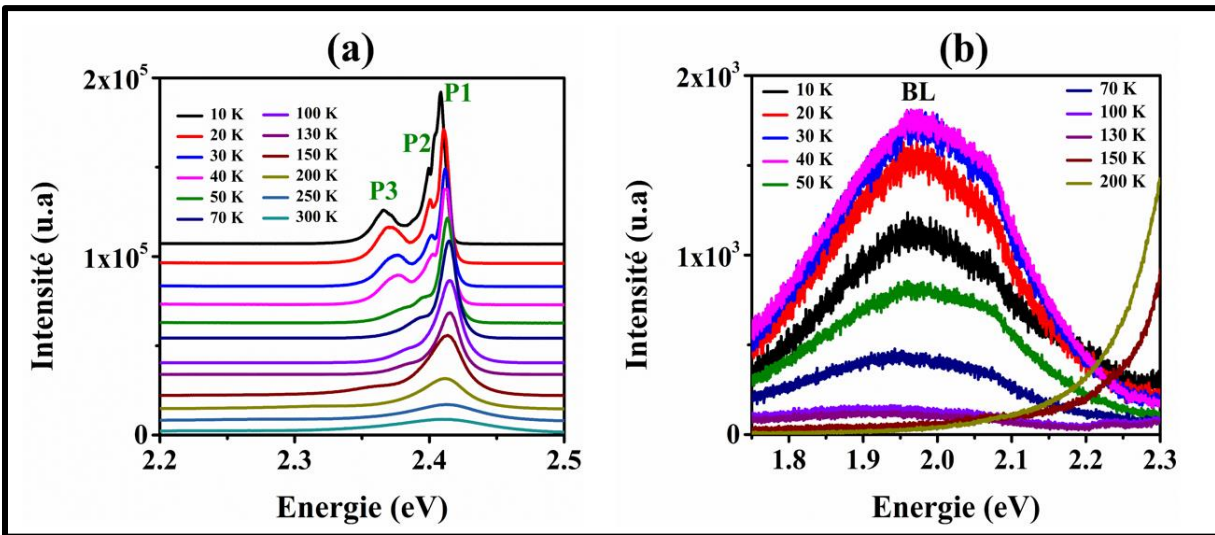


Figure 3-13. Spectres de PL en fonction de la température enregistrés sur une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$. Les zones de (a) haute et (b) basse énergie sont séparées pour plus de clarté.

La **Figure 3.14** montre l'évolution de l'intensité intégrée du pic "P1" en fonction de $1/(k_B T)$. Celle-ci est presque constante entre 10 K et 50 K, à cause d'une énergie de liaison excitonique très forte par rapport à $k_B T$,⁴⁵ avant qu'elle diminue de plus qu'un ordre de grandeur au-dessus de 50K. Afin d'extraire l'énergie de liaison de l'exciton, à partir de ces

données, nous avons ajusté la courbe expérimentale par un modèle de type d'Arrhenius modifié, où le caractère bidimensionnel de la densité d'états électronique a été pris en compte. La recombinaison des paires électrons-trous libres est alors un processus thermiquement activé et qui suit la loi,¹⁹

$$I = \frac{I_0}{1 + an_{DOS}k_B T \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right)} \quad \text{Eq. (3.19)}$$

où I_0 est l'intensité de PL à basse température, k_B est la constante de Boltzmann, a est le rapport entre les recombinaisons radiatives et non-radiatives, E_b représente l'énergie de liaison de l'exciton et n_{DOS} est la densité d'états des paires électrons-trous et qui est constante pour $E > E_b$ à 2D. En utilisant a et E_b comme paramètres d'ajustement, nous avons obtenu une énergie de liaison excitonique $E_b = 379 \pm 26$ meV. Cette valeur présente un bon accord avec celle obtenue à partir du spectre d'absorption optique à 10K (356 meV) (**Figure 3.11**), ce qui indique que la diminution de l'intensité de PL du pic "P1" est majoritairement due à la dissociation thermique des paires électrons-trous formant les excitons. En outre, la **Figure 3.14**, montre aussi que l'affinement des données expérimentales est moins pertinent dans l'intervalle de température [50: 130] K. Nous allons confirmer par la suite que cet écart par rapport au modèle de type Arrhenius résulte de la présence d'une transition de phase structurale dans cette gamme de température. C'est pourquoi, nous considérons que la valeur d'énergie de liaison excitonique trouvée est une valeur moyenne effective.

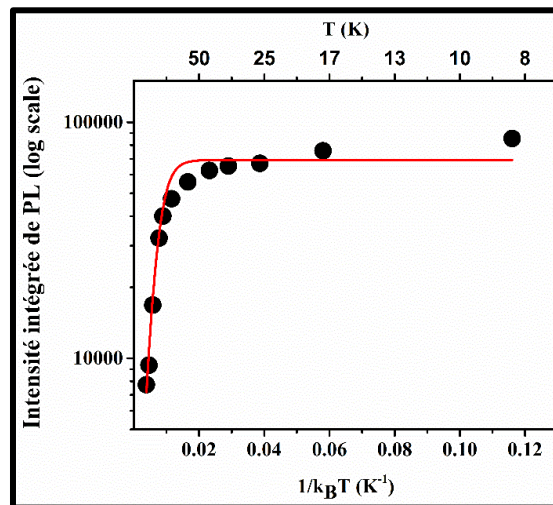


Figure 3-14. Variation de l'intensité intégrée du pic de PL "P1" et le meilleur affinement théorique (en rouge) obtenu à partir de l'Eq. (3.19).

En regardant de plus près le comportement des spectres de PL à basse température dans la partie basse énergie [2,2 :2,5 eV], de la **Figure 3.13b**, nous avons remarqué l'apparition d'une bande large "BL", qui n'apparaît qu'en-dessous de 130K. Son maximum d'intensité est situé vers 1,97 eV, sa largeur à mi-hauteur est ~ 280 meV, à 10K, et son intensité est beaucoup plus faible que celle du pic excitonique "P1". D'autre part, un autre pic supplémentaire noté "P3", situé à 2,366 eV, fait son apparition en-dessous de 40K (**Figure 3.13a**). Ce comportement inattendu de PL rend le problème plus compliqué.

Le dédoublement des pics excitoniques à basse température est déjà observé dans quelques pérovskites hybrides 2D.^{26, 46-50} Des études antérieures ont montré que ce comportement résulte de la coexistence d'excitons libres et de bi-excitons,²⁵ d'excitons libres en interaction avec des phonons^{24, 26} ou d'excitons libres et d'excitons liés à des défauts.^{51, 52} Nous avons constaté que le mode de préparation de l'échantillon, la répartition des défauts et le rôle du désordre dans le processus de localisation des excitons pouvaient être à l'origine de l'apparition de pics supplémentaires de PL à basse température. A titre d'exemple, à travers l'étude des propriétés excitoniques de la pérovskite hybride $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2[\text{PbBr}_4]$, N. Kitazawa et al.⁴⁹ ont observé un dédoublement du pic de PL en deux niveaux de structures fines, à basse température et Tanaka et al.⁵³ ont mesuré le dédoublement de la plus basse état d'excitons en trois niveaux de structures fines dans le même matériau. De même, l'apparition de pics supplémentaires de PL, à basse température, peut résulter de la présence de transitions de phase structurales souvent observées dans cette famille de matériaux. Par exemple, W. Kong et al.⁵⁴ ont prouvé la coexistence de phases tétragonale et orthorhombique dans la pérovskite hybride 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{PbI}_3]$ (MAPI) dans la gamme de température [150 : 130K], et ont attribué les deux pics de PL, qui apparaissent dans la phase orthorhombique (à $T < 130$ K), aux excitons libres et à la transition de paires donneurs-accepteurs, respectivement. De plus, Wehrenfennig et al.⁵⁵ et Wu et al.⁵⁶ ont observé un comportement similaire dans la pérovskite hybride 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x]$ et ont attribué l'apparition de deux pics de PL à la coexistence de deux phases orthorhombique et tétragonale. Dans notre cas, l'apparition de la BL et du pic excitonique P3 en-dessous de 130K et 40K, respectivement, est probablement le résultat de transitions de phase structurales.

Pour aller plus loin dans cette hypothèse et afin de quantifier la variation de l'énergie de chaque pic de PL avec la température, nous avons étudié dans la **Figure 3.15**, les variations thermiques des positions de chaque pic de PL. Avant de discuter ces résultats, il est important de rappeler que dans les semi-conducteurs, l'énergie des états excitoniques décroît avec la température, à cause de la dilatation thermique du matériau induisant des changements de la position relative des BV et BC ce qui favorise la diminution de l'énergie gap du matériau. En particulier, dans le cas des excitons libres, cette variation est généralement décrite par la loi de Varshni,⁵⁷

$$E_{\text{ex}}(T) = E_{0,\text{ex}} - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)} \quad \text{Eq. (3.20)}$$

où $E_{0,\text{ex}}$ est l'énergie excitonique à 0K, α représente le décalage linéaire réversible de $E_{\text{ex}}(T)$ et β est une température proche à celle de Debye. Cependant, des écarts par rapport à la loi de Varshni conduisant à des variations des énergies excitoniques sous forme de S (S-shaped) ont été observés dans plusieurs études et ont été attribués aux excitons localisés sur des niveaux de défauts ou d'impuretés.

Dans le cas de notre matériau, des changements remarquables en positions ont été observés pour tous les pics de PL. Pour "P1", dans la gamme de température [130 :300] K, le maximum d'émission se décale continûment vers le rouge avec la température alors qu'entre 10K et 130K, il se décale vers le bleu et présente une anomalie faible au voisinage de 40K (**Figure 3.15a**). Un comportement similaire est aussi observé pour "P2", qui se décale vers les basses énergies en allant de 40K à 300K avant de se décaler faiblement vers le bleu en-dessous de 40K (**Figure 3.15b**). D'autre part, la bande large "BL" garde sa position entre 10K et 40K et se décale continûment vers le rouge de ~ 90 meV au chauffage avant de disparaître en-dessous de 130K (**Figure 3.15d**). Par ailleurs, le pic "P3" qui n'existe qu'en-dessous de 40K, présente un décalage "anormal" vers le bleu de ~ 10 meV, au chauffage (**Figure 3.15c**). Ces changements significatifs en positions pour "P1" et "P2" à 130 K et 40 K, l'apparition de la "BL" et "P3" en-dessous de 130K et 40K, respectivement, et le décalage vers le bleu du pic "P3" peuvent être les résultats de transitions de phase structurales suspectées au voisinage de 130K et 40K.

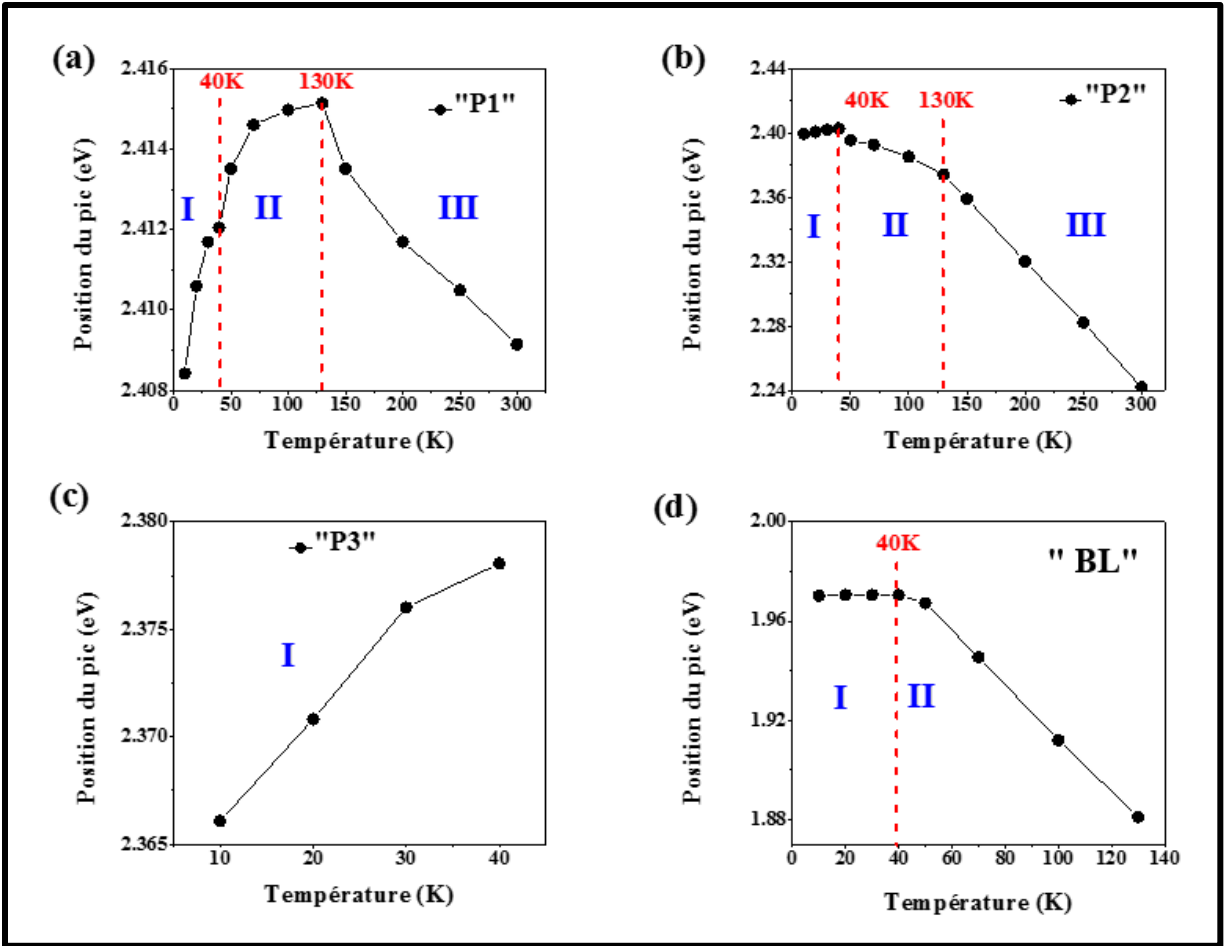


Figure 3-15. La dépendance en température des positions des pics de PL, (a) "P1", (b) "P2", (c) "P3" et (d) "BL".

La variation de l'intensité intégrée des pics de PL en fonction de la température (**Figure 3.16**), a confirmé les changements observés à travers l'étude de la variation thermique des positions des pics excitoniques autour de 40 K et 130 K pour "P1", "P2" et "BL". Trois régions différentes (I, II et III) ont été observées. En effet, l'intensité de la "BL" augmente avec la température et atteint son maximum à 40 K avant qu'elle ne diminue dramatiquement et disparaisse-en-dessus de 130 K. L'augmentation de l'intensité de la "BL" entre 10K et 40K est corrélée avec la diminution de l'intensité du pic "P3", ce qui suggère que la disparition du pic "P3" pourrait être attribuée à une compétition dans le processus de recombinaison avec l'émission de la "BL". Ainsi, nous pensons que cette compétition est activée par la présence d'une transition de phase au voisinage de 40K.

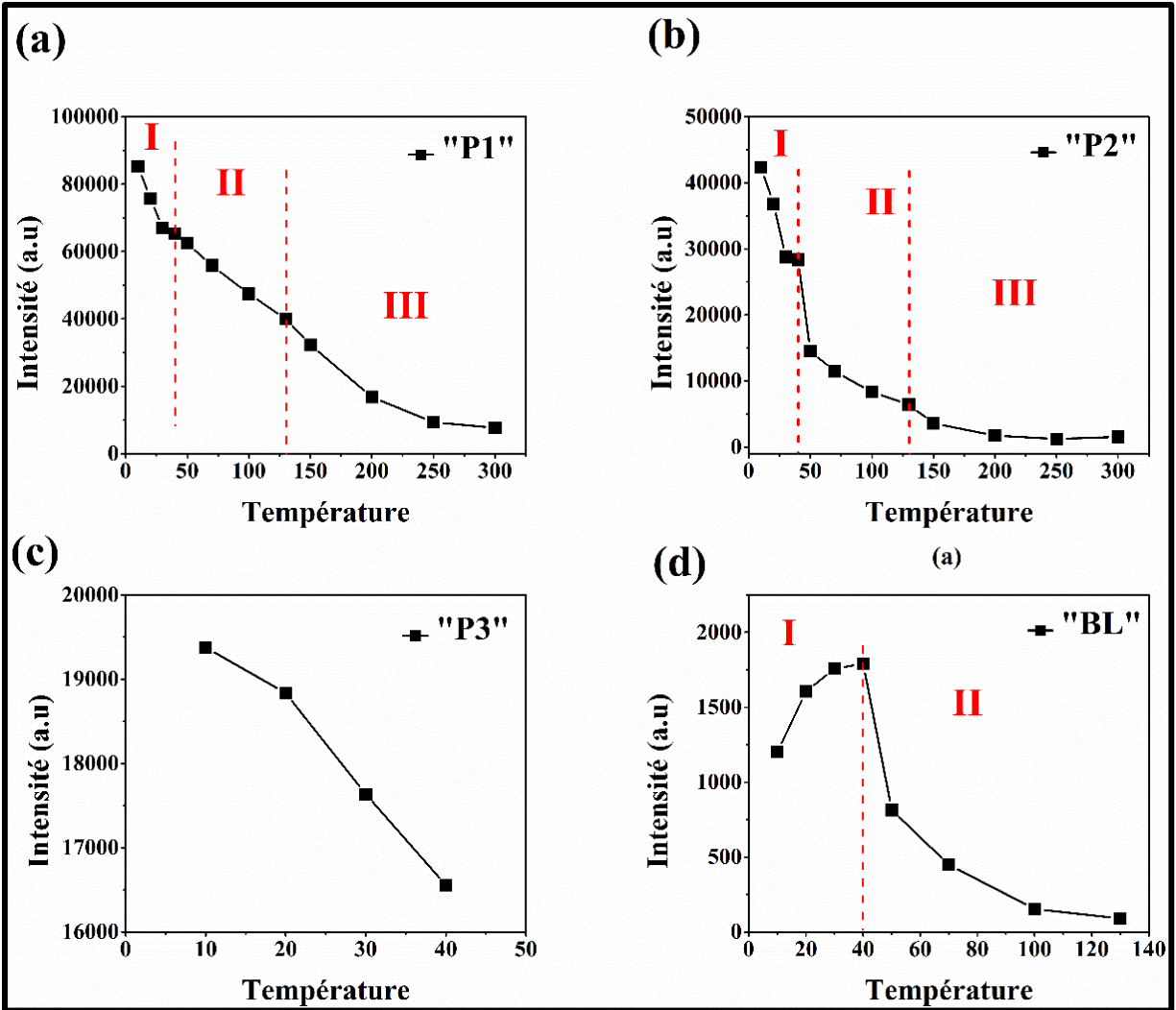


Figure 3-16. La dépendance en température des intensités des pics de PL, (a) "P1", (b) "P2", (c) "P3" et (d) "BL".

La présence de singularités dans la variation thermique des positions et des intensités des différents pics de PL est également confirmée par l'étude de la variation thermique de la largeur à mi-hauteur "FWHM" de "P1" (Figure. 3.17). Trois régions différentes ont été identifiées où la FWHM augmente linéairement avec la température mais avec des pentes différentes, dans chaque région. Considérant que cet élargissement est principalement causé par les phonons acoustiques, la largeur du pic suit la loi linéaire simple :

$$\Gamma = \Gamma_0 + aT \quad \text{Eq. (3.21)}$$

où Γ_0 est la FWHM à basse température et a est le coefficient du couplage exciton-phonon. L'affinement des données expérimentales selon l'Eq. (3.21) conduit à $a = 0,113$; $0,192$ et

0,269 meV K⁻¹ dans les régions I, II et III, respectivement. Ces valeurs, qui présentent un bon accord avec celle obtenues pour la pérovskite hybride 2D (4-FC₆H₄C₂H₄NH₃)₂[PbI₄] (~ 0,225 meV K⁻¹),^{19, 38} indiquent que la force du couplage exciton-phonon croît avec la température sous l'effet des transitions de phases structurales suspectées, ce qui provoque un déplacement statique des atomes.

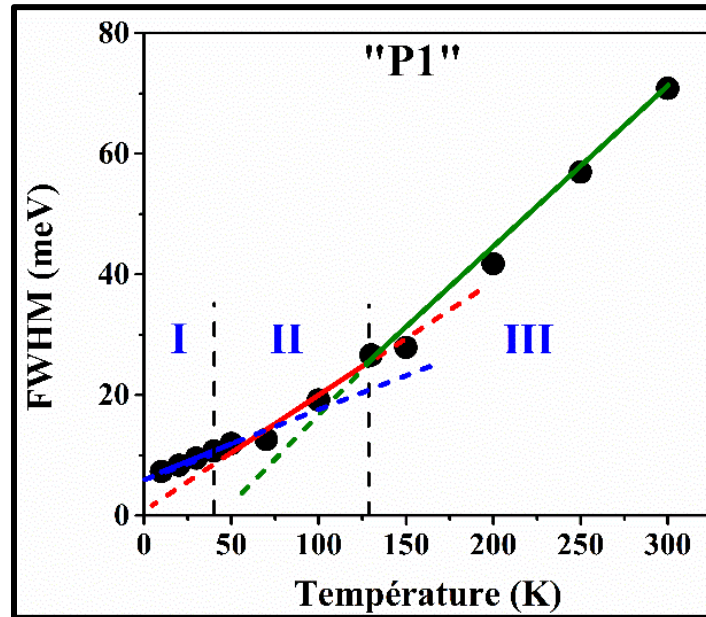


Figure 3-17. Evolution thermique de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic "P1" montrant un comportement linéaire, avec la présence de changements de régime vers 40 et 130K. Les lignes solides représentent les affinements théoriques selon l'Eq. (3.21).

3.3.2.2 Propriétés structurales à basse température : Transition de phase commensurable-incommensurable

Afin de confirmer la présence des transitions de phase structurales dans (C₆H₁₁NH₃)₂[PbI₄], que nous avons supposé à l'origine des comportements "inhabituels" des pics excitoniques de PL et de l'apparition d'une bande d'émission large au-dessous de 130K, nous présentons ici une étude structurale en température sur poudre et monocristal.

Les spectres de DRX sur poudre de (C₆H₁₁NH₃)₂[PbI₄] ont été enregistrés, entre 25K et 300K, en utilisant un diffractomètre "Panalytical X'Pert Pro" avec un rayonnement monochromatique Cu Kα1 ($\lambda = 1,540\ 60\ \text{Å}$) et un cryostat d'hélium en circuit fermé.

L'affinement des spectres obtenus nous a permis d'étudier l'évolution thermique des paramètres de maille \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} dont le comportement est présenté dans la **Figure 3.18**. Le paramètre \mathbf{a} est presque indépendant de la température alors que \mathbf{b} et \mathbf{c} augmentent avec la température à cause de l'effet de dilatation thermique du réseau (**Figures 3.18a** et **3.18b**). Cependant, des changements de comportement ont été détectés dans l'évolution des différents paramètres de maille aux voisinages de 138K et 50K. En particulier, le changement le plus remarquable a été observé dans l'évolution thermique du paramètre \mathbf{c} correspondant à l'espace inter-feuillet (voir **Figure 2.8** du chapitre 2). Cette étude nous permet donc d'identifier trois différentes régions, notées A, B, et C sur la **Figure 3.18b**. Ceci est remarquable puisque \mathbf{a} et \mathbf{b} correspondent aux directions diagonales de la topologie déformée des carrés des quatre octaèdres qui partagent ces quatre sommets formant la couche inorganique de la perovskite. Par conséquent, l'angle d'inclinaison entre les octaèdres voisins Pb-I1-Pb, augmente continûment pour s'adapter à l'évolution thermique des paramètres de maille (**Figure 3.18d**).

Le changement de comportement structural observé vers $\sim 140\text{K}$ dans la **Figure 3.18** dans l'étude de DRX sur poudre a été approfondie par des investigations cristallographiques sur monocristal. En refroidissant, cette transition de phase structurale est retrouvée comme le démontre la reconstruction de l'espace réciproque présentée dans les **Figures 3.19a** et **3.19b**. En particulier, en-dessous de 138K, des réflexions satellites apparaissent sur le diagramme de diffraction, indiquant un changement du comportement de la structure relié à un processus d'ordre spécifique. Nous avons donc défini le vecteur de modulation $\vec{q} = (0.3829(5) \times \mathbf{a}^* + 0.5001(5) \times \mathbf{b}^* + 0.0000(7) \times \mathbf{c}^*)$, à 115K. Ce vecteur est parallèle à la couche de perovskite (parallèle à l'axe \mathbf{c}), ce qui met en évidence le caractère 2D du processus de la transition de phase, avec une longueur d'onde de modulation $1/|\vec{q}| = 14.279 \text{ \AA}$.

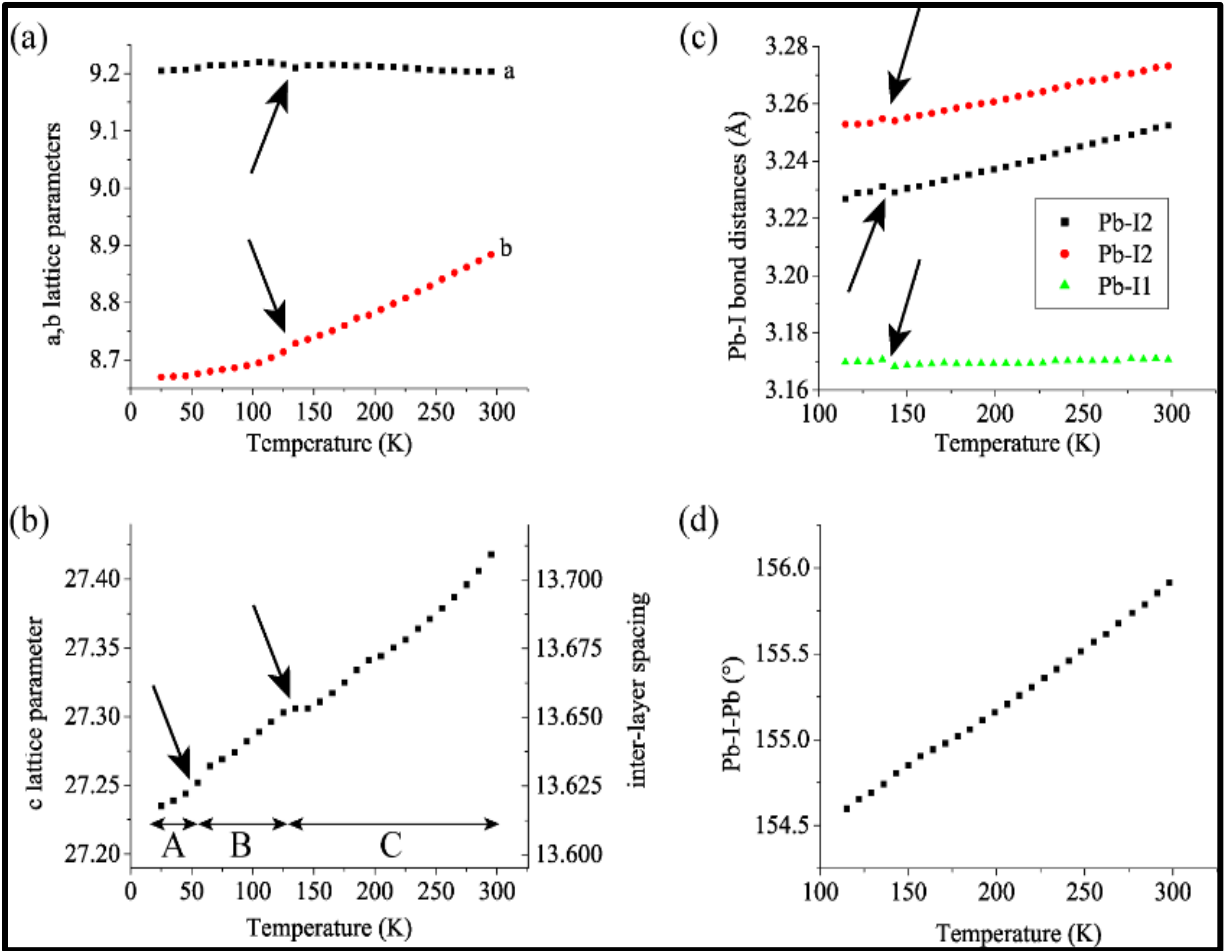


Figure 3-18. Evolution des paramètres de maille (a) a , b et (b) c , (c) des distances Pb-I et (d) des angles Pb-I-Pb en fonction de la température, déduits des mesures de DRX sur poudre de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$.

La structure cristalline correspondante a été résolue et affinée en utilisant le logiciel JANA2006.⁵⁸ La résolution de la structure à 115K, a montré que $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ présente le groupe d'espace $Pca2_1(\alpha 1/20)$ tel que $a = 8,6767(4) \text{ \AA}$, $b = 9,1947(4) \text{ \AA}$ et $c = 27,2032(13) \text{ \AA}$. Le changement du groupe d'espace $Pbca \rightarrow Pca2_1$ implique une brisure de symétrie manifestée par une perte de l'inversion et de la symétrie miroir. Par conséquent, les atomes de Pb sont déplacés du centre d'inversion cristallographique, ce qui permet de créer des distorsions au niveau des octaèdres inorganiques PbI_6 avec deux angles Pb-I1-Pb et Pb-I2-Pb et deux distances terminales Pb-I3 et Pb-I4 différentes. En outre, la composante déplacée le long de l'axe c des atomes de Pb et I conduit à une ondulation en opposition de phase des couches successives de pérovskite.

Les changements observés au niveau des propriétés structurales sont reliés au comportement des pics excitoniques de PL observés en fonction de la température. L'apparition de la structure modulée incommensurable autour 138K conduit à une modulation totale des paramètres structuraux (la distance entre les couches inorganiques, à travers les corrugations en opposition de phase, et les angles Pb-I-Pb). Il a été démontré que ces deux paramètres affectent fortement la structure de bandes des matériaux hybrides homologues.^{35, 59-61} La distance inter-feuillets augmente de manière significative lors de la transition de la phase commensurable–incommensurable à 138K, avant qu'elle ne diminue autour de 50K. D'autre part, la modulation spatiale des distances Pb-I, et des angles Pb-I-Pb (**Figures 3.19c** et **3.19d**) perturbe la structure de bandes et induit forcément une modulation "spatiale" de la bande interdite sur l'ensemble du monocristal.

Au-dessus de la transition de phase commensurable–incommensurable, le diagramme de diffraction montre la présence de tâches de diffusion diffuse (**Figure 3.19b**), qui correspondent à l'emplacement des réflexions satellites en-dessous de la transition de phase. Ceci indique un comportement critique associé à la condensation de la diffusion diffuse dans des réflexions satellites.

Les transitions de phase impliquant des structures modulées commensurables–incommensurables ont été déjà observées dans des perovskites hybrides,^{62, 63} en raison du fort couplage entre les modes d'inclinaisons octaédriques,⁶⁴ qui sont des candidats en tant que modes souples pour les transitions de phases displacives et l'agencement des cations d'ammonium organiques.⁶⁵ Cependant, la corrélation de celles-ci avec les propriétés optiques des matériaux, ne sont, à notre connaissance, pas encore étudiées.

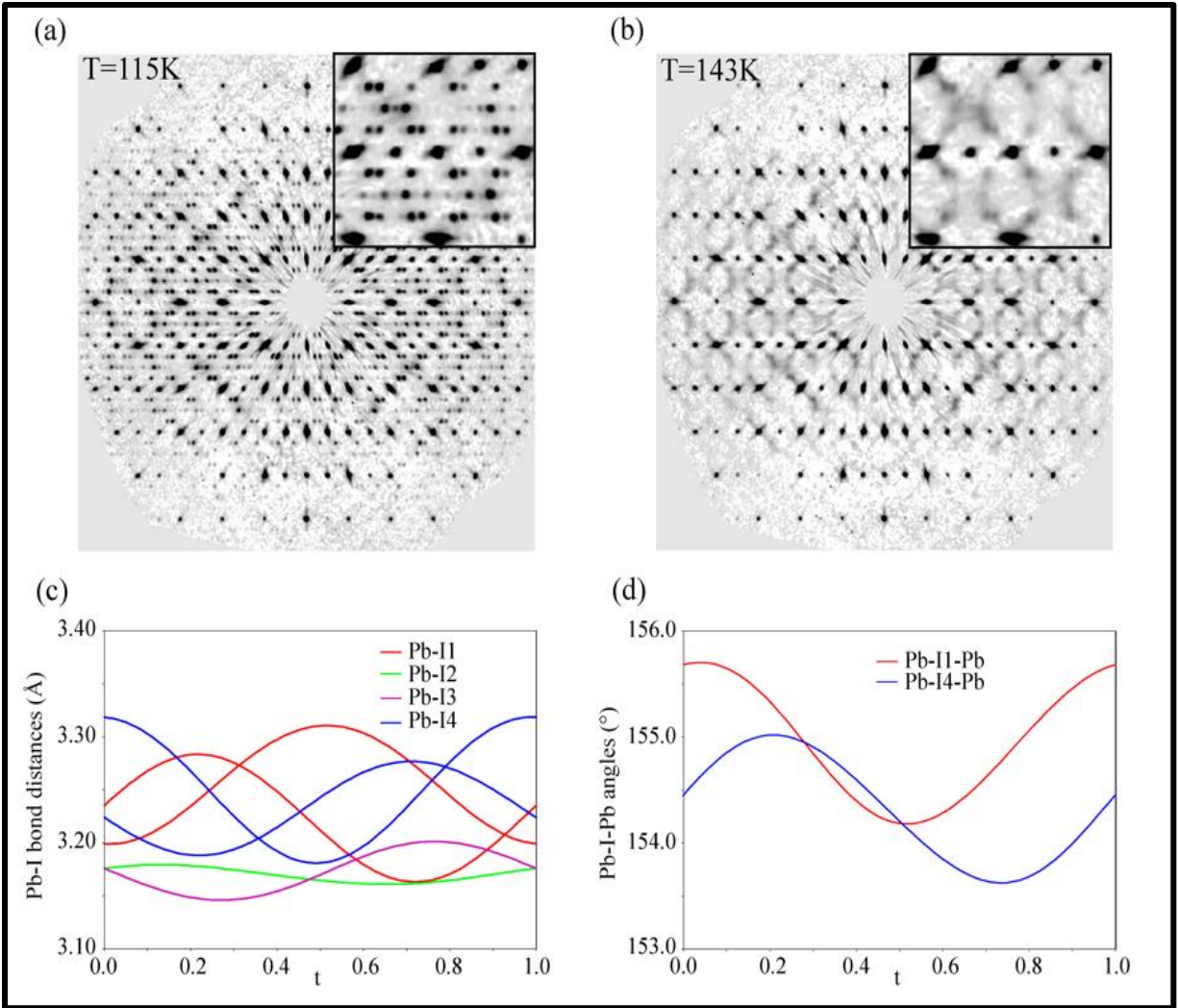


Figure 3-19. Reconstruction du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque à (a) 115K, et (b) 143K. L'évolution (c) des distances Pb-I et (d) des angles Pb-I-Pb (d) avec les coordonnées internes dans la structure modulée incommensurable à 115K.

En faisant le lien entre la structure et les propriétés de PL du matériau $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$, on peut clairement déduire que :

- L'apparition de la structure modulée commensurable se produit à la même température ($\sim 138K$) à laquelle l'émission large bande fait son apparition.
- Dans la région structurale B, l'intensité de la bande large augmente continument en allant de 130K jusqu'à 50K.

- Dans la région structurale A, l'espace inter-feuillets diminue brutalement en-dessous de 50K, ce qui est accompagné par une diminution de l'intensité de la "BL" et l'apparition du pic de PL "P3".

3.3.3 Corrélation propriétés optiques-structurales à haute température

3.3.3.1 Propriétés optiques à haute température

L'étude des propriétés optiques de la pérovskite hybride à 2D $(C_6H_{11}NH_3)_2PbI_4$ à haute température a été effectuée à travers des mesures de réflectivité diffuse et d'ellipsométrie spectroscopique, dans la gamme de température [300 :350K].

3.3.3.1.1 Etude par la réflectivité diffuse

Les mesures de réflectivité diffuse ont été réalisées entre 300K et 350K, sur la poudre microcristalline de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$. La température a été modifiée progressivement avec un pas de chauffage de 1K/min, afin de laisser le temps à la thermalisation complète de l'échantillon.

A température ambiante, le spectre de réflectivité diffuse est caractérisé par une bande d'absorption excitonique localisée à 2,440 eV (**Figure 3.20**). Cette bande présente des changements significatifs en intensité et en position, avec la température. En effet, l'intensité du pic excitonique diminue et la position de son maximum se décale vers le rouge au chauffage. Pour bien interpréter ces variations, nous avons tracé, sur la **Figure 3.21**, l'évolution thermique de la position énergétique et de l'intensité du pic excitonique. Comme le montre la **Figure 3.21a**, le comportement de la position du pic excitonique en fonction de la température présente une forme typique d'une transition de phase du second ordre, avec une température critique de transition, $T_c = 336K$. Ce comportement est confirmé par l'étude de la dépendance thermique de l'intensité du pic (**Figure 3.21b**).

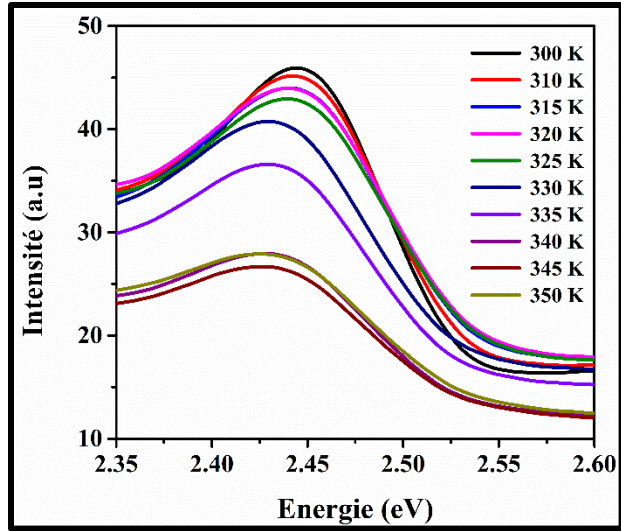


Figure 3-20. Variation thermique des spectres de réflectivité diffuse de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$. A température ambiante, le pic d'absorption excitonique est situé à 2,440 eV.

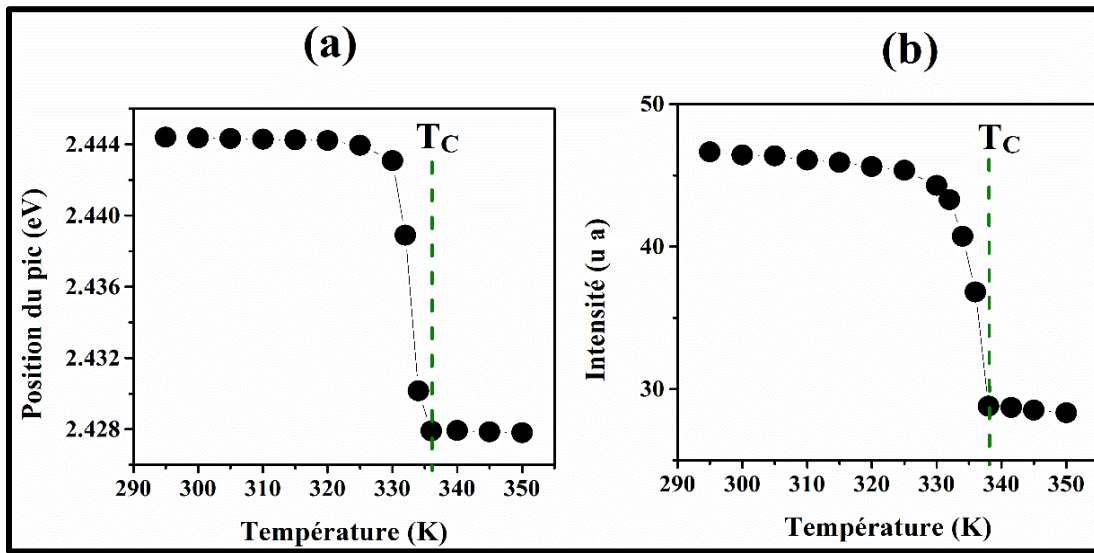


Figure 3-21. Variation de (a) la position et de (b) l'intensité du pic excitonique en fonction de la température typiques d'une transition de phase du second ordre. Les lignes pointillées indiquent la température de transition.

Pour mieux cerner la nature de cette transition, nous avons tracé la variation de $\ln(\Delta I)$ en fonction de $\ln(T_C - T)$, en fixant $T_C = 336K$ (voir **Figure 3.22**). Nous avons obtenu une variation linéaire dans la gamme de température proche de T_C , avec une pente $\sim 0,5$ en excellent accord avec la théorie de Landau des transitions de phase du second ordre,⁶⁶ ce qui confirme la nature ordre-désordre de la transition de phase se produisant dans ce système.

Celle-ci est d'ailleurs très certainement liée au désordre orientationnel des groupements NH_3 qui s'accélère à haute température. A basse température, leur ralentissement provoque une déformation des octaèdres PbI_6 , qui transmettent cette distorsion à longue portée ralentissant par la même occasion la relation des autres groupements amine.

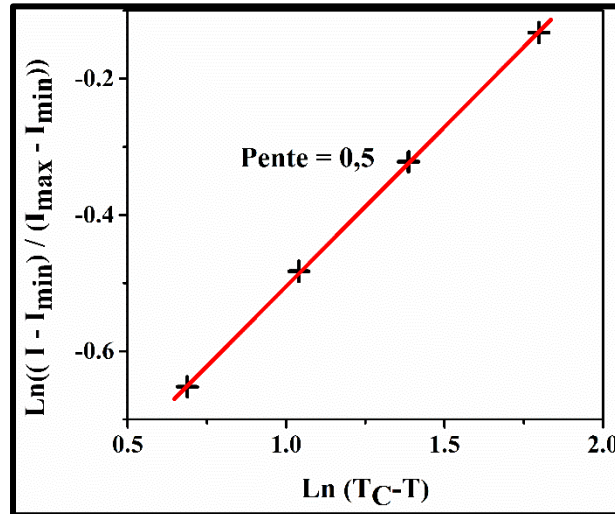


Figure 3-22. Etude de la variation de $\text{Ln}(\Delta I)$ en fonction de $\text{Ln}(T_C - T)$. La pente de la droite donne une valeur de l'exposant critique égale à 0,5 ce qui est le cas lors d'une transition du second ordre.

3.3.3.1.2 Etude par ellipsométrie spectroscopique

Les mesures d'ellipsométrie spectroscopique ont été effectuées sur une couche mince de $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ dans la gamme de température entre 180 et 380K avec un pas de 5K et en utilisant un angle d'incidence égal à $75,4^\circ$. Le domaine spectral étudié s'étend de 1,55 à 4,13 eV. Comme il a été mentionné dans la première partie de ce chapitre, l'ellipsométrie détermine directement les paramètres Δ et Ψ . Ces deux paramètres dépendent de la longueur d'onde.

La **Figure 3.23** montre les spectres des paramètres ellipsométrique Δ et Ψ . Le spectre du paramètre Δ montre clairement la présence d'un pic d'absorption intense à 2,440 eV, et deux bandes plus larges vers 3,10 et 3,31 eV. En effet, cette technique nous a permis de reproduire le spectre d'absorption optique à la température ambiante, présenté dans la **Figure 3.10**.

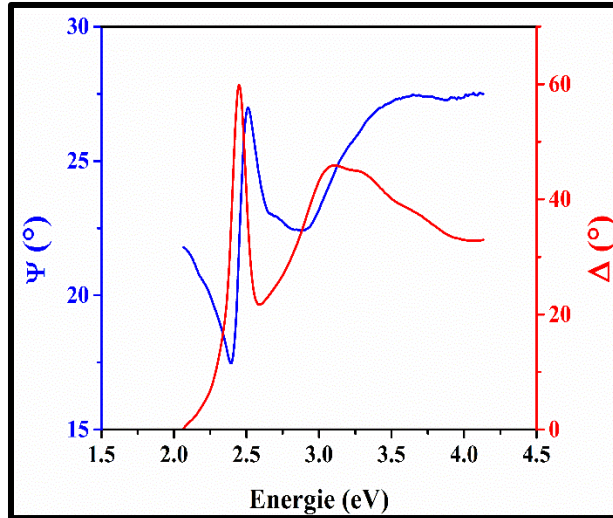


Figure 3-23. Les spectres des paramètres ellipsométriques Δ (en rouge) et Ψ (en bleu) à température ambiante.

La Figure 3.24, montre l'étude l'évolution thermique des paramètres Δ et Ψ . Nous avons clairement constaté que la position du pic excitonic situé à 2,440 eV est peu sensible à la température. Par contre, des changements remarquables en largeur et en intensité ont été observés. D'autre part, la deuxième bande d'absorption située à haute énergie (3,1 eV) a gardé la même position entre 180K et 320K avant qu'elle ne se décale de ~ 30 meV à la température de transition de phase ~ 335 K.

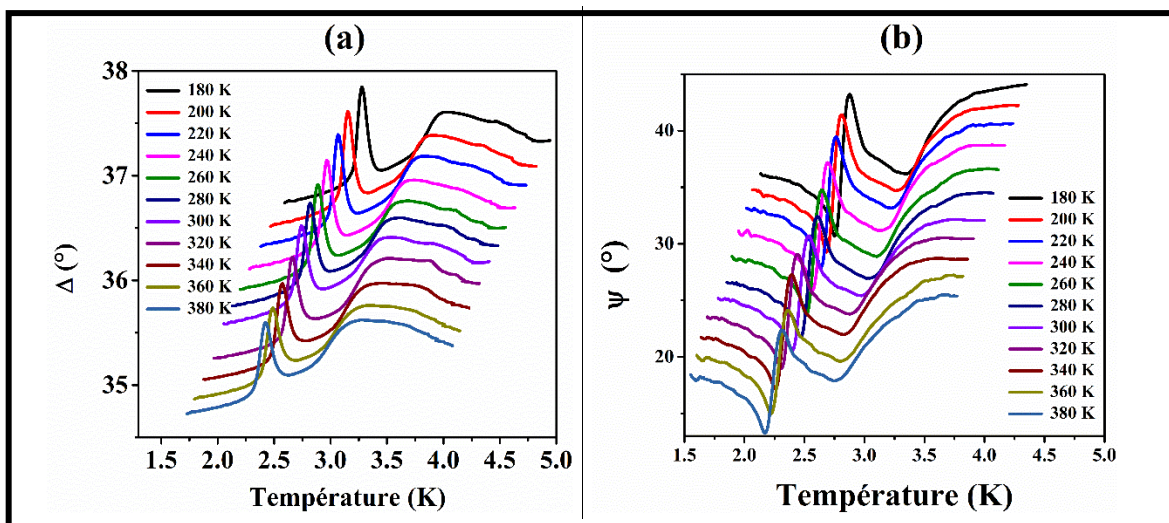


Figure 3-24. Evolution thermique des paramètres ellipsométriques (a) Δ et (b) Ψ .

En se basant sur ces données expérimentales, nous avons extrait la variation de l'intensité intégrée du pic excitonique en fonction de la température, résumée dans la **Figure 3.25**. Celle-ci diminue avec l'augmentation de la température, à cause de l'agitation thermique. Au-delà de 320K, un changement de régime (une singularité) est observé et l'intensité devient invariable en-dessus de la température de transition de phase ~ 335 K.

Pour confirmer la nature second ordre de cette transition de phase, nous avons à nouveau étudié la variation de $\ln(\Delta I)$ en fonction de $\ln(T_C - T)$, au voisinage de la transition (insert de la **Figure 3.25**). Cette quantité suit un comportement linéaire près de la température de transition, avec une pente $\sim 0,54$, en très bon accord avec la valeur précédemment obtenue par la réflectivité diffuse. Ce résultat confirme également la présence d'une transition de phase du second ordre à 335 K.

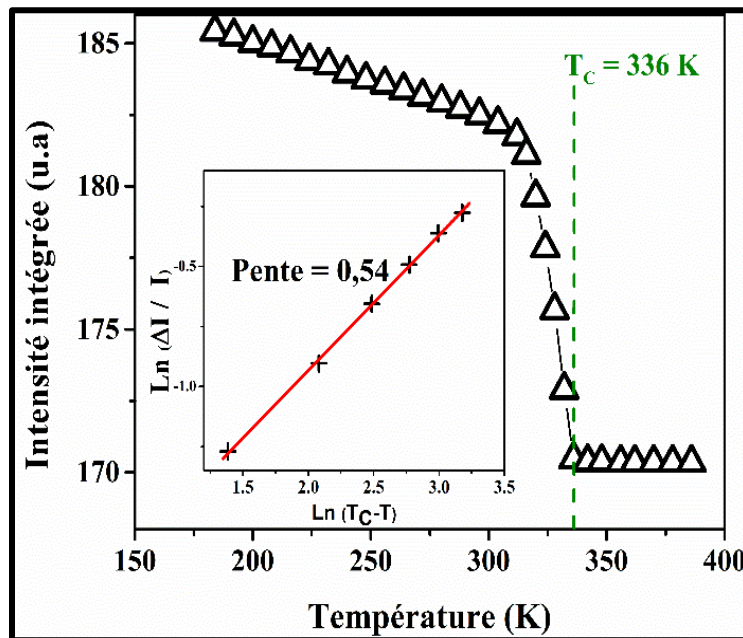


Figure 3-25. Variation thermique de l'intensité intégrée du pic d'absorption excitonique (2,440 eV). La ligne pointillée présente la température de transition. Insert: variation de $\ln(\Delta I)$ en fonction de $\ln(T_C - T)$ au voisinage de la température de transition montrant un comportement linéaire avec une pente $\sim 0,54$.

3.3.3.2 Propriétés structurales à haute température : Transition de phase du second ordre

3.3.3.2.1 Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'étude des propriétés optiques de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$, à haute température, par les techniques de réflectivité diffuse et d'ellipsométrie spectroscopique a montré la présence d'une transition de phase à 335K qui a influencé sur le comportement de la bande d'absorption excitonique. Pour vérifier la cohérence globale de nos résultats et en déduire les paramètres thermodynamiques liés à cette transformation, nous avons effectué des mesures de DSC sur la poudre microcristalline de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$, en fonction de la température et dans les deux modes de chauffage et de refroidissement (**Figure 3.26**). Un pic endothermique au chauffage et un autre exothermique au refroidissement ont été clairement détectés à 336K, en excellent accord avec les résultats obtenus par les mesures optiques. Aucun cycle d'hystérésis n'a été détecté, ce qui confirme bien le caractère second ordre de la transition de phase. Ainsi, l'excès de la chaleur spécifique observé autour de 336K a été associé à une transition de phase caractérisée par une faible variation d'enthalpie $\Delta H = 0.3 \text{ kJmol}^{-1}$ et d'entropie $\Delta S = 0.89 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. A partir de la relation $\Delta S = R \ln \Omega$, nous avons déterminé une valeur de $\Omega = 1.001$ qui est très proche des valeurs observées dans les pérovskites hybrides de la même famille qui présentent des transitions de phase structurales comme $4FPbI_4$,³⁸ $(C_3H_7NH_3)_2PbCl_4$,⁶⁷ $(C_3H_7NH_3)_2MnCl_4$,⁶⁸ $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$,⁶⁹ $(CH_3NH_3)_2CdCl_4$.⁷⁰ Cette faible valeur de variation d'entropie peut être liée à la subsistance d'un ordre résiduel à courte portée des cations organiques dans la phase haute température désordonnée, suite au piégeage de leur mouvement par les déformations du réseau cristallin.

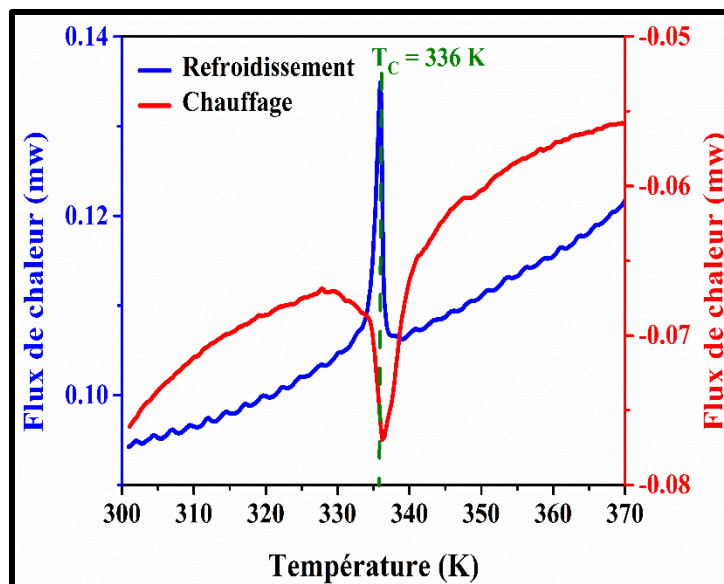


Figure 3-26. Variation thermique du flux de chaleur mesurée sur la poudre microcristalline de $(C_6H_{11}NH_3)_2PbI_4$ dans les modes de chauffage (en rouge) et de refroidissement (en bleu). La ligne pointillée matérialise la température critique ($T_c = 336$ K).

3.3.3.2 Origine de la transition de phase structurale : étude par diffraction des rayons-X sur monocristal

Dans le but de détecter la signature structurale de cette transition de phase et pour mieux comprendre son origine, nous avons étudié la dépendance thermique de la structure cristalline par des mesures de DRX sur monocristal. Ces mesures ont été effectuées entre 295 et 360K avec un pas de 5K. Les résultats obtenus montrent que les cristaux de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ gardent le même groupe d'espace $Pbca$ dans cette gamme de température. Cependant, l'étude de la variation thermique des paramètres de maille a , b , c et du volume V montre des changements significatifs (**Figure. 3.27**). En particulier, le paramètre b exhibe une augmentation linéaire au chauffage, due à la dilatation normale de la maille cristalline résultant d'effets anharmoniques. Cette variation ne présente aucune anomalie à la température de transition détectée avec les autres techniques. De plus, le paramètre de maille a ne montre qu'une faible augmentation avec la température. Par contre, le paramètre de maille c augmente linéairement entre 295 et 330K, puis se contracte au-dessus de la température de transition $T_c = 335$ K, ce qui induit une contraction de l'espacement inter-feuillet. En analysant le comportement aux températures supérieures à T_c , nous trouvons une très faible

contraction du paramètre c de $0,02\text{\AA}$ ($< 0,1\%$), beaucoup plus petite que l'allongement observé dans le cas des longues chaînes organiques alkyles R-NH_3 .⁷¹⁻⁷³

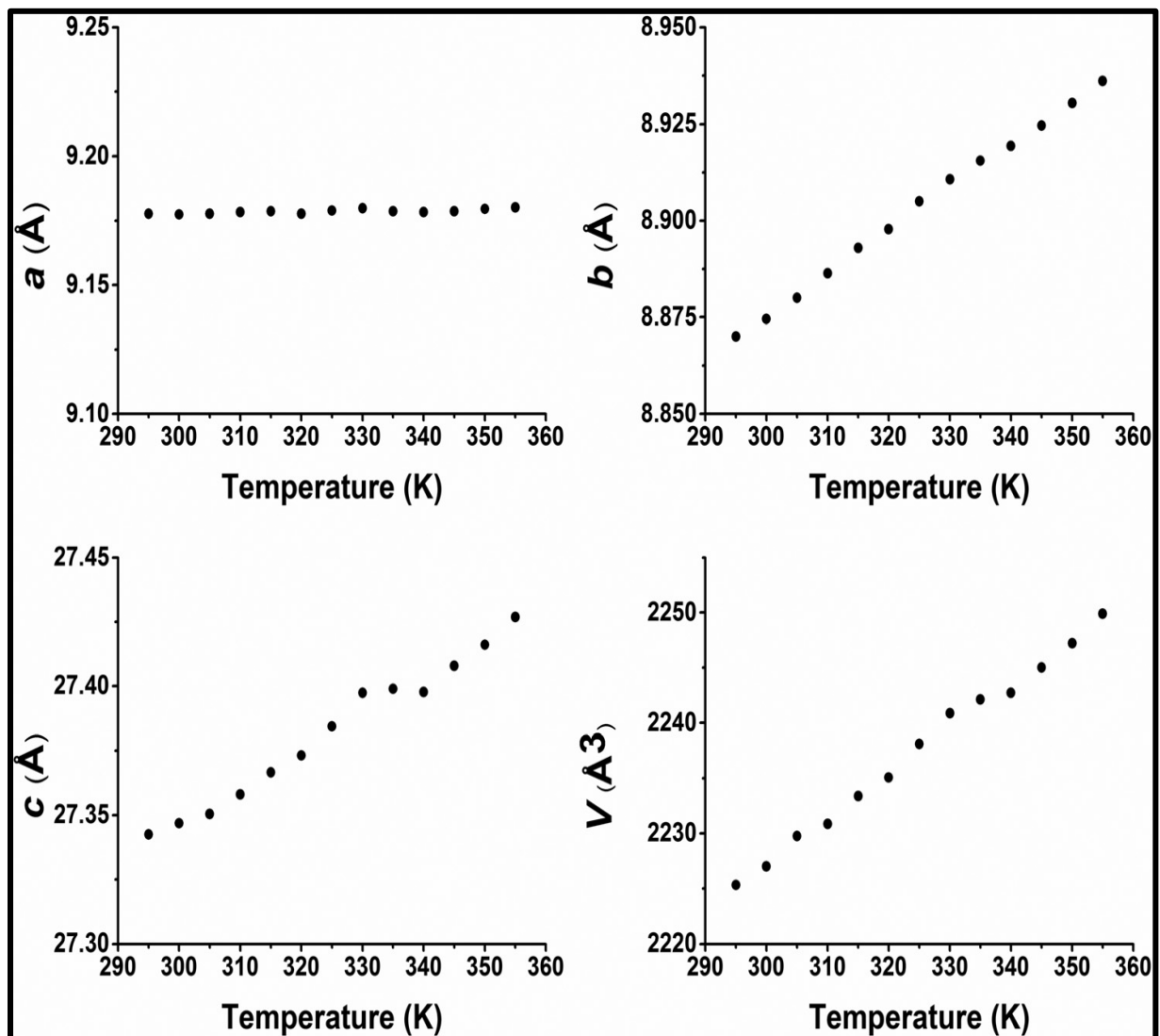


Figure 3-27. Variation thermique des paramètres de maille (a , b et c) et du volume V . Une contraction thermique du paramètre c , est clairement observée à la transition.

Pour avancer un peu plus dans la compréhension de l'origine de la transition de phase structurale à 335 K, nous avons évalué dans la **Figure 3.28**, les occupations respectives des deux conformations A et B du cation organique cyclohexylammonium. Cette figure montre une diminution continue de l'occupation de l'orientation majeure du cation organique en chauffant. Progressivement, une symétrie avec une occupation identique entre les deux

différentes orientations A et B se met en place. Cela correspond à une tendance du système à adopter une structure de symétrie élevée et désordonnée à haute température. Cette situation est rencontrée dans la majorité des matériaux hybrides organiques-inorganiques, qui adoptent une structure de symétrie élevée à haute température dans le groupe d'espace $I4/mmm$.^{74, 75} Cette tendance se reflète également dans les paramètres de maille, puisque le paramètre a est presque constant, le paramètre b augmente de façon continue et la différence $a-b$ diminue à haute température. On peut donc en déduire que les couches inorganiques ont tendance à se régulariser à haute température pour avoir une structure tétragonale.

Le taux de désordre entre les deux orientations du cation organique peut nous renseigner sur le paramètre d'ordre pour cette transition de phase ordre-désordre (**Figure 3.28**). Il est à noter que ce paramètre ne couvre pas l'ensemble de la gamme [0-1], ce qui est en accord avec la variation très faible de l'enthalpie obtenue par DSC ($\Delta H = 0.3 \text{ kJmol}^{-1}$), et de la faible valeur du nombre de configurations (multiplicité), $\Omega = 1.001$, pour laquelle une valeur de 2 était attendue dans le cas d'un désordre complet entre les deux orientations. Ce changement de taux d'occupation implique un changement au niveau de liaisons hydrogène-Iode, qui se répercute sur les couches inorganiques. Cette distorsion est cependant très limitée et elle ne suffit pas pour provoquer un changement de groupe d'espace.

Blinc et al.⁷⁴ ont développé un modèle microscopique basé sur la théorie du champ moyen qui prend en compte les interactions orientationnelles des groupements RNH_3^+ ainsi que les interactions entre l'orientation de RNH_3^+ et le mouvement des octaèdres MX_6 à travers les interactions $\text{NH}\cdots\text{X}$. Ce modèle a permis de reproduire la transition de phase dans $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{MnCl}_4]$ et $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{CdCl}_4]$.^{74, 76} Nous pouvons conclure à l'existence d'un couplage similaire entre les parties organiques et inorganiques dans notre matériau $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$. L'évolution de la température des taux d'occupation des deux orientations de désordre dans $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ perturbe les liaisons $\text{NH}\cdots\text{X}$, qui à son tour perturbent légèrement les couches inorganiques produisant ainsi le changement observé des propriétés optiques.

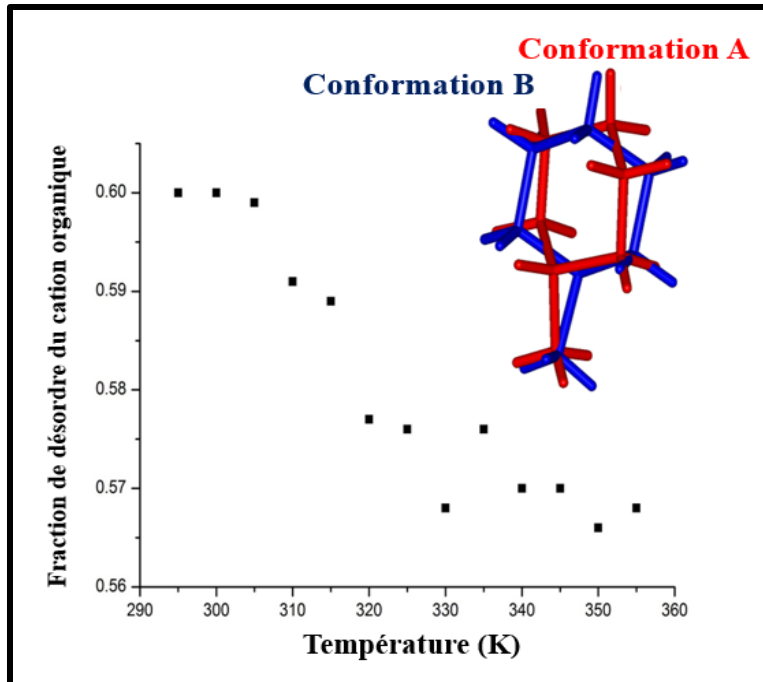


Figure 3-28. Variation thermique de l'occupation de l'orientation majeure du groupe de cyclohexylammonium (occ (A)) dérivée de l'analyse cristallographique des rayons X.

3.4 Conclusion

En résumé, dans ce chapitre, après avoir brièvement décrit les techniques expérimentales de mesures optiques utilisées dans ce travail, nous avons étudié les propriétés optiques de la pérovskite hybride 2D, $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$, en mettant l'accent sur la forte corrélation structure-propriétés optiques. Nous avons choisi de scinder notre étude en trois parties :

- Dans la première partie, nous avons discuté les propriétés excitoniques de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$, à température ambiante. Cette étude a été basée sur des mesures d'absorption optique et de PL. En effet, le spectre d'absorption optique a montré la présence d'une bande d'absorption centrée à 2,440 eV, due aux excitons confinés dans les puits quantiques inorganiques PbI_6 . Le pic de PL est quant à lui caractérisé par deux raies situées à 2,410 eV "P1" et 2,242 eV "P2". Les valeurs des décalages de Stokes, nous ont aidé à attribuer ces deux derniers pics aux recombinaisons radiatives des excitons libres et liés aux défauts, respectivement. D'autre part, la mesure de l'absorption optique à 10K, nous a permis de déduire une valeur élevée d'énergie de liaison excitonique de l'ordre de

~ 355 meV qui résulte de l'effet de confinement diélectrique. Celle-ci a été confirmée par l'étude de la variation thermique de l'intensité intégrée du pic de PL "P1".

- Dans la deuxième partie, nous avons menée des investigations des propriétés excitoniques dans notre matériau en fonction de la température dans la gamme [10 : 300K]. L'étude de la variation thermique des spectres d'absorption optique montre des changements remarquables au niveau de la largeur à mi-hauteur du pic excitonique aux voisinages de 40 et 130K, que nous avons attribué à la possible présence de transitions de phase structurales à ces températures. L'effet de ces transitions a été clairement observé dans le comportement thermique des spectres de PL. En effet, l'étude des spectres d'émissions à basse température a montré l'apparition de deux pics de PL supplémentaires : (i) une bande large (BL) de PL dont le maximum est centré à 1,97 eV, à 10K, apparaît en-dessous de 130K et (ii) un autre pic de PL aigu (P3) à 2,336 eV, détectable uniquement en-dessous de 40K. Nous avons lié l'apparition de ces deux bandes à la présence de deux transitions de phases structurales à ces températures. D'autre part, l'étude de la variation de l'intensité et de la position énergétique de chaque pic de PL a montré l'existence d'anomalies claires aux températures de transitions (à 40 et 130K). La présence de ces transitions de phases a été confirmée par une étude approfondie de DRX sur poudre et sur monocristal. Ces investigations nous ont permis de découvrir la nature de la transition structurale commensurable–incommensurable autour de 130K et son effet sur la structure de bandes du matériau à travers l'évolution des pics de PL.
- Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons étudié les propriétés optiques de $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ à haute température par réflectivité diffuse et ellipsométrie spectroscopique. Ces deux techniques ont confirmé la présence du pic excitonique d'absorption à 2,440 eV. Par contre, son comportement non monotone en fonction de la température a suggéré la possibilité d'avoir une autre transition de phase structurale vers 335 K. La présence de cette dernière a été confirmée par des mesures de DSC et de DRX sur monocristal. Cette étude cristallographique nous a permis d'identifier la nature ordre-désordre de cette transition structurale.

3.5 Références bibliographiques

1. D. B. Mitzi, C. Feild, Z. Schlesinger and R. Laibowitz, *J. Solid State. Chem.* **114** (1), 159-163 (1995).
2. C. Kagan, D. Mitzi and C. Dimitrakopoulos, *Science*. **286** (5441), 945-947 (1999).
3. D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C.R.Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* **45** (1), 29-45 (2001).
4. I. Koutselas, P. Bampoulis, E. Maratou, T. Evagelinou, G. Pagona and G. Papavassiliou, *J. Phys. Chem. C.* **115** (17), 8475-8483 (2011).
5. S. Zhang, P. Audebert, Y. Wei, A. Al Choueiry, G. Lanty, A. Bréhier, L. Galmiche, G. Clavier, C. Boissière, J.-S. Lauret and E. Deleporte, *Materials*. **3** (5), 3385-3406 (2010).
6. P. Kubelka, *JOSA*. **38** (5), 448-448 (1948).
7. M. P. Fuller and P. R. Griffiths, *Anal. Chem.* **50** (13), 1906-1910 (1978).
8. W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Codjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. Constant-Machado and F. Varret, *Meas. Sci. Technol.* **9** (8), 1311 (1998).
9. H. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry*. (William Andrew, 2005).
10. K. Hinrichs, S. Silaghi, C. Cobet, N. Esser and D. Zahn, *phys.status solidi (b)*. **242** (13), 2681-2687 (2005).
11. K. Hinrichs, M. Gensch and N. Esser, *Appl. spectrosc.* **59** (11), 272A (2005).
12. K. Hinrichs, D. Tsankov, E. Korte, A. Röseler, K. Sahre and K.-J. Eichhorn, *Appl. spectrosc.* **56** (6), 737-743 (2002).
13. R. Azzam, (New York: McGraw-Hill, 1995).
14. A. Sava, C. Enachescu, A. Stancu, K. Boukheddaden, E. Codjovi, I. Maurin and F. Varret, *J. Optoelectron. Adv. M.* **5** (4), 977-984 (2003).
15. E. Loutete-Dangui, F. Varret, E. Codjovi, P. Dahoo, H. Tokoro, S. Ohkoshi, C. Eypert, J.-F. Létard, J. Coanga and K. Boukheddaden, *Phys. Rev. B.* **75** (18), 184425 (2007).
16. K. Boukheddaden, E. Loutete-Dangui, E. Codjovi, M. Castro, J. Rodriguez-Velamazan, S. Ohkoshi, H. Tokoro, M. Koubaa, Y. Abid and F. Varret, *J. Appl. Phys.* **109** (1), 013520 (2011).
17. M.J. Frisch et al. *Gaussian, Inc, Wallingford, CT* (2009.).
18. T. Ishihara, *J. Lumin.* **60-61** (0), 269-274 (1994).
19. T. Dammak, M. Koubaa, K. Boukheddaden, H. Bougzhal, A. Mlayah and Y. Abid, *J. Phys. Chem. C.* **113** (44), 19305-19309 (2009).

20. M. Hirasawa, T. Ishihara and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (10), 3870-3879 (1994).
21. S. Zhang, P. Audebert, Y. Wei, J.-S. Lauret, L. Galmiche and E. Deleporte, *J. Mater. Chem.* **21** (2), 466 (2011).
22. M. Hirasawa, T. Ishihara and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (10), 3870-3879 (1994).
23. T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Phys. Rev. B.* **42** (17), 11099-11107 (1990).
24. X. Hong, T. Ishihara and A. Nurmikko, *Phys. Rev. B.* **45** (12), 6961-6964 (1992).
25. J.-i. Fujisawa and T. Ishihara, *Phys. Rev. B* **70** (20), 205330 (2004).
26. K. Gauthron, J. S. Lauret, L. Doyennette, G. Lanty, A. Al Choueiry, S. J. Zhang, A. Brehier, L. Largeau, O. Mauguin, J. Bloch and E. Deleporte, *Opt. Express.* **18** (6), 5912-5919 (2010).
27. D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* **8** (3), 791-800 (1996).
28. G. C. Papavassiliou and I. Koutselas, *Synthetic. Met.* **71** (1), 1713-1714 (1995).
29. G. C. Papavassiliou, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **286**, 231 (1996).
30. T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Solid State. Commun.* **69**, 933 (1989).
31. C.-q. Xu, H. Sakakura, T. Kondo, S. Takeyama, N. Miura, Y. Takahashi, K. Kumata and R. Ito, *Solid State. Commun.* **79** (3), 249-253 (1991).
32. C.-q. Xu, S. y. Fukuta, H. Sakakura, T. Kondo, R. Ito, Y. Takahashi and K. Kumata, *Solid State. Commun.* **77** (12), 923-926 (1991).
33. S. Ahmad, J. J. Baumberg and G. Vijaya Prakash, *J. Appl. Phys.* **114** (23), 233511: 233511-233518 (2013).
34. K. Pradeesh, J. J. Baumberg and G. Vijaya Prakash, *J. Appl. Phys.* **111** (1), 013511 (2012).
35. K. Pradeesh, K. Nageswara Rao and G. Vijaya Prakash, *J. Appl. Phys.* **113** (8), 083523: 083521-083529 (2013).
36. G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas, A. Terzis and M. H. Whangbo, *Solid State. Commun.* **91** (9), 695-698 (1994).
37. M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **65** (6), 676-678 (1994).
38. M. Koubaa, T. Dammak, D. Garrot, M. Castro, E. Codjovi, A. Mlayah, Y. Abid and K. Boukheddaden, *J. Appl. Phys.* **111** (5), 053521: 053521-053510 (2012).
39. K. Pradeesh, G. S. Yadav, M. Singh and G. V. Prakash, *Mater. Chem. Phys.* **124** (1), 44-47 (2010).

40. K. Tanaka, T. Takahashi, T. Kondo, T. Umebayashi, K. Asai and K. Ema, *Phys. Rev. B.* **71** (4), 045312 (2005).
41. K. Tanaka, F. Sano, T. Takahashi, T. Kondo, R. Ito and K. Ema, *Solid State. Commun.* **122**, 249 (2002).
42. L. C. Thanh, C. Depeursinge, F. Levy and E. Mooser, *J. Phys. Chem. Solids.* **36** (7-8), 699-702 (1975).
43. E. Hanamura, N. Nagaosa, M. Kumagai and T. Takagahara, *Mater. Sci. Eng. B.* **1** (3), 255-258 (1988).
44. M. Kumagai and T. Takagahara, *Phys. Rev. B.* **40** (18), 12359-12381 (1989).
45. T. Hattori, T. Taira, M. Era, T. Tsutsui and S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **254** (1-2), 103-108 (1996).
46. T. Goto, H. Makino, T. Yao, C. Chia, T. Makino, Y. Segawa, G. Mousdis and G. Papavassiliou, *Phys. Rev. B.* **73** (11) (2006).
47. N. Kitazawa, *Mater. Sci. Eng. B.* **49** (3), 233-238 (1997).
48. N. Kitazawa, M. Aono and Y. Watanabe, *Mater. Chem. Phys.* **134** (2-3), 875-880 (2012).
49. N. Kitazawa, M. Aono and Y. Watanabe, *Thin Solid Films.* **518** (12), 3199-3203 (2010).
50. N. Kitazawa and Y. Watanabe, *J. Phys. Chem. Solids.* **71** (5), 797-802 (2010).
51. G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar and T. C. Sum, *Nat. mater.* **13** (5), 476-480 (2014).
52. H.-H. Fang, R. Raissa, M. Abdu-Aguye, S. Adjokatse, G. R. Blake, J. Even and M. A. Loi, *Adv. Funct. Mater.*, 2378-2385 (2015).
53. T. Kenichiro, T. Takayuki, K. Takashi, U. Kenichi, E. Kazuhiro, U. Tsutomu, A. Keisuke, U. Kazuhito and M. Noboru, *Japanese J. Appl. Phys.* **44** (8R), 5923 (2005).
54. W. Kong, Z. Ye, Z. Qi, B. Zhang, M. Wang, A. Rahimi-Iman and H. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (25), 16405-16411 (2015).
55. C. Wehrenfennig, M. Liu, H. J. Snaith, M. B. Johnston and L. M. Herz, *APL Materials.* **2** (8), 081513 (2014).
56. K. Wu, A. Bera, C. Ma, Y. Du, Y. Yang, L. Li and T. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (41), 22476-22481 (2014).
57. Y. Varshni, *Physica.* **34** (1), 149-154 (1967).

58. V. Petříček, M. Dušek and L. Palatinus, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. **229** (5), 345-352 (2014).
59. K. Pradeesh, J. Baumberg and G. V. Prakash, *Appl. Phys. Lett.* **95** (17), 173305: 173301-173303 (2009).
60. H. Wang, L. Whittaker-Brooks and G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. C*. **119** (34), 19590-19595 (2015).
61. C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi and S. Sanvito, *Nat. Comm.* **6** (2015).
62. W. Depmeier, *Acta Cryst. B*. **37** (2), 330-339 (1981).
63. P. Murali, *J. Phys. C. Solid State*. **19** (11), 1689 (1986).
64. A. M. Glazer, *Acta Cryst. B*. **28**, 3384-3391 (1972).
65. A. P. Giddy, M. T. Dove, G. S. Pawley and V. Heine, *Acta Cryst. A*. **49** (5), 697-703 (1993).
66. J.-C. Tolédano and P. Tolédano, *The Landau theory of phase transitions: application to structural, incommensurate, magnetic, and liquid crystal systems*. (1987).
67. F. Romain, A. Lautié, Y. Abid and C. Grabielle-Madelmont, *Thermochimica Acta*. **204** (1), 157-165 (1992).
68. W. Depmeier, J. Felsche and G. Wildermuth, *J. Solid State. Chem.* **21** (1), 57-65 (1977).
69. G. Heger, D. Mullen and K. Knorr, *phys. status solidi. (a)*. **31** (2), 455-462 (1975).
70. G. Chapuis, H. Arend and R. Kind, *phys. status solidi. (a)* **31** (2), 449-454 (1975).
71. A. Lemmerer and D. G. Billing, *Dalt. trans.* **41** (4), 1146-1157 (2012).
72. D. G. Billing and A. Lemmerer, *Acta Cryst. B*. **63** (5), 735-747 (2007).
73. S. Barman, N. V. Venkataraman, S. Vasudevan and R. Seshadri, *J. Phys. Chem. B*. **107** (8), 1875-1883 (2003).
74. R. Blinc, B. Žekš and R. Kind, *Phys. Rev. B*. **17** (8), 3409-3420 (1978).
75. R. Kind, R. Blinc and B. Žekš, *Phys. Rev. B*. **19** (7), 3743-3754 (1979).
76. R. Mokhlisse, M. Couzi and P. L. Loyzance, *J. Phys. C. Solid State*. **16** (8), 1367 (1983).

Chapitre 4 : Emission de lumière blanche dans la pérovskite hybride (C₆H₁₁NH₃)₂[PbBr₄]

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédant, nous avons principalement étudié l'effet des changements structuraux sur les propriétés optiques du matériau hybride (C₆H₁₁NH₃)₂[PbI₄]. Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés optiques du matériau (C₆H₁₁NH₃)₂[PbBr₄] obtenu en substituant l'Iode par le Brome en conservant la même chaîne organique. Ce changement au niveau de l'halogène nous a permis d'observer une forte émission de lumière blanche, visible à l'œil nu, même à température ambiante. Nous avons cherché à comprendre l'origine physique de ce comportement "inattendu" à travers des investigations de PL résolue en temps, PL en fonction de l'énergie d'excitation, PL en fonction de la température et la puissance d'excitation ainsi que par une étude cristallographique en fonction de la température.

4.2 Découverte de l'émission de lumière blanche dans les perovskites hybrides 2D

L'éclairage à l'état solide est une solution attrayante pour les inefficacités des incandescences traditionnelles et les sources d'éclairage fluorescentes.¹ Actuellement, l'éclairage artificiel constitue ~ 20% de la consommation mondiale d'électricité. C'est pourquoi, la transition vers des dispositifs d'éclairage à semi-conducteurs a été projetée pour réduire de moitié cette valeur d'ici à 2025.¹

Pour imiter le rayonnement d'un corps noir d'une ampoule incandescente, des dispositifs typiques d'éclairage à l'état solide sont constitués de diodes émettrices de la lumière (LED)

enduits d'un seul phosphore (une LED bleue enduite par un phosphore jaune)^{2, 3} ou un mélange de phosphores (une LED ultraviolette enduite par des phosphores rouge, vert et bleu).⁴ Malheureusement, ces deux stratégies ont des inconvénients. En premier lieu, mélanger des substances phosphorescentes entraîne des pertes de rendement dues à l'auto-absorption, et la dégradation des différents taux des substances phosphorescentes individuelles conduisant à des changements de couleur des émissions au cours du temps.⁴ En second lieu, l'utilisation d'un seul phosphore permet d'émettre de la lumière blanche avec une mauvaise interprétation de couleur en raison des discontinuités dans l'émission du phosphore.⁴ Afin d'éviter ces problèmes, la solution dans la recherche de l'éclairage à l'état solide, est de trouver un matériau (une source unique) luminescent émettant de lumière blanche à large bande.

Dans ce contexte, les pérovskites hybrides 2D peuvent apporter une solution à cette problématique. En effet, très récemment, l'émission de lumière blanche a été observée dans quelques pérovskites hybrides 2D. Ce phénomène a été observé pour la première fois fin 2014 par Dohner et al.^{5, 6} dans les deux familles de pérovskites hybrides à 2D, (N-MEDA)[PbX₄] (N-MEDA = N¹-méthyléthane-1,2-diammonium) et (EDBE)[PbX₄] (EDBE = 2,2'(éthylènedioxy) bis(éthylammonium)) avec X = Cl ou Br. En particulier, sous une excitation dans l'UV, ces matériaux absorbants dans l'UV, émettent dans le visible ; une luminescence forte et très large de lumière blanche, qui couvre tous le domaine du visible et intense au point d'être visible même à l'œil nu (**Figures 4.1** et **4.2**). Ils ont montré que la chromaticité de l'émission de la lumière blanche est partiellement ajustable par le choix de l'halogène. En outre, ils ont mesuré un rendement quantique de PL (qui représente le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par le matériau) de 9%, à la température ambiante, qui reste stable durant trois mois d'irradiation continue de l'échantillon⁶ (**Figure 4.3**). Ainsi, lorsque l'intensité de l'émission de la lumière blanche est maximale, c'est-à-dire à 100K, ils ont calculé un rendement quantique énorme qui dépasse 85% (**Figure 4.3**). Ces résultats mettent en évidence le grand potentiel de ces matériaux comme émetteurs de lumière blanche.



Figure 4-1. Image de l'émission de la lumière blanche par un cristal de (N-MEDA)[PbBr₄], suite à une irradiation dans l'ultraviolet ($\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$).⁵

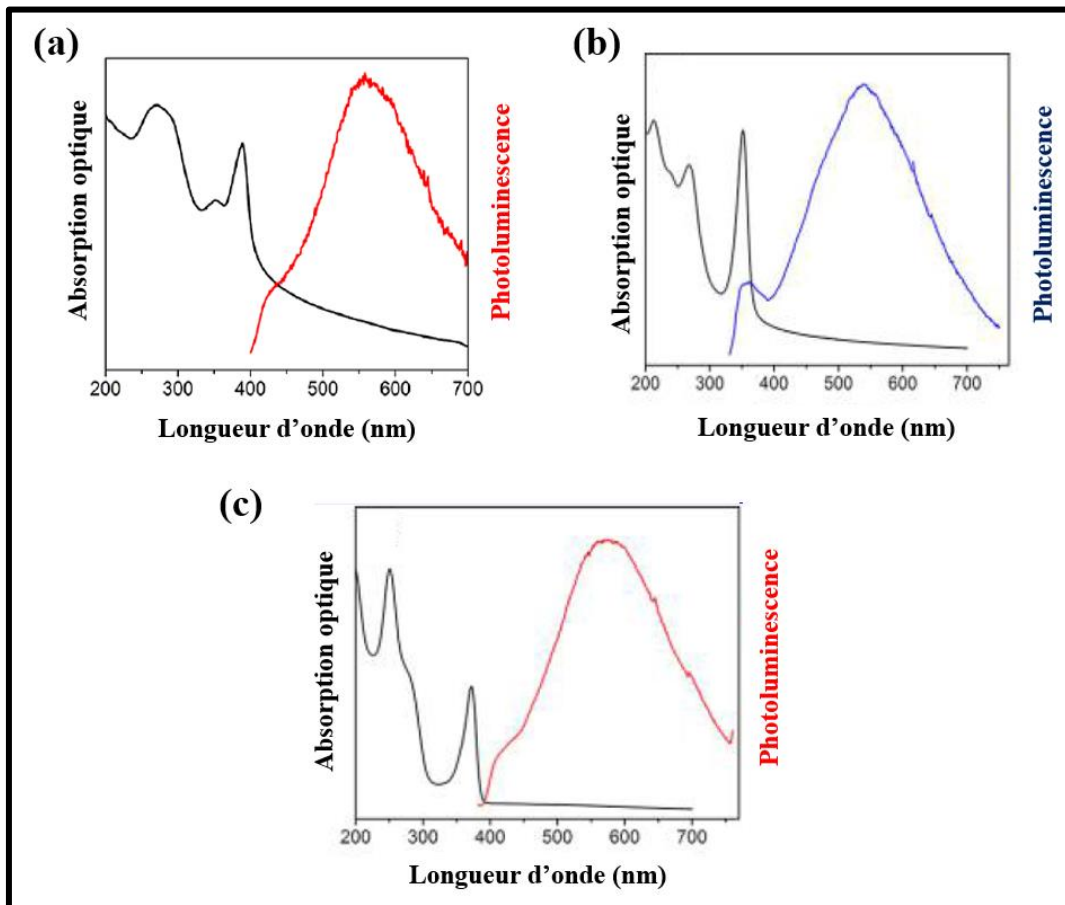


Figure 4-2. Spectres d'absorption optique et de photoluminescence des perovskites hybrides (a) (N-MEDA)[PbBr₄]⁵, (b) (EDBE)[PbCl₄]⁶, et (c) (EDBE)[PbBr₄]⁶ émettrices de lumière blanches.

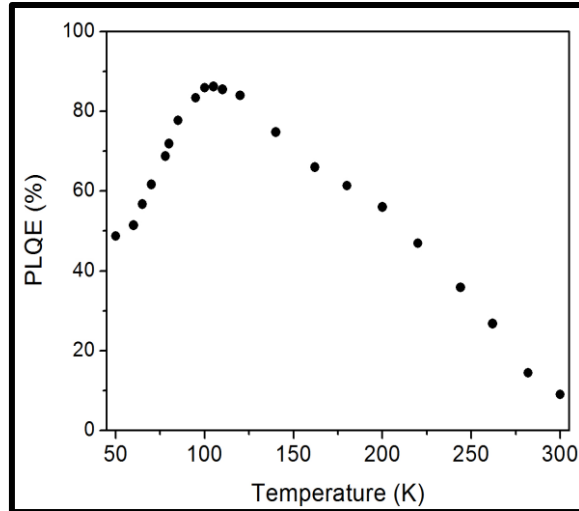


Figure 4-3. Variation thermique du rendement quantique de l'émission de lumière blanche en fonction de la température dans la perovskite hybride 2D (EDBE)[PbBr₄].⁶

Dans la suite, nous présentons un second exemple de matériau émetteur de lumière blanche : c'est le matériau hybride 2D (C₆H₁₁NH₃)₂[PbBr₄].

4.3 Etude des propriétés optiques de la perovskite hybride (C₆H₁₁NH₃)₂[PbBr₄] : émission de lumière blanche

4.3.1 Etude de l'absorption optique UV-visible

A température ambiante, le spectre d'absorption optique mesuré sur une couche mince de (C₆H₁₁NH₃)₂[PbBr₄], montre un comportement très similaire à celui des pérovskites hybrides 2D à base de PbBr₂ (**Figure 4.4**).⁷⁻¹¹ Il présente un pic intense d'absorption excitonique situé à 3,19 eV et un continuum d'absorption à plus haute énergie. La bande d'absorption situé à 3,80 eV a été attribuée à la transition bande à bande.^{10, 12-14} A basse température, le spectre d'absorption optique du même matériau montre que le pic excitonique est plus intense et légèrement décalé vers le bleu de ~ 30 meV. D'autre part, un "step-like", associé au caractère bidimensionnel du matériau et qui correspond à l'énergie du gap du matériau, E_g,^{10, 15} apparaît à 3,5 eV (**Figure 4.4**). Cette observation nous a permis de déduire l'énergie de liaison de l'exciton, E_b qui correspond à la différence entre l'énergie

du gap E_g et l'énergie de l'exciton, E_{ex} , c'est à dire $E_b = E_g - E_{ex} = 3,5 - 3,22 = 280$ meV. Cette valeur est en excellent accord avec celles mesurées dans des pérovskites hybrides homologues à base de $PbBr_2$ où la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton est de l'ordre de quelques centaines de meV, par exemple, entre 200 et 300 meV pour $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2[PbBr_4]$ ($n=4, 5, 7, 12$)¹⁰ et 200 meV pour $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2[PbBr_4]$.¹⁶

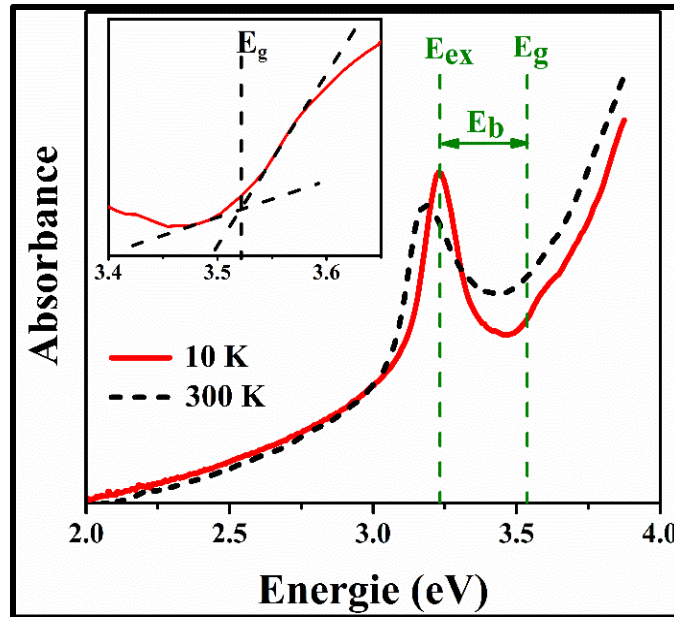


Figure 4-4. Spectres d'absorptions optiques mesurés sur une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ à température ambiante (trait noir en pointillés) et à 10K (courbe rouge). La partie en insert montre le spectre d'absorption à 10K autour du bord de bande. E_{ex} , E_g and E_b sont respectivement les énergies de l'exciton, gap et de liaison de l'exciton.

4.3.2 Spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE)

Les mesures de la spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE) présentées dans ce manuscrit, ont été effectuées en collaboration avec le Laboratoire Aimé Cotton (LAC), à l'école normale supérieure de Cachan (Université Paris-Saclay).

La PLE consiste à mesurer un signal de PL à une longueur d'onde donnée pour différentes valeurs de la longueur d'onde excitatrice. Cette technique permet de sonder les niveaux excités du matériau étudié en provoquant des transitions directes de l'état fondamental vers des niveaux excités. Egalement, elle met en lumière les mécanismes d'excitation indirecte

pouvant avoir lieu dans certains matériaux. L'intensité de la PL étant directement proportionnelle à la puissance absorbée. Donc, la forme du spectre de PLE reproduit celle du spectre d'absorption absolue et constitue en ce sens un spectre d'absorption relatif.

Nous avons mesuré un spectre de PLE, sur une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, à l'ambiante, en utilisant comme source une lampe à arc Xénon et un monochromateur pour la filtration. Nous avons enregistré un spectre de PL pour chaque énergie d'excitation dans l'intervalle de 335 nm (3,701 eV) à 425 nm (2,917 eV) avec un pas de mesure de 5 nm. A partir de ces spectres, nous avons fixé l'énergie de détection à 2 eV et tracé la variation de l'intensité de la PL en fonction de l'énergie d'excitation. Les résultats présentés dans la **Figure 4.5** montrent que le spectre de PLE coïncide avec le pic excitonique et le continuum d'absorption de la perovskite.

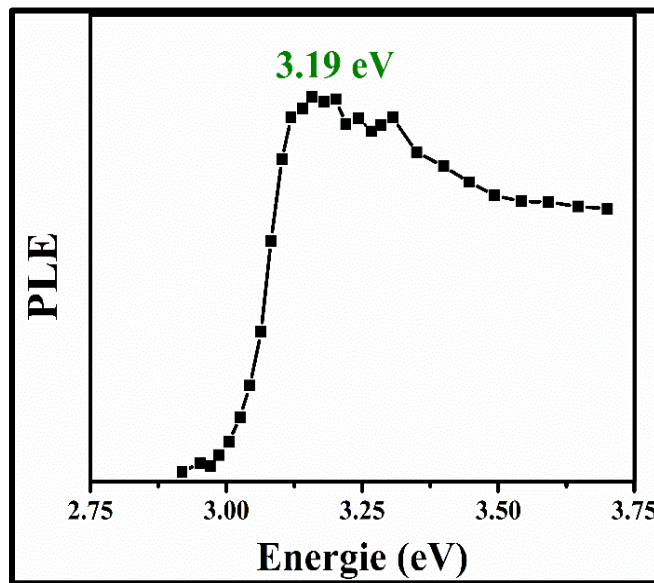


Figure 4-5. Spectre de PLE mesuré à une énergie de détection égale à 2 eV sur une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, à température ambiante.

4.3.3 Etude de la photoluminescence à température ambiante

Les spectres de PL ont été enregistrés en utilisant un spectromètre spectrapro 2500I équipé d'un Pixis: 100B détecteur de réseau CCD de Ropers scientifique. La longueur d'onde

d'excitation utilisée était la ligne 325 nm (3,815 eV) d'un laser He-Cd. L'échantillon sous forme de couche mince a été placé sur le doigt froid d'un cryostat à hélium à cycle fermé.

A température ambiante, le spectre d'émission de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ montre une bande de PL très large, sous forme d'une gaussienne, qui couvre tout le domaine du visible, son maximum d'intensité est situé à 2 eV et sa largeur à mi-hauteur est de 660 meV. Cette bande présente un grand décalage de Stokes de 1,2 eV par rapport au pic d'absorption excitonique (**Figure 4.6**). Cette forte émission de lumière blanche était très visible à l'œil nu et ce même à température ambiante (**Figure 4.7**). Ce résultat est totalement inattendu en comparaison avec l'émission habituelle des pérovskites hybrides 2D à base de $PbBr_2$, qui émettent généralement dans le bleu^{7-11,17} (**Tableau 4.1**).

Comme nous avons mentionné dans la première section de ce chapitre, cette émission large bande n'a été observée qu'une seule fois auparavant et très récemment par Dohner et al.^{5,6} dans les pérovskites hybrides 2D, $(N-MEDA)[PbX_4]$ et $(EDBE)[PbX_4]$. Ce phénomène est donc nouveau dans la famille des pérovskites hybrides et son origine physique est restée jusqu'à maintenant assez incertaine. C'est pourquoi, dans la suite, nous allons essayer de comprendre l'origine physique de cette forte émission de lumière blanche en nous basant sur des mesures de PL en fonction de la température, de PL résolue en temps sans négliger les effets structuraux.

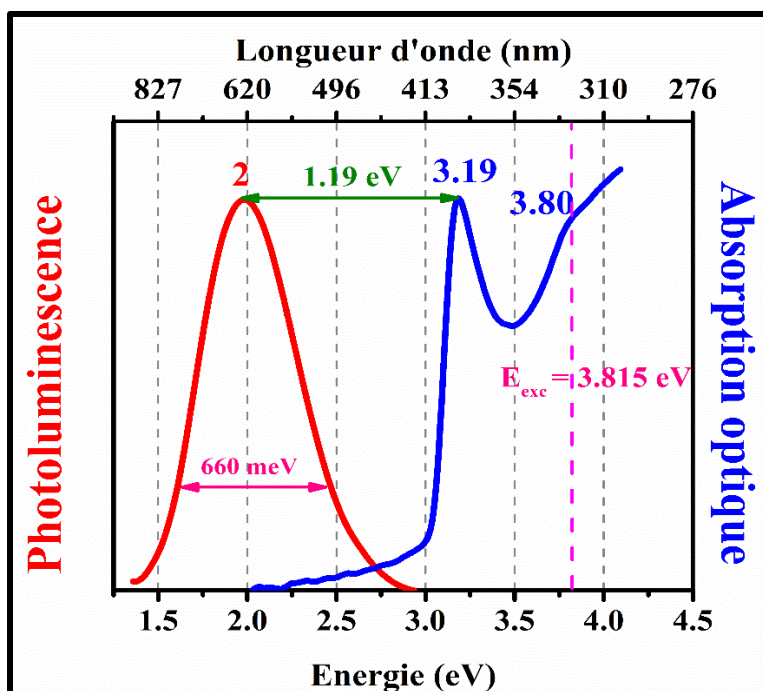


Figure 4-6. Spectre de PL (en rouge) mesuré sous une excitation d'énergie $E_{exc} = 3,815$ eV superposé au spectre d'absorption optique (en bleu), mesurés sur une couche mince de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, à température ambiante.

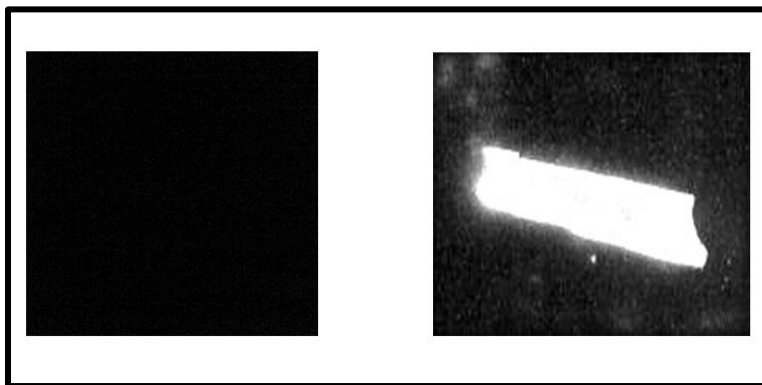


Figure 4-7. Image d'un monocristal de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ dans le noir (gauche) et sous illumination par un laser HeCd (325 nm) (droite), montrant la forte émission de lumière blanche.

Tableau 4-1. Etude comparatifs entre les propriétés optiques de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ et des matériaux homologues 2D.

Matériau	Absorption (eV)	PL (eV)	Décalage de Stokes (eV)	Références
$(NH_3(CH_2)_6NH_3)[PbBr_4]$	3,263	3,084	0,180	7
$(C_4H_9NH_3)_2[PbBr_4]$	3,061	2,883	0,178	8
$(R-PhNH_3)[PbBr_4]$	3,107	2,973	0,134	18,19
$(N-MEDA)[PbBr_4]$	3,139	2,222	0,917	5
$(EDBE)[PbBr_4]$	3,342	2,164	1,178	6
$(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$	3,19	2	1,19	Notre matériau

4.3.4 Etude des propriétés de photoluminescence en fonction de température

La **Figure 4.8** montre l'évolution des spectres de PL de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ en fonction de la température. D'une part, les spectres de PL montrent des évolutions remarquables en température, principalement en position, intensité et largeur de la bande large (BL). D'autre part, on remarquera l'apparition de deux pics de PL supplémentaires (notés Ex1 et Ex2) uniquement à basse température.

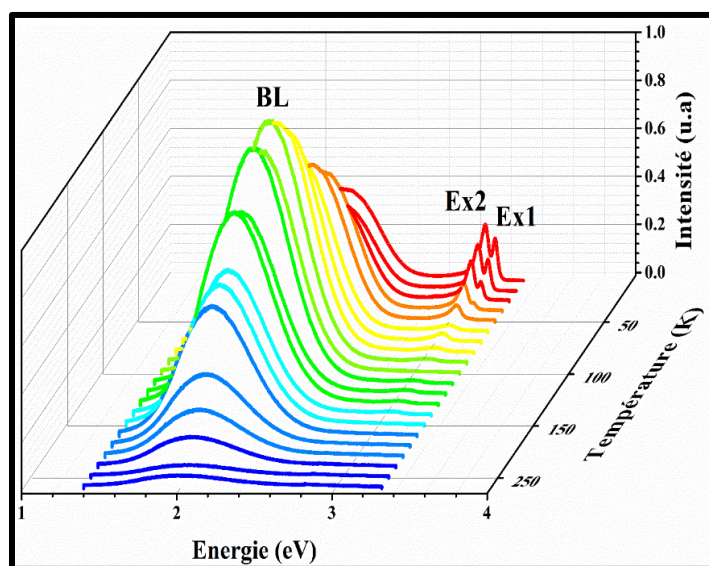


Figure 4-8. Représentation 3D de l'évolution des spectres de PL de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ en fonction de la température.

Pour mieux exploiter ces données, nous avons choisi de présenter, séparément sur la **Figure 4.9**, les spectres de PL des régions de haute et basse énergie du spectre. A basse température, les spectres d'émission, à haute énergie, présentent deux pics excitoniques supplémentaires intenses (Ex1 et Ex2), situé à 3,11 eV et 3,05 eV (voir **Figure 4.9a**). Le pic de PL Ex1 est moins intense que le pic Ex2. La largeur à mi-hauteur du premier est de 30 meV et du deuxième est de 66 meV. Nous avons constaté que l'intensité de ces deux pics de PL diminue rapidement au chauffage. En effet, le pic Ex2 disparaît au-dessus de 90K alors que le pic Ex1 disparaît plus tôt au-dessus de 40K. Ces deux pics ne présentent pas des décalages notables de leur position, en fonction de la température. En particulier, le pic Ex1

garde sa position en fonction de la température alors que Ex2 se décale faiblement (~ 10 meV) vers le rouge au chauffage.

Dans les pérovskites hybrides, la coexistence des excitons libres et liés a déjà été observée.¹⁶ Les excitons pourraient être piégés par un faible potentiel d'imperfections du réseau, tel que des défauts, ou un désordre structural. Généralement, les excitons liés présentent un grand décalage de Stokes en raison de la diminution du minimum de potentiel à haute température qui disparaît quand l'énergie thermique devient supérieure au potentiel de piégeage. Par conséquent, nous pourrions attribuer les deux pics de PL Ex1 et Ex2 à la recombinaison radiative d'excitons libres et d'excitons faiblement liés (ou quasi-libre), respectivement.

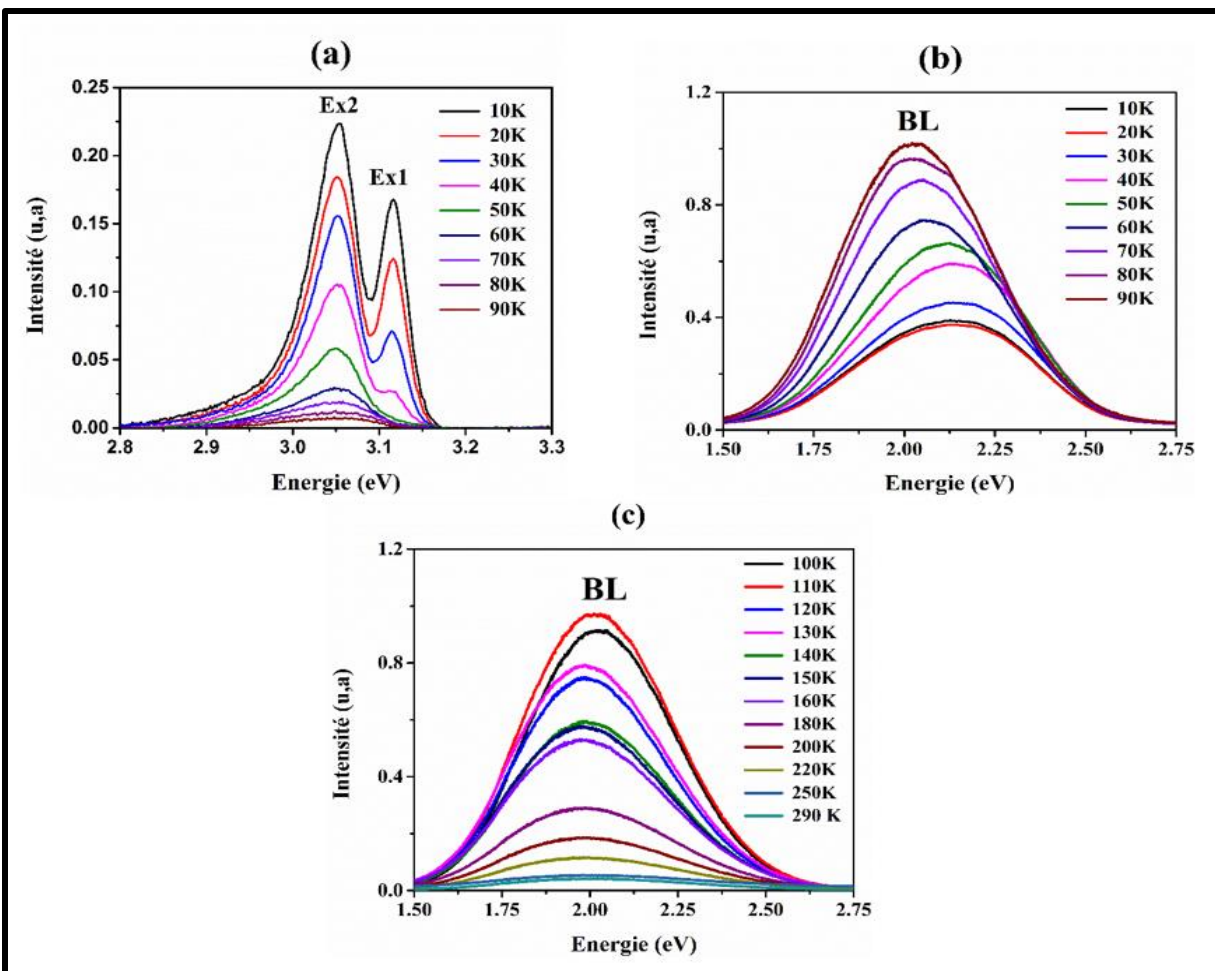


Figure 4-9. Spectres de PL ($E_{exc} = 3,815$ eV) pour (a) Ex1 et Ex2 pour des températures allant de 10K à 90K et pour la BL (b) de 10K à 90K puis (c) de 100K à 290K.

La décroissance des intensités des pics de PL Ex1 et Ex2 peut-être le résultat d'une compétition entre les recombinaisons radiatives et non radiatives, suivant un modèle de type Arrhenius souvent utilisé pour décrire la décroissance de l'intensité avec la température, dans ces matériaux,^{20,21}

$$I = \frac{I_0}{1 + a \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad \text{Eq (4.1)}$$

où I_0 est l'intensité de PL à basse température, k_B est la constante de Boltzman, a est le rapport entre les recombinaisons radiatives et non radiatives et E_a représente l'énergie d'activation. Les meilleurs affinements selon l'Eq (4.1), donnent $E_a(\text{Ex1}) = 10 \pm 0,5 \text{ meV}$ et $E_a(\text{Ex2}) = 15 \pm 1$ (**Figures 4.10a** et **4.10b**). Ces deux valeurs ne représentent pas les énergies de liaisons, E_b , des excitons, qui sont beaucoup plus élevées dans ces systèmes (quelques centaines de meV). Donc, dans notre cas, la chute de l'intensité des pics excitoniques, avec la température, ne peut pas correspondre à la dissociation des excitons.²²

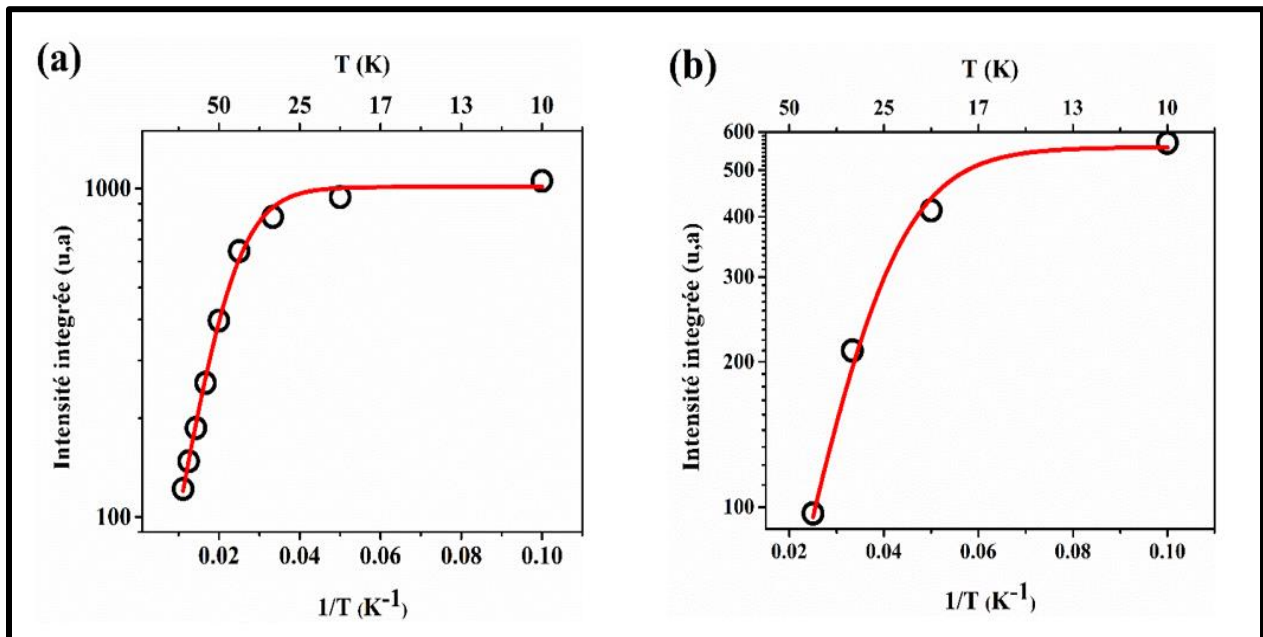


Figure 4-10. Affinement théorique (courbes rouges) des variations thermiques expérimentales de l'intensité des pics de PL (a) Ex2 et (b) Ex1 selon l'Eq. (4.1). Pour Ex2, on trouve $I_0 = 1012 \pm 32$, $a = 56 \pm 5$, et $E_a = 15 \pm 1 \text{ meV}$ et pour Ex1, on obtient $I_0 = 558 \pm 20$, $a = 85 \pm 9$ et $E_a = 10 \pm 0,5 \text{ meV}$.

Dans la suite, notre attention est portée sur le comportement de la bande large "BL" en fonction de la température. En se basant sur les données expérimentales des **Figures 4.9b** et **4.9c**, nous avons tracé sur la **Figure 4.11**, l'évolution thermique de l'intensité intégrée de la BL. Globalement, l'intensité intégrée de cette bande augmente avec la température jusqu'à atteindre son maximum d'émission vers 100K. En-dessus de cette température, elle diminue dramatiquement et devient beaucoup plus faible à température ambiante. Ce comportement est exactement le même que celui observé dans les pérovskites hybrides émettrices de lumière blanche, de Dohner et al.^{5,6} D'autre part, nos investigations permettent de distinguer quatre régions de température (notés A, B, C et D sur la **Figure 4.11**) où nous avons remarqué des changements de l'intensité de la BL. En effet, dans la région A (entre 10 et 20K), l'intensité intégrée de la BL diminue faiblement avant qu'elle n'augmente, dans la région B, d'une façon monotone jusqu'à 90K. Ensuite, entre 100 et 170K (région C), elle diminue mais avec la présence de fortes fluctuations. Enfin, en-dessus de 170K (région D), elle diminue de manière monotone. Ce changement de l'intensité de la BL en fonction de la température peut être le résultat des changements structuraux comme c'était le cas de notre matériau homologue $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$, présenté dans le chapitre 3.

Généralement, dans les semi-conducteurs, l'intensité de PL doit diminuer en fonction de la température à cause de la diminution de la stabilité des excitons avec la température. Dans le cas du présent matériau, ce comportement n'a été observé qu'au-dessus de 100 K. Entre 20 et 100K, nous avons obtenu une augmentation "anormale" de l'intensité. Cette augmentation est corrélée avec la diminution des intensités des pics excitoniques Ex1 et Ex2, comme la montre la **Figure 4.11**, ce qui suggère que la diminution des intensités des pics Ex1 et Ex2 pourrait affecter le processus de recombinaison avec la BL en alimentant ce dernier.

D'autre part, l'étude de la variation thermique de la largeur à mi-hauteur et de la position de la BL, présentée dans les **Figures 4.12a** et **4.12b**, respectivement, retrouve aussi des évolutions différentes dans les quatre gammes de température A, B, C et D. Ainsi, l'étrange augmentation de l'intensité intégrée de la BL dans l'intervalle [20 : 100K] est accompagnée d'une diminution significative de sa largeur à mi-hauteur et d'un décalage important vers le

rouge de la position du maximum de la BL de ~ 150 meV, dans cette même région (**Figures 4.12a et 4.12b**).

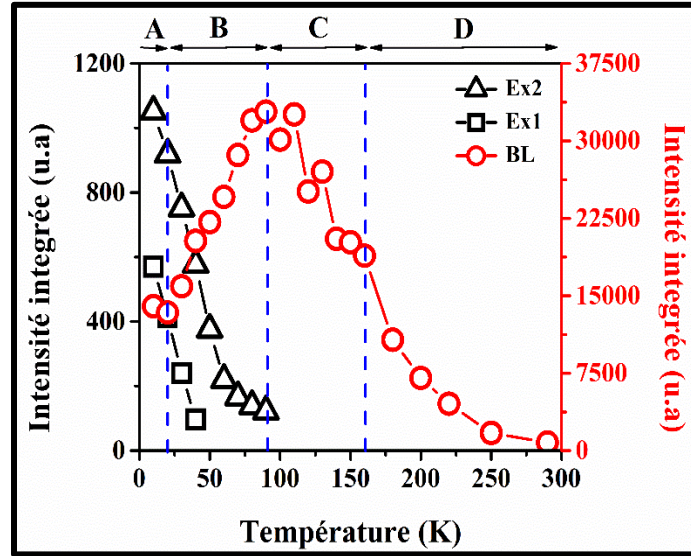


Figure 4-11. Variation de l'intensité intégrée des pics de PL Ex1 (carrés), Ex2 (triangles) et BL (cercles) en fonction de la température.

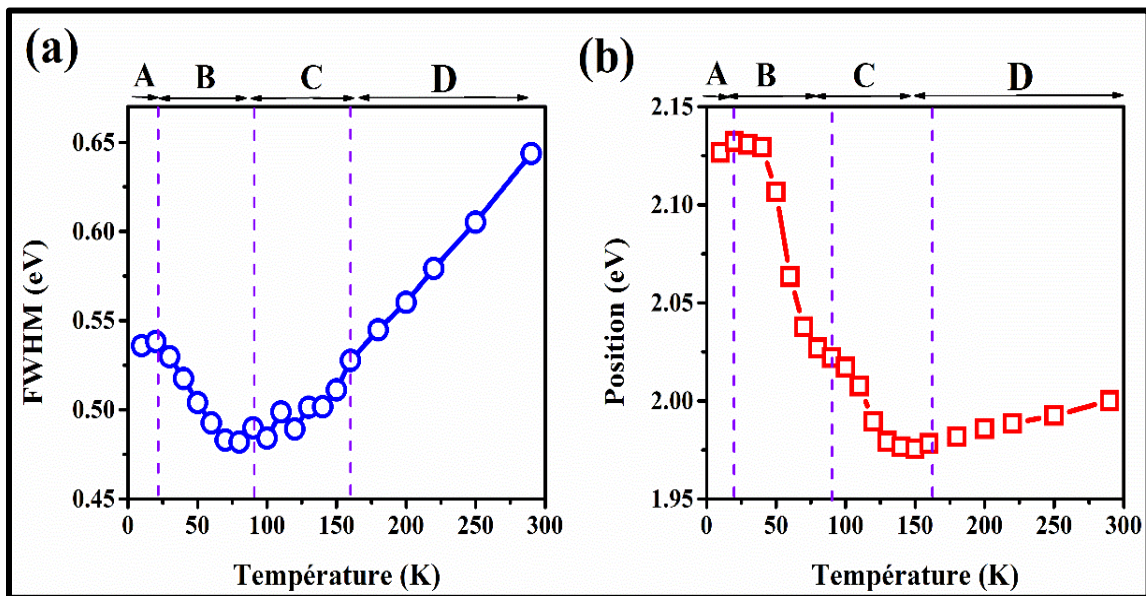


Figure 4-12. Evolution thermique (a) de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et (b) de la position de la BL mettant en évidence les quatre régions observées dans la **Figure 4.11**.

Vu que la structure de bandes de notre matériau semi-conducteur est fortement liée à sa structure cristalline, nous avons jugé indispensable d'étudier les propriétés cristallographiques de ce matériau dans la même région de température où se manifestent des changements du comportement de la BL. La section suivante est donc dédiée à la présentation des résultats d'une étude cristallographique par DRX sur un monocristal de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$.

4.3.5 Etude cristallographique en fonction de la température

Les mesures de DRX d'un monocristal de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ ont été réalisées dans la gamme de température [10 :300K]. Cette étude a montré que la structure de notre matériau garde le même groupe d'espace $Cmc2_1$ du système cristallin orthorhombique, comme cela avait été vu dans les investigations structurales à température ambiante du Chapitre 2. Cependant, ce résultat n'exclut pas la possibilité d'avoir des transitions de phase structurales, en fonction de la température. En effet, l'étude de la variation thermique du volume V de la maille élémentaire, présentée sur la **Figure 4.13a**, montre des changements significatifs. De façon surprenante et tout comme l'avait montré l'évolution de la BL (**Figures 4.11 et 4.12**), cinq régimes différents ont été clairement identifiés : à très basse température (régime A), le volume de la maille élémentaire diminue brusquement de 1%, ce qui correspond à la contraction de l'espacement inter-feuillets inorganiques dans la structure cristalline (**Figure 4.13b**), suivi entre 20 et 90K (régime B) d'une augmentation continue du volume de la maille élémentaire qui est due à l'accroissement de l'espacement inter-feuillets. Ainsi, au-dessus de 90K (régime C), le diagramme de diffraction présente un changement de régime net, qui est accompagné par l'apparition de lignes de diffusion diffuse, indiquant une distorsion modulée spécifique de la structure (**Figure 4.14**). La structure modulée reste stable jusqu'à 180K, une température à laquelle les réflexions de la superstructure changent brusquement de positions. Au-dessus de cette température (région D), le volume de la maille augmente continuellement et la distance inter-feuillets augmente brusquement de 1%. A 298 K, les réflexions de la superstructure disparaissent, et la distance inter-feuillets se contracte.

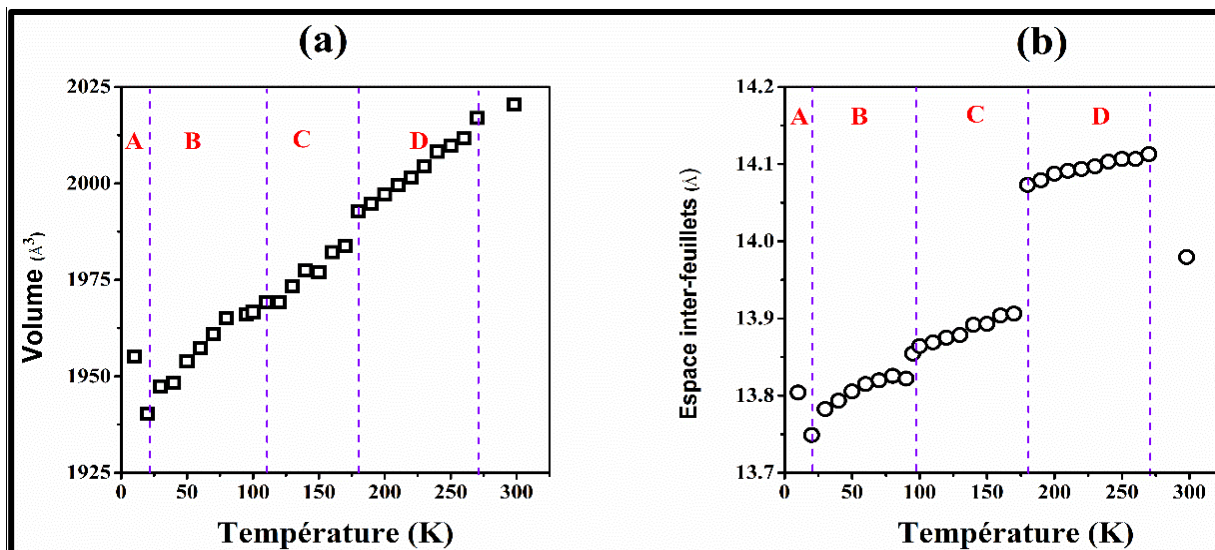


Figure 4-13. Variation (a) du volume de la maille élémentaire et (b) de l'espace inter-feuillets en fonction de la température : les régions A, B, C et D correspondent à quatre régimes structuraux différents identifiés à partir de l'étude cristallographique de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$.

Cette étude cristallographique nous a permis donc d'identifier une séquence structurale assez complexe entre 10K et 300K, avec cinq différents régimes structuraux, qui s'accordent parfaitement avec les différents comportements excitoniques décrits dans la section précédente. Le changement de régime $A \rightarrow B$ correspond à la diminution et la disparition des pics de PL, Ex1 et Ex2, tandis que la mise en place de la structure modulée à 90K correspond au maximum d'intensité de la BL.

Pour aller plus loin dans la recherche de l'origine de l'émission de lumière blanche, nous présentons dans la section suivante les résultats de mesures optiques supplémentaires de PL résolue en temps. Cette technique représente l'un des moyens les plus efficaces d'accéder à l'origine physique des pics de PL et à la nature des recombinaisons excitoniques.

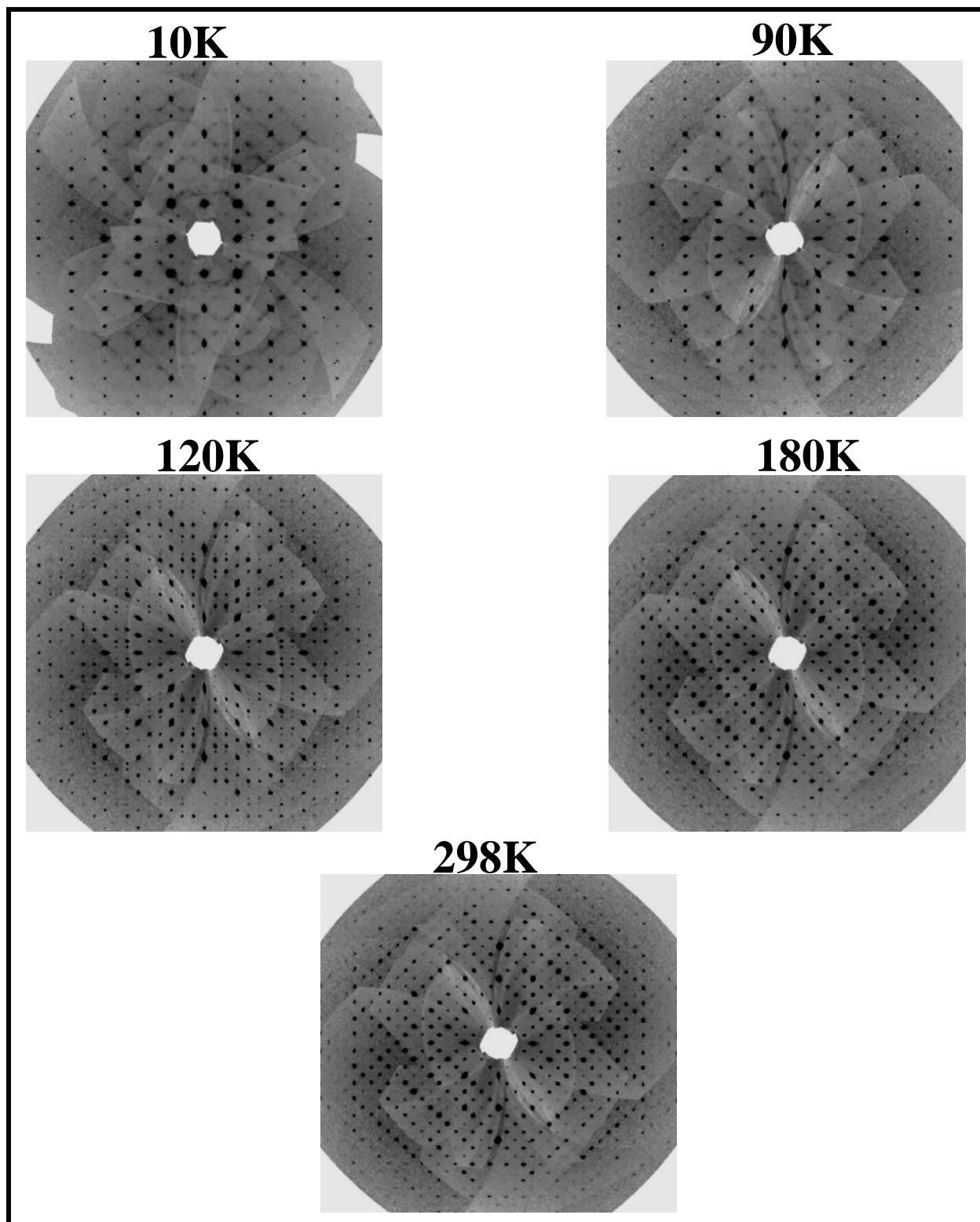


Figure 4-14. Reconstruction du plan $(0kl)$ de l'espace réciproque à 10, 90, 120, 180 et 298K. Des lignes de diffusion diffuse apparaissent à 120K en raison de l'apparition de structures modulées.

4.3.6 Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps

4.3.6.1 Principe

Dans un système à deux niveaux d'énergie (**Figure 4.15**), un électron se trouvant dans un état fondamental "a" peut-être excité par un flux de photons ϕ avec une section efficace d'absorption σ_{ab} et se retrouver dans un état excité "b". La désexcitation d'un centre optique d'un matériau ne s'accompagne pas toujours d'émission de photons. En effet, le retour à l'état fondamental peut se faire soit de manière radiative, soit de manière non radiative comme la désexcitation phononique, la désexcitation Auger et la recombinaison de surface ou sur des pièges. La population N_b des espèces dans l'état excité b est gouvernée par l'équation simple,

$$\frac{dN_b}{dt} = \sigma_{ab}\phi N_a - \frac{N_b}{\tau} \quad \text{Eq. (4.2)}$$

où N_a , N_b et τ sont respectivement les populations des états "a" et "b", et le temps de déclin de luminescence de l'état "b". Les termes $\sigma_{ab}\phi N_a$ et $\frac{N_b}{\tau}$ représentent l'absorption de l'état "a" vers l'état "b" et la désexcitation de l'état "b" vers l'état "a", respectivement. Le temps caractéristique τ tient compte à la fois des processus radiatifs et non radiatifs et vérifie l'équation,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nonrad}}} \quad \text{Eq. (4.3)}$$

où τ_{rad} et τ_{nonrad} sont respectivement les temps de déclin radiatifs et non radiatifs de l'état "b".

On définit également le taux de désexcitation de l'état "b", noté A , comme étant l'inverse du temps de déclin de luminescence : $A = 1/\tau$.

Avec la condition initiale $N_b = 0$ à $t = 0$, l'Eq. (4.2) devient :

$$N_b = \sigma_{ab}\phi N_a \tau (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad \text{Eq. (4.4)}$$

Observer l'évolution de l'intensité de PL (proportionnelle à N_b) dans le temps, renseigne donc directement sur les temps caractéristique et leur dépendance en température.

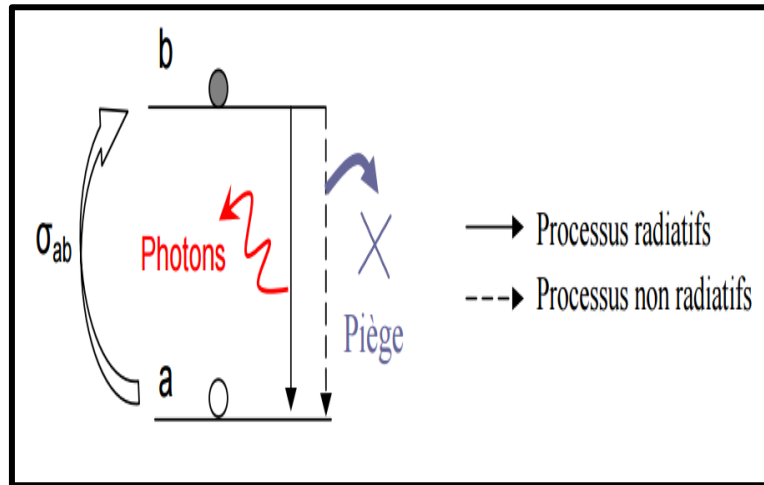


Figure 4-15. Schéma d'un système à deux niveaux. L'excitation de l'état fondamental "a" vers l'état excité "b" se fait par absorption avec une section efficace d'absorption, σ_{ab} . Le retour à l'état fondamental peut se faire par désexcitation radiative ou désexcitation non radiative (par transfert d'énergie vers un piège dans le cas de ce schéma).

Les expériences de PL résolues en temps nécessitent l'utilisation d'une excitation discontinue soit grâce à un laser pulsé (impulsions de l'ordre de quelques ns avec des taux de répétition allant de quelques Hz à quelques centaines de Hz), soit grâce à un laser continu associé à un hacheur ou "chopper". L'échantillon est excité pendant un temps court et on observe l'évolution de l'intensité de PL après avoir coupé l'excitation. Les spectres obtenus sont caractérisés par un temps de montée et un temps de déclin de la PL.

La **Figure 4.16** représente l'intensité de PL résolue en temps obtenue par excitation avec un laser pulsé. Pour un signal pulsé, la mesure du temps de montée de la PL est correcte uniquement si le temps de montée est supérieur à la durée de l'impulsion. La mesure du temps de déclin n'est pas perturbée, cependant la fréquence des impulsions doit être suffisamment faible de sorte que le temps séparant deux impulsions soit plus grand que le temps de déclin de l'échantillon analysé.

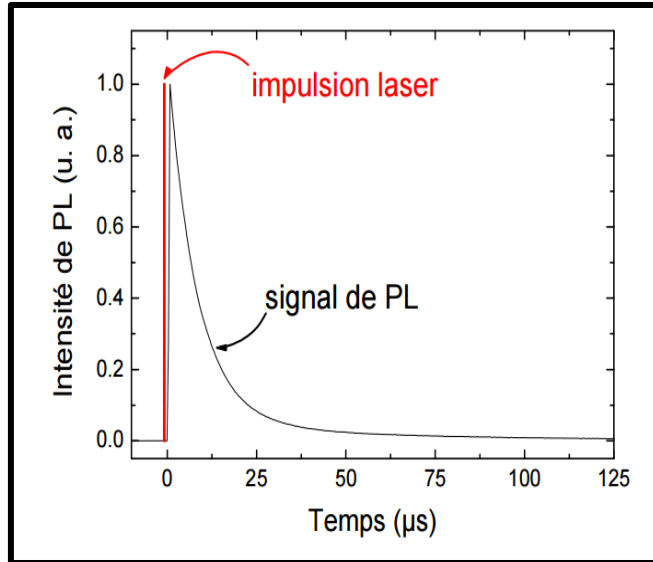


Figure 4-16. Intensité de PL résolue en temps (en noir) d'un échantillon étudié après une impulsion laser de 20 ns (représentée en rouge).

4.3.6.2 Mesures de la PL résolue en temps sur $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$

La **Figure 4.17** montre les spectres de PL résolues en temps, sous une excitation à 3,1 eV, à différentes températures (10K, 50K et 100K). Cette étude nous a permis de découvrir la présence de trois sous bandes différentes situées à 2,05 eV (BL1), 2,29 eV (BL2) et 2,5 eV (BL3), à 10K :

- La bande BL3 (centrée à 2,5 eV), de durée de vie très courte, disparaît rapidement en fonction du temps (quelques nanosecondes). En plus, les spectres de PL à l'état stationnaire montrent que la contribution de BL3 dans l'émission globale est assez faible comparée aux deux autres bandes.
- L'évolution complexe de la BL entre 10K et 300K, présentée dans la section précédente, peut être expliquée par le comportement en température des deux bandes BL1 et BL2. D'abord, on note que le maxima de ces deux bandes garde la même position, en fonction de la température. Cependant, à 10 K, la bande BL2 est plus intense que BL1 alors que le maximum d'émission sous excitation continue est observé à 2,22 eV. D'autre part, le rapport entre l'intensité de BL1 et celle de BL2 augmente avec la température et le spectre

de PL à l'état stationnaire se décale progressivement vers le rouge et atteint 2,15 eV à 100K.

La **Figure 4.18** présente le temps de déclin des spectres de PL, sous une excitation à 3,1 eV, pour différentes énergies et pour des temps courts et longs. A cause du chevauchement important entre les deux bandes d'émissions BL1 et BL2, et de leurs temps de déclin presque identiques, nous n'avons pas pu correctement séparer la forme exacte et la durée de vie spécifique de chaque bande, pour les deux intervalles de temps. Ainsi, BL1 et BL2 présentent une décroissance rapide, sous la forme d'une exponentielle étirée et lente, qui ne peut pas être résolue avec le setup utilisé (**Figure 4.18a**). Le meilleur ajustement de cette décroissance "lente" a été obtenu en utilisant une somme de deux exponentielles ayant des temps caractéristiques τ_1 et τ_2 constants (**Figure 4.19**).

La **Figure 4.17** montre que la bande BL2 est dominante juste après l'excitation, indépendamment de la température, à cause de sa décroissance rapide. Le temps lent de déclin de la PL dans la partie haute énergie de l'émission BL, où BL2 est prédominante, est également plus rapide que dans la partie basse énergie (**Figure 4.18b**).

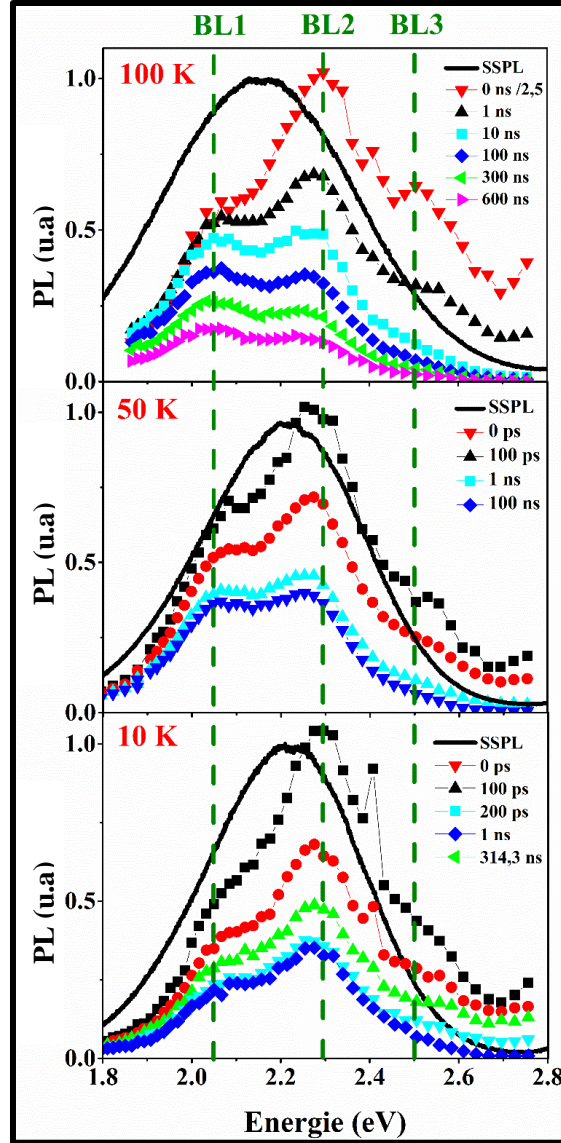


Figure 4-17. Spectres de PL à l'état stationnaire (SSPL) et PL résolu en temps sous excitation à 3,1 eV à 10K, 50K et 100K. Les lignes vertes pointillées indiquent la position de BL1, BL2, et BL3.

Pour étudier l'évolution thermique de cette composante lente, nous avons mesuré le temps de déclin de la BL, à l'énergie de son maximum. Les dépendances en température du temps de décroissance, τ_1 et τ_2 , ont été calculées en utilisant la relation :

$$1/\tau = 1/\tau_0 + \nu e^{-E/k_B T} \quad \text{Eq. (4.5)}$$

où $1/\tau_0 = 1/\tau_r + 1/\tau_t$ où $1/\tau_t$ est le taux de l'effet tunnel et $1/\tau_r$ est la probabilité de transition par recombinaison radiative.

Les résultats sont rassemblés sur la **Figure 4.19**, montrant que les deux constantes subissent une diminution significative dans la gamme de température [10 :100K].

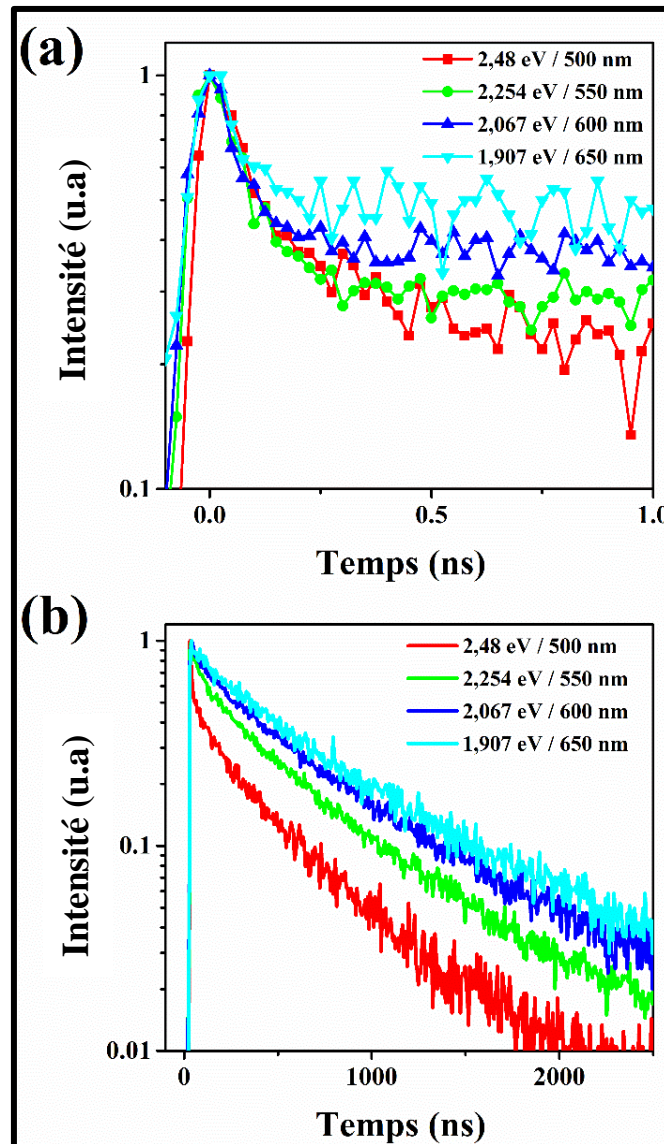


Figure 4-18. Temps de déclin de PL sous une excitation de 3,1 eV à 100K et à différentes énergies, pour les échelles de temps 1 ns (a) et 2500 ns (b).

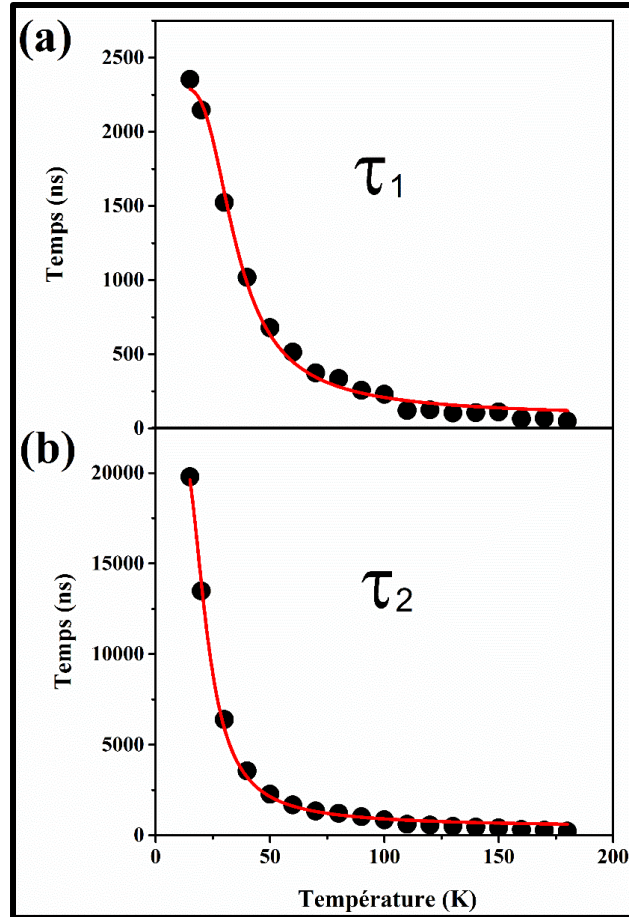


Figure 4-19. Variation thermique des constantes du temps de déclin de PL obtenues à travers l'affinement de la composante lente (**Figure 4.18b**) avec la somme de deux exponentielles, suivant l'Eq. (4.5). L'affinement donne : $E_1 = 11,5 \text{ meV}$, $\tau_0 = 2295 \text{ ns}$, $\nu = 0,017 \text{ ns}$ et (b) $E_2 = 7.9 \text{ meV}$, $\tau_0 = 22075 \text{ ns}$ and $\nu = 0,027 \text{ ns}^{-1}$.

Le rôle des deux bandes BL1 et BL2 dans l'émission globale de la BL ne dépend pas seulement de la température, mais aussi, et ce de façon plus surprenante, de l'énergie d'excitation, précisément à basse température. En effet, les spectres d'émissions excités avec 3,1 eV (**Figure 4.20b**) sont clairement décalés vers le bleu et sont moins large que ceux excités avec 3,815 eV (**Figure 4.20a**). D'autre part, la bande BL1 est plus intense sous une excitation à 3,815 eV. Rappelons qu'à 3,1 eV, on excite le bord de l'absorption excitonique tandis qu'à 3,815 eV, on excite dans le continuum d'énergie de notre semi-conducteur. Un autre point intéressant à noter, est qu'en augmentant la température, le rapport entre l'intensité de BL1 et celle de BL2 augmente, et la différence entre l'émission globale de BL excitée à 3,1 eV et à 3,815 eV devient moins apparente.

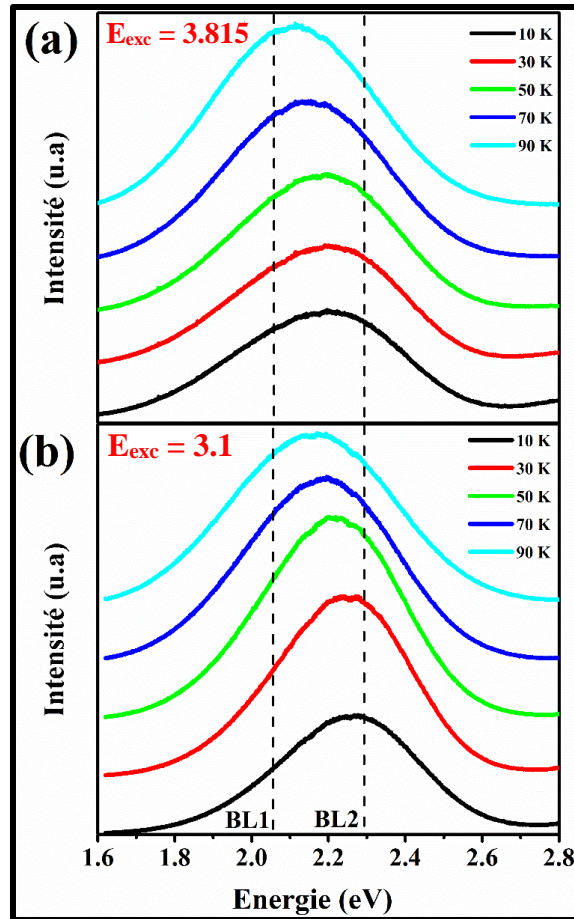


Figure 4-20. Comportement de l'émission de la BL en fonction de la température et de l'énergie d'excitation : (a) $E_{exc} = 3,815$ eV et (b) $E_{exc} = 3,1$ eV.

Pour aller plus loin dans notre quête de l'origine de l'émission de lumière blanche, nous avons étudié le comportement de la BL en fonction de l'énergie d'excitation, à 10K (**Figure 4.21**). Lorsque l'énergie d'excitation augmente, les spectres de PL s'élargissent et se décalent vers les basses énergies. Ce résultat renforce l'hypothèse selon laquelle l'émission BL2 est mieux excitée avec des énergies d'excitation plus élevées.

En comparant les **Figures 4.20a** et **4.21**, on constate que l'évolution de la forme de l'émission obtenue en variant l'énergie d'excitation est assez proche à celle observée en augmentant la température de 10 K à 100 K, pour la même énergie d'excitation constante.

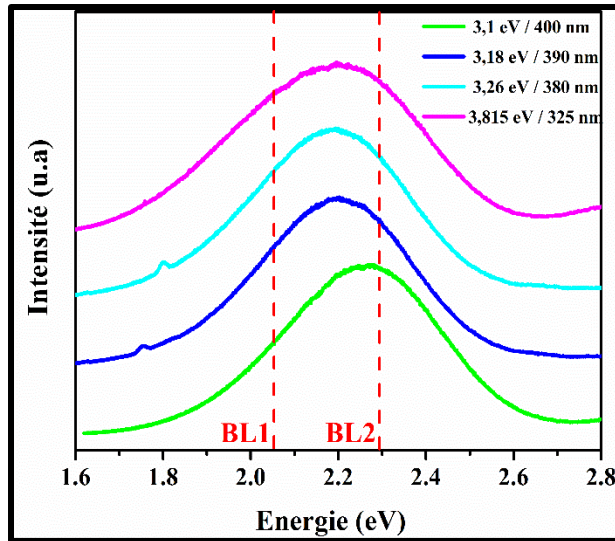


Figure 4-21. Comportement de l'émission de la BL en fonction de l'énergie d'excitation, à 10K.

4.3.7 Origine de l'émission de lumière blanche

A ce stade, nous discutons les origines physiques possibles de l'émission de lumière blanche. Deux hypothèses possibles sont considérées et développées dans ce qui suit.

4.3.7.1 Première hypothèse : Recombinaison des porteurs localisés sur des niveaux de défauts profonds

Une émission large avec un grand décalage de Stokes peut être le résultat d'une recombinaison des porteurs localisés à des niveaux de défauts ou d'impuretés.^{26, 27} Un fort couplage entre les états électroniques et les phonons du cristal à travers l'interaction électron-phonon pourrait donner lieu à des bandes vibroniques. Au contraire des transitions "bande à bande", la bande spectrale, continue, provient du couplage des états électroniques discrets avec les phonons du réseau. L'état excité est donc décalé par rapport à l'état fondamental à cause de l'interaction électron-phonon, mesurée par le facteur Huang-Rhys. Ce changement est responsable de la différence d'énergie entre l'absorption et l'émission d'un défaut (Stokes shift), et explique également la largeur de l'émission (**Figure 4.22a**). En fait, les porteurs relaxent au niveau de vibration zéro de l'état fondamental en émettant un photon et plusieurs phonons.

Les défauts profonds conduisent à une émission large sous forme de gaussienne avec un grand décalage de Stokes, comme dans le cas de la bande jaune observée dans le GaN.²⁶

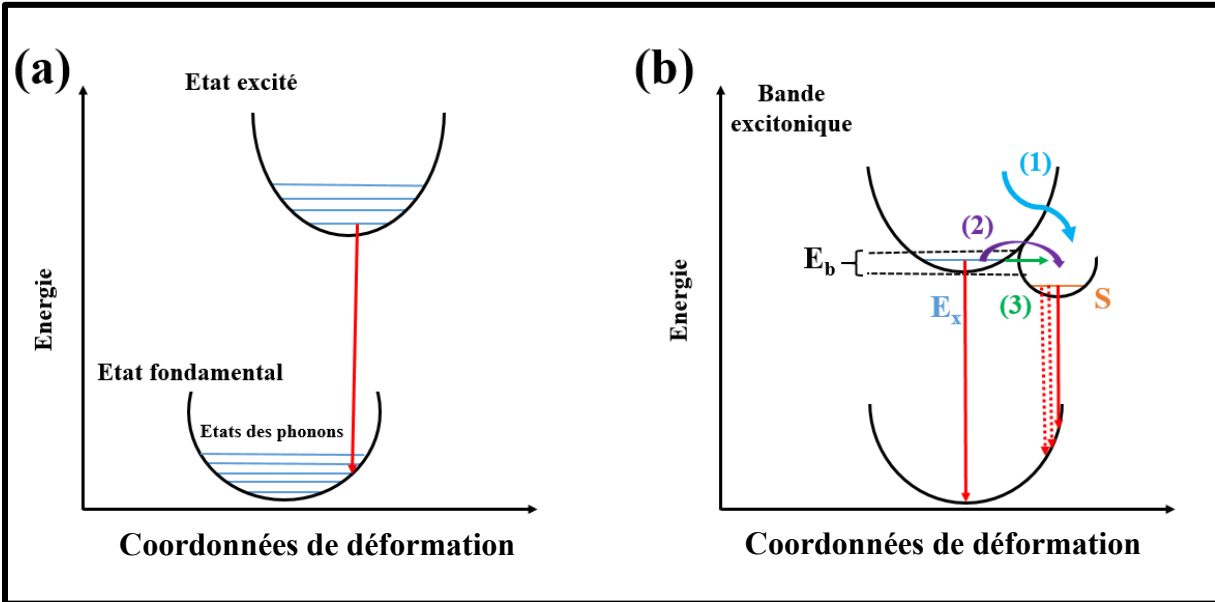


Figure 4-22. (a) Exemple de diagramme de configuration pour des défauts profonds. (b) Ce diagramme montre la coexistence d'excitons libres et auto-piégés. Les termes E_x et S indiquent les états libres et auto-piégés, respectivement. Trois chemins possibles vers l'auto-piégeage sont représentés (1) : relaxation directe, (2) franchissement thermique de la barrière et (3) effet tunnel.

4.3.7.2 Deuxième hypothèse : L'auto-piégeage

L'auto-piégeage des excitons ou des électrons/trous donne lieu également à une émission très large, sous forme de gaussienne et présente aussi un grand décalage de Stokes, comme c'est le cas de quelques alcalis-ammonium et halogénures de plomb.²⁸⁻³¹

Grâce au fort couplage avec le réseau, les porteurs de charge pourraient être piégés dans leur propre potentiel de distorsion du réseau. Dans le bromure de plomb, la recombinaison des excitons auto-piégés (également des trous auto-piégés avec des électrons auto-piégés) a été largement étudiée.³² La coexistence des excitons libres et auto-piégés a été aussi largement observée dans les halogénures alcalin.^{31, 33} Le mécanisme de cette coexistence peut être décrit dans le diagramme de configuration de la **Figure 4.22b**. En effet, la conversion d'un exciton libre en un exciton auto-piégé nécessite le franchissement d'une

barrière de potentiel. Cette dernière peut avoir lieu généralement par activation thermique ou bien par effet tunnel.³⁰ Dans certains cas, les excitons pourraient également relaxer directement vers des états auto-piégés sans passer par le minimum de la bande de l'exciton libre (**Figure 4.22b**).²⁸

L'effet tunnel et la voie directe devraient être relativement indépendants de la température. L'énergie de barrière E_B est liée à la déformation élastique nécessaire à la localisation de l'exciton. La présence des états de pièges permanents pourrait aussi aider à localiser les porteurs lorsque le couplage électron-phonon ne suffit pas. Dans ce cas, une barrière d'énergie pourrait être observée entre le défaut et l'état de l'auto-piégeage. Cette situation est appelée l'auto-piégeage extrinsèque.³⁴

4.3.7.3 Notre cas

On considère maintenant la cohérence de nos résultats avec ces deux hypothèses. Tout d'abord, la concentration des défauts permanents et le temps de vie d'une recombinaison sont limités, ainsi leurs réponses de PL doivent saturer à haute puissance d'excitation.²⁶ Cependant, dans notre cas, l'intensité de la luminescence de la BL présente une dépendance linéaire en fonction de la puissance d'excitation et une intensité qui va jusqu'à 20 W/cm^2 , comme présenté sur la **Figure 4.23**. D'autre part, on note qu'au-dessus de 20 W/cm^2 la photo-dégradation des films devient, malheureusement, inévitable.

Puisque les porteurs auto-piégés peuvent être considérées comme des états de défauts transitoires, l'absence de saturation de l'intensité de la BL en fonction de la puissance d'excitation est compatible avec cette hypothèse.

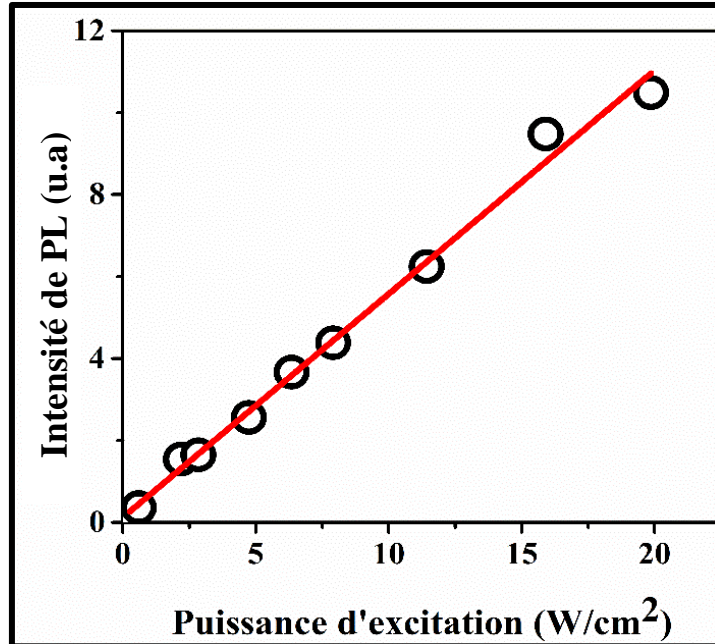


Figure 4-23. Variation de l'intensité de PL de la BL en fonction de la densité de puissance d'excitation.

En ce qui concerne le comportement thermique de l'émission, nous observons qu'en dessous de 20K, l'émission BL est presque constante et ensuite elle augmente dans la gamme de température 20K-100K avec la diminution (ou la disparition) des deux pics de PL Ex1 et Ex2. Ce comportement a été observé dans les semi-conducteurs classiques comme le GaN. Il a été expliqué par la dissociation de l'exciton et la redistribution des paires électrons/trous orientées vers les défauts. Dans le cas de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, l'énergie de liaison est importante ($E_b = 280$ meV), ce qui nous amène à écarter la possibilité que la diminution de l'intensité des pics de PL Ex1 et Ex2 à basse température correspondant à la dissociation des excitons libres. En outre, l'émission BL diminue dramatiquement à la température ambiante et ne devrait pas être en mesure de rentrer en compétition efficacement dans le processus de recombinaison avec l'émission des excitons libres. Sinon, aurait détecté l'émission des excitons libres à la température ambiante.

Dans le cas de l'auto-piégeage, l'existence d'une barrière d'énergie dans la surface d'énergie potentielle adiabatique explique d'une façon directe ces résultats inhabituels par le franchissement de la barrière thermique (processus (2) dans la **Figure 4.22b**). La décroissance des pics de PL Ex1 et Ex2 avec des énergies d'activations de 10 meV et de 15

meV donne un ordre de grandeur de la barrière d'énergie. Ces valeurs sont très proches de celles rapportées dans les alcali-halogénures.^{35, 36} Dans cette hypothèse, l'évolution thermique de la vitesse de déclin de la luminescence doit être dominée par le passage thermique à travers la barrière d'énergie.

La probabilité,

$$\frac{1}{\tau_{th}} = \nu e^{-E/k_B T} \quad \text{Eq. (4.6)}$$

rend compte de l'auto-piégeage de type Arrhenius à travers la barrière d'énergie E où ν est la constante de vitesse du processus.^{36, 37} Les taux de décroissances de PL de la **Figure 4.18** ont donc été affinés de la loi suivante,

$$1/\tau = 1/\tau_0 + \nu e^{-E/k_B T} \quad \text{Eq. (4.7)}$$

où $1/\tau_0 = 1/\tau_r + 1/\tau_t$ où $1/\tau_t$ est le taux de l'effet tunnel et $1/\tau_r$ est la probabilité de transition par recombinaison radiative à partir de l'état S (**Figure 4.22b**). Nous avons considéré que le terme $1/\tau_0$ est relativement indépendant de la température en comparaison avec $1/\tau_t$. Comme prévu, les résultats ont montré que les taux de décroissances de PL diminuent exponentiellement avec la température. Ce modèle, conduit aux valeurs d'énergies $E_1 = 11,5 \pm 0,6$ meV et $E_2 = 7,9 \pm 0,3$ meV, extraites à partir des évolutions thermiques de τ_1 et de τ_2 . Ces valeurs sont proches de celle obtenues à partir de l'affinement, à travers l'Eq. (4.1), de variations de l'intensité intégrée des pics Ex1 et Ex2, présentées dans la **Figure 4.10**.

D'autre part, nous avons remarqué précédemment, sur les **Figures 4.20** et **4.21**, qu'en augmentant la température et/ou l'énergie d'excitation, nous observions une augmentation relative de la composante BL1 de la bande large globale. Ce comportement inhabituel peut être expliqué comme résultant de l'auto-piégeage. Les excitons créés à haute énergie ont donc la possibilité de relaxer directement dans des états de l'auto-piégeage. En augmentant l'énergie d'excitation, la probabilité de la relaxation directe des excitons devient plus faible et l'augmentation de la température permet de passer au-dessus la barrière de potentiel (voir **Figure 4.22b**).

L'ensemble de ces résultats expérimentaux nous a permis de trouver une explication consistante avec l'hypothèse de l'auto-piégeage. Les deux bandes de PL BL1 et BL2 pouvant correspondre à des excitons auto-piégés sur deux différents sites, ayant deux barrières d'énergies différentes. La situation pouvant être, bien sûr, plus compliquée car le désordre structural peut conduire à l'existence d'une distribution d'énergie de barrières de potentiel, ce qui amène à l'obtention de bandes, comme c'est observé expérimentalement.

4.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude d'une nouvelle propriété des pérovskites hybrides 2D, qu'est l'émission de lumière blanche dans $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbBr}_4]$. Sous irradiation dans l'UV, ce matériau, qui absorbe à 3,19 eV, présente une émission très large, sous forme de gaussienne, de maximum situé à 2 eV, à température ambiante. Les spectres de PL présentent un comportement très complexe en fonction de la température : cette étude a montré d'une part que le maximum de l'émission large bande est obtenu à 100K et d'autre part, la présence de deux pics fins supplémentaires à 3,05 et 3,11 eV qui apparaissent en dessous de 90K et 40K, respectivement. Ces deux derniers ont été attribués à des excitons quasi-liés et libres, respectivement. Les énergies de liaisons excitoniques de ces deux pics ont été évaluées à 15 et 10 meV à travers l'étude de la variation thermique de leurs intensités.

Pour rechercher l'origine physique de l'émission de la lumière blanche, nous avons effectué des mesures de PL résolues en temps, en portant notre attention sur le comportement de la BL. Ces mesures ont montré que la BL peut être interprétée comme la somme de deux bandes (BL1 et BL2). Ces deux bandes ont montré elles même qu'elles dépendent à la fois de l'énergie d'excitation et de la température. Nous avons donc fixé deux hypothèses comme origine de l'émission de lumière blanche : l'émission des porteurs liés à des niveaux de défauts et l'émission d'états auto-piégés. En se basant sur la variation de l'intensité de la bande large en fonction de la puissance d'excitation, qui a montré une variation parfaitement linéaire, nous avons pu exclure la première hypothèse. L'origine la plus plausible pour l'émission de la bande large est donc celle d'excitons auto-piégés à cause de leur forte interaction avec le réseau. Les interactions exciton-distorsion du réseau (polarons), sont donc au cœur de cette problématique. Des études de PL sous pression par

exemple, pourraient se révéler très utiles pour mieux connaître les paramètres clefs qui gouvernent ce phénomène.

4.5 Références bibliographiques

1. U. S. D. Association, The Promise of Solid State Lighting for General Illumination. Optoelectronics Industry Development Association: Washington DC. (2002).
2. J. L. Wu, G. Gundiah and A. K. Cheetham, Chem. Phys. Lett. **441**, 250 (2007).
3. W. B. Im, N. George, J. Kurzman, S. Brinkley, A. Mikhailovsky, J. Hu, B. F. Chmelka, S. P. DenBaars and R. Seshadri, Adv. Mater. **23**, 2300 (2011).
4. S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma and Q. Y. Zhang, Mater. Sci. Eng. R **71**, 1 (2010).
5. E. R. Dohner, E. T. Hoke and H. I. Karunadasa, J. Am. Chem. Soc. **136** (5), 1718-1721 (2014).
6. E. R. Dohner, A. Jaffe, L. R. Bradshaw and H. I. Karunadasa, J. Am. Chem. Soc. **136** (38), 13154-13157 (2014).
7. T. Dammak, N. Fourati, H. Boughzala, A. Mlayah and Y. Abid, J. Lumin. **127** (2), 404-408 (2007).
8. D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C.R.Kagan, IBM J. Res. & Dev. **45** (1), 29-45 (2001).
9. S. Zhang, G. Lanty, J.-S. Lauret, E. Deleporte, P. Audebert and L. Galmiche, Acta Mater. **57** (11), 3301-3309 (2009).
10. N. Kitazawa, M. Aono and Y. Watanabe, Thin Solid Films. **518** (12), 3199-3203 (2010).
11. N. Kitazawa and Y. Watanabe, J. Phys. Chem. Solids. **71** (5), 797-802 (2010).
12. K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida and N. Miura, Solid State. Commun. **127** (9-10), 619-623 (2003).
13. T. Kenichiro, T. Takayuki, K. Takashi, U. Kenichi, E. Kazuhiro, U. Tsutomu, A. Keisuke, U. Kazuhito and M. Noboru, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (8R), 5923 (2005).
14. T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, Phys. Rev. B. **42** (17), 11099-11107 (1990).
15. S. Zhang, P. Audebert, Y. Wei, A. Al Choueiry, G. Lanty, A. Bréhier, L. Galmiche, G. Clavier, C. Boissière, J.-S. Lauret and E. Deleporte, Materials. **3** (5), 3385-3406 (2010).
16. N. Kitazawa, M. Aono and Y. Watanabe, Mater. Chem. Phys. **134** (2), 875-880 (2012).

17. N. Kitazawa, M. Aono and Y. Watanabe, *Mater. Chem. Phys.* **134** (2-3), 875-880 (2012).
18. Z. Y. Cheng, H. F. Wang, Z. W. Quan, C. K. Lin, J. Lin and Y. C. Han, *J. Cryst. Growth.* **285** (3), 352-357 (2005).
19. T. Goto, N. Ohshima, G. A. Mousdis and G. C. Papavassiliou, *Solid State. Commun.* **117**, 13 (2001).
20. J.-i. Fujisawa and T. Ishihara, *Phys. Rev. B.* **70** (20), 205330 (2004).
21. D.-S. Jiang, H. Jung and K. Ploog, *J. Appl. Phys.* **64** (3), 1371-1377 (1988).
22. K. Gauthron, J. S. Lauret, L. Doyennette, G. Lanty, A. Al Choueiry, S. J. Zhang, A. Brehier, L. Largeau, O. Mauguin, J. Bloch and E. Deleporte, *Opt. Express.* **18** (6), 5912-5919 (2010).
23. W. Kong, Z. Ye, Z. Qi, B. Zhang, M. Wang, A. Rahimi-Iman and H. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (25), 16405-16411 (2015).
24. C. Wehrenfennig, M. Liu, H. J. Snaith, M. B. Johnston and L. M. Herz, *APL Materials.* **2** (8), 081513 (2014).
25. K. Wu, A. Bera, C. Ma, Y. Du, Y. Yang, L. Li and T. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (41), 22476-22481 (2014).
26. M. A. Reshchikov and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **97** (6), - (2005).
27. M. McCluskey and S. Jokela, *J. Appl. Phys.* **106** (7), 071101 (2009).
28. I. Y. Fugol, *Adv. Phys.* **27** (1), 1-87 (1978).
29. V. G. Plekhanov, *Progress in Mater. Science.* **49** (6), 787-886 (2004).
30. Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* **26** (1), 29-44 (1961).
31. R. T. Williams and K. S. Song, *J. Phys. Chem. Solids.* **51** (7), 679-716 (1990).
32. M. Iwanaga and T. Hayashi, *J. Lumin.* **102-103** (0), 663-668 (2003).
33. A. Lushchik, M. Kirm, C. Lushchik, I. Martinson and G. Zimmerer, *J. Lumin.* **87-89** (0), 232-234 (2000).
34. A. Stoneham, J. Gavartin, A. Shluger, A. Kimmel, D. M. Ramo, H. Rønnow, G. Aeppli and C. Renner, *J. Phys. Cond Matter.* **19** (25), 255208 (2007).
35. T. v. Khiem and A. Nouailhat, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 127 (1981).
36. H. Nishimura, C. Ohhigashi, Y. Tanaka and M. Tomura, *J. Phys. Soci. Jpn.* **43** (1), 157-163 (1977).

37. A. Matsui, K.-i. Mizuno, N. Tamai and I. Yamazaki, Chem. phys. **113** (1), 111-117 (1987).

Chapitre 5 : Prospectives : Etude des propriétés optiques des pérovskites hybrides mixtes de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$

5.1 Introduction

Dans les deux chapitres précédents, nous avons étudié les propriétés optiques et structurales des pérovskites hybrides $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$. En particulier, dans $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, nous avons observé une forte émission de lumière blanche, sur toute la gamme de température allant de 10 à 300K, avec un maximum d'émission à 100K. Cependant, pour $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$, l'émission à large bande a été observée en-dessous de 130K. Nous avons relié l'origine de cette émission large bande au phénomène d'auto piégeage des excitons activés et stabilisés par la présence de transitions de phases structurales, révélées par des études cristallographiques en fonction de la température.

Vu l'originalité de cette problématique, et dans le but d'aller plus loin dans la compréhension de l'origine physique de l'émission de lumière blanche dans les perovskites hybrides, nous présentons dans ce chapitre les propriétés optiques de systèmes mixtes de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ avec $(0 < x < 4)$, en établissant le lien avec leurs propriétés structurales présentées dans le chapitre 2.

5.2 Etude des propriétés optiques des perovskites hybrides mixtes de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$

L'étude des propriétés optiques des pérovskites hybrides "pures", $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, a montré des comportements de PL très différents, principalement à température ambiante, mettant en évidence l'effet de la substitution de l'halogène. Cette différence nous a donné l'idée de synthétiser des pérovskites hybrides "mixtes" (des matériaux qui contiennent à la fois les deux halogènes Br et I avec des taux variables) de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ avec $0 < x < 4$, afin d'étudier leurs propriétés structurales et optiques. Dans la suite nous commençons par les investigations optiques.

5.2.1 Etude par absorption optique

Les mesures des spectres d'absorptions optiques, à température ambiante, effectuées sur des couches minces de pérovskites mixtes de formule générale $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ avec $0 \leq x \leq 4$, sont présentées sur la **Figure 5.1**. Des bandes d'absorption excitoniques intenses, observées entre 2,440 eV et 3,190 eV, résultent d'excitons 2D confinés dans les puits quantiques inorganiques PbX_6 ($X = I, Br$), et sont attribuées à des transitions électroniques à partir des états $Pb(6s)$ de la BV vers les états $Pb(6p)$ de la BC.¹⁻⁴ A plus haute énergie, des bandes d'absorption beaucoup plus larges situées au-dessus de 3,21 eV ont été observées. Ces dernières sont dues à des transitions électroniques HOMO-LUMO.^{5,6}

D'autre part, les spectres d'absorption montrent des changements significatifs en positions et en largeurs à mi-hauteurs des pics excitoniques, en fonction du taux de substitution de l'iode par le brome (**Figure 5.2**). En effet, l'augmentation de la concentration de brome est accompagnée par un décalage monotone vers le bleu de la position du maximum des bandes d'absorption excitoniques (**Figure 5.2a**). Cette évolution linéaire confirme que la structure de bandes a été affectée par substitution de l'halogène. En outre, pour les cristaux $PbBr_2$, la partie supérieure de la BV est composée d'un mélange entre les orbitales $Pb(6s)$ et $Br(4p)$, et la partie inférieure de la BC est formée seulement de l'orbitale $Pb(6p)$. D'autres part, on sait que le degré d'hybridation de l'orbitale $I(5p)$ dans l'orbitale

Pb(6s) détermine la position du maximum de la bande d'absorption excitonique du système $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ puisque le niveau d'énergie de l'orbitale I(5p) est inférieure à celui de Pb(6s). Le décalage des spectres vers le bleu en fonction du taux de brome peut donc être expliqué par la structure de la BV composée des orbitales Pb(6s) hybridées par les orbitales I(5p) et Br(4p)^{7,8} (**Figure 5.3**).

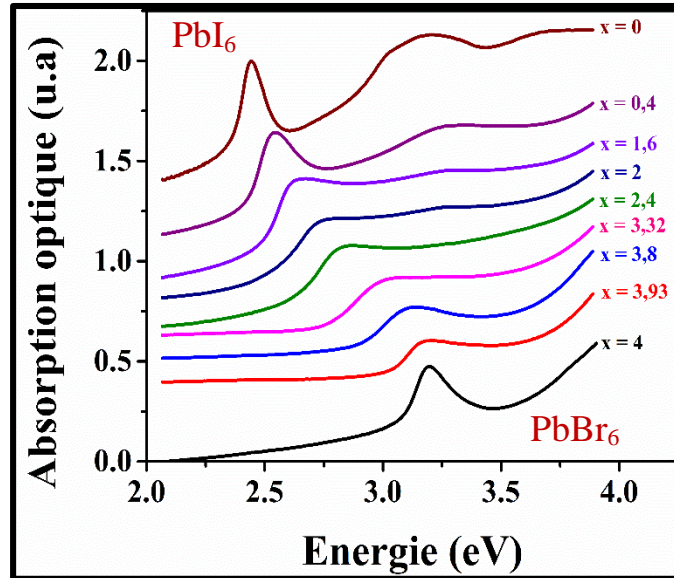


Figure 5-1. Spectres d'absorption optique de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ où $0 \leq x \leq 4$, mesurés à température ambiante.

L'étude de la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics d'absorption excitoniques en fonction du taux du brome (x) montre un élargissement continu jusqu'à la composition $x = 2$ (~ 440 meV), qui correspond au maximum d'inhomogénéité structurale (**Figure 5.2b**). Ainsi, lorsque le brome devient majoritaire, la FWHM diminue progressivement pour revenir à une valeur du même ordre de grandeur que celle du système pur à base d'iode. Ce comportement est très similaire à celui observé dans des pérovskites hybrides homologues $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2[Pb(Br,I)_4]$,⁷ $PPI_{4(1-x)}Br_x$,⁸ et $PPBr_{4(1-x)}Cl_x$.⁸

Dans certains semi-conducteurs inorganiques, comme (Ga,Al)As, (Cd,Zn)Se et (Cd,Hg)Te, l'élargissement des bandes d'absorption excitonique a été lié aux effets du désordre structural.⁹⁻¹¹ De nombreux travaux traitant des effets du désordre sur le comportement excitonique ont été basés sur l'hypothèse que les excitons ressentent le potentiel du cristal à

l'intérieur d'un volume critique, qui est liée à l'extension spatiale des quasi-particules. Nous considérons que les effets du désordre sur les propriétés des quasi-particules pourrait découler de la fluctuation statistique de la composition dans le volume occupé par l'exciton. Nous pensons ainsi que la distribution des atomes de Br et I est uniforme dans l'échantillon. Dans ce cas, les atomes de Br et I sont répartis aléatoirement à l'intérieur des couches inorganiques. Cette hypothèse est très probable car s'il y avait présence d'agrégats d'atomes de Br ou I dans la structure cristalline du matériau, nous aurions dû observer sur les spectres d'absorption optiques de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$ deux pics d'émission excitoniques distincts, correspondant à l'absorption de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, ce qui n'est pas le cas. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude cristallographique présentée dans le chapitre 2, qui a prouvé l'absence de séparation de phase dans les monocristaux mixtes ainsi que dans les couches minces. En effet, la substitution progressive de l'iode par le brome induit une diminution de la distribution des distances Pb-X (principalement dans le plan basal), les octaèdres PbX_6 deviennent moins comprimés et la différence entre les quatre distances basales Pb-X augmente (voir **Figure 2.14**, chapitre 2). Ceci correspond à la gamme de composition ($0 < x < 2$) où la largeur du pic d'absorption excitonique augmente. Un changement brutal de comportement se produit à la limite entre $x = 2$ et $x = 2,4$, la valeur de FWHM atteint son maximum avant de diminuer progressivement avec x , et par suite l'inhomogénéité au niveau de la structure diminue aussi.

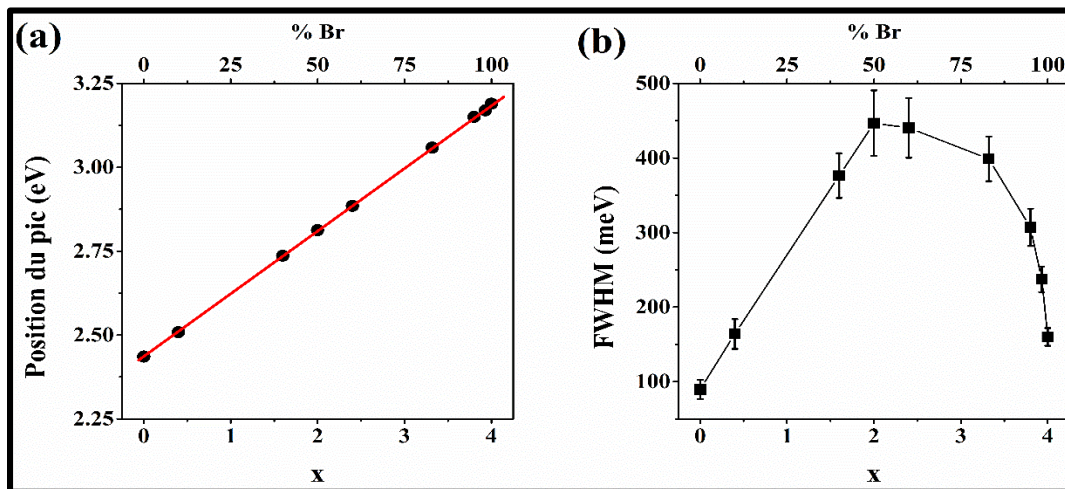


Figure 5-2. Variation (a) de la position et (b) de la FWHM du pic d'absorption excitonique en fonction du taux de dilution, x , de l'iode par le brome, à température ambiante.

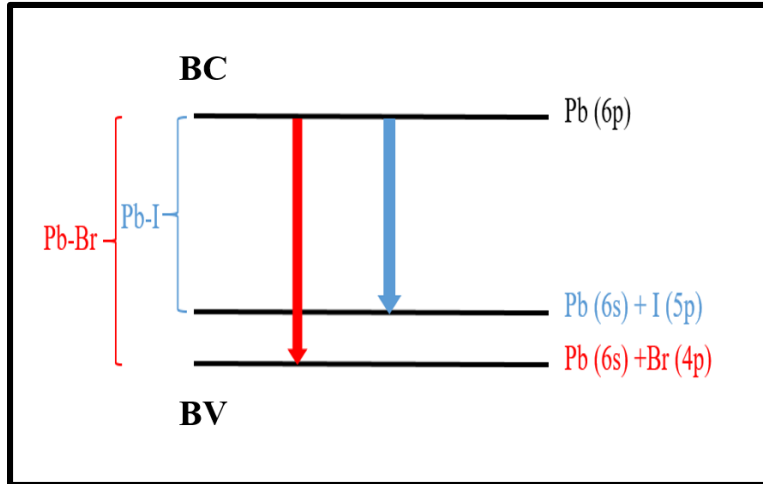


Figure 5-3. Représentation schématique des niveaux d'énergie associés aux orbitales Pb-I et Pb-Br.

5.2.2 Etude des propriétés de photoluminescence

5.2.2.1 Etude des propriétés de PL à température ambiante

La **Figure 5.4** montre les spectres de PL des couches minces de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$, à température ambiante. Tous les échantillons ont été excités avec une irradiation à 3,815 eV (325 nm). Une forte émission dans le visible est observée pour tous les matériaux mixtes, ce qui est typique des pérovskites hybrides 2D, celle-ci résultant de la recombinaison radiative des excitons confinés dans les puits quantiques inorganiques.² Dans ces couches de pérovskites, les excitons de plus basse énergie se résultent des transitions électroniques de la BC formée par des états Pb(6p) vers la BV constituée des états hybridées des orbitales Pb(6s) et I(5p). Dans le cas de liaisons Pb-Br, la BC est due aussi à l'état Pb(6p), mais la BV combine les orbitales Pb(6s) et du Br(4p) (voir **Figure 5.3**). Comme l'énergie des états Br(4p) est inférieure à celle des états I(5p), les transitions excitoniques de type Pb-Br ont lieu à des énergies plus élevés que celles du type Pb-I, comme cela est déjà observé expérimentalement pour les deux matériaux purs, $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ et $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$. Dans les pérovskites hybrides mixtes $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$, le fait de n'avoir qu'un seul pic excitonique de PL de type Pb-I, est probablement le résultat de la relaxation rapide des excitons de type Pb-Br vers des énergies plus faibles, dominés par des états excitoniques de type Pb-I.^{12,13}

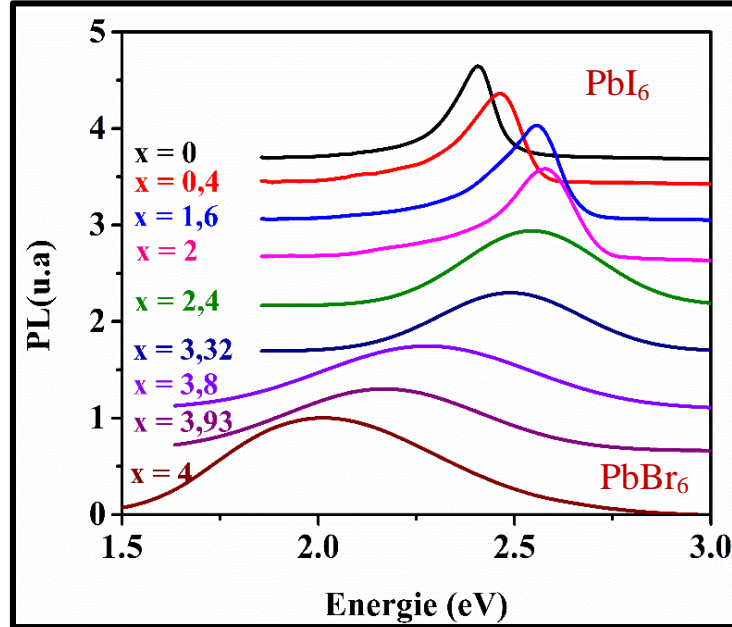


Figure 5-4. Variation des spectres de PL en fonction de la composition x , à température ambiante.

Nous avons constaté que les propriétés de PL de ces mixtes sont également influencées par la substitution de l'halogène. Des changements significatifs sont clairement observés dans l'évolution de la position du maximum d'émission et de sa largeur à mi-hauteur en fonction du taux de brome (**Figure 5.5**). En effet, le pic excitonique se décale progressivement vers le bleu dans l'intervalle $0 < x \leq 2$ et atteint son maximum à la composition $x = 2$ avant qu'il se décale graduellement vers le rouge. Du côté de la largeur, elle augmente continûment avec le taux de brome. Cependant, une faible anomalie est observée au voisinage de la composition $x = 2$. Celle-ci, tout comme le changement de régime de la position de raie se corrèle bien avec la présence d'une transition de phase structurale $Pbca \rightarrow Cmc21$, en $x = 2$, mise en évidence par l'étude cristallographique (voir **Section 2.2.2.3** du chapitre 2).

En se basant sur les données expérimentales des **Figures 5.2a** et **5.5**, nous avons étudié, la variation du décalage de Stokes en fonction du taux de brome. En effet, ce décalage augmente exponentiellement avec l'augmentation du taux de substitution de l'Iode par le Brome. Ce fort décalage de Stokes (compris entre 90 à 550 meV) observé dans toute la série

de pérovskites hybrides mixtes peut nous renseigner sur la nature des excitons. Ce résultat écarte la possibilité d'avoir des excitons de nature libre, où le décalage de Stokes est comparable avec $k_B T = 26$ meV. Probablement, ces pics de PL peuvent être le résultat de l'émission des porteurs liés à des niveaux de défauts comme ils peuvent résulter de l'auto-piégeage des porteurs. Ce décalage de Stokes élevé a été déjà observé dans les systèmes mixtes et a été attribué à l'effet du désordre structural engendré par la répartition spatiale des deux types d'halogènes dans les couches inorganiques de la structure des pérovskites hybrides mixtes,^{7, 14} autrement aux fluctuations spatiales de composition.

La présence d'un changement au niveau d'une telle structure cristalline provoque naturellement un changement au niveau des propriétés optiques du matériau.^{4, 15-20} En outre, dans le cas où le brome est majoritaire, nous avons obtenu une émission très large, à température ambiante (**Figure 5.5**) qui ressemble beaucoup à celle du matériau pur, $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, que nous avons étudié dans le **chapitre 4**. Nous avons donc étudié l'évolution de l'intensité intégrée de la BL en fonction du taux de brome (**Figure 5.6a**). Cette étude a montré que la BL apparaît uniquement lorsque le brome commence à devenir majoritaire, c'est-à-dire à partir de la composition $x = 2$. Au-delà de cette composition l'intensité intégrée de la BL augmente et sature (aux fluctuations près).

L'information importante que nous en tirons est que l'émission de la BL n'est détectable que dans le cas du groupe d'espace $Cmc2_1$, où la distorsion des octaèdres inorganiques PbX_6 est beaucoup plus élevée. En effet, la variation de l'intensité intégrée de la BL en fonction de la composition est très similaire à celle du paramètre de distorsion angulaire ϵ , des octaèdres inorganiques présentée sur la **Figure 5.6b**. La BL n'existe que lorsque la distorsion des octaèdres est importante et son intensité augmente avec l'augmentation de ϵ , comme le montre le tracé de la **Figure 5.6c**, où nous avons porté l'évolution de l'intensité intégrée de la BL en fonction du paramètre de distorsion angulaire ϵ . Une variation parfaitement linéaire est observée ce qui confirme que l'émission de lumière blanche est parfaitement corrélée à la distorsion angulaire du réseau d'octaèdres inorganiques. Cette distorsion provoque la déformation du réseau cristallin, et par conséquent influence la structure de bandes de la pérovskite hybride. Dans ce cas, la probabilité de l'auto-piégeage des porteurs (excitons,

trou, électrons ...) augmente via un processus de type polaronique (C'est un état qui décrit une particule composite constituée de l'électron ou trou en interaction avec des phonons).

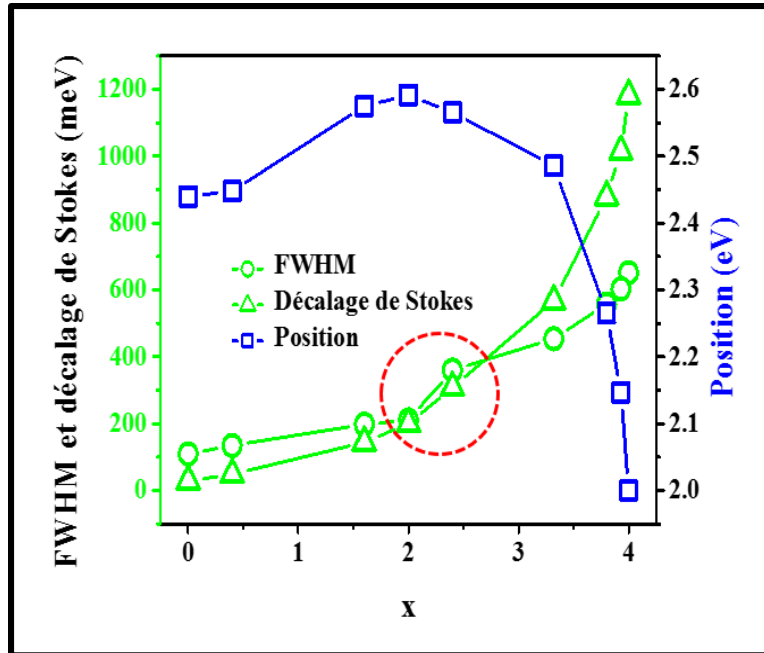


Figure 5-5. Variation de la position (carrés), de la largeur à mi-hauteur (cercles) et du décalage de Stokes (triangles) du pic excitonique en fonction du taux de brome, x .

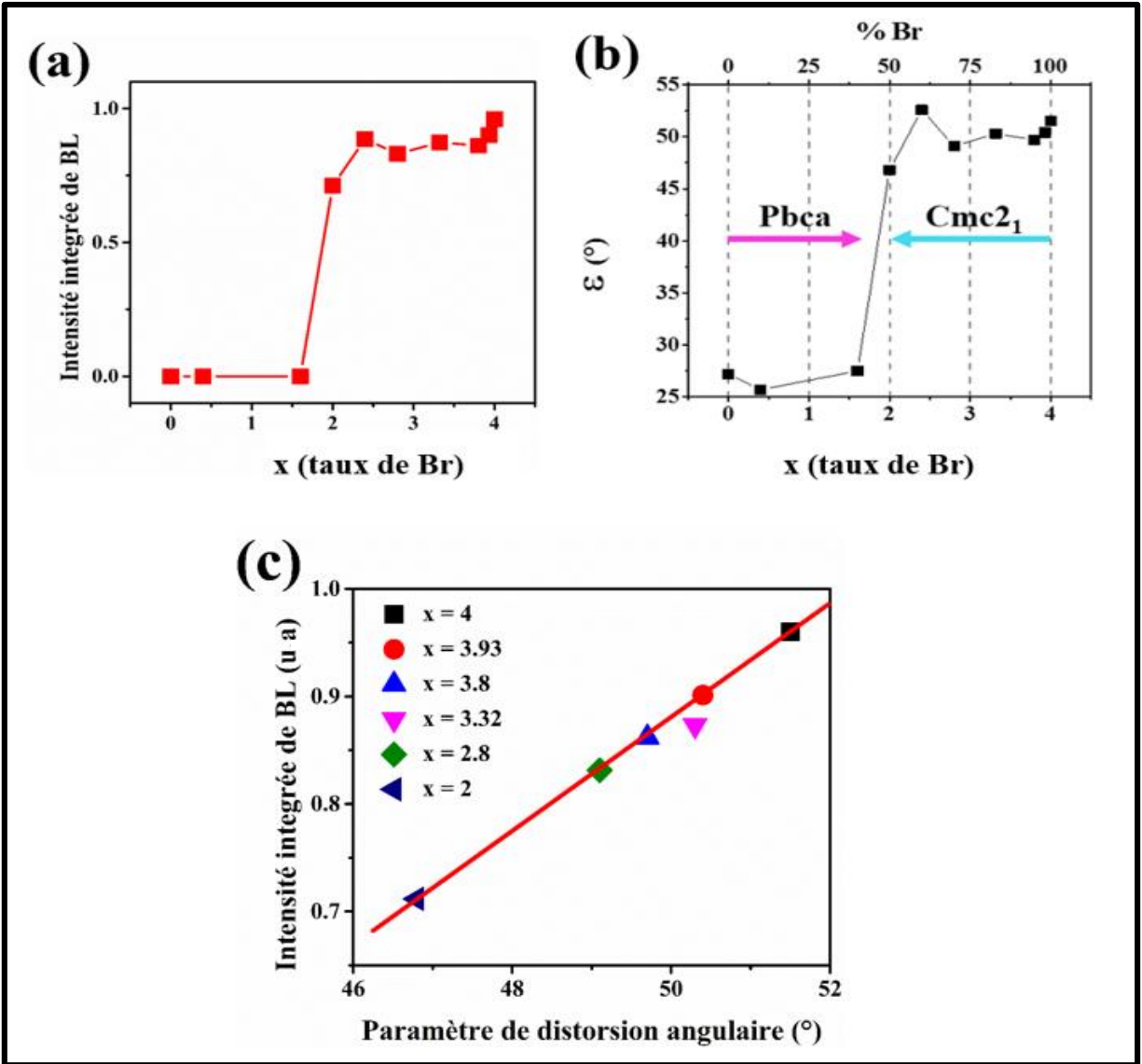


Figure 5-6. (a) Evolution de l'intensité intégrée de la BL, et (b) du paramètre de distorsion angulaire ϵ en fonction du taux de brome, x . (c) La variation de l'intensité intégrée de la BL en fonction du paramètre de distorsion angulaire ϵ pour chaque composition montrant la corrélation parfaite entre comportements optiques et structuraux.

5.2.2.2 Etude des propriétés de PL à basse température

Les spectres de PL des couches minces de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_{4-x}Br_x]$, mesurés à 10K, sont présentés sur la **Figure 5.7**. Pour plus de clarté, nous avons présenté séparément les gammes haute et basse énergie. Rappelons que pour le matériau pur $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$, le spectre de PL mesuré à 10K montre l'apparition de deux pics excitoniques supplémentaires situés à

3,05 eV et 3,11 eV (voir **Figure 4.9a** dans le chapitre 4). Ces deux pics ont été attribués à des excitons liés et libres, respectivement. De même, pour la pérovskite hybride $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$, deux pics supplémentaires de PL apparaissent à 10K. Le premier est une bande large située à 1,97 eV et le second, beaucoup plus intense, est située vers 2,37 eV (voir **Figure 3.14** dans le chapitre 3). Ainsi, dans les pérovskites mixtes, nous avons obtenu des pics de PL supplémentaires à basse température. En effet, l'émission à bande large a été observée dans toute la série des composés mixtes mais avec des variations remarquables au niveau de la position et de l'intensité (**Figure 5.7a**). De plus, un dédoublement du pic excitonique a été aussi observé dans la majorité de ces matériaux (**Figure 5.7b**).

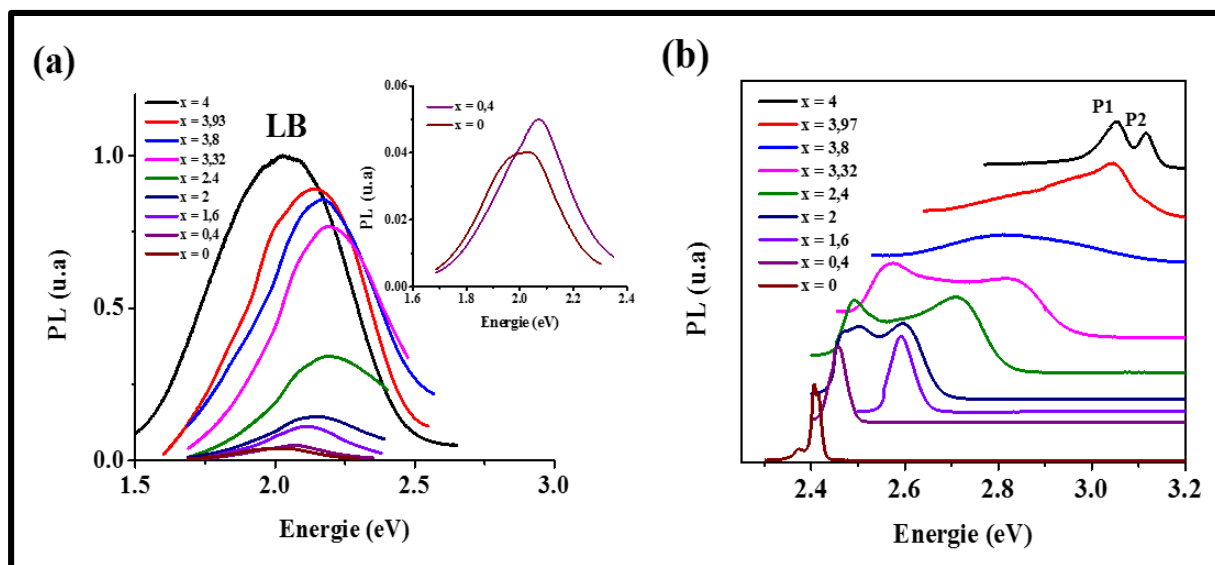


Figure 5-7. Variation des spectres de PL en fonction de la composition x , à 10K. Les gammes (a) basses et (b) hautes énergies sont séparées pour plus de clarté de l'exposé.

L'évolution de la position des différents pics de PL en fonction du taux de dopage est montrée dans la **Figure 5.8**, qui indique que les pics P1 et P2 se décalent vers le bleu en augmentant le taux de Brome. Cependant, une anomalie claire a été observée au voisinage de la composition $x = 2$, plus précisément entre $x = 2$ et $x = 2,4$. La BL se décale vers les hautes énergies, entre les compositions $x = 0$ et $x = 2$ puis son énergie diminue dramatiquement dans la zone riche en Br. Nous pouvons donc déduire aussi que la position de la BL est probablement affecté par une transition de phase structurale entre les compositions $x = 2$ et $x = 2,4$, qui cause un changement au niveau de la structure de ces matériaux. D'autre part,

une évolution importante de l'intensité intégrée de la BL a été observée (**Figure 5.9**). Celle-ci augmente faiblement en fonction de x en-dessous de la composition $x = 2$, avant de changer de régime et de croître fortement en fonction du taux de brome lorsqu'il devient majoritaire. Tout porte à croire que les propriétés optiques de notre système se comportent comme celle de $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbI_4]$ lorsque l'Iode est majoritaire et comme $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ lorsque le brome est majoritaires. Des investigations de DRX sur des monocristaux du système mixte sont en cours pour déterminer ses structures cristallines à basse température.

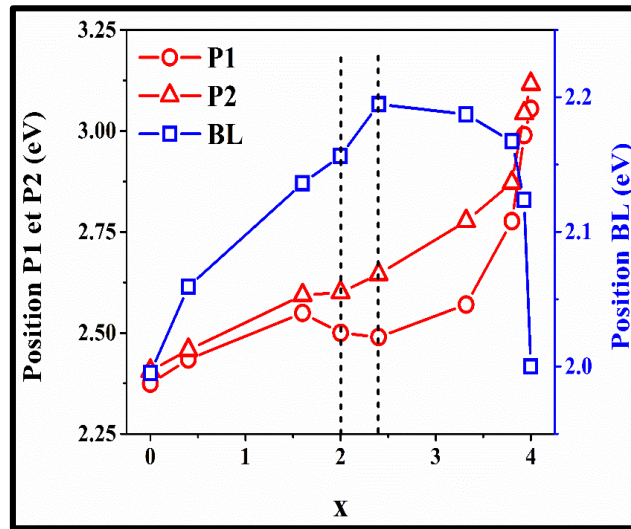


Figure 5-8. Variation des positions des pics de PL "P1", "P2" et "BL" en fonction de x . Remarque la présence d'un changement de régime entre les compositions $x = 2$ et $x = 2,4$.

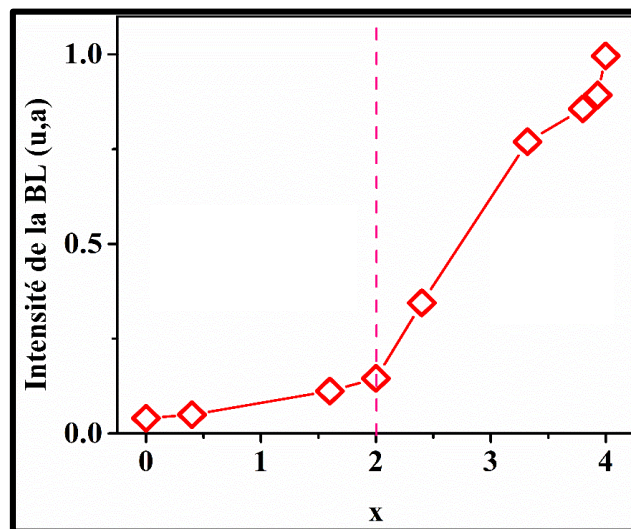


Figure 5-9. Evolution de l'intensité intégrée de la BL en fonction du taux de brome, x .

5.3 Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre les résultats de l'étude des propriétés optiques (absorption optique et PL) obtenus sur les pérovskites mixtes de formule $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_{4-x}\text{Br}_x]$ ($0 < x < 4$). D'une part, cette étude a prouvé la corrélation entre la structure du matériau et ses propriétés optiques. Un changement de groupe d'espace a été observé en fonction du taux de substitution de l'iode par le brome pour $x = 2$. Lorsque le brome est majoritaire, les spectres de PL ont montré la présence d'une bande très large, ce qui a été corrélé avec la variation du paramètre de distorsion des octaèdres inorganiques PbX_6 dans la phase $\text{Cmc}2_1$.

En faisant le lien entre la structure du matériau et ses propriétés excitoniques, nous déduisons que la forte distorsion des octaèdres PbX_6 dans le groupe d'espace $\text{Cmc}2_1$ augmente la population de pièges, ce qui favorise la probabilité de l'auto piégeage des porteurs et conduit à une bande de PL très large.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre prouve indéniablement que les propriétés structurales des pérovskites hybrides modulent leurs structures de bande, conduisant à des changements significatifs dans leurs propriétés optiques. Cependant, l'étude présentée dans ce chapitre doit être complétée par des investigations structurales et optiques supplémentaires, en fonction de la température et gagnerait aussi à étendre ces études aux effets de pression.

5.4 Références bibliographiques

1. T. Ishihara, J. Lumin. **60-61** (0), 269-274 (1994).
2. T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, Phys. Rev. B. **42** (17), 11099-11107 (1990).
3. A. Yangui, D. Garrot, J.-S. Lauret, A. Lussion, G. Bouchez, E. Deleporte, S. Pillet, E.-E. Bendeif, M. Castro, S. Triki, Y. Abid and K. Boukheddaden, J. Phys. Chem. C. (2015).
4. A. Yangui, S. Pillet, D. Garrot, S. Triki, Y. Abid and K. Boukheddaden, J. Appl. Phys. **117** (11), 115503: 115501-115509 (2015).

5. S. Zhang, P. Audebert, Y. Wei, J.-S. Lauret, L. Galmiche and E. Deleporte, *J. Mater. Chem.* **21** (2), 466 (2011).
6. M. Hirasawa, T. Ishihara and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (10), 3870-3879 (1994).
7. N. Kitazawa, *Mater. Sci. Eng. B.* **49** (3), 233-238 (1997).
8. G. Lanty, K. Jemli, Y. Wei, J. Leymarie, J. Even, J.-S. Lauret and E. Deleporte, *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (22), 3958-3963 (2014).
9. A. A. Mbaye, F. Raymond and C. Vérié, *Solid State. Commun.* **50**, 459 (1984).
10. A. A. Mbaye, F. Raymond and C. Vérié, *Phys. Rev. B.* **30**, 909 (1984).
11. Y. V. Korostelin, P. V. Shapkin, L. G. Suslina, A. G. Areshkin, L. S. Markov and D. L. Fedorov, *Solid State. Commun.* **69**, 789 (1989).
12. T. Dammak, S. Elleuch, H. Bougzhala, A. Mlayah, R. Chtourou and Y. Abid, *J. Lumin.* **129** (9), 893-897 (2009).
13. H. Abid, A. Samet, T. Dammak, A. Mlayah, E. K. Hlil and Y. Abid, *J. Lumin.* **131** (8), 1753-1757 (2011).
14. N. Kitazawa, M. Aono and Y. Watanabe, *Mater. Chem. Phys.* **134** (2-3), 875-880 (2012).
15. H. Abid, A. Trigui, A. Mlayah, E. K. Hlil and Y. Abid, *Results. Phys.* **2**, 71-76 (2012).
16. M. Koubaa, T. Dammak, D. Garrot, M. Castro, E. Codjovi, A. Mlayah, Y. Abid and K. Boukheddaden, *J. Appl. Phys.* **111** (5), 053521: 053521-053510 (2012).
17. K. Pradeesh, J. J. Baumberg and G. Vijaya Prakash, *J. Appl. Phys.* **111** (1), 013511 (2012).
18. S. Ahmad, J. J. Baumberg and G. Vijaya Prakash, *J. Appl. Phys.* **114** (23), 233511: 233511-233518 (2013).
19. W. Kong, Z. Ye, Z. Qi, B. Zhang, M. Wang, A. Rahimi-Iman and H. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (25), 16405-16411 (2015).
20. K. Wu, A. Bera, C. Ma, Y. Du, Y. Yang, L. Li and T. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (41), 22476-22481 (2014).

Conclusion générale

Les travaux de recherches présentés dans ce manuscrit sont divisés en deux grandes parties :

La première partie est consacrée à l'étude de la variation des propriétés excitoniques provoquée par une transition de phase structurale. Pour cela, nous avons choisi le $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$, un matériau hybride à 2D qui présente différents types de transitions structurales en fonction de la température. Vu que les excitons sont moins stables à haute température nous avons choisi d'étudier séparément les gammes basse et haute température. Nous avons commencé par décrire et discuter les propriétés excitoniques de $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$, à température ambiante, sur la base de mesures d'absorption optique et de PL. Le spectre d'absorption optique a montré la présence d'une bande d'absorption centrée autour de 2,440 eV, due aux excitons confinés dans les puits quantiques inorganiques PbI_6 et celui de PL est caractérisé par deux pics situés à 2,410 eV "P1" et 2,242 eV "P2". Les valeurs des décalages de Stokes, nous a aidés à attribuer le premier pic aux recombinaisons radiatives des excitons libres et le deuxième à des excitons liés à des défauts. D'autre part, la mesure de l'absorption optique à 10K, nous a permis de déduire une valeur de l'énergie de liaison excitonique de l'ordre de ~ 355 meV. Cette valeur élevée qui résulte du confinement diélectrique, a été confirmée par l'étude de la variation thermique de l'intensité intégrée du pic de PL "P1". Dans l'étape d'après, nous avons étudié les changements des propriétés excitoniques de notre matériau en fonction de la température dans la gamme [10 : 300] K. L'étude de la variation thermique des spectres d'absorption optique a montré des changements remarquables au niveau de la largeur à mi-hauteur du pic excitonique au voisinage de 40 et 130K, que nous avons attribué à la présence des transitions de phase structurales à ces températures. L'effet de ces transitions a été clairement observé dans le comportement thermique des spectres de PL. En effet, l'étude des spectres d'émission à basse température a montré l'apparition de deux pics de PL supplémentaires. Une bande de PL très large (BL) dont le maximum est centré vers 1,97 eV, à 10K, fait son apparition en

dessous de 130K. Un autre pic de PL fin à 2,336 eV (P3), est détecté en-dessous de 40K. Nous avons lié l'apparition de ces deux bandes de PL à la présence de deux transitions de phases structurales à ces températures. D'autre part, l'étude de la variation de l'intensité et de la position en énergie de chaque pic de PL a montré des anomalies claires aux températures de transitions. La présence de ces transitions de phase a été confirmée par une étude approfondie de diffraction X sur poudre et sur monocristal, qui a relevé, en particulier, l'existence d'une transition structurale commensurable – incommensurable autour de 130K. Celle-ci affecte clairement la structure de bande du matériau. Enfin, nous avons étudié les propriétés optiques de $(C_6H_{11}NH_3)_2PbI_4$ à haute température (entre 300K et 350K) à travers des mesures de réflectivité diffuse et d'ellipsométrie spectroscopique. Par deux fois, nous avons confirmé la présence du pic excitonique d'absorption à 2,440 eV. Par contre, son comportement non monotone en fonction de la température a suggéré la présence d'une transition de phase structurale vers 335 K. Celle-ci a été confirmée par les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de diffraction des rayons-X sur monocristal, permettant d'identifier la nature ordre-désordre de cette transition structurale. Tout au long de ce chapitre, nous n'avons cessé d'apporter la preuve de l'influence de la structure sur les propriétés de PL des pérovskites hybrides. Au-delà de ce constat, il faut maintenant arriver à établir le lien direct entre l'évolution de la structure de bande par suite des changements, ce qui ne peut se faire dans un premier temps qu'à travers des calculs de chimie quantique, type DFT périodique. Ce type de développements est extrêmement utile, car une meilleure connaissance de la corrélation structure-propriétés optiques pourrait conduire à agir sur la structure de manière à obtenir une propriété optique souhaitée.

La deuxième partie de la thèse a été consacrée à l'étude d'une nouvelle propriété des pérovskites hybrides 2D qu'est l'émission de la lumière blanche. Nous avons découvert, en effet de façon fortuite, que le composé $(C_6H_{11}NH_3)_2[PbBr_4]$ émettait de la lumière blanche, sous irradiation dans l'ultraviolet. Ce matériau qui absorbe à 3,19 eV, présente une émission très large (de forme Gaussienne) dont le maximum se situe à 2 eV, à température ambiante. Les spectres de PL présentent un comportement très complexe avec la température. Le maximum d'émission de la bande large est localisé à 100K et nous avons noté la présence de deux pics fins supplémentaires à 3,05 et 3,11 eV en-dessous de 90K et 40K, attribués à des

excitons quasi-liés et libres, respectivement. Il est intéressant de faire remarquer que le comportement thermique de ces deux pics est fortement lié à celui de la bande large : Ces deux derniers disparaissent au moment où l'émission de la bande large devient maximale. Pour rechercher l'origine physique de l'émission de lumière blanche, nous avons effectué des mesures de PL résolues en temps, en se concentrant sur le comportement de la bande large. Ces mesures ont montré que la bande large présente une structure fine, composé d'au moins deux bandes (BL1 et BL2) qui elles même dépendent de l'énergie d'excitation et de la température. Nous avons retenu deux hypothèses pour l'origine de l'émission de la lumière blanche : l'émission des porteurs liés à des niveaux de défauts et/ou l'émission d'états auto-piégés. La variation de l'intensité de la bande large en fonction de la puissance d'excitation a conduit à une variation parfaitement linéaire, ce qui exclut la première hypothèse et renforce la seconde comme la plus plausible. Une étude théorique très récente, basée sur des calculs de structure de bande est venue confirmer le mécanisme de l'auto piégeage comme étant à l'origine de l'émission de la lumière blanche. Il apparait, en effet, que l'interaction exciton-distorsion du réseau conduit à la formation d'un polaron.

Pour vérifier le rôle important joué par l'halogène, nous avons effectué l'étude des propriétés d'absorption optique et de PL sur des pérovskites hybrides mixtes de formule $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_{4-x}\text{Br}_x]$ ($0 \leq x \leq 4$). Ces cristaux ont été préparés spécifiquement dans le cadre de cette thèse. Les résultats obtenus suggèrent l'existence d'un lien étroit entre la structure cristalline des matériaux et leur réponse de PL. De ce fait, un changement de groupe d'espace a été observé, en fonction du taux de substitution de l'iode par le brome. La structure cristalline change de PbcA à Cmc2₁, précisément entre les compositions $x = 1,6$ et $x = 2$. Vu que la distorsion des octaèdres inorganiques PbX_6 ($X = \text{I}$ ou/et Br) est beaucoup plus élevée dans le cas du groupe d'espace Cmc2₁, les spectres de PL ont montré une émission très large. Il est donc assez clair que la forte distorsion des octaèdres inorganiques dans la phase Cmc2₁ augmente la population de pièges dans le matériau, ce qui augmente la probabilité de l'auto piégeage des excitons conduisant ainsi à une bande d'émission très large. Il est donc très intéressant de trouver le moyen de contrôler l'apparition de ce type de distorsion structurale, autrement que par la température, pour pouvoir contrôler cette émission large bande.

Perspectives

Les travaux de recherches présentées dans ce manuscrit méritent d'être poursuivis par un certain nombre de travaux supplémentaires. Nous en citons quelques-uns dans ce qui suit :

- Rendement quantique de la photoluminescence : vu l'importance et l'originalité de l'émission de la lumière blanche dans les pérovskites hybrides, il est indispensable de mesurer le rendement quantique de la PL dans la pérovskite hybride $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbBr}_4]$.
- Les études thermiques des propriétés de PL présentées dans ce manuscrit suggèrent que le rendement de cette émission est maximal vers 100K. Ce résultat, qui présente un excellent accord avec ceux de Dohner et al. alors même que les matériaux sont totalement différents (hormis la partie inorganique), nous amène au second objectif : décaler le maximum de l'émission de la lumière blanche à la température ambiante. Il est par conséquent très important de voir ce qui se passe exactement à 100K. Il est en particulier fort probable que cette température corresponde à un maximum de désordre orientationnel des octaèdres PbBr_6 ; une piste à creuser.
- Synthèse de nouvelles pérovskites hybrides en vue d'obtenir une émission plus forte de la lumière blanche à température ambiante : jusqu'à ce jour, l'émission de lumière blanche est observée uniquement dans des pérovskites hybrides basées sur des molécules organiques non symétriques et assez courtes ; cyclohexylamine, N-méthylethanediamine et 2,2'-(Ethylendioxy)bis(éthylamine). Il est donc important de synthétiser des pérovskites hybrides basées sur des molécules organiques symétriques pour voir l'effet de la polarisation sur l'émission de lumière blanche.
- Approfondir l'étude du lien structure cristalline-émission de lumière blanche : l'émission de lumière blanche résulte de l'auto piégeage des porteurs (excitons, électron-trou). Ce phénomène est activé par la modulation de la structure cristalline du matériau. Celle-ci

permet de moduler la structure de bande du matériau. Donc ça sera très utile d'étudier les causes qui provoquent ces structures modulées.

- Un dernier point très important, est que ces perovskites hybrides présentent des propriétés ferroélectriques importantes. Les mesures de diffraction des rayons-X sur les matériaux $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ et $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$, ont suggéré la possibilité d'avoir de la ferroélectricité à basse température. Ceci ouvre une possibilité d'étudier le lien entre les propriétés de PL et la ferroélectricité dans ces systèmes.

Articles publiés au 31 mars 2016

- **A. Yangui**, S. Pillet, A. Mlayah, A. Lusson, G. Bouchez, S. Triki, Y. Abid, and K. Boukheddaden, Structural phase transition causing anomalous photoluminescence behavior in perovskite $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$. *J. Chem. Phys.* **143**, 224201 (2015).
- **A. Yangui**, M. Sy, L. Li, Y. Abid, P. Naumov, and K. Boukheddaden, Rapid and robust spatiotemporal dynamics of the first-order phase transition in crystals of the organic-inorganic perovskite $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$. *Sci. Rep. Nature* **5**, 16634 (2015); doi: 10.1038/srep16634.
- **A. Yangui**, D. Garrot, J-S. Lauret, A. Lusson, G. Bouchez, E. Deleporte, S. Pillet, E. E. Bendeif, M. Castro, S. Triki, Y. Abid, and K. Boukheddaden, Optical Investigation of Broadband White-Light Emission in Self-Assembled Organic-Inorganic Perovskite $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbBr}_4]$. *J. Phys. Chem. C.* **119**(41), 23638–23647 (2015).
- **A. Yangui**, S. Pillet, D. Garrot, S. Triki, Y. Abid, and K. Boukheddaden, Second-order phase transition in the $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ organic-inorganic material. *J. Appl Phys.* **117**, 115503 (2015).

