

Elaborations, caractérisations et études spectroscopiques des composés hybrides organiques-inorganiques R2SnBr6 avec R=N(CH3)4 et R=N(CH3-CH2)4

Akram Mhiri

▶ To cite this version:

Akram Mhiri. Elaborations, caractérisations et études spectroscopiques des composés hybrides organiques-inorganiques R2SnBr6 avec R=N(CH3)4 et R=N(CH3-CH2)4. Matériaux. Le Mans Université; Université de Sfax (Tunisie), 2020. Français. NNT: 2020LEMA1032. tel-03205880

HAL Id: tel-03205880 https://theses.hal.science/tel-03205880

Submitted on 22 Apr 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.













Thèse de doctorat de Physique

LE MANS UNIVERSITE

Comue Université Bretagne Loire

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité: « (Sciences des Matériaux) »

UNIVERSITE DE SFAX
FACULTE DES SCIENCES DE SFAX
LABORATOIRE LASCOM

Par

« Akram MHIRI »

« Elaborations, caractérisations et études spectroscopiques des composés hybrides organiques-inorganiques R_2SnBr_6 avec $R=N(CH_3)_4$ et $R=N(CH_3-CH_2)_4$ »

Thèse présentée et soutenue à « Le Mans, France », le « 02 Décembre 2020 »

Unité - Laboratoire de recherche : IMMM, Le Mans Université UMR CNRS 6283, France - LaSCOM, Université de Sfax R11ES75, Tunisie

Thèse N° : 2020LEMA1032

Composition du Jury:

Président : Abdelhadi KASSIBA Professeur, Le Mans Université – France

Rapporteurs: Kamel KHIROUNI Professeur, Faculté des Sciences de Gabès - Tunisie

Mustapha ZAGHRIOUI Maître de Conférences-HDR, Université de Tours - France

Examinateurs: Asma TRIKI Maître de Conférences, Université de Sfax - Tunisie

Abdelhédi AYDI Professeur, Université de Sfax - Tunisie

Dir. de thèse (France): Alain BULOU Professeur, Le Mans Université - France
Dir. de thèse (Tunisie): Mohamed GARGOURI Professeur, Université de Sfax - Tunisie

Co-encadrant: Abderrazek OUESLATI Maître de Conférences, Université de Sfax - Tunisie

Dédicace

Je dédie cette thèse à :

Mes très chers parents : Khalil et Houda,

Mes sœurs: Ameni et Imen,

Mes neveux Aziz et Iyed,

Ma nièce Baya,

Ma fiancée Hana,

A tous ceux qui me sont chers . . .

Remerciements

C'est avec un grand plaisir que je réserve cette page en signe de gratitude et de profonde reconnaissance à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur Kamel KHIROUNI, Professeur à la Faculté des Sciences de Gabès, Tunisie et à Monsieur Mustapha ZAGHRIOUI, Maître de conférences à l'Université de Tours, France, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je tiens à remercier également Monsieur Abdelhadi KASSIBA, Professeur à le Mans Université, France, Monsieur Abdelhédi AYDI, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, Tunisie et Madame Asma TRIKI, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Sfax, Tunisie, d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'examiner mes travaux de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse, Monsieur Mohamed GARGOURI, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax et Monsieur Alain BULOU, Professeur à Le Mans Université et à mon co-encadrant de thèse, Monsieur Abderrazek OUESLATI, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Sfax. Je vous remercie de m'avoir donné une confiance et une liberté dans le travail pendant ces années de thèse. Merci pour votre disponibilité, vos conseils et vos encouragements.

Monsieur Alain BULOU, avec une très grande gratitude je vous remercie de l'opportunité que vous m'avez offert de travailler au sein de votre équipe, merci de m'avoir toujours encouragé, facilité l'accès aux différentes analyses et de m'avoir permis de profiter de votre expérience et pour votre disponibilité.

Monsieur Mohamed GARGOURI, pour m'avoir confié ce sujet, et pour m'avoir guidé durant ma thèse. Veuillez trouver dans ce travail le témoignage de ma reconnaissance et ma grande estime pour tout ce que vous m'avez appris.

Je souhaite également remercier tous les personnels de la Faculté des Sciences de Sfax et de Le Mans Université pour les conditions de travail privilégiées qui m'ont été offertes. Et les membres des laboratoires LaSCOM et IMMM pour leurs supports et encouragements tout au long de cette thèse.

Mes plus profonds remerciements vont naturellement et sincèrement vers ma famille et ma fiancée à qui je dois beaucoup, merci pour m'avoir toujours soutenu et encouragé à embrasser la carrière d'un chercheur. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude. Cette réussite est aussi la vôtre.

Enfin, je m'adresse avec un grand merci à tous mes amis et collègues, à tous ceux qui m'ont soutenu durant ces années.

Sommaire

Dec	шсасе	3
Rei	merciements	4
Son	nmaire	5
Rés	sumé	10
Abs	stract	11
Lis	te des Figures	12
Lis	te des Tableaux	19
Int	roduction générale	22
Cho	apitre I : Matériaux hybrides organiques-inorganiques	25
I.	Introduction	26
II.	Matériaux hybrides organiques-inorganiques	26
III.	. Composés hybrides de type pérovskite	27
	1. Pérovskites hybrides à réseaux tridimensionnels (3D)	29
	2. Matériaux hybrides de type pérovskites à réseaux bidimensionnels (2D)	30
	3. Matériaux hybrides de type pérovskites à réseaux unidimensionnels (1D)	31
	4. Matériaux hybrides de type pérovskites à réseaux zéro-dimensionnels (0D)	31
IV.	Etudes structurales de quelques matériaux hybrides à base d'halogénure d'étain (IV)	32
Cho	apitre II : Techniques de caractérisations	35
I.	La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	36
P	A. Principe	36
1	B. Dispositif et conditions de mesure	37

II.	Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)	37
A.	Principe	37
В.	Dispositif et conditions de mesure	37
III.	La spectrométrie par dispersion en énergie	38
A.	Principe	38
В.	Dispositif et conditions de mesure	38
IV.	Etude structurale	39
A.	Rappels de cristallographie	39
	1. Le réseau direct	39
	2. Le réseau réciproque	40
	3. Diffraction des rayons X pour un cristal	41
В.	La diffraction des rayons X sur poudre	43
<i>C</i> .	La diffraction des rayons X sur monocristal	43
	1. Appareillage de mesure	43
	2. Choix du monocristal et collecte des données	44
v.	Spectrométrie Infrarouge	44
A.	Principe	45
В.	Dispositif et conditions de mesure	46
VI.	La spectrométrie Raman	46
<i>A</i> .	Principe	46
В.	Dispositif et conditions de mesure	47
<i>C</i> .	Prédiction théorique des spectres de vibration	49
VII.	La spectrométrie d'impédance complexe	50
Α.	Principe	50
В.	Dispositif et conditions de mesure	52
VIII.	La spectrométrie UV-Visible	52

A	. <i>F</i>	Principe	53
В	. <i>I</i>	Dispositif et conditions de mesure	55
Cha	pitre	III : Études de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante	56
I.	Etu	de du composé bis tétraméthylammonium hexabromostannate [N(CH ₃) ₄] ₂ SnBr ₆	57
	1.	Elaboration	57
	2.	La spectrométrie par dispersion en énergie	58
	3.	Etude structurale du [N(CH ₃) ₄] ₂ SnBr ₆	58
	4.	Analyse de surface Hirshfeld	65
	5.	Etude vibrationnelle du $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante	66
	a) Analyses par théorie des groupes	67
		i. Caractéristiques vibrationnelles d'après la symétrie du cristal	67
		ii. Corrélation avec les vibrations internes du SnBr ₆ et du TMA	69
	b) Discussion	73
		i. Vibrations anioniques [SnBr ₆] ²⁻	73
		ii. Vibrations cationiques [N(CH ₃) ₄] ⁺	76
		iii. Caractéristiques supplémentaires	76
		iii-1-Harmoniques et combinaisons - Résonances de Fermi	77
		iii-1-a-Structure de la raie de vibration d'élongation symétrique C-H	77
		iii-1-b-Signaux dans la gamme 2230 cm ⁻¹ à 2770 cm ⁻¹	80
		iii-2-Brisures de symétrie	82
		iii-3-Signaux additionnels à plus hautes fréquences	83
	6.	Conclusion	84
II.	Etu	de du bis-tétraéthylammonium hexabromostannate [N(CH ₃ -CH ₂) ₄] ₂ SnBr ₆	84
	1.	Elaboration	84
	2.	La spectrométrie par dispersion en énergie	85
	3.	Structure cristalline du $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$	85
	4.	Analyse de surface Hirshfeld	96
	5.	Etude vibrationnelle de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante	99
	a) Analyses par théorie des groupes	101
		i. Caractéristiques vibrationnelles d'après la symétrie du cristal	101
		ii. Symétrie des modes internes des [SnBr ₆] ² -	101

	iii. Modes de vibrations internes des TEA ⁺	102
	b) Analyse des spectres Raman	104
	i. Vibrations anioniques [SnBr ₆] ²⁻	104
	ii. Vibrations cationiques $[N(C_2H_5)_4]^+$	105
	iii. Modes de vibrations de moyennes et basses fréquences issues des modes internes des	
	TEA^{+}	109
	6. Conclusion	116
Cha	pitre IV : Etude des transitions de phase des composés $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$	117
I.	Etude du bis tétraméthylammonium hexabromostannate	118
	1. Analyses thermiques	118
	2. Caractérisations vibrationnelles par Raman en fonction de la température	123
	3. Conclusion	128
II.	Etude du bis tétraéthylammonium hexabromostannate	130
	1. Analyse thermique	130
	2. Etude vibrationnelle par Raman en fonction de la température	133
	a) Etude vibrationnelle à basse température	133
	b) Etude vibrationnelle à hautes température	139
	3. Conclusion	143
III.	Etude des propriétés électriques de (TMA) ₂ SnBr ₆	143
	1. Conditions expérimentales	143
	2. Circuit électrique équivalent	143
	3. Etude de la conductivité	153
	a) Conductivité statique (σdc)	154
	b) Etude de la conductivité dynamique (σac) et investigation du mécanisme de conduction	155
	4. Etude du module complexe	161
	5. Conclusion	165
IV.	Etude des propriétés électriques de (TEA) ₂ SnBr ₆	166
Cha	pitre V : Études des propriétés optiques des composés $[N(CH_3)_4]_2 SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2 SnBr_6$	167
	1. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)	168

Référenc	es bibliographiques	180
Conclusion	ons et perspectives	176
3.	Conclusion	174
2.	L'énergie d'Urbach	173

Résumé

Ce travail s'est inscrit dans le cadre d'un projet de recherche qui vise à synthétiser et caractériser de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques pouvant être utilisés dans la fabrication de cellules photovoltaïques, mais avec des éléments moins polluants que les composés actuellement proposés. Pour cela nous avons élaboré et étudié deux nouveaux composés à base d'étain : le bis tétraméthylammonium hexabromostannate ([N(CH₃)₄]₂SnBr₆), et le bistétraéthylammonium hexabromostannate ([CH₃-CH₂]₂SnBr₆). Les études expérimentales sont basées sur des analyses thermiques (ATD, DSC, ATG), la spectrométrie par dispersion en énergie (EDX), la diffraction de rayons X sur poudre et sur monocristal, les spectrométries vibrationnelles (infrarouge et Raman), la spectrométrie d'impédance complexe et la spectrométrie UV-Visible.

Il est apparu que [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ est de symétrie cubique du type K₂PtCl₆. Il est constitué d'octaèdres SnBr₆²⁻ non connectés entre eux, séparés par des tétraméthylammoniums, pouvant être considéré comme dérivé d'une structure pérovskite dans laquelle la moitié des sites de symétrie octaédriques sont occupés par des SnBr₆²⁻ et la moitié par des lacunes (structure pérovskite 0D). Cet arrangement laisse ainsi de très larges volumes libres de tout atome, et nous avons même montré qu'il présente des canaux ouverts infinis de large section (0,5 nm de diamètre), pouvant ainsi être considéré comme poreux. Les analyses vibrationnelles couplées à des calculs ab-initio sur l'octaèdre SnBr₆²⁻ et l'ion tétraméthylammonium (TMA⁺) ont permis d'expliquer sans ambiguïté les spectres et de conclure à l'existence de désordre local. Les signaux infrarouges, Raman et EDX suggèrent aussi la présence d'OH⁻ ou d'eau, probablement en relation avec la structure lacunaire. Il a été montré que le composé subit une transition de phase réversible à plus haute température (vers 100°C). Les études vibrationnelles confirment la transition de phase, de même que les études des propriétés diélectriques. Le gap (2,31 eV) est proche de la largeur de la bande interdite 2,7 eV du semi-conducteur Cs₂SnBr₆ utilisé dans les cellules solaires.

Le bis-tétraéthylammonium hexabromostannate [N(CH₃-CH₂)₄]₂SnBr₆ à température ambiante présente une structure (rhomboédrique) composée également d'octaèdres SnBr₆²⁻ non connectés, mais d'arrangement structural compact, contrairement au composé au TMA. Son étude en température révèle deux transitions réversibles mais avec fortes hystérésis à 262K/239K et à 362K/307K (chauffage/refroidissement). Son énergie de gap est égale à 2,51 eV.

Mots-clés : Diffraction de rayons X ; Spectrométrie Raman ; Spectrométrie d'impédance complexe ; Analyses thermiques ; Calculs ab initio ; Spectrométrie infrarouge ; Spectrométrie par dispersion en énergie ; Spectrométrie UV-visible.

Abstract

This work is part of a research project that aims to synthesize and characterize new organic-inorganic hybrid materials that can be used in the manufacture of photovoltaic cells, but with less polluting elements than the compounds currently proposed. For this we have developed and studied two new compounds based on tin: bis tetramethylammonium hexabromostannate ([N(CH₃)₄]₂SnBr₆), and bis-tetraethylammonium hexabromostannate ([CH₃-CH₂]₂SnBr₆). The experimental studies are based on thermal measurements (ATD, DSC, ATG), energy dispersion spectrometry (EDX), powder and single crystal X-ray diffraction, vibrational spectrometries (infrared and Raman), complex impedance spectrometry, and UV-Visible spectrometry.

It appeared that [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ is of cubic symmetry of the K₂PtCl₆ type. It consists of unconnected SnBr₆²⁻ octahedra, separated by tetramethylammoniums, which can be considered to be derived from a perovskite structure in which half of the sites of octahedral symmetry are occupied by SnBr₆²⁻ and half by vacancies (perovskite structure 0D). This arrangement thus leaves very large volumes free of any atom, and we have even shown that it has infinite open channels of large section (0,5 nm in diameter); it can thus be considered as a porous material. The vibrational analyzes coupled with ab-initio calculations on the SnBr₆²⁻ octahedron and the tetramethylammonium ion (TMA⁺) made it possible to unambiguously explain the spectra and to conclude to the existence of local disorder. Infrared, Raman and EDX signals also suggest the presence of OH⁻ or water, probably related to the porous structure. It has been shown that the compound undergoes a reversible phase transition at a higher temperature (around 100°C). Vibrational studies confirm the phase transition, as do studies of dielectric properties. The gap (2,31 eV) is close to the width of the 2,7 eV forbidden band of the Cs₂SnBr₆ semiconductor used in solar cells.

Bis-tetraethylammonium hexabromostannate $[N(CH_3-CH_2)_4]_2SnBr_6$ at room temperature exhibits a (rhombohedral) structure also composed of non-connected $SnBr_6^{2-}$ octahedra, but of compact structural arrangement, unlike the compound with TMA. Its temperature study reveals two reversible transitions but with strong hysteresis at 262K / 239K and at 362K / 307K (heating / cooling). Its gap energy is equal to 2,51 eV.

Keywords: X-ray diffraction; Raman spectrometry; Complex impedance spectrometry; Thermal analysis; Ab initio calculations; Infrared spectrometry; Energy Dispersive Spectrometry; UV-visible spectrometry.

Liste des Figures

Figure 1 : La structure cristalline du titane de calcium [23].	27
Figure 2 : Évolution des rendements record en laboratoire par technologie de différentes filières de cell	ules
solaires [24].	28
Figure 3 : Structure cristalline des pérovskites.	30
Figure 4 : Les structures typiques des pérovskites 3D, 2D, 1D et 0D [36].	32
Figure 5 : Principe du spectromètre à rayon X à dispersion d'énergie [55].	39
Figure 6 : Maille cristalline (a, b, c, α , β , γ).	40
Figure 7 : Vecteurs des réseaux direct et réciproque dans le cas d'un réseau hexagonal.	40
Figure 8 : Principe de la diffraction des rayons X [56].	41
Figure 9 : Diffractomètre monocristal quatre cercles.	44
Figure 10 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge par transformé	e de
Fourier.	45
Figure 11 : Diagramme des niveaux d'énergie impliqués en absorption infrarouge, diffusion Rayleig	h et
diffusion Raman [57].	47
Figure 12 : Platine chauffante LINKAM TS 1500.	48
Figure 13 : Platine refroidissante LINKAM FDCS 96.	49
Figure 14 : Les éléments des circuits équivalents et leurs impédances [58].	52
Figure 15 : Phénomène d'absorption d'une énergie lumineuse [59].	53
Figure 16 : Fonction de distribution des états d'énergie dans la bande de conduction et de valence [61].	54
Figure 17 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [62].	55
Figure 18 : Cristal de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ obtenu en voie aqueuse par évaporation lente.	57
Figure 19 : Spectre EDX d'une surface d'un cristal du composé bis tétraméthylammon	ium
hexabromostannate.	58
Figure 20 : (a) Diagramme affiné de diffraction des rayons X sur poudre de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ (où	ı les
réflexions de Bragg sont marquées par des barres verticales et les différences entre les intensités observers	vées
et calculées sont indiquées par la ligne bleue continue du diagramme). (b) Diagramme calculé avec	les
données déduites des mesures sur monocristal.	59
$Figure\ 21\ :\ (a)\ Maille\ \text{\'el\'ementaire}\ cubique\ de\ [N(CH_3)_4]_2SnBr_6.\ (b)\ Octa\`edre\ r\'egulier\ de\ SnBr_6.$	(c)
Illustration d'une sous unité simple de paramètre de réseau a/2 de [N(CH ₃) ₄] ₂ SnBr ₆ .	63

$Figure\ 22: Projection,\ dans\ une\ maille\ 2ax2bx2c,\ de\ la\ structure\ de\ TMA_2SnBr_6\ dans\ le\ plan\ 100\ (a)\ et\ dans\ le\ plan\ 100\ (b)\ et\ dans\ le\ plan\ le\ plan\ le\ plan\ le\ plan\ le\ le\ le\ plan\$
le plan 011 (b) mettant en évidence des canaux ouverts infinis entre les polyèdres $SnBr_6$ et TMA . Distances
interatomiques à l'intérieur des canaux (c).
$Figure~23: Sch\'ema~d'interaction~des~liaisons~hydrog\`ene~de~la~structure~[N(CH_3)_4]_2SnBr_6~le~long~de~l'axe~a.$
Les interactions des liaisons hydrogène sont représentées par des lignes turquoise en pointillés. 64
$Figure\ 24:\ a)\ d_{norm}\ cartographi\'e\ sur\ la\ surface\ Hirshfeld\ de\ l'ion\ [N(CH_3)_4]^+,\ o\`u\ des\ zones\ rouges\ mettent$
en lumière les interactions $H\dots$ Br fortes. b) Illustration schématique des projections $2D$ de l'ion $[N(CH_3)_4]^+$.
65
$Figure\ 25: Spectre\ infrarouge\ de\ [N(CH_3)_4]_2 SnBr_6\ \grave{a}\ temp\'erature\ ambiante. \eqno 68$
$Figure\ 26: Spectre\ Raman\ non\ polaris\'e\ du\ compos\'e\ [N(CH_3)_4]_2 SnBr_6\ \grave{a}\ temp\'erature\ ambiante. \\ \qquad \qquad 69$
Figure 27 : Intensités Raman expérimentales de quelques raies en fonction de l'angle ψ de rotation autour
de l'axe [001] d'un monocristal $(TMA)_2SnBr_6$ en polarisations incidentes et diffusées parallèles. Dans les
encarts, où sont reportées les intensités relatives en fonctions de ψ , les évolutions sont conformes aux lois
prédites au Tableau 7 (les lignes droites joignant les points servent simplement de guides pour les yeux).
71
Figure 28 : Intensités Raman expérimentales de quelques raies en fonction de l'angle ψ de rotation autour
de l'axe [001] du monocristal $(TMA)_2SnBr_6$ en polarisations croisées. Dans les encarts, où sont reportées les
intensités relatives en fonctions de ψ , les évolutions sont conformes aux lois prédites au Tableau 7 (les
lignes droites entre les points servent simplement de guides pour les yeux).
Figure 29 : Diagramme de corrélation des modes normaux de l'octaèdre [SnBr ₆] libre et du cristal
(TMA) ₂ SnBr ₆ (avec les nombres de modes rappelés entre parenthèses).
$Figure~30: Diagramme~de~corr\'elation~des~modes~normaux~du~poly\`edre~[N(CH_3)_4]^+~libre~et~de~ceux~du~cristal~libre~li$
(TMA) ₂ SnBr ₆ (avec les nombres de modes rappelés entre parenthèses).
$Figure \ 31: Fr\'{e}quences \ de \ [N(CH_3)_4]^+ \ et \ [SnBr_6]^{2\text{-}} \ calcul\'{e}es \ ab \ initio \ en \ utilisant \ les \ approches \ de \ Hartree$
Fock (HF) et DFT (B3LYP) en fonction des valeurs expérimentales mesurées par spectrométrie Raman. 74
Figure 32 : Spectres Raman mettant en évidence la structure du mode d'élongation symétrique C-H dans
$(TMA)_2SnBr_6\ (a)\ et\ de\ TMA^+\ en\ solution\ aqueuse\ (en\ polarisations\ parallèles\ et\ croisées)\ d'après\ Kabisch$
and Möbius [81](b). 79
Figure 33 : Spectres Raman mettant en évidence l'existence de signaux dans la gamme de fréquence 2225
$cm^{\text{-}1} \grave{a} \ 2780 \ cm^{\text{-}1} \ dans \ (TMA)_2 SnBr_6 \ (a) \ ainsi \ que \ dans \ (TMA)I \ d'après \ Anhouse \ and \ Tobin \ [79] \ (b). \qquad 81$
$Figure~34: Spectre~Raman~du~compos\'e~[N(CH_3)_4]_2 SnBr_6~\grave{a}~temp\'erature~ambiante~\grave{a}~hautes~fr\'equences.~~83$
Figure 35 : Cristaux de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ obtenus en voie aqueuse par évaporation lente. 85
Figure 36 : Spectre EDX d'une surface d'un cristal du composé bis-tétraéthylammonium
hexabromostannate. 85

Figure 37 : Unité asymétrique du $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$.	89
$Figure \ 38: D\'etail \ de \ l'arrangement \ atomique \ de \ (TEA)_2SnBr_6 \ en \ projection \ dans \ la \ plan \ dans \ une \ mai$	lle
hexagonale (2a,2b,c).	89
$Figure \ 39: D\'etails, en maille hexagonale, de la structure de \ [N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6: a) \ Projection \ de \ la structure de \ [N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6: a)$	ıre
dans la direction [100] associée à une simplification par les polyèdres des différents sites. b) les octaèdres	res
$[SnBr_6]^{2\text{-}} \text{ (violet). c) les polyèdres } [N(C_2H_5)_4]^+ (vert). (Les positions désordonnées des groupes d'atomes des propositions desordonnées des groupes d'atomes de groupes d$	de
CH ₂ (carbone C3) sont présentées en mode clair).	90
$Figure\ 40\ :\ (TEA)_2SnBr_6\ \grave{a}\ temp\'erature\ ambiante:\ sous-r\'eseau\ d'octa\`edres\ SnBr_6\ (gris/rouge),\ next a sous-réseau\ d'octa\redres\ SnBr_6\ (gris/rouge),\ next a sous-réseau d'octa\ SnBr_6\ (gris/rouge),\ next a sous-réseau d'octa\ SnBr_6\ (gris/rouge),\ next a sous-rése$	on
connectés entre eux, et mettant en évidence une organisation de type quasi-face centrée F dans une mai	lle
cisaillée. Les positions des TEA sont schématisées par l'atome d'azote central (en bleu).	91
Figure 41: (a) Plan atomique en projection suivant (001), et (b) distances N-Br.	92
Figure 42 : Projection de la structure de $N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$.	94
Figure 43 : a) Projection de la structure de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ le long de l'axe c. b) Projection de de	ux
octaèdres $SnBr_6$ consécutifs suivant l'axe c montrant un décalage angulaire de 18.60° . c) Organisation	on
simplifiée des $[N(C_2H_5)_4]^+$ selon le plan (ab) par une forme de flocon de neige. d) Présentation de	la
disposition opposée de deux $[N(C_2H_5)_4]^+$ voisins.	95
Figure 44 : Schéma d'interaction des liaisons H entre le tétraéthylammonium et l'hexabromostannate. L	es
interactions des liaisons hydrogène sont représentées par des lignes vertes en pointillés.	96
Figure 45 : a) Tous les contacts intermoléculaires. b) Projection 2D du cation $[N(C_2H_5)_4]^+$. c) Région ($N(C_2H_5)_4$) (ns
$colorées\ uniquement\ l\grave{a}\ o\grave{u}\ se\ produisent\ des\ contacts\ H\cdots H.\ d)\ Projection\ 2D\ des\ contacts\ H\cdots H.\ e)\ R\acute{e}gional est produisent\ des\ contacts\ H\cdots H.\ e)$	ns
colorées uniquement là où se produisent des contacts $H\cdots Br$. f) Projection 2D des contacts $H\cdots Br$.	g)
Contact C-H···H-C.	98
$Figure\ 46: Spectre\ Raman\ du\ compos\'e\ [N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6\ \grave{a}\ temp\'erature\ ambiante\ avec\ affinement\ dans\ leading to the compose of the composition of$	les
gammes spectrales 78-190 cm ⁻¹ et 2740-3050 cm ⁻¹ .	00
Figure 47 : Diagramme de corrélation des modes normaux de l'octaèdre $SnBr_6$ libre et dans le cristal	de
$(TEA)_2SnBr_6$. Les nombres de modes de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en l'octaèdre libre sont en l'octaèdre l'octaèdre l'octaèdre l'octable	on
Raman sont indiqués en rouge.	02
Figure 48 : TEA en symétrie D _{2d} .	03
Figure 49 : Diagramme de corrélation des modes normaux du TEA libre (en symétrie D_{2d}) et dans le cris	tal
de (TEA) ₂ SnBr ₆ . Les modes actifs en diffusion Raman sont indiqués en rouge.	03
Figure 50 : Spectres Raman de différents composés à base de TEA montrant la parenté des profils des band	les
de hautes fréquences dans (a) TEAHSeO $_4$ [96] ;TEAInBr $_4$ [90] ; TEA $_2$ SiF $_6$ [97] ; (d) TEA $_2$ MnCl $_4$ [99].	A
noter que l'échelle des nombres d'ondes est inversée par rapport à celle de nos spectres (Figure 46 et Figu	ıre
51).	07

- Figure 51 : Spectres Raman simulés d'après le spectre de vibration de TEA^+ , en symétrie D_{2d} , calculé ab initio dans la base 6.31G(d), dans l'approximation de Hartree-Fock (a) et de la DFT/B3LYP (b). Les spectres sont modélisés avec 6 cm⁻¹ de largeur de raie pour ne pas masquer les structures.
- Figure 52 : Spectre Raman expérimental de TEA₂SnBr₆ (rouge) et (en bleu) spectres Raman calculés ab initio par DFT (B3LYP avec base 6.31G(d)) de TEA⁺ isolé dans des configurations sans symétrie (C₁), de symétrie D_{2d}, et avec une symétrie d'ordre 3 pour trois des quatre groupements ethyl CH₂-CH₃ (« Pseudo C₃ ») telle qu'observée dans le cristal. Les spectres calculés sont simulés avec 6 cm⁻¹ de largeur de raie, valeur moyenne des largeurs de raies expérimentales dans cette gamme de basses et moyennes fréquences. Les rectangles en pointillés verts délimitent les gammes de types de vibrations spécifiques de groupes fonctionnels.
- Figure 53 : Spectre Raman affiné de TEA₂SnBr₆ dans la gamme 250 cm⁻¹ à 1500 cm⁻¹, issus des modes internes des TEA⁺.
- Figure 54 : Fréquences de [N(CH₂-CH₃)₄]⁺ en configuration C₁ (sans symétrie) calculées ab initio par DFT (B3LYP) avec la base 6.31G(d) en fonction des fréquences expérimentales mesurées par spectrométrie Raman. La droite de tendance indique que le facteur d'échelle est de 0,969.
- Figure 55 : Diagramme de DSC du composé [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ mesuré en capsule scellée sans air. Les cycles d'étude de réversibilité (en encadrés) sont effectués sur la gamme 340K-400K. La courbe de refroidissement (rouge) est obtenue à l'issue du chauffage au-delà de la température de décomposition (650 K) et n'est donc pas relative à TMA₂SnBr₆.
- Figure 56 : Evolution de l'aspect d'un cristal de TMA₂SnBr₆ observé sous microscope (objectif x10) lors d'une élévation de température sous atmosphère inerte.
- Figure 57 : Spectre Raman enregistré à température ambiante d'un cristal de TMA₂SnBr₆ ayant été chauffé à 673 K sous atmosphère inerte : le signal Raman, caractéristique du graphite, met en évidence la décomposition du composé.
- Figure 58 : Diagrammes d'analyse thermique différentielle et gravimétrique (en coupelle ouverte) du composé [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ lors de deux mesures différentes (a, b).
- Figure 59 : Diagramme de DSC du composé [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ mesuré en capsule non scellée.
- Figure 60 : Evolution des spectres Raman de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température dans la gamme spectrale 20-200 cm⁻¹.
- Figure 61 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température dans la gamme spectrale 20-200 cm⁻¹ (modes internes de $SnBr_6$ et modes de réseau). 125 Figure 62 : Evolution des spectres Raman de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température dans la gamme spectrale 2800-3150 cm⁻¹.

$Figure\ 63: Evolution\ des\ spectres\ Raman\ de\ [N(CH_3)_4]_2 Sn Br_6\ en\ fonction\ de\ la\ temp\'erature\ dans\ la\ gradient fonction\ de\ la\ temp\'erature\ dans\ la\ gradient\ de\ la\ temp\'erature\ de\ la\ temp\'erature\ dans\ la\ gradient\ de\ la\ temp\'erature\ de\ la\ temp\'e$	gamme
spectrale 1400-1500 cm ⁻¹ .	127
Figure 64 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fo	onction
de la température dans les gammes spectrales 1400-1500 cm ⁻¹ et 2800-3100 cm ⁻¹ .	127
$Figure\ 65: Evolution\ des\ spectres\ Raman\ de\ [N(CH_3)_4]_2 Sn Br_6\ en\ fonction\ de\ la\ temp\'erature\ dans\ la\ gradient fonction\ de\ la\ temp\'erature\ dans\ la\ gradient\ de\ la\ temp\'erature\ d$	gamme
spectrale 400-1050 cm ⁻¹ .	128
Figure 66 : Evolution de la gamme haute fréquences des spectres Raman de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fo	onction
de la température mettant en évidence la disparition d'une raie à 3600 cm ⁻¹ caractéristique des vib	rations
d'élongation OH.	129
Figure 67 : Diagramme de DSC du composé $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$.	131
$Figure\ 68: Evolution\ de\ l'aspect\ d'un\ cristal\ de\ TEA_2SnBr_6\ observ\'e\ sous\ microscope\ (objectif\ x1)$	0) lors
d'une élévation de température sous atmosphère inerte.	132
$Figure\ 69: Spectre\ Raman\ enregistr\'e\ \grave{a}\ temp\'erature\ ambiante\ d'un\ cristal\ de\ TEA_2SnBr_6\ ayant\ \acute{e}t\acute{e}\ c$	chauffé
à 588 K sous atmosphère inerte : le signal Raman caractéristique du graphite met en évide	ence la
décomposition.	132
$Figure~70: Spectre~d'analyse thermique~différentielle~et~gravimétrique~du~compos\'e~[N(C_2H_5)_4]_2SnB_1(C_2H_5)_2(C_2H_5)_3(C_2H_5)_4($	r ₆ . 133
$Figure~71: Evolution~des~spectres~Raman~de~[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6~en~fonction~de~la~temp\'erature~au-dessente au-dessente force au dessente force au dessent$	sous de
la température ambiante (transition T_1) dans la gamme spectrale 10-200 cm $^{\text{-}1}$.	135
$Figure~72: D\'{e}pendance~des~positions~et~des~largeurs~\grave{a}~mi-hauteurs~Raman~de~[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6~en~forwarder for the surface of the $	onction
de la température dans la gamme spectrale 10-200 cm ⁻¹ (modes identifiés par la symétrie correspo	ndante
pour l'octaèdre libre).	135
$Figure~73: Evolution~des~spectres~Raman~de~[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6~en~fonction~de~la~temp\'erature~au-dessente force and the spectra of the sp$	sous de
la température ambiante (transition T_1) dans la gamme spectrale 400-3100 cm $^{\text{-}1}$.	137
$Figure~74: D\'{e}pendance~des~positions~et~des~largeurs~\grave{a}~mi-hauteurs~Raman~de~[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6~en~forwarder for the surface of the $	onction
de la température dans la gamme spectrale 500-1500 cm ⁻¹ .	137
$Figure~75: D\'{e}pendance~des~positions~et~des~largeurs~\grave{a}~mi-hauteurs~Raman~de~[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6~en~forwarder for the surface of the $	onction
de la température dans la gamme spectrale 2800-3100 cm ⁻¹ .	138
$Figure~76: Evolution~des~spectres~Raman~de~[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6~en~fonction~de~la~temp\'erature~au-descention for the contraction of the contrac$	ssus de
la température ambiante (transition T_2) dans la gamme spectrale $80\text{-}220~\text{cm}^{\text{-}1}$.	140
$Figure~77: D\'{e}pendance~des~positions~et~des~largeurs~\grave{a}~mi-hauteurs~Raman~de~[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6~en~forwarder for the surface of the $	onction
de la température dans la gamme spectrale 20-200 cm ⁻¹ .	140
$Figure~78: Evolution~des~spectres~Raman~de~[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6~en~fonction~de~la~temp\'erature~au-descention de la temp\'erature~au-descention de la temperature~au-descention de la temperature~au-d$	ssus de
la température ambiante (transition T_2) dans la gamme spectrale 400-3100 cm $^{\text{-}1}$.	141

Figure 79 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ et de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$	en fonction
de la température dans la gamme spectrale 500-1500 cm ⁻¹ .	141
Figure 80 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ et de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$	en fonction
de la température dans la gamme spectrale 2800-3100 cm ⁻¹ .	142
Figure 81 : Spectres d'impédance complexe du composé $[N(CH_3)_4]SnBr_6$ à différentes température $[N(CH_3)_4]SnBr_6$	ratures au-
dessous de la transition (en haut) et au-dessus de la transition (en bas) ; le diagramme pour T >	371 K est
un zoom pour les valeurs faibles de $-Z''$ et Z' .	145
Figure 82 : Variations de Rg et Rjg en fonction de la température.	147
Figure 83 : Variations de Cg et Cjg en fonction de la température.	147
Figure 84 : Variations de Qg en fonction de la température.	148
Figure 85 : Variations de αg en fonction de la température.	148
Figure 86 : Les valeurs mesurées en fonctions des valeurs simulées de la partie réelle de l'a	impédance
complexe du composé $[N(CH_3)_4]SnBr_6$.	149
Figure 87 : Les valeurs mesurées en fonctions des valeurs simulées de la partie imaginaire de l'i	impédance
complexe du composé [N(CH ₃) ₄]SnBr ₆ .	149
Figure 88 : Variations de Z" en fonction de la fréquence angulaire à plusieurs températures du	ı composé
[N(CH ₃) ₄]SnBr ₆ au-dessous et au-dessus de la transition.	151
Figure 89 : La dépendance en température de la fréquence de relaxation obtenue à partir de	la mesure
d'impédance du composé [N(CH ₃) ₄]SnBr ₆ .	152
Figure 90 : Variations de $-Z$ " normalisée en fonction de la fréquence angulaire normalisée à	à plusieurs
températures du composé $[N(CH_3)_4]SnBr_6$.	153
Figure 91 : Evolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température.	155
Figure 92 : Dépendance en fréquence de σac à quelques températures.	156
Figure 93 : Variations de la conductivité du composé $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la fréquence par la frequence de la fréquence de la frequence de la	ience pour
différentes températures.	157
Figure 94 : Variation de l'exposant « s » et « (1-s) » du composé [N(CH_3)_4]_2SnBr_6 en fonction de l'exposant variation de l'exposant le le le le l	ction de la
température.	158
Figure 95 : Variation de $[\textit{NEF}]$ du composé $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la fréquence.	160
Figure 96 : Variation de Rw de [N(CH ₃) ₄] ₂ SnBr ₆ en fonction de la fréquence.	161
Figure 97 : Variation de la partie imaginaire du module électrique en fonction de la fréquence à	différentes
températures.	163
Figure 98 : Les valeurs mesurées en fonctions des valeurs simulées de la partie imaginaire de	du module
électrique.	163
Figure 99 : La dépendance de l'exposant β à la température.	164

Figure 100 : (a) Variation de Z'' et M'' en fonction de la fréquence à 345 K. (b) Variation de Z'' et M	" en
fonction de la fréquence à 400 K.	165
Figure 101 : Représentation de spectres de réflectance en fonction de la longueur d'onde (λ) des comp	osés
$[N(CH_3)_4]_2 Sn Br_6 \ et \ [N(C_2H_5)_4]_2 Sn Br_6.$	168
Figure 102 : Semi-conducteur à gap direct (a), semi-conducteur à gap indirect (b).	169
Figure 103 : Variations de (αhv) 2et (αhv) 12en fonction de (hv) des composés $[N(CH_3)_4]_2SnB$	r ₆ et
$[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6.$	171
Figure 104 : Représentation de R'/R (où R' est la dérivée de R par rapport à λ) en fonction λ des comp	osés
$[N(CH_3)_4]_2 SnBr_6 \ et \ [N(C_2H_5)_4]_2 SnBr_6.$	172
Figure 105 : Evolution de l'énergie de gap en fonction de la distance Sn-Br pour différents composés.	173
Figure 106 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.	173
Figure 107 : Variations de $ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie et détermination de l'énergie d'Urbach	des
composés $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$.	175

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques cristallographiques relevées sur les matériaux hybrides à base de l'a	ınion
$[SnBr_6]^{2-}$.	34
Tableau 2: Caractéristiques cristallographiques relevées sur les matériaux hybrides à base des cat	tions
$[N(CH_3)_4]^+$ et $[N(C_2H_5)_4]^+$.	34
Tableau 3 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées	s sur
monocristal de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante.	60
Tableau 4 : Positions atomiques de Wyckoff, coordonnées atomiques fractionnaires et paramé	ètres
d'agitation thermique isotropes et anisotropes affinés d'après les intensités de diffraction sur monocrista	al de
$[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ dans le groupe d'espace Fm3m.	61
Tableau 5 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) dans [N(CH ₃) ₄] ₂ SnBr ₆ .	61
Tableau 6 : Les tenseurs de polarisabilité Raman dans le groupe O _h [76] qui dépendent d'un seul paran	nètre
a, b ou c pour chaque symétrie A _{1g} , E _g et T _{2g} , respectivement.	67
Tableau 7 : Dépendance prévue des intensités relatives de la raie Raman pour les modes A _{1g} , E _g et T ₂	_{2g} en
fonction de ψ , l'angle de rotation du cristal autour de [001], ψ étant l'angle de la polarisation incidente	e par
rapport à l'axe [100] ; les paramètres a, b, c sont les composantes du tenseur de polarisabilité Raman	n des
symétries A_{1g} , E_g et T_{2g} , respectivement, comme indiqué dans le Tableau 6.	68
Tableau 8 : Modes de basses fréquences et intensités des raies Raman de [TMA] ₂ SnBr ₆ et attribution	aux
$modes\ externes\ et\ internes\ de\ l'octa\`edre\ libre\ [SnBr_6]^2\ .\ Comparaison\ avec\ les\ valeurs\ ab\ initio\ calcul\'ee$	es de
$[SnBr_6]^{2-}$ dans Hartree-Fock (HF) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la	base
LanL2DZ et après application des facteurs d'échelle. $I_{\sigma}(\%)$ représente les sections efficaces de diffu	ısion
Raman relatives par rapport à la raie de plus haute intensité.	74
Tableau 9 : Fréquences et intensités vibratoires expérimentales de [TMA] ₂ SnBr ₆ , attributions et corrélat	tions
avec les modes internes du polyèdre libre $[N(CH_3)_4]^+$ en symétrie T_d (actifs en Raman: gras; actif	fs en
infrarouge: italique; inactifs en Raman et infrarouge: lignes grisées). Comparaison avec les valeurs calcu	ulées
ab initio pour [N(CH ₃) ₄] ⁺ libre dans Hartree-Fock (HF) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT	Γ) en
utilisant la base 6-31G (d) et après application des facteurs d'échelle. I_{σ} (Ram) représente la section effi	icace
de diffusion Raman relative par rapport à celle du mode A_{1g} à 753 cm $^{-1}$ fixée à 5%, donnée par les cal	lculs
ab-initio. Les étoiles (*) représentent des dédoublements et / ou une activation par brisure de symétrie lo	ocale
attribuée au désordre (voir texte). (RF) représente des Résonances de Fermi.	75

$Tableau\ 10: Fr\'{e}quences\ des\ composantes\ de\ la\ raie\ d'\'elongation\ sym\'etrique\ des\ C-H\ issues\ de\ r\'esonances$
$de\ Fermi.\ Les\ intensit\'es\ relatives\ des\ raies\ sont\ donn\'ees\ entre\ parenth\`eses\ (F=forte\ ;\ m=moyenne\ ;\ f=faible,$
tf=très faible).
$Tableau\ 11: Proposition\ d'attribution\ des\ composantes\ de\ la\ structure\ issue\ du\ mode\ de\ vibration\ sur\ la\ base$
des harmoniques des vibrations de déformation des CH ₃ .
Tableau 12 : Fréquences issues de combinaisons entre le mode d'élongation $v1s(N^{12}\text{-CH3})$ à 753 cm $^{-1}$ et des
modes de déformation δ (CH3).
$Tableau\ 13: Données\ cristallographiques\ de\ (TEA)_2SnBr_6\ et\ conditions\ d'enregistrement. \\ 86$
Tableau 14 : Positions atomiques de Wyckoff, coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres
d'agitation thermique isotrope et anisotrope dans le groupe d'espace R-3c (en maille hexagonale) affinés
d'après le diagramme de diffraction de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante. Les coordonnées des
hydrogènes, fixées d'après la géométrie des CH ₂ et CH ₃ , n'ont pas été affinées.
Tableau 15 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) dans $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$.
Tableau 16 : Rapport d'enrichissement pour l'unité cationique.
$Tableau\ 17: Contributions\ en\ pour centage\ relatives\ des\ contacts\ proches\ \grave{a}\ la\ surface\ de\ Hirshfeld\ du$
$[N(C_2H_5)_4]^+$. 99
$Tableau\ 18: Modes\ de\ basses\ fr\'equences\ et\ intensit\'es\ des\ raies\ Raman\ de\ [TEA]_2SnBr_6\ et\ attribution\ aux$
$modes\ internes\ de\ l'octa\`e dre\ libre\ [SnBr_6]^2\text{-}.\ Comparaison\ avec\ les\ valeurs\ ab\ initio\ calculées\ de\ [SnBr_6]^2\text{-}$
$dans\ Hartree-Fock\ (HF)\ et\ la\ th\'eorie\ fonctionnelle\ de\ la\ densit\'e\ (DFT-B3LYP)\ en\ utilisant\ la\ base\ LanL2DZ$
et après application des facteurs d'échelle comme présenté section III-I. $I_{\sigma}(\%)$ représente la section efficace
de diffusion Raman relative par rapport à la raie de plus haute intensité. Ils soutiennent aussi l'attribution
des modes associés aux $SnBr_6$ dans $(TMA)_2SnBr_6$.
$Tableau\ 19:\ Fr\'{e}quences\ et\ intensit\'es\ vibratoires\ exp\'{e}rimentales\ d'\'elongations\ C-H\ de\ [TEA]_2SnBr_6,$
attributions et corrélations avec les modes internes du polyèdre libre $[N(C_2H_5)_4]^+$ en symétrie D_{2d} .
$Comparaison \ avec \ les \ valeurs \ calculées \ ab \ initio \ pour \ [N(C_2H_5)_4]^+ \ libre \ suivant \ Hartree-Fock \ (HF) \ et \ la$
théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la base 6-31G (d). I_{σ} (Ram) représente la section
efficace de diffusion Raman relative en normalisant à 100% la somme des deux raies attribuées à $\nu d(CH_3)$
et $\nu s(CH_2)$ symbolisées en caractère gras. <> représente les valeurs moyennes.
Tableau 20 : Proposition d'attribution des raies additionnelles de haute fréquence sur la base des
harmoniques des vibrations de déformation des CH ₂ -CH ₃ .
$Tableau\ 21: Fr\'{e}quences\ vibratoires\ exp\'{e}rimentales\ du\ cristal\ de\ [TEA]_2 SnBr_6\ et\ fr\'{e}quences\ calcul\'{e}es\ ab$
initio des modes internes du polyèdre libre $[N(C_2H_5)_4]^{\scriptscriptstyle +}$ en symétries D_{2d} et C_1 (calculs ab initio effectués
par DFT-B3LYP avec la base 6.31G(d)). Les valeurs en caractères gras indiquent les modes les plus

intenses, et les valeurs en grisé indiquent les modes inactifs. Attribution des bandes d'après les coordonnée
normales issues des calculs ab initio.
Tableau 22 : Variations d'entropie de la transition de phase en chauffant et en refroidissant avec le
différentes vitesses du composé $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$.
Tableau 23 : Variations d'entropie des deux transitions de phases en chauffant et en refroidissant d
composé $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ à $5K/min$.
Tableau 24 : Paramètres du circuit équivalent à basses températures (T<371) du composé [N(CH ₃) ₄]SnBr
14
Tableau 25 : Paramètres du circuit équivalent à hautes températures (371 <t) [n(ch<sub="" composé="" du="">3)₄]SnBr</t)>

Introduction générale

Introduction générale

La perspective de créer de nouveaux matériaux fonctionnels avec des propriétés accordables fournit une grande motivation pour étudier les hybrides organiques-inorganiques [1]. En effet, l'association entre deux matériaux différents peut produire une certaine synergie qui se manifeste par l'émergence d'un composé hybride qui réunit à la fois certaines propriétés des matériaux organiques et inorganiques afin d'obtenir des propriétés intéressantes dans un même composé [2]. La cohésion de la plupart de ces matériaux est due à la présence de liaisons hydrogènes liant le cation organique à l'anion métallique [3]. Au cours des dernières années, ces composés organiques-inorganiques ont attiré une grande attention en raison de leurs applications potentielles dans les domaines optique [4], magnétique [5], électronique [6]–[8] ou ferroélectrique [9]. Les propriétés sont reliées aux changements structuraux de ces composés sous l'effet de différents facteurs tels que la température et la composition chimique.

D'autre part, des composés à base d'étain (Sn) et contenant des groupes fonctionnels ont été utilisés pour fabriquer des dispositifs électroniques à faible coût [10] avec des performances remarquables comme matériaux de transport de trous (par exemple CsSnI₃ et Cs₂SnI₆ dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants) [11].

En outre, les molécules organiques, peuvent fournir une grande efficacité de fluorescence, une grande polarisabilité [12], de bonnes propriétés mécaniques, avec facilité de traitement et diversité structurale [13], [14]. Dans ce contexte, les tétraalkylammoniums de formule globale [N $(C_nH_{2n+1})_4$], avec n=1 à 4, apparaissent comme de bons candidats pour diverses architectures cristallines avec de nombreuses transitions de phase structurales provoquées par le mouvement de réorientation du groupe [N($C_nH_{2n+1})_4$] [1]. Des travaux récents portant principalement sur l'introduction du 'bromure de tétraalkylammonium' dans les halogénures métalliques des éléments Sb, Bi, Zn, Cu, Mn, Co et Cd montrent que ces composés subissent des transitions de phases, ce qui rend cette famille une cible de recherche potentiellement attractive [15]–[19].

Dans cette thèse, nous avons élaboré deux nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de bromure d'étain de formules générales $[N(CH_3)_4]_2[SnBr_6]$ et $[N(C_2H_5)_4]_2[SnBr_6]$. Cette famille de composés peut présenter des propriétés physiques et optiques intéressantes.

Introduction générale

Le manuscrit se divise en cinq chapitres :

- 1. La première partie de notre mémoire est consacrée à une étude bibliographique concernant les matériaux hybrides organiques-inorganiques.
- 2. Dans le deuxième chapitre, nous décrivons successivement les techniques utilisées pour caractériser les composés : la calorimétrie différentielle à balayage, la spectrométrie par dispersion en énergie, la diffraction de rayons X sur monocristal et sur poudre, les spectrométries vibrationnelles et d'impédance complexe.
- 3. Le troisième chapitre décrit le protocole de synthèse des deux nouveaux composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆ et l'étude structurale de ces derniers par diffraction de rayons X sur monocristal et sur poudre. Par la suite, nous décrivons et nous discutons les résultats de caractérisations par dispersion en énergie et spectrométries vibrationnelles à la température ambiante dans le but d'attribuer les différents modes de vibration et de mieux sonder les organisations structurales.
- 4. Dans le quatrième chapitre, nous commençons avec les analyses thermiques de ces deux nouveaux composés et nous présentons à une étude par spectroscopie Raman en fonction de la température et une étude de leurs propriétés électriques.
- 5. La dernière partie de notre mémoire est consacrée à l'étude des propriétés optiques de ces deux nouveaux composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆.
 - Enfin, en conclusion nous ferons le bilan de ce travail et nous donnerons quelques perspectives.

Chapitre I: Matériaux hybrides organiquesinorganiques

I. Introduction

Au cours des dernières années, le monde de la recherche a connu l'émergence d'une nouvelle classe de semi-conducteurs polyvalents se proposant d'allier hautes performances, bas coût et processus d'élaboration à basse température en vue d'applications variées comme le photovoltaïque ou l'émission de lumière : ce sont les pérovskites hybrides organiques-inorganiques. Cependant, sachant qu'il y a beaucoup de types de pérovskites, et que leur composition chimique et maille élémentaire varient considérablement, il y a encore beaucoup à faire pour les maîtriser. Ainsi, comprendre les mécanismes qui régissent ces pérovskites est très important dans leur développement.

Ce premier chapitre va nous permettre de présenter le contexte des recherches menées sur ces matériaux et leurs différentes propriétés.

II. Matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'halogénures métalliques présentent une grande diversité du point de vue caractéristiques structurales et compositions chimiques des parties organiques et inorganiques. Cette symbiose entre deux domaines de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi conduire à des propriétés complètement nouvelles et ouvre un vaste champ d'investigations [4]–[9].

Les matériaux hybrides sont généralement classés en deux catégories, selon l'existence ou non d'un lien covalent entre les parties organiques et inorganiques [20] :

- ➤ Classe I : pour lesquels les interactions organiques-inorganiques sont faibles (liaison hydrogène ou liaisons de van der Waals).
- \triangleright Classe II: pour lesquels les interactions organiques-inorganiques sont fortes (liaison covalente, liaisons ionique, interaction π - π ...).

La liaison hydrogène est une liaison chimique intermoléculaire. Comme son nom l'indique, cette liaison implique forcément un atome d'hydrogène. C'est une interaction attractive de basse énergie (de l'ordre de quelques dizaines de kJ/Mol, soit environ dix fois moins intense que celle d'une liaison covalente, mais tout comme elle directionnelle). De nature électrostatique, elle ne se

Chapitre I : Matériaux hybrides organiques-inorganiques

manifeste qu'avec des atomes fortement électronégatifs comme l'oxygène et l'azote et les halogènes. Elle résulte d'un transfert partiel d'un électron célibataire sur le groupement H.

La liaison hydrogène est définie par deux paramètres :

- La distance hydrogène accepteur (par exemple : H...Br).
- L'angle donneur hydrogène accepteur (par exemple : C H...Br).

III. Composés hybrides de type pérovskite

Pérovskite a désigné à l'origine le titanate de calcium 'CaTiO₃' formé d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres TiO₆, l'entité Ca occupant les espaces entre ce réseau d'octaèdres. On a représenté Figure 1 la structure cristalline projetée sur un plan d'atomes de calcium. Le terme pérovskite a été donné à ces composés pour rendre hommage au minéralogiste russe Alekseevich Perovski. On l'applique maintenant à toute structure cristalline de même type et de formule chimique générale de la forme ABX₃ à base d'octaèdre BX₆ liés à trois dimensions. Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques ont été découvertes en 1978 [21]. L'élément 'A' est remplacé par un ion organique, d'abord le méthylammonium (CH₃NH₃⁺), synthétisant ainsi pour la première fois les pérovskites CH₃NH₃BX₃ (B = Pb, Sn et X = Cl, Br ou I) [22].

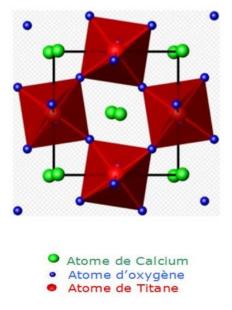


Figure 1 : La structure cristalline du titane de calcium [23].

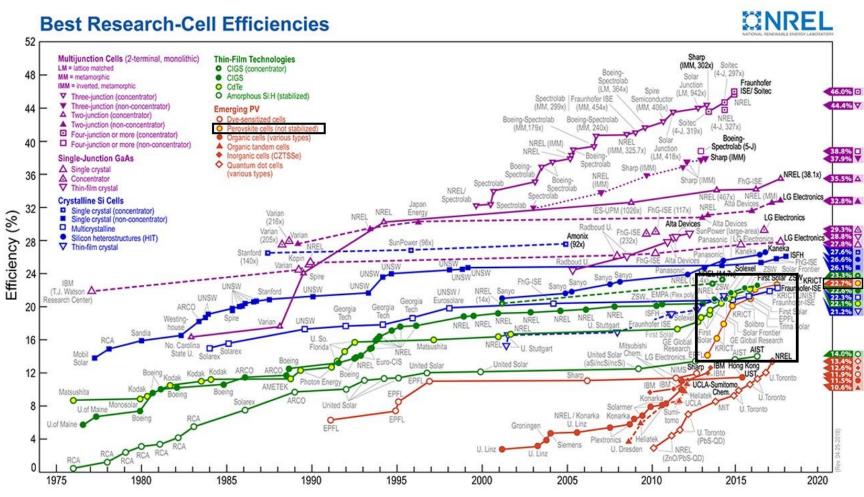


Figure 2 : Évolution des rendements record en laboratoire par technologie de différentes filières de cellules solaires [24].

Chapitre I : Matériaux hybrides organiques-inorganiques

Depuis 2009, date de la première introduction de pérovskites hybrides dans les cellules photovoltaïques (CH₃NH₃PbI₃) [25], ces dernières sont apparues comme une classe très prometteuse de matériaux fonctionnels pour diverses autres applications potentielles, en particulier dans les dispositifs optoélectroniques, des diodes électroluminescentes (LED), des photodétecteurs, lasers, etc. Une des façons de classer ces matériaux est selon l'arrangement spatial des unités d'halogénures métalliques octaédriques. Nous pouvons alors obtenir, outre des matériaux en trois dimensions (3D), des arrangements bidimensionnels (2D), unidimensionnel (1D) et zéro-dimensionnel (0D) par extension de la notion de pérovskite comme décrit ci-après.

1. Pérovskites hybrides à réseaux tridimensionnels (3D)

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques 3D sont une classe de matériaux qui consiste en des octaèdres aux halogénures métalliques, qui possèdent des sommets communs, et qui s'étendent dans les trois directions de l'espace, avec de petits cations se trouvant dans les espaces vides entre les octaèdres. Ces matériaux sont basés sur la pérovskite "classique" tridimensionnelle (3D) (Figure 3) de formule générale de forme ABX₃ [13], [26], [27] où 'A' est un cation monovalent qui peut être inorganique tel que Cs⁺ par exemple [11] ou organique ; 'B' est un ion divalent qui peut être Sn²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Ge²⁺, Eu²⁺, Cd²⁺ ou Yb²⁺ et 'X' peut être un halogène. Les pérovskites possèdent une symétrie idéale cubique souvent observée à haute température. Mais suivant l'encombrement stérique de 'A', ils subissent souvent des transitions vers des phases de plus basse symétrie, quadratique ou orthorhombique par exemple, associées à des rotations ou des distorsions des octaèdres. Ces transitions sont induites par un changement de pression ou de température [28].

Le choix des différents constituants de la pérovskite, en particulier la taille du cation organique 'A', a un impact direct sur sa structure. On définit un facteur de tolérance t, ou facteur de Goldschmidt, comme étant un paramètre quantitatif indiquant le type et la symétrie possible de la structure pérovskite :

$$(R_A + R_X) = t \sqrt{2} (R_B + R_X)$$

 R_A , R_X et R_B sont les rayons ioniques de A, de l'halogène X et du métal B respectivement. Une structure pérovskite idéale, de groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m, possède une symétrie cubique 3D parfaitement empilée avec un facteur de tolérance strictement égal à 1. Empiriquement, dans le cas

Chapitre I: Matériaux hybrides organiques-inorganiques

des pérovskites à base d'halogénures (F, Cl, Br, I), on trouve une structure cubique pour des valeurs de t comprises entre 0,85 et 1,1107 [29].

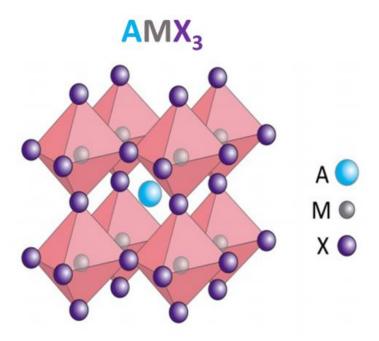


Figure 3 : Structure cristalline des pérovskites.

2. Matériaux hybrides de type pérovskites à réseaux bidimensionnels (2D)

Les matériaux hybrides bidimensionnels (2D) de type pérovskite (Figure 4) sont de formule générale ABX₄. Ces matériaux ont l'originalité de s'auto-assembler comme une alternance de feuillets : des plans d'octaèdres inorganiques semi-conducteurs et des plans organiques isolants. Dans ce cas, le nombre d'anion "X" passe de trois à quatre, ce qui est dû au passage d'une structure 3D à une structure 2D. Les octaèdres inorganiques BX₆, 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. 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), deux (bord commun) ou un seul (sommet commun) [30].

Chapitre I : Matériaux hybrides organiques-inorganiques

3. Matériaux hybrides de type pérovskites à réseaux unidimensionnels (1D)

Il existe aussi des pérovskites qui s'auto-organisent en structures 1D dans laquelle les octaèdres peuvent avoir des sommets, des arêtes ou encore des faces en commun, pour former des nanofils unidimensionnels entouré de cations organiques. Leurs structures peuvent être soit linéaires soit en zigzag et leurs formules chimiques sont variables en fonction des méthodes de connexion et des cations organiques choisis. On trouve dans la littérature les exemples suivants : des pérovskites de type [NH₂C(I)=NH₂]₂ASnI₅ avec A un iodoformamidinium (NH₂C(I)=NH₂+) ou formamidinium (NH₂C(I)=NH₂+) [31] ou encore [NH₂C(I)=NH₂]₂(CH₃NH₃)_mSn_mI_{3m+2} [32] et [NH₂C(I)=NH₂]₃PbI₅ [33].

4. Matériaux hybrides de type pérovskites à réseaux zéro-dimensionnels (0D)

En ce qui concerne les matériaux hybrides 0D (Figure 4), les octaèdres ou bi-octaèdres inorganiques sont isolés, complètement entourés et par les cations organiques et ne présentent aucune connexion entre eux, comme le cas des matériaux [(CH₃)₂NH₂]SnCl₆ [34] et (CH₃NH₃)₄PbI₆.H₂O [35] qui ont été étudiés dans la littérature.

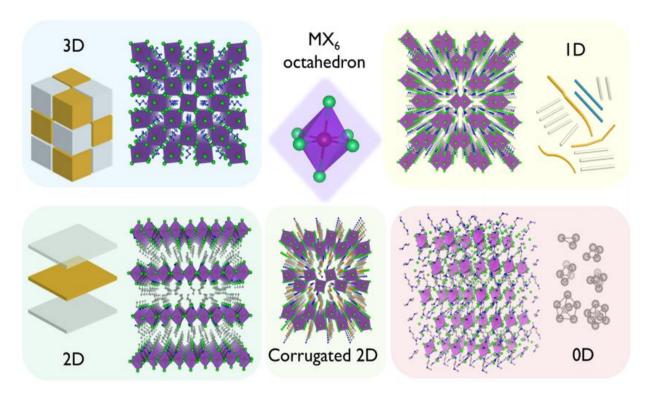


Figure 4: Les structures typiques des pérovskites 3D, 2D, 1D et 0D [36].

IV. Etudes structurales de quelques matériaux hybrides à base d'halogénure d'étain (IV)

L'étude bibliographique montre que les composés de types R₂SnX₆ et R'SnX₆ peuvent être décrits comme étant des matériaux ioniques formés par les cations R⁺ ou R'²⁺ et les anions SnBr₆², ces derniers étant constitués d'atome d'étain (Sn⁴⁺) entourés de six atomes d'halogènes lui conférant un environnement octaédrique. On a considéré des composés à base d'alkyles et des halogénures (et pas des oxydes) et plus particulièrement des bromures car les composés hybrides à base de brome sont peu étudiés et intéressants en raison du volume de l'ion bromure.

L'étain appartient à la 5ème ligne et la 14ème colonne du tableau périodique. C'est un métal de post-transition. La structure électronique des derniers niveaux d'énergie de l'atome d'étain est : $5s^2 4d^{10} 5p^2$, ce qui permet la formation d'ions Sn^{2+} par perte des deux électrons $5p^2$ ou d'ions Sn^{4+} par perte des électrons $5s^2$. Dans ce qui suit, on rassemble toutes les caractéristiques structurales de cet halogénure d'étain (IV).

Chapitre I : Matériaux hybrides organiques-inorganiques

Cette famille de matériaux est connue par divers arrangements structuraux. Différentes formes d'halogénures de métal sont observées tel que le pyramide trigonal $[MX_3]^-$, la bipyramide trigonale $[MX_5]^-$ et l'octaédrique $[MX_6]^{2-}$ (Tableau 1).

L'ion tétraméthylammonium (TMA) dont la formule est [N(CH₃)₄]⁺ est un cation faisant partie des ammoniums quaternaires (« sel d'ammonium quaternaire » en langage courant, tels que chlorure de tétraméthylammonium, bromure de tétraméthylammonium, iodure de tétraméthylammonium...). L'ion tétraméthylammonium est constitué de quatre groupes méthyle attachés à un atome central d'azote. En solution, il doit exister en association avec un « contre-ion » (un anion en l'occurrence).

Le cation tétraéthylammonium (TEA) est une espèce chimique de formule $[N(C_2H_5)_4]^+$. Il s'agit aussi d'un ammonium quaternaire, il est constitué de quatre groupes éthyle (C_2H_5) liés à un atome d'azote central chargé positivement.

Le Tableau 2 regroupe les principales caractéristiques cristallographiques trouvées dans la littérature pour les complexes de stœchiométrie TMA_aM_bBr_{2b+a} et TEA_aM_bBr_{2b+a}.

Chapitre I: Matériaux hybrides organiques-inorganiques

Tableau 1 : Caractéristiques cristallographiques relevées sur les matériaux hybrides à base de l'anion $[SnBr_6]^2$.

Composé	Groupe d'espace	Z	Paramètres de maille	Références
$(C_7H_9Br_2N_2)_2[SnBr_6]$	P -1	2	a=9,8574 Å b=11,4847 Å c=12,5957 Å	[37]
$(C_5H_5BrN)_2[SnBr_6]$	P -1	1	a=7,4037 Å b=8,3393 Å c=9,4302 Å	[38]
$(NH_4)_2[SnBr_6]$	Fm3m	-	a=10,611 Å	[39]
$(C_5H_{13}N_2O_2)_2[SnBr_6]$	C 2/c	4	a=21,8907 Å b=7,4428 Å c=15,5318 Å	[40]
$(C_5H_6Br_2N_3)_2[SnBr_6]$	P 2 ₁ /c	2	a=8,3696 Å b=16,720 Å c= 9,5814 Å	[41]
$(C_{10}H_{12}N_2)[SnBr_6] \cdot 3H_2O$	P 2 ₁ /c	4	a=9,898 Å b=13,620 Å c=16,098 Å	[42]
$(C_5H_4Br_2N)_2[SnBr_6]$	I 4 2 d	8	a=24,566 Å b=24,566 Å c=7,7555 Å	[43]
$(C_6H_9N_2)_2[SnBr_6]$	P 21/c	8	a=9,1636 Å b=28,767 Å c=16,956 Å	[44]
$[(C_2H_5)_2NH_2]_2SnBr_6$	Pnnm	2	a=12,626 Å b=10,546 Å c=8,188 Å	[45]

Tableau 2: Caractéristiques cristallographiques relevées sur les matériaux hybrides à base des cations $[N(CH_3)_4]^+$ et $[N(C_2H_5)_4]^+$.

Composé	Groupe d'espace	Z	Paramètres de maille	Références
$[N(CH_3)_4]_3Bi_2Br_9$	P6 ₃ /mmc	2	a=9,521 Å c=22,46 Å	[46]
$[N(CH_3)_4]_3Sb_2Br_9$	P3m1	1	a=8,188 Å c=9,927 Å	[47]
$[N(CH_3)_4]PbBr_3$	-	-	a=7,179 Å c=8,973 Å	[48]
$[N(CH_3)_4]CdBr_3$	P6 ₃ /m	2	a=9,404 Å b=6,990 Å	[49]
$[N(CH_3)_4]_2ZnBr_4$	Pmcn	4	a=12,681 Å b=9,239 Å c=16,025 Å	[50]
$[N(CH_3)_4]_2CoBr_4$	Pmcn	4	a=9,427 Å b=16,052 Å c=12,683 Å	[51]
$[N(C_2H_5)_4]_3Bi_2Br_9$	P6 ₃ 22	2	a=10,3 Å c=24,6 Å	[52]
$[N(C_2H_5)_4]_3Sb_2Br_9$	P6 ₃ 22	2	a=10,3 Å c=24,4 Å	[52]
$[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$	P4 ₂ /n	2	a=9,047 Å c=15,946 Å	[53]
$[N(C_2H_5)_4]_2CoBr_4$	P4 ₂ /nmc	2	a=8,9560 Å c=15,918 Å	[54]

Chapitre II: Techniques de caractérisations

Dans ce travail, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les nouveaux composés :

- La calorimétrie différentielle à balayage
- Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle
- La spectrométrie par dispersion en énergie
- La diffraction de rayons X sur poudre et sur monocristal
- La spectrométrie Infrarouge
- La spectrométrie Raman
- La spectrométrie d'impédance complexe
- La spectrométrie UV-Visible

Les principes théoriques de ces techniques sont brièvement décrits ci-après.

I. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier sa chaleur latente. Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques. Toute transformation (transition de phase, fusion, décomposition) est détectable. C'est ce que l'on fait dans la DSC.

A. Principe

La mesure consiste à déterminer la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) est une technique qui sert à mesurer la quantité de chaleur à injecter à l'échantillon ou à la référence pour que leurs températures restent égales (quantification de la quantité de chaleur).

La température de transition peut varier en fonction de la direction du changement de phase (de la phase basse température à la phase haute température ou de la haute à la basse). Cet effet peut être

mesuré par un décalage du pic de capacité thermique pour un protocole de mesure de chauffage et de refroidissement. Ceci est défini comme une hystérésis thermique.

Sur un thermogramme on distingue 2 types de phénomènes :

- les phénomènes endothermiques (fusion, évaporation, transition de phase solide-solide ...)
- les phénomènes exothermiques (cristallisation, décomposition, oxydation...)

Dans nos études, nous avons effectué le plus souvent les mesures dans une coupelle avec couvercle scellé pour éviter l'interaction avec l'atmosphère et tout débordement de l'échantillon hors du support. Les mesures portent sur des masses de matériau de l'ordre de 3 à 8 mg. On peut appliquer un cycle de température qu'on a fixé préalablement.

B. Dispositif et conditions de mesure

L'appareil de DSC utilisé dans notre étude est un analyseur de type 'TA Instruments Q100' (Plage de température : de -80 à 600°C). La gamme de la température pouvait s'étendre de -80°C à 400°C balayée avec des vitesses de 5°C/min à 30°C/min sous une atmosphère inerte (azote).

II. Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

A. Principe

L'ATG permet de suivre la variation de masse d'un échantillon avec une microbalance en fonction de la température. Elle peut observer plusieurs effets tels que la décomposition, l'évaporation, l'oxydation et l'absorption. L'ATD mesure la différence de température entre un échantillon et une référence (thermiquement inerte), soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlé. Elle peut détecter les effets de fusion, déshydrations, transition, oxydation, décomposition, etc.

B. Dispositif et conditions de mesure

Les mesures thermogravimétrie et thermique différentielle (ATG-ATD) ont été effectuées au moyen d'un appareil de type 'TA Instruments Q500' (plage de température : de la température

ambiante à 1000°C). La manipulation est effectuée sur des échantillons finement broyés entre 30 et 350°C balayée avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

III. La spectrométrie par dispersion en énergie

La spectroscopie à rayons X par dispersion en énergie (ou EDX, abréviation de l'anglais « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») étudie la désexcitation des atomes de l'échantillon par émission de photons X soumis à un faisceau d'électron d'excitation : leur énergie est caractéristique des atomes excités dont ils sont issus, et c'est donc une technique de recherche et quantification des éléments d'un échantillon.

A. Principe

La Figure 5 montre le schéma de principe de cette technique d'analyse non destructive qui peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact d'un faisceau d'électrons excitateur sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments constituant le matériau analysé. La composition élémentaire de points individuels et la distribution latérale par cartographie d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image sont également possibles. Lorsqu'un photon X tombe sur le détecteur, son énergie est absorbée par une série d'ionisations qui se manifestent par la création de paires électrontrou. Ces derniers sont collectés par les électrodes de la photodiode et forment une charge électrique directement proportionnelle à l'énergie du photon incident X. Ce signal est ensuite amplifié, traité par un analyseur multicanal et stocké dans un spectre. Ce processus étant très rapide, l'ensemble du spectre semble être acquis simultanément.

B. Dispositif et conditions de mesure

Les analyses EDX ont été effectuées à température ambiante avec un microscope JEOL, JSM 6510 LV équipé d'un spectromètre OXFORD EDX pour l'analyse élémentaire.

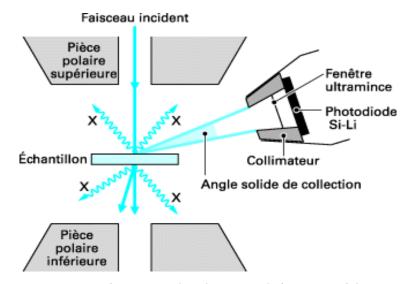


Figure 5 : Principe du spectromètre à rayon X à dispersion d'énergie [55].

IV. Etude structurale

La technique de diffraction des rayons X (DRX) permet d'obtenir les propriétés structurales de la matière telles que la symétrie cristalline, les paramètres de maille, la taille des cristallites, les contraintes internes et la pureté. Dans les applications de diffraction, on utilise uniquement les rayonnements électromagnétiques de courtes longueurs d'onde (rayons X durs), typiquement entre 0,1 Å et quelques Å.

A. Rappels de cristallographie

1. Le réseau direct

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tripériodique dans l'espace d'un motif atomique caractérisé par les trois translations élémentaires $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (les périodes suivants les axes ox, oy et oz, respectivement), non coplanaires faisant entre eux les angles α , β et γ (Figure 6).

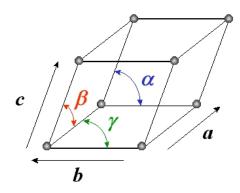


Figure 6: Maille cristalline (a, b, c, α , β , γ).

2. Le réseau réciproque

À partir du réseau direct (réel), on construit un réseau réciproque (Figure 7) sur trois vecteurs de base $\overrightarrow{a^*}, \overrightarrow{b^*}, \overrightarrow{c^*}$ reliés aux vecteurs du réseau direct par une relation de réciprocité tels que :

$$\vec{a}.\vec{a}^* = \vec{b}.\overrightarrow{b^*} = \vec{c}.\vec{c^*} = 1,$$

$$\vec{a}.\vec{b^*} = \vec{a}.\vec{c^*} = \vec{b}.\vec{a^*} = \vec{b}.\vec{c^*} = \vec{c}.\vec{a^*} = \vec{c}.\vec{b^*} = 0.$$

De la même manière, les vecteurs rangées du réseau réciproque sont : $\overrightarrow{R^*} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + l\overrightarrow{c^*}$ (h, k, l étant des entiers, appelés indices de Miller). On peut montrer qu'un vecteur rangée du réseau réciproque est normal à des plans atomiques équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h, k, l\}$ du réseau direct.

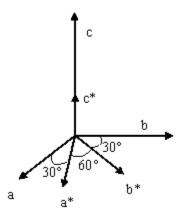


Figure 7 : Vecteurs des réseaux direct et réciproque dans le cas d'un réseau hexagonal.

Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0,15 - 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être mesurées grâce à la diffraction de rayons X.

3. Diffraction des rayons X pour un cristal

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans de réticulaire à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée (Figure 8) :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_n$$

Avec:

λ: la longueur d'onde du faisceau de rayons X,

 d_{hkl} : la distance entre deux plans réticulaires,

 θ : le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) (angle de Bragg).

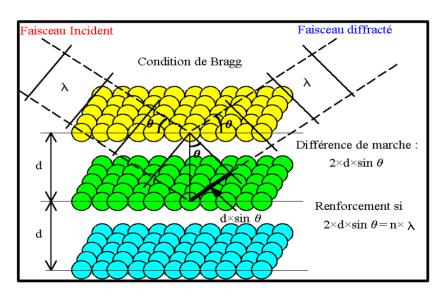


Figure 8 : Principe de la diffraction des rayons X [56].

On peut montrer que les conditions de diffraction (conditions d'interférence constructives) sont :

$$\overrightarrow{\Delta K} = \overrightarrow{K'} - \overrightarrow{K} = \overrightarrow{R^*} (\overrightarrow{\Delta K} \text{ est un vecteur } \overrightarrow{R^*} \text{ du réseau réciproque})$$

Où \vec{K} est le vecteur d'onde du rayon incident de norme $\frac{1}{\lambda}$ arrivant sur un nœud, et où $\vec{K}' = \|\vec{K}\|\vec{u}$ est le vecteur d'onde du rayon diffusé par ce nœud dans la direction d'observation (vecteur unitaire \vec{u}). Les deux vecteurs d'onde ont la même norme et les photons diffusés sont de même énergie que les photons incidents car l'interaction entre un photon X et la particule du nœud est élastique.

$$\overrightarrow{\Delta K} \cdot \vec{a} = h$$

$$\overrightarrow{\Delta K} \cdot \vec{b} = k$$

$$\overrightarrow{\Delta K} \cdot \vec{c} = l$$

Ces équations sont les équations de Von Laue, elles associent chacune des directions de diffraction à trois entiers h, k et l qui sont les coordonnées d'un nœud (point) réciproque, mais aussi les caractéristiques d'une famille de plans réticulaires du cristal (réseau direct).

Expérimentalement, la position des pics de diffraction observés nous permet de déterminer les vecteurs du réseau réciproque et donc de décrire la maille cristalline.

L'intensité du rayonnement X diffracté dépend de la nature et de la position des atomes. Elle s'exprime en fonction de leurs positions suivant le facteur de structure :

$$F_{hkl} = \sum_{atomes \ i} f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Avec x_j, y_j, z_j les coordonnées de l'atome j dans la maille, $f_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ le facteur de forme de l'atome j et B_j le facteur d'agitation thermique. Cette dernière réduit la cohérence de diffraction entre atomes équivalents dans des mailles différentes. Le facteur de diffusion atomique $f_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ varie en fonction de l'angle de Bragg θ ; il est égal au numéro atomique Z de l'atome lorsque le faisceau de rayons X n'est pas dévié ($\theta=0$), car l'ensemble du cortège électronique de l'atome participe à la diffraction. Quand θ augmente, il diminue, du fait de la perte de cohérence entre les ondes diffusées par différentes portions de l'atome. Pour chaque élément chimique, la variation de la fonction $f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ est modélisée par une superposition de quatre exponentielles :

$$f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = a_1 e^{-b_1(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2} + a_2 e^{-b_2(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2} + a_3 e^{-b_3(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2} + a_4 e^{-b_4(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2} + c$$

dont les paramètres a_i , b_i et c sont tabulés.

L'intensité mesurée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure. Elle permet de déterminer la nature atomique des éléments chimiques, leur position dans la maille et leur agitation thermique ; il est donc possible de caractériser entièrement le motif cristallin.

B. La diffraction des rayons X sur poudre

Les analyses ont été effectuées en utilisant le diffractomètre Empyrean II. Il est dédié aux échantillons polycristallins en mode réflexion (matrice lourde) et transmission (matrice légère). Cette technique permet une analyse rapide et non destructive y compris des mélanges de phases cristallines. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines.

C. La diffraction des rayons X sur monocristal

Pour déterminer les structures cristallines par diffraction de rayons X (DRX) sur monocristal, il faut passer par les étapes suivantes :

- Le choix et la fixation du monocristal;
- L'enregistrement des données (angles de diffraction, intensités diffractées) ;
- 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.

1. Appareillage de mesure

Les analyses ont été effectuées à température ambiante en utilisant le diffractomètre monocristal APEX II Quazar (4-circle Kappa goniometer) équipé d'une micro-source (IμS microfocus source - Mo Kα), d'un détecteur CCD 4 K et d'un cryostreamer Oxford (jusqu'à 100 K).



Figure 9 : Diffractomètre monocristal quatre cercles.

Un diffractomètre sur monocristal (Figure 9) est composé de trois éléments principaux, une source de rayon X, un détecteur d'intensité des faisceaux diffractés et au centre un goniomètre qui permet d'orienter le cristal dans l'espace pour satisfaire la loi de Bragg.

2. Choix du monocristal et collecte des données

La première étape consiste à choisir un monocristal de bonne qualité à l'aide d'un microscope (généralement sous lumière polarisée pour évaluer sa qualité). Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre. L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les 3 dimensions et ainsi faire varier l'angle θ .

V. Spectrométrie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) permet d'identifier la présence des groupements fonctionnels dans les molécules. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des groupements chimiques présents dans le matériau.

A. Principe

La spectroscopie IR est une technique de caractérisation des propriétés vibrationnelles des matériaux. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière (Figure 10). C'est une technique d'absorption et les radiations absorbées s'étendent typiquement de quelques cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹ (donc du domaine de l'infrarouge). L'absorption du faisceau incident intervient lorsque la fréquence coïncide avec l'une des fréquences des vibrations des molécules ou des groupements atomiques présents dans l'échantillon. La fréquence du rayonnement absorbé dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement. Les spectres sont le plus souvent obtenus avec des interféromètres avec traitement par transformée de Fourier (Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier-IRTF).

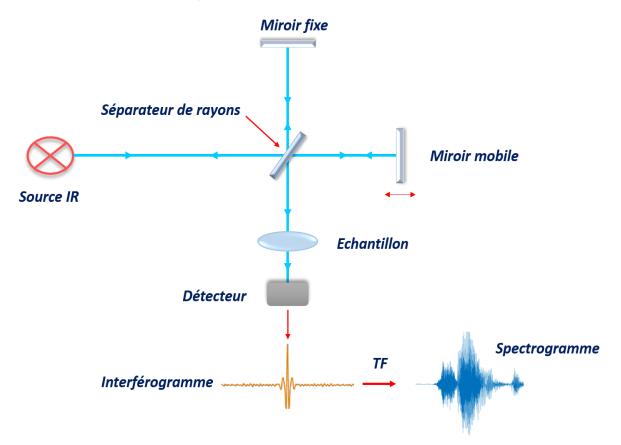


Figure 10 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge par transformée de Fourier.

B. Dispositif et conditions de mesure

La méthode de préparation consiste typiquement à mélanger quelques grammes d'échantillon pulvérisé avec un excès de KBr qui est un sel cristallin blanc transparent à la lumière infrarouge utilisé pour réduire l'absorbance de l'échantillon. Le mélange est ensuite comprimé (sous environ 5 bars) pendant 5 min afin de former une pastille de 13 millimètres de diamètre. Les spectres infrarouges de cette pastille ont été enregistrés avec un Spectromètre VERTEX 70v qui permet de collecter des spectres dans la plage ≈ 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹ avec la résolution d'environ 4 cm⁻¹.

VI. La spectrométrie Raman

A. Principe

L'effet Raman est un phénomène de diffusion de la lumière par un échantillon avec changement de longueur d'onde par interaction entre l'onde incidente et les vibrations thermiques des atomes de l'échantillon (mais il existe aussi de l'effet Raman d'origine électronique ou magnétique). Il y a diffusion avec changement de direction et de nouvelles pulsations : il s'agit donc d'une diffusion inélastique. Les énergies de vibration des liaisons atomiques de tout solide, liquide ou gaz donnent ainsi une réponse en différence de fréquence par rapport à l'excitatrice (généralement donnée par le nombre d'onde exprimé en cm⁻¹). La source lumineuse, monochromatique utilisée pour illuminer l'échantillon est un laser. Les photons qui composent cette lumière interagissent avec l'échantillon et sont majoritairement diffusés élastiquement, c'està-dire sans modification de leur longueur d'onde : c'est la diffusion Rayleigh. Une infime partie d'entre eux (approximativement un pour dix millions) va interagir avec les modes de vibration et créer de la diffusion inélastique de deux types : le photon incident cède une partie de son énergie et crée un quantum de vibration (phonon dans un solide cristallisé) ou bien absorbe l'énergie d'un quantum de vibration déjà existant dans le matériau. Dans le premier cas le photon diffusé aura une énergie inférieure à celle du photon incident et on parle alors de diffusion Raman Stokes ; dans le second cas il aura une énergie supérieure et on parle de diffusion Raman anti-Stokes. La Figure 11

illustre le principe du processus de diffusion Raman en description quantique. Les mesures Raman portent généralement sur la partie Stokes car les signaux sont plus intenses puisque les photons correspondants proviennent de niveaux d'énergie vibrationnels inférieurs, donc plus peuplés thermiquement.

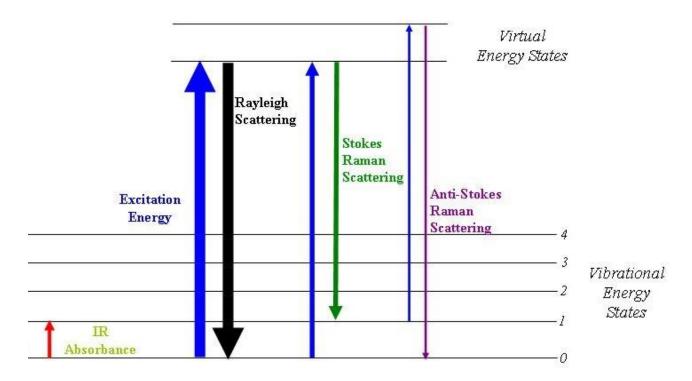


Figure 11 : Diagramme des niveaux d'énergie impliqués en absorption infrarouge, diffusion Rayleigh et diffusion Raman [57].

B. Dispositif et conditions de mesure

La technique utilisée consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique (source laser à Argon-Krypton ionisés pour nos mesures) sur l'échantillon à étudier, et à analyser la lumière diffusée en rétrodiffusion (dans le cas de nos mesures). Des radiations de diverses longueurs d'ondes peuvent être utilisées pour une telle excitation (une dizaine dont les longueurs d'ondes vont de 454 nm à 647 nm, et notamment celle de 514 nm choisie chaque fois que possible car elle peut être obtenue avec une plus grande puissance). Des filtres (monochromateur et filtres interférentiels) sont aussi introduits sur le faisceau incident excitateur afin d'éliminer les « raies plasma » c'est-à-dire l'ensemble des radiations émises mais non sélectionnées pour l'amplification

laser. Le spectromètre Raman utilisé (Horiba Jobin-Yvon T64000) est composé d'un spectrographe utilisant un réseau, soit à 600 tr/mm, soit à 1800 tr/mm (qui offre une plus haute résolution spectrale); le détecteur est de type CCD refroidi à -133°C (par azote liquide) pour réduire le bruit de fond d'origine thermique. L'appareil permet de faire les analyses spectrales, soit en simple monochromateur en utilisant un filtre « edge » pour rejeter la radiation Rayleigh, très intense, avant l'entrée du signal diffusé dans le spectrographe, soit en triple monochromateur en utilisant un monochromateur à deux réseaux (montage soustractif) pour sélectionner une bande spectrale sans la raie Rayleigh avant l'entrée du signal dans le spectrographe. La première configuration donne des signaux plus intenses mais ne permet pas d'analyser les gammes spectrales situées au-dessous de 120 cm⁻¹ environ. Avec la seconde configuration, il est possible d'obtenir des spectres à partir de quelques cm⁻¹ de la radiation Rayleigh mais avec plus de perte donc de plus faible intensité. Les mesures ont été réalisées sous microscope, typiquement avec un objectif X50 avec une longue distance de travail (X50 LF).

Pour les mesures en fonction de la température, nous avons utilisé :

- Une platine chauffante pour microscope (LINKAM TS 1500) capable d'atteindre 1000°C avec une régulation de température au dixième de degré (Figure 12).



Figure 12: Platine chauffante LINKAM TS 1500.

- Une platine refroidissante (LINKAM FDCS 96) par circulation d'azote liquide pour des températures pouvant descendre jusqu'à 77 K (Figure 13).



Figure 13: Platine refroidissante LINKAM FDCS 96.

C. Prédiction théorique des spectres de vibration

Dans les cristaux ordonnés, d'après le groupe d'espace, on peut prédire par théorie des groupes le nombre et la symétrie des modes de vibration avec leur degré de dégénérescence. Lorsque la symétrie est élevée, comme en symétrie cubique, la dégénérescence peut aller jusqu'à trois. Si on dispose d'un monocristal, il est possible de caractériser chacune des raies Raman en fonction des directions de propagations et de polarisations de la lumière incidente et de la lumière diffusée par rapport aux axes cristallographiques, et ainsi d'identifier la symétrie des modes de vibrations correspondants. En outre, lorsqu'à l'issue d'une transition de phase la symétrie d'un cristal diminue, il peut y avoir des levées de dégénérescences, et on s'attend alors à observer des dédoublements de raies. On peut de ce fait observer des massifs composés de plusieurs pics ayant une origine commune. Il peut aussi y avoir apparition de nouvelles raies rendues actives par l'abaissement de symétrie.

VII. La spectrométrie d'impédance complexe

Pour certains matériaux, comme les hybrides organiques-inorganiques, des phénomènes de relaxation diélectrique se produisent, constituant ainsi une véritable « signature » du matériau. Pour cela, on fait appel à la spectrométrie diélectrique. C'est une méthode largement utilisée pour la caractérisation électrique des hybrides organiques-inorganiques. Son domaine d'application va des très hautes fréquences (~GHz) permettant de caractériser l'ensemble des phénomènes de type relaxation atomique et électronique, jusqu'aux basse fréquences (~MHz) permettant de caractériser les différentes interfaces susceptibles d'exister entre les constituants du matériau ainsi que les phénomènes de conductions.

Les mesures sont généralement réalisées à différentes températures. En effet, en utilisant la dualité température-fréquence, les phénomènes de très hautes fréquences sont transposés dans le domaine des basses températures et de la même manière, les phénomènes de très basses fréquences sont observés dans la zone des hautes températures. Le dispositif expérimental permet de mesurer deux propriétés électriques fondamentales des matériaux diélectriques qui sont la conductivité et la capacité électrique en fonction de la température et de la fréquence. La conductivité représente l'aptitude du matériau à transférer les charges et sa capacité électrique représente sa possibilité à les stocker. Pour étudier les grandeurs diélectriques d'un matériau, nous utilisons la méthode des impédances complexes (Z*) qui consiste à étudier la réponse d'un matériau sous champ électrique alternatif sinusoïdal de fréquence variable.

A. Principe

Pratiquement, la spectroscopie d'impédance (IS) consiste en une mesure du courant électrique alternatif (I) et d'une certaine tension alternative (V). La résistance électrique (R) est déterminée à partir du rapport entre la tension et le courant. C'est ce que l'on appelle la loi d'Ohm .

$$R = \frac{V}{I}$$

Dans cette loi, la résistance est constante. Pour un conducteur idéal, la résistance est nulle : un diélectrique idéal (un matériau qui ne conduit pas l'électricité) a une résistance infinie. Afin

d'étendre ce concept au circuit de courant alternatif, la tension (V) et le courant (I) sont des fonctions du temps (t) et les équations sont décrites comme suit :

$$V(\omega) = |V| exp [i(\omega t + \phi_V)]$$

$$I(\omega) = |I| exp [i(\omega t + \phi_I)]$$
où $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire

Pour le conducteur réel, l'impédance électrique Z est le rapport complexe de la tension et du courant, ϕ est la différence de phase entre la tension et le courant. Pour un circuit à courant continu, la résistance du système peut être considérée comme une impédance avec un angle de phase nul.

$$Z(\omega) = \frac{|V| exp [i(\omega t + \phi_V)]}{|I| exp [i(\omega t + \phi_I)]} = |Z| exp [-i\phi)]$$
$$= Z'(\omega) + i Z''(\omega)$$
$$\phi_V = \phi_I + \phi$$

Dans le circuit alternatif, en plus de la résistance déjà présente en courant continu, deux autres phénomènes d'impédance doivent être pris en compte :

- (1) Inductance par laquelle la tension est induite dans le conducteur par le champ magnétique généré par le courant ;
- (2) La capacité (le stockage électrostatique de charge) induite par une tension appliquée entre conducteurs. Collectivement, l'inductance et la capacité forment la partie imaginaire de l'impédance complexe Z'', appelée réactance, tandis que la résistance constitue la partie réelle Z'.

La conductivité du matériau σ, déterminée par la spectroscopie d'impédance complexe est déduite de la résistance par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{e}{RS} (\Omega cm)^{-1}$$

Où ; e est l'épaisseur de l'échantillon ; R est sa résistance et S la surface de la pastille.

De nombreuses mesures de spectroscopie d'impédance peuvent être décrites par des circuits équivalents composés de combinaisons de quelques éléments indiqués dans la Figure 14.

Élément	Relation	Impédance	Symbole	Nyquist
Résistance R	V = IR	$Z_R = R$	-	-Z" R -Z'
Condensateur C	$I = C \frac{dV}{dt}$	$Z_C = \frac{1}{iwC}$ $= -\frac{i}{wC}$	$\dashv \vdash$	-Z''
Élément à phase constante		$Z_{CPE} = \frac{1}{(iw)''Q}$ $Q = \frac{1}{ Z }$	$\rightarrow \rangle$ —	-Z''
Inducteur L	$V = L \frac{dI}{dt}$	$Z_L = iwL$		Z''

Figure 14 : Les éléments des circuits équivalents et leurs impédances [58].

La représentation dans le plan complexe de la variation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle (diagramme de Nyquist) permet d'étudier les divers mécanismes contribuant au passage du courant.

B. Dispositif et conditions de mesure

Ces mesures ont été enregistrées en fonction de la température avec un analyseur d'impédance 'Keysight (Agilent) 4294A' piloté par un micro-ordinateur fonctionnant dans la gamme de fréquence allant de 40 Hz à 110 MHz.

VIII. La spectrométrie UV-Visible

En général, la spectroscopie ultraviolette, visible, proche infrarouge (U-Vis- NIR) permet de déterminer les propriétés optiques du composé étudiées par la mesure de son absorbance (A),

transmittance (T), ou réflectance (R) à différentes longueurs d'onde. Parmi ces propriétés nous considérons essentiellement, la variation de l'écart d'énergie optique (énergie de gap) et l'énergie d'Urbach.

A. Principe

La spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par la matière. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, l'absorption est accompagnée d'une transition électronique (les électrons de valence) d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Par exemple on a un électron dans un état d'énergie, nommé E_1 , si un photon lui apporte exactement l'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ correspondant à la différence d'énergie avec un état E_2 , alors le photon est absorbé par l'atome, et l'électron effectue une transition de E_1 vers E_2 . La transition ne peut se faire « qu'en un coup », c'est à dire qu'avec un seul photon en même temps (Figure 15).

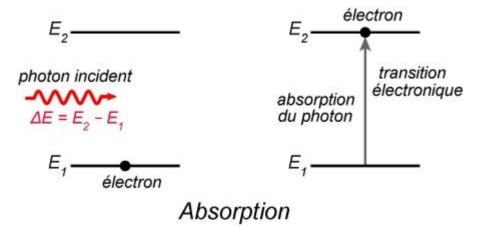


Figure 15 : Phénomène d'absorption d'une énergie lumineuse [59].

Cette méthode nous renseigne sur le domaine d'absorption du composé à étudier. La structure électronique du matériau nous renseigne sur ses propriétés électroniques et permet de le classer parmi les conducteurs, les semi-conducteurs ou les isolants. La réponse du composé dépend d'une propriété intrinsèque majeure du matériau : la bande interdite (bandgap en anglais). On assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) par le haut de la bande de valence

(BV), et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO) par le bas de la bande de conduction (BC). Par définition, l'énergie de gap (E_g) est la différence entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Elle correspond donc à la première transition optique de plus basse énergie que peut absorber le matériau. Les électrons se trouvent initialement dans la bande de valence et la capacité conductrice du matériau est conditionnée par la facilité de transfert de ces électrons vers la bande de conduction. Pour les conducteurs, ils possèdent une bande de conduction partiellement remplie (pas de bande interdite). Plus la bande interdite est large, plus le matériau acquiert un caractère isolant (une largeur de la bande interdite trop importante – typiquement supérieure à 4 eV - ne permettant pas le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction). Pour les semi-conducteurs, ils possèdent une bande de valence remplie et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite plus faible que celle d'un isolant (entre 0,5 et 4 eV) : considéré isolant au départ, il peut devenir conducteur si une énergie suffisante est apportée (sous forme de chaleur, de rayonnement...) pour faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

L'énergie d'Urbach (E_u) correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction et caractérise le désordre dans le matériau [60].

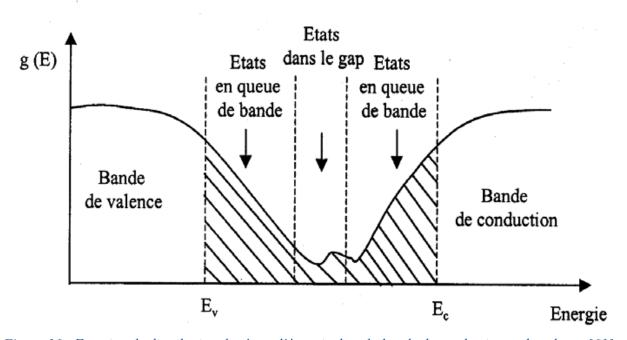


Figure 16 : Fonction de distribution des états d'énergie dans la bande de conduction et de valence [61].

B. Dispositif et conditions de mesure

Dans notre cas, la caractérisation optique de nos échantillons a été effectuée à température ambiante avec un spectrophotomètre de type Shimadzu (UV 3101 PC). Il dispose d'un monochromateur à double faisceaux et possède une énergie suffisante pour faire plusieurs types de mesures dans le domaine UV-visible et dans le proche infrarouge. Le spectrophotomètre UV-Visible est constitué de trois parties principales : la source du rayonnement, le porte échantillon et la référence. A la sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur rend le faisceau monochromatique. Le faisceau émergent du monochromateur est divisé en deux faisceaux. Un faisceau traverse le substrat de référence et un faisceau traverse l'échantillon. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur puis vers un enregistreur (Figure 17).

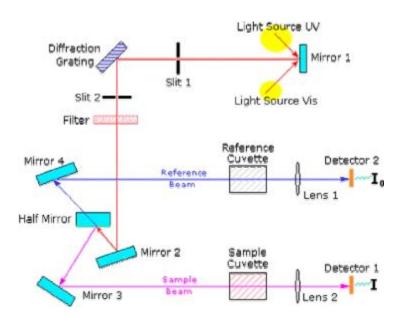


Figure 17: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [62].

Chapitre III: Études de

[N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et

[N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆ à

température ambiante

Deux nouveaux composés hybrides à base d'étain ont été étudiés dans cette thèse, le bis tétraméthylammonium hexabromostannate, et le bis-tétraéthylammonium hexabromostannate. Les ions tétraméthylammonium et tétraéthylammonium seront généralement symbolisés par TMA et TEA, respectivement.

I. Etude du composé bis tétraméthylammonium hexabromostannate [N(CH₃)₄]₂SnBr₆

1. Elaboration

Les cristaux du bis tétraméthylammonium hexabromostannate ont été élaborés en solution par évaporation lente à température ambiante. La solution a été obtenue en mélangeant du bromure d'étain II (SnBr₂) et du bromure de tétraméthylammonium ([N(CH₃)₄]Br) dans de l'acide bromhydrique (47%) en excès. Après quelques jours, à l'issue de l'évaporation lente, des cristaux octaédriques de couleur jaune sont apparus (Figure 18).

La réaction chimique, avec oxydation de l'étain $(Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+})$ conduisant à la formation de ces cristaux est la suivante :

$$2 [N(CH_3)_4]Br + SnBr_2 + 2 HBr \longrightarrow [N(CH_3)_4]_2SnBr_6 + \overrightarrow{H_2}$$

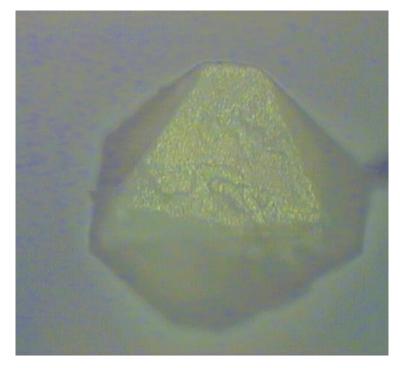


Figure 18 : Cristal de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ obtenu en voie aqueuse par évaporation lente.

2. La spectrométrie par dispersion en énergie

Les cristaux ont été caractérisés par EDX. Tous les éléments chimiques caractérisables attendus (Sn, C, N et Br) ont été observés. On remarque aussi la présence d'oxygène (Figure 19).

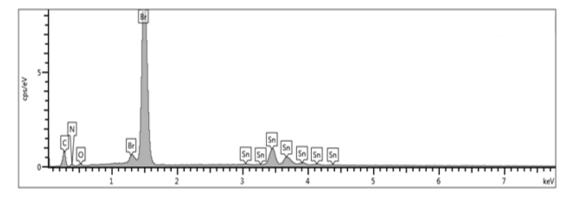


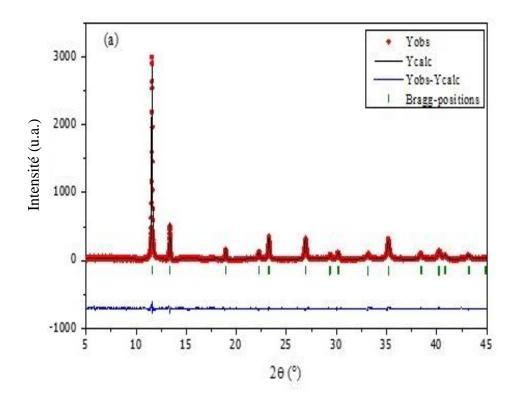
Figure 19 : Spectre EDX d'une surface d'un cristal du composé bis tétraméthylammonium hexabromostannate.

3. Etude structurale du [N(CH₃)₄]₂SnBr₆

Nous avons déterminé la structure cristalline de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont présentées dans le Tableau 3. Il apparaît que le composé cristallise dans le système cubique de paramètre de maille a=13,2554 (15) Å, et le groupe d'espace est Fm $\overline{3}$ m.

La symétrie cubique est en accord avec le fait qu'aucun cristal ne présentait de biréfringence sous microscope optique en lumière polarisée, ainsi qu'avec le faciès octaédrique des cristaux (Figure 18). Les positions atomiques de Wyckoff dans le groupe Fm3m, les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotropes sont présentés dans le Tableau 4. Les distances interatomiques ainsi que les angles de liaisons sont présentés dans le Tableau 5.

Le diagramme affiné de diffraction des rayons X sur poudre de [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ à température ambiante (Figure 20-a) correspond parfaitement au diagramme calculé avec les données déduites des mesures sur monocristal en Fm3m (Figure 20-b). Cela montre aussi que l'échantillon ne comporte qu'une seule phase et est sans aucune impureté.



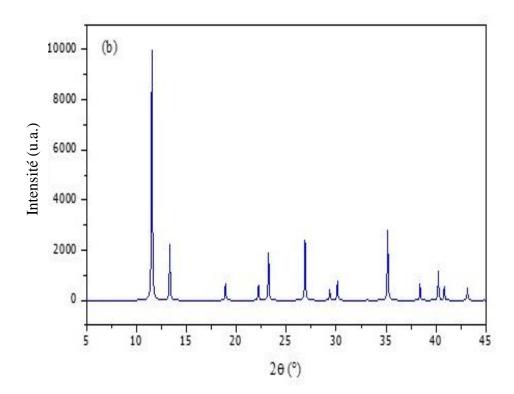


Figure 20 : (a) Diagramme affiné de diffraction des rayons X sur poudre de [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ (où les réflexions de Bragg sont marquées par des barres verticales et les différences entre les intensités observées et calculées sont indiquées par la ligne bleue continue du diagramme). (b) Diagramme calculé avec les données déduites des mesures sur monocristal.

Tableau 3 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées sur monocristal de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante.

1 · (- 5)/132-	
Système, groupe d'espace, Z	Cubique, Fm3m, 4
a (Å)	13,2554(15)
V , \mathring{A}^3	2329,0(5)
D_x , g/cm^3	2,129
Radiation, λ (Å)	Μο-Κα, 0,71073
T(K)	296
F000	1384
Facteur d'absorption (mm ⁻¹)	11,379
θ range (deg)	27,47
Limites h, k, l	-17≤ h ≤ 16
	$-15 \le k \le 15$
	-16 ≤ l ≤ 17
Réflexions collectées/indépendantes	2356/175
Données/contraintes/paramètres	156/0/10
Facteur de qualité de l'affinement	1,221
Indices R finaux	R ₁ =0,0557, wR ₂ =0,1244
Densité résiduelle max et min, e.A ⁻³	0,859/-1,143

Tableau 4 : Positions atomiques de Wyckoff, coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotropes affinés d'après les intensités de diffraction sur monocristal de [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ dans le groupe d'espace Fm3m.

	Positions de Wyckoff	Site symmetry	x	Y	z	Uiso/Ueq	U ₁₁	\mathbf{U}_{22}	U ₃₃	U ₂₃
Sn	4a	m-3m	0	0,5000	0,5000	0,0491(10)	0,0491(10)	0,0491(10)	0,0491(10)	0
Br	24e	4mm	-0,1948(18)	0,5000	0,5000	0,1164(15)	0,0453(14)	0,152(2)	0,152(2)	0
N	8c	-43m	-0,2500	0,7500	0,7500	0,051(5)	0,0510(5)	0,051(5)	0,051(5)	0
C	32f	.3m	-0,3105(11)	0,6895(11)	0,6895(11)	0,26(2)	0,2600(2)	0,26(2)	-0,106(14)	0,106(14)
H	96k	m	-0,2687	0,6477	0,6477	0,391	-	-	-	-

Tableau 5 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) dans [N(CH₃)₄]₂SnBr₆.

Distance (Å)	
Sn - Br	2,582(2)
N-C	1,390(2)
C-H	0,960 (Fixée)
$Br-Br^{i} \\$	3,651(2)
$Br^{ii}-Br^{iii}\\$	6,7874(2)
Angles (°)	
Br–Sn – Br ⁱ	90 par symétrie
$Br - Sn - Br^{ii}$	180 par symétrie
$C - N - C^{iv}$	109,471(8)
N-C-H	109,5 (Fixé)
H-C-H	109,5 (Fixé)
C–H···Br	164,23

Codes de symétrie : (i) : 1/2-x, y, -1/2+z; (ii) : -x, y, 1-z; (iii) : -x, y, 1-z; (iv) : 1/2-x, 3/2-y, -1+z.

Les ions tétraméthylammonium sont sur un réseau cubique simple et l'unité $[SnBr_6]^{2-}$ possède une configuration d'octaèdre régulier, telle que l'ion étain central est entouré de six anions

bromure avec des distances Sn-Br égales à 2,582 (2) Å, en bon accord avec la valeur 2,650 Å déduite des rayons ioniques de Shannon et Prewitt [63].

Dans l'octaè dre $[SnBr_6]^{2-}$, la valence atomique totale V_{Sn} pour tous les atomes de Br liés à l'ion Sn est définie par [64]–[66]:

$$V_{Sn} = \sum_{Br} \exp\left[\frac{r_0 - r_{SnBr}}{0.37}\right]$$

Où r_{SnBr} est la longueur de la liaison Sn-Br déterminée par l'analyse structurale et r_0 est la longueur empiriquement dérivée d'une liaison Sn-Br (2,4 Å [67]). Le calcul par BVS (Bond Valence Sum en anglais) de l'ion Sn (BVS = 3,7) confirme l'état présumé de l'oxydation IV de Sn [68].

Les anions $[SnBr_6]^{2-}$ couvrent une structure cubique à faces centrées (CFC) dans laquelle les atomes d'étain sont localisés sur des centres d'inversion en positions spéciales (4a) du site cristallographique (Tableau 4).

La structure du bis tétraméthylammonium hexabromostannate est du type K₂PtCl₆ [69]. Elle peut être considérée comme dérivée d'une structure pérovskite dans laquelle la moitié des sites de symétrie octaédriques est occupée par SnBr₆²⁻ et la moitié par des lacunes laissant ainsi un très large volume libre de tout atome ; c'est une structure pérovskite 0D puisque les octaèdres SnBr₆ ne sont pas connectés entre eux. Les ions N(CH₃)₄⁺ occupent les centres du petit cube de paramètre de réseau a/2 où les sommets sont alternativement vides ou occupés par un ion moléculaire [SnBr₆]²⁻ (Figure 21).

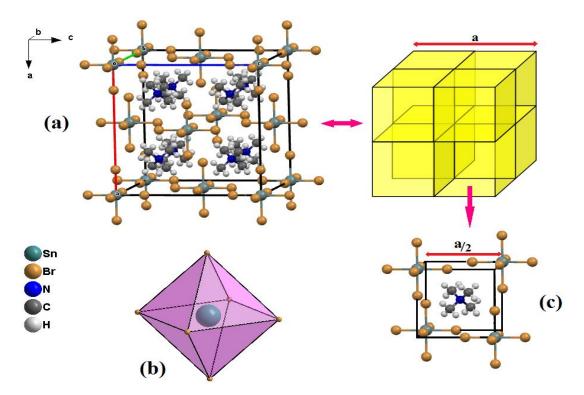


Figure 21 : (a) Maille élémentaire cubique de [N(CH₃)₄]₂SnBr₆. (b) Octaèdre régulier de SnBr₆. (c) Illustration d'une sous unité simple de paramètre de réseau a/2 de [N(CH₃)₄]₂SnBr₆.

Comme nous l'avons déjà souligné, les ions [N(CH₃)₄]⁺ occupent les centres du petit cube de constante de réseau a/2 où les sommets sont alternativement vides ou occupés par un ion [SnBr₆]²⁻. Chaque ion [N(CH₃)₄]⁺ a donc quatre plus proches voisins [SnBr₆]²⁻ disposés de manière tétraédrique. Ils forment un réseau cubique simple et ils sont orientés de telle sorte que les groupes méthyle pointent vers les sites du réseau inoccupés et éloignés de leurs voisins [SnBr₆]²⁻ (Figure 21-c). Cette structure est comparable à la structure du (TMA)₂SnCl₆ [70].

Comme déjà souligné, cet arrangement structural laisse de larges volumes libres de tout atome. Ces espaces sont même arrangés en canaux infinis ouverts de larges sections (Figure 22), si bien que ce composé peut être considéré comme poreux.

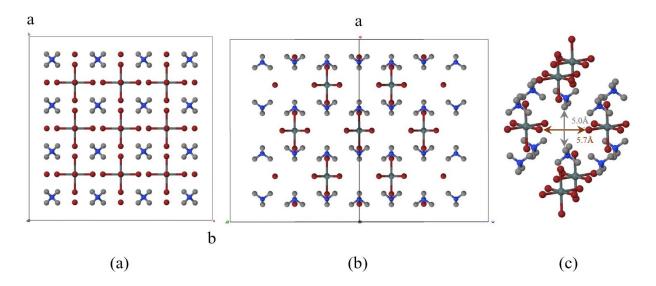


Figure 22 : Projection, dans une maille 2ax2bx2c, de la structure de TMA₂SnBr₆ dans le plan 100 (a) et dans le plan 011 (b) mettant en évidence des canaux ouverts infinis entre les polyèdres SnBr₆ et TMA.

Distances interatomiques à l'intérieur des canaux (c).

Comme le montre l'analyse des surfaces de Hirshfeld ci-après, les ions $[N(CH_3)_4]^+$ et $[SnBr_6]^{2-}$ sont reliés par des liaisons hydrogène (Figure 23) : chaque ion $[N(CH_3)_4]^+$ interagit avec ses quatre ions voisins $[SnBr_6]^{2-}$ via une liaison hydrogène C-H \cdots Br entre les hydrogènes des groupes méthyle (donneur) et les atomes de brome (accepteur) avec la liaison H \ldots Br = 2,937 Å et l'angle C-H \ldots Br = 164,23°. Ces interactions de liaisons hydrogènes intermoléculaires assurent la stabilisation de la structure cristalline à l'état solide.

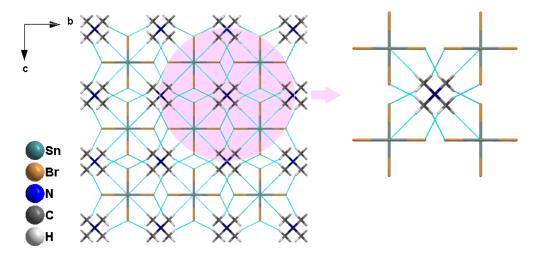


Figure 23 : Schéma d'interaction des liaisons hydrogène de la structure [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ le long de l'axe a. Les interactions des liaisons hydrogène sont représentées par des lignes turquoise en pointillés.

4. Analyse de surface Hirshfeld

L'analyse de surface Hirshfeld a été réalisée pour identifier les types et les régions d'interactions intermoléculaires faibles et les proportions de ces interactions [71]. La surface moléculaire de Hirshfeld dans la structure cristalline est construite à partir de la distribution électronique, calculée comme la somme des densités électroniques à répartition sphérique des atomes [72], [73]. L'identification des contacts étroits est rendue possible via la distance de contact normalisée (d_{norm}) relative aux distances de la surface au noyau le plus proche à l'intérieur et à l'extérieur de la surface (respectivement d_i et d_e) et les rayons de van der Waals (vdW) de l'atome donné par l'équation ci-dessous. Ils sont affichés graphiquement en utilisant un jeu de couleurs rouge-bleu-blanc : les régions rouges représentent des contacts plus proches et une valeur négative de d_{norm}; les régions bleues représentent des contacts plus longs et une valeur de d_{norm} positive; et les régions blanches représentent une distance de contacts qui correspond exactement à la séparation de van der Waals avec une valeur d_{norm} égale à zéro.

$$d_{norm} \equiv rac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + rac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}}$$

Où r_i^{vdw} et r_e^{vdw} sont les rayons de van der Waals des atomes appropriés internes et externes à la surface, respectivement.

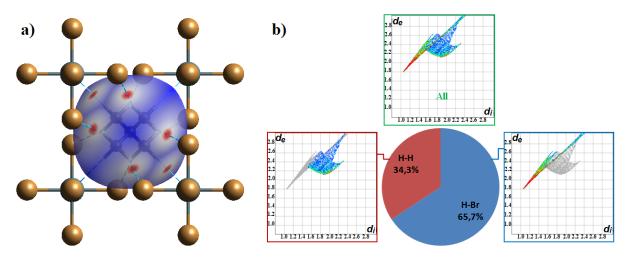


Figure 24 : a) d_{norm} cartographié sur la surface Hirshfeld de l'ion $[N(CH_3)_4]^+$, où des zones rouges mettent en lumière les interactions H... Br fortes. b) Illustration schématique des projections 2D de l'ion $[N(CH_3)_4]^+$.

Les projections 2D de la surface Hirshfeld prennent en compte tous les contacts intermoléculaires en même temps et donnent un résumé quantitatif de la nature et du type de contacts intermoléculaires subis par les molécules dans le cristal d'après l'aire des surfaces.

La représentation de la surface Hirshfeld du cation organique [N(CH)₃]₄ et de l'anion SnBr₆ du composé permet de mettre en évidence les liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. La d_{norm} cartographiée sur la surface Hirshfeld de l'ion [N(CH₃)₄]⁺ générée à l'aide du programme Crystal Explorer 3.1 [12] est illustrée dans la Figure 24-a. Les zones rouges correspondent aux contacts rapprochés H...Br qui sont dus aux liaisons hydrogène C-H···Br. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés : elles indiquent des interactions de type H...H. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

Les projections 2D des points (d_i, d_e) de la surface Hirshfeld de la structure étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés. La Figure 24-b illustre la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld, les contacts H...Br/Br...H entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes de brome situés à l'extérieur et réciproquement. Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène C-H···Br, elles représentent la contribution la plus importante de la surface Hirshfeld totale (65,7 %) et les contacts H...H qui représentent 34,3 % de la totalité de tous les contacts intermoléculaires.

5. Etude vibrationnelle du [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ à température ambiante

Les caractérisations vibrationnelles permettent de sonder avec précision la validité de la structure proposée puisqu'elles dépendent directement des coordonnées atomiques. De telles investigations ont été effectuées expérimentalement par spectroscopie infrarouge (Figure 25) et spectroscopie Raman (Figures 26-28) sur poudre et sur monocristal. Une attribution détaillée a été possible en utilisant la spectrométrie Raman polarisée sur un monocristal, basée sur une analyse par théorie des groupes et une comparaison avec les prédictions ab-initio des caractéristiques des modes normaux de vibrations des unités libres [SnBr₆]²⁻ (octaèdres) et des unités libres [N(CH₃)₄]⁺ (tétraèdres).

a) Analyses par théorie des groupes

i. Caractéristiques vibrationnelles d'après la symétrie du cristal

Après avoir exclu les modes acoustiques, les modes de vibrations optiques de $[N(CH_3)_4)]_2SnBr_6$ sont prédits pour appartenir aux représentations irréductibles suivantes du groupe ponctuel O_h du groupe d'espace O_h^5 (Fm $\bar{3}$ m) [75] :

$$\Gamma opt = 4A_{1g} + A_{1u} + 5E_g + 10T_{1u} + 9T_{2g}$$

Les modes T_{1u} sont actifs en infrarouge (IR), alors que les modes A_{1g} , E_g et T_{2g} sont actifs en Raman. Donc, dix bandes d'absorption sont attendues dans les spectres IR et dix-huit raies dans les spectres Raman. Ces dernières peuvent en outre être distinguées par analyse polarisée au vu des tenseurs de polarisabilité de Raman rappelés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Les tenseurs de polarisabilité Raman dans le groupe $O_h[76]$ qui dépendent d'un seul paramètre a, b ou c pour chaque symétrie A_{1g} , E_g et T_{2g} , respectivement.

A_{1g}			Eg					T _{2g}						
$\begin{bmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	0 a 0	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} b \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	0 <i>b</i> 0	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -2b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\sqrt{3}b \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$0\\\sqrt{3}b\\0$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{bmatrix}$	0 0 0	$\begin{bmatrix} c \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	0 0 <i>c</i>	$\begin{bmatrix} 0 \\ c \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ c \\ 0 \end{bmatrix}$	<i>c</i> 0 0	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$

La symétrie de chaque raie Raman a été attribuée en utilisant ces analyses de polarisation et en examinant l'évolution de l'intensité en fonction de rotation des cristaux (Figure 18) autour de l'un des trois axes quadratiques [001] et d'un des quatres axes [111]. De telles investigations peuvent être effectuées puisque le cristal a une symétrie cubique et est donc optiquement isotrope, comme confirmé expérimentalement par examen en lumière polarisée.

Les Figures 27 et 28 montrent quelques comparaisons entre ces lois prédites (Tableau 7) et les résultats expérimentaux pour des rotations autour de [001]. Les bons accords angulaires qualitatifs attestent la fiabilité des attributions. Certaines différences d'intensité et de structure apportent en outre des informations supplémentaires sur la symétrie locale, comme indiqué ci-dessous.

Tableau 7 : Dépendance prévue des intensités relatives de la raie Raman pour les modes A_{1g}, E_g et T_{2g} en fonction de ψ, l'angle de rotation du cristal autour de [001], ψ étant l'angle de la polarisation incidente par rapport à l'axe [100] ; les paramètres a, b, c sont les composantes du tenseur de polarisabilité Raman des symétries A_{1g}, E_g et T_{2g}, respectivement, comme indiqué dans le Tableau 6.

		A_{1g}	E_{g}	T_{2g}
Rotation autour des	Polarisation parallèle	a^2	$b^2[1+3(\cos 2\psi)^2]$	$c^2(\sin 2\psi)^2$
axes [001]	Polarisation croisée	0	$3b^2(\sin 2\psi)^2$	$c^2(\cos 2\psi)^2$

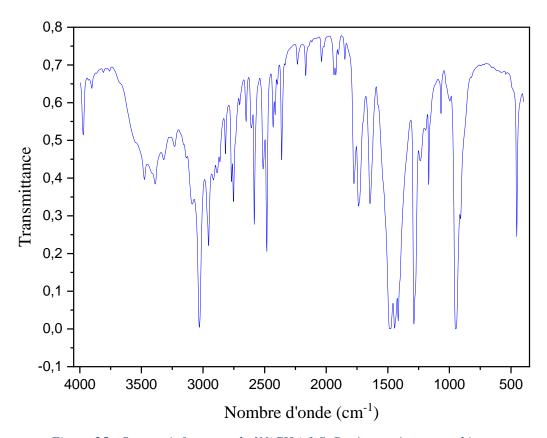


Figure 25 : Spectre infrarouge de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante.

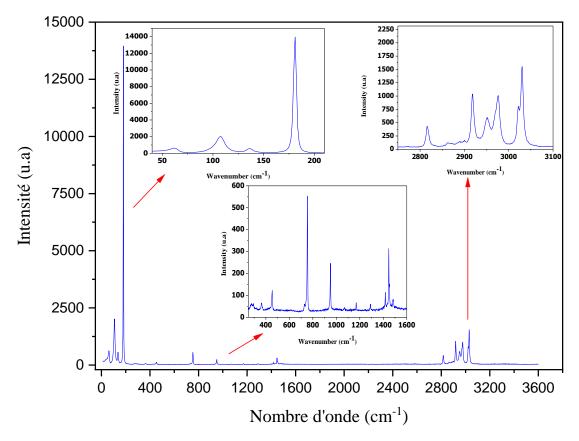


Figure 26 : Spectre Raman non polarisé du composé [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ à température ambiante.

ii. Corrélation avec les vibrations internes du SnBr₆ et du TMA

Le bis tétraméthylammonium hexabromostannate étant constitué d'octaèdres $[SnBr_6]^{2-}$ et de $[N(CH_3)_4)]^+$ indépendants, les modes normaux de vibration du cristal peuvent être considérés comme dérivés des modes internes de ces polyèdres isolés et de leurs vibrations relatives (modes externes du réseau). Les $[SnBr_6]^{2-}$ libres ont une symétrie octaédrique O_h : leurs modes normaux de vibration ont les symétries suivantes :

$$\Gamma \; (SnBr_6) = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

Pour le $[TMA]^+$, la symétrie la plus élevée est T_d et les modes normaux présentent les symétries suivantes :

$$\Gamma(TMA) = 3A_1 + A_2 + 4E + 4T_1 + 7T_2$$

Les diagrammes de corrélation sont reportés à la Figure 29 pour le SnBr₆ et à la Figure 30 pour le TMA. Les modes normaux restants de [TMA]₂SnBr₆ peuvent être considérés comme principalement associés aux modes externes comme suit :

$$\Gamma^{ext} = 2T_{1g}(\text{SnBr}_6 \text{ and TMA rotations}) + T_{1u}(\text{SnBr}_6 \text{ and TMA translations}) + T_{2g}(\text{TMA translations}) \\ + T_{2u}(\text{TMA rotations})$$

Les caractéristiques de toutes les raies Raman sont rassemblées dans les Tableaux 6 et 7 avec leurs attributions. Le Tableau 7 indique également les pics d'absorption mesurés par spectroscopie infrarouge. Tous ces résultats peuvent être comparés aux symétries, fréquences et intensités caractéristiques des polyèdres libres [SnBr₆]²⁻ (symétrie O_h) et [TMA]⁺ (symétrie T_d) calculées par la méthode ab initio. Ces calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussian 98 dans le cadre des approches de Hartree-Fock (HF) et de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT en B3LYP) en utilisant la base LanL2DZ pour [SnBr₆]²⁻ et 6.31G (d) pour la [TMA]⁺. Les valeurs calculées (reportées dans la Figure 31 pour les modes basse et moyenne fréquence) correspondent aux résultats expérimentaux obtenus avec le cristal [TMA]₂SnBr₆, et les fréquences correspondent exactement après correction par un facteur d'échelle : 0,918 (en HF) ou 0,816 (en B3LYP) pour l'octaèdre [SnBr₆]²⁻ et 1,125 (en HF) ou 1,036 (en B3LYP) pour le polyèdre [TMA]⁺. Ces calculs donnent également les coordonnées normales de vibrations, qui sont reportées dans les Tableaux 8 et 9 en utilisant les désignations standards.

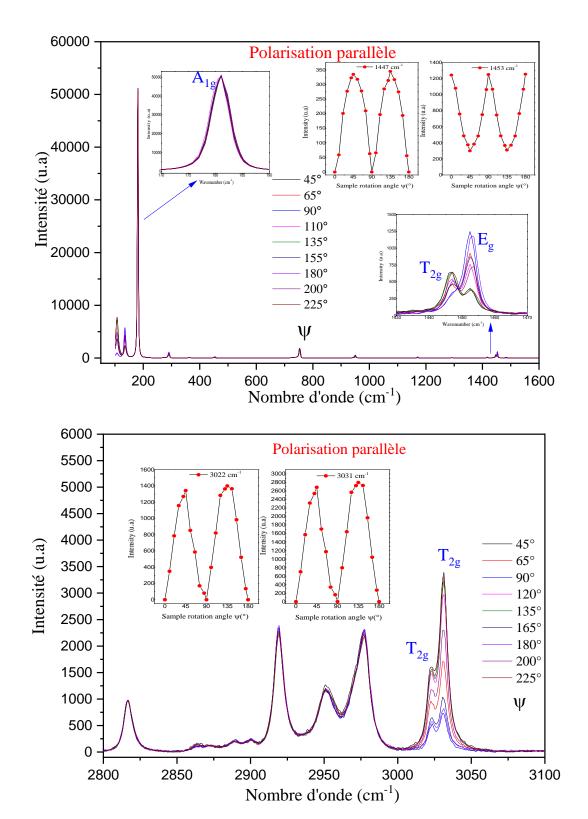


Figure 27 : Intensités Raman expérimentales de quelques raies en fonction de l'angle ψ de rotation autour de l'axe [001] d'un monocristal (TMA)₂SnBr₆ en polarisations incidentes et diffusées parallèles. Dans les encarts, où sont reportées les intensités relatives en fonctions de ψ , les évolutions sont conformes aux lois prédites au Tableau 7 (les lignes droites joignant les points servent simplement de guides pour les yeux).

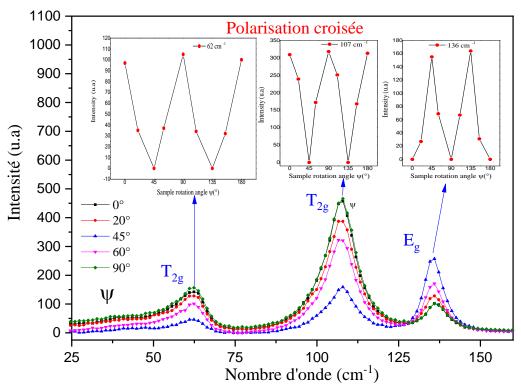


Figure 28: Intensités Raman expérimentales de quelques raies en fonction de l'angle ψ de rotation autour de l'axe [001] du monocristal (TMA)₂SnBr₆ en polarisations croisées. Dans les encarts, où sont reportées les intensités relatives en fonctions de ψ, les évolutions sont conformes aux lois prédites au Tableau 7 (les lignes droites entre les points servent simplement de guides pour les yeux).

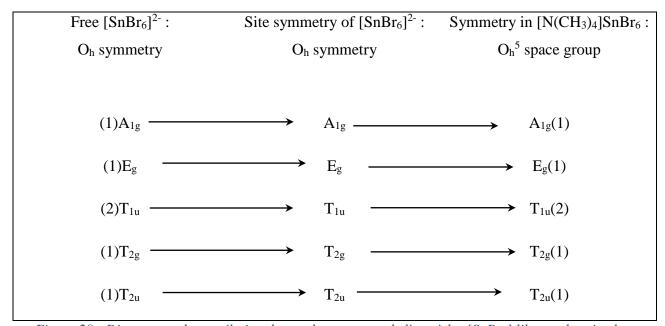


Figure 29 : Diagramme de corrélation des modes normaux de l'octaèdre [SnBr₆] libre et du cristal (TMA)₂SnBr₆ (avec les nombres de modes rappelés entre parenthèses).

Chapitre III : Études de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante

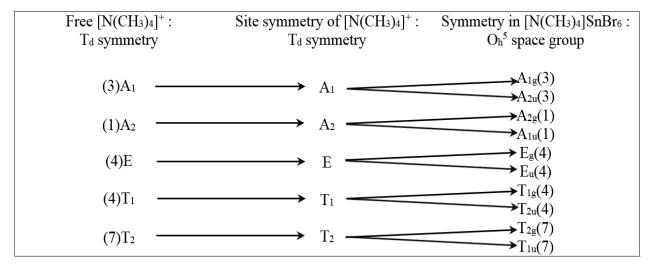


Figure 30 : Diagramme de corrélation des modes normaux du polyèdre [N(CH₃)₄]⁺ libre et de ceux du cristal (TMA)₂SnBr₆ (avec les nombres de modes rappelés entre parenthèses).

b) Discussion

Les spectres Raman et infrarouge du bis tétraméthylammonium hexabromostannate peuvent être divisés en trois parties : les modes internes du cation [TMA]⁺, pour la plupart entre 300-3600 cm⁻¹, les modes de vibration internes de l'anion [SnBr₆]²⁻, inférieurs à 300 cm⁻¹, et les modes externes à très faibles nombres d'ondes. Les modes normaux sont décrits d'après les résultats des calculs ab initio et le diagramme de corrélation. Les sections efficaces relatives de diffusion Raman expérimentales sont déduites des intensités des raies [77], comme décrit dans la référence [78].

i. Vibrations anioniques [SnBr₆]²⁻

Comme rappelé ci-dessus, le polyèdre $[SnBr_6]^{2-}$ libre (symétrie O_h) présente six modes normaux de vibration (Figure 29). De ces modes, seuls A_{1g} , E_g et T_{2g} sont actifs Raman (Tableau 8). Le mode A_{1g} (vibrations d'élongations symétriques Sn-Br) est attribué à la raie Raman observée à 181 cm⁻¹, dont l'intensité est invariante quelle que soit l'orientation du cristal en polarisation parallèle (Figure 27). La raie Raman observée à 136 cm⁻¹ est attribuée au mode E_g d'après l'évolution de son intensité relative dans les différentes géométries d'investigation. Les deux autres

pics à très basse fréquence (Figure 28) présentent une symétrie T_{2g} , et, compte tenu de sa fréquence, le pic à la fréquence la plus élevée (108 cm⁻¹) est supposé dériver du mode T_{2g} de l'ion libre $[\mathrm{SnBr_6}]^{2-}$; la basse fréquence est attribuée au mode externe. Cette attribution est cohérente et en bon accord avec les calculs ab-initio (Figure 30 et Tableau 8).

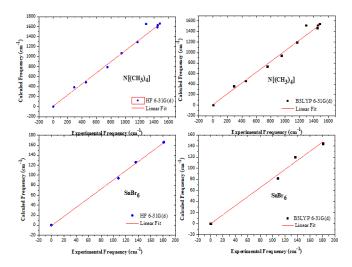


Figure 31 : Fréquences de $[N(CH_3)_4]^+$ et $[SnBr_6]^{2-}$ calculées ab initio en utilisant les approches de Hartree Fock (HF) et DFT (B3LYP) en fonction des valeurs expérimentales mesurées par spectrométrie Raman.

Tableau 8 : Modes de basses fréquences et intensités des raies Raman de [TMA]₂SnBr₆ et attribution aux modes externes et internes de l'octaèdre libre [SnBr₆]²⁻. Comparaison avec les valeurs ab initio calculées de [SnBr₆]²⁻ dans Hartree-Fock (HF) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la base LanL2DZ et après application des facteurs d'échelle. I₆(%) représente les sections efficaces de diffusion Raman relatives par rapport à la raie de plus haute intensité.

	Nombre d'onde ν (cm ⁻¹) et $I_{\sigma}(\%)$							
[SnBr ₆] ²⁻ libre								
HF(LanL2DZ)		Cristal		Symétrie / Attribution				
TH (Lai	(LanL2DZ)							
ν	Ι _σ (%)	ν	I _σ (%)	ν	I _σ (%)	1		
				62	8	T_{2g}	externe	
102	14	100	14	108	6	T_{2g}		
137	10	145	17	136	7	E_g	$[SnBr_6]^{2-}$	
180	100	175	100	181	100	A_{1g}		

Tableau 9 : Fréquences et intensités vibratoires expérimentales de [TMA]₂SnBr₆, attributions et corrélations avec les modes internes du polyèdre libre [N(CH₃)₄]⁺ en symétrie T_d (actifs en Raman: gras; actifs en infrarouge: italique; inactifs en Raman et infrarouge: lignes grisées). Comparaison avec les valeurs calculées ab initio pour [N(CH₃)₄]⁺ libre dans Hartree-Fock (HF) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la base 6-31G (d) et après application des facteurs d'échelle. I_σ (Ram) représente la section efficace de diffusion Raman relative par rapport à celle du mode A_{1g} à 753 cm⁻¹ fixée à 5%, donnée par les calculs ab-initio. Les étoiles (*) représentent des dédoublements et / ou une activation par brisure de symétrie locale attribuée au désordre (voir texte). (RF) représente des Résonances de Fermi.

		Molécule libi	re [N(CH ₃) ₄] ⁺				$[TMA]_2SnBr_6$	
			HF		B3LYP		Fréq (cm ⁻¹)	
Attribution	Sym	Fréq (cm ⁻¹)	I _σ (Ram) (%) I(IR) (%)	Fréq (cm ⁻¹)	I _σ (Ram) (%) <i>I(IR)</i> (%)	Sym	(Ram) (IR)	$I_{\sigma}(Ram)$ (%)
GY III	A_2	165	0 0	210	0 0	A_{2g} A_{1u}		
CH ₃ librations	T_1	272	0 0	307	0 0	T_{1g} T_{2u}		
9. 93. 933.)	Е	344	0,13 0	351	0,16 0	$\mathbf{E_g}$	291	0,80
δ_s (N-CH ₃)	T_2	433	0,03 0,67	443	0,03 0,5	T_{2g} T_{Iu}	454 <i>453</i>	0,35
$\nu_{1s}(N^{-12}CH_3)$	A_1	703	5,5 0	713	5,0 <i>0</i>	$egin{array}{c} \mathbf{A_{1g}} \\ \mathbf{A_{2u}} \end{array}$	753	5,00
$v_{3d}(ext{N-C})$	T_2	913	3,25 60,8	914	2,55 38,3	T_{2g} T_{Iu}^{*}	953 903 ; 935	2,1
	T ₁	1046	0 0	1049	0 0	T_{1g}^{*} T_{2u}	1069	0,1
$ ho_r(\mathrm{CH_3})$	Е	1148	1,9 0	1152	1,9 0	$\mathbf{E_g}$ $\mathbf{E_u}$	1169	1,05
	T_2	1279	0,0013 20	1267	0,09 2,5	T_{2g}		
					,-	T{Iu}	1280	
$\delta_s(\mathrm{CH_3})$	T_2	1412	1,1 4,2	1415	1,2 <i>12,6</i>	T_{2g}^* T_{Iu}^*	1418 ; 1447 1395 ; 1430	1,0 ; 3,6
	T_1	1438	0 0	1451	0	T_{1g} T_{2u}		
$\delta_d(\mathrm{CH_3})$	Е	1450	14,0 0	1465	13,7 0	$\mathbf{E_g}$ $\mathbf{E_u}$	1453	2,9
$\delta_s(\mathrm{CH_3})$	A_1	1470	0,0075 <i>0</i>	1466	0,01 <i>0</i>	$egin{array}{c} \mathbf{A_{1g}} \\ \mathbf{A_{2u}} \end{array}$	1291	0,4
$\delta_d(\mathrm{CH_3})$	T_2	1478	0,001 100	1494	0,01 100	T_{2g}^* T_{Iu}	1482 ; 1486 1465	0,7 ; 0,5
	T_2	2903	0,13 8,4	2991	0,06 2,4	${{f T_{2g}}^*} \ {T_{Iu}}^*$	2942	
v_s (C-H)	A_1	2914	100 <i>O</i>	2998	100 0	${f A_{Ig}}$	2816 (RF) 2862; 2872 (RF) 2889; 2900 (RF) 2918 (RF) 2953 (RF) 2977* (RF)	15 2;2 3;3 40 35 57
						A_{2u}		
	T_1	2993	0 O	3085	0 0	T_{1g} T_{2u}		
v_d (C-H)	Е	2995	2,5 0	3086	2,5 0	$\mathbf{E_g}^*$ $\mathbf{E_u}$		
	T_2	3001	34,5 7,60	3090	32,3 1,82	$T_{2\mathbf{g}}^*$ T_{Iu}	3022;3031 3009	21;66

ii. Vibrations cationiques [N(CH₃)₄]⁺

Les modes de vibration du [N(CH₃)₄]⁺ (Tableau 9) peuvent être classés en trois groupes.

Le premier groupe, inférieur à environ $1000~\rm cm^{-1}$, correspond principalement aux modes des liaisons N-CH₃. Les raies Raman observées à 953 cm⁻¹ / T_{2g} (IR : 903 ; 935 cm⁻¹) et 753 cm⁻¹ / A_{1g} sont attribuées sans ambiguïté aux étirements asymétriques et symétriques de N-CH₃ dans le polyèdre N(CH₃)₄. Les autres pics observés à 454 cm⁻¹ / T_{2g} (IR : 453 cm⁻¹) et 291 cm⁻¹ / E_g concernent principalement les vibrations de déformation C-N-C.

Le second groupe, compris entre 1000 et 1500 cm⁻¹, est associé aux modes de déformation et de balancement des groupes CH₃. Les deux bandes situées à 1169 cm⁻¹ / E_g en Raman et à 1280 cm⁻¹ en IR sont attribuées aux modes vibratoires de balancement CH₃. Les pics observés à 1418 cm⁻¹ et à 1447 cm⁻¹ avec une symétrie T_{2g} (1395 et 1430 cm⁻¹ en IR), et 1291 cm⁻¹ avec une symétrie A_{1g} sont attribués aux modes de déformation symétriques CH₃, alors que les deux pics à 1482 cm⁻¹, 1486 cm⁻¹ / T_{2g} (IR : 1465 cm⁻¹) et le pic à 1453 cm⁻¹ / E_g sont attribués aux déformations asymétriques CH₃.

Enfin, le troisième groupe au-dessus de $2800 \, \mathrm{cm}^{-1}$ est associé aux modes d'élongation C-H du groupe CH₃. En polarisation parallèle, les intensités de la plupart des raies sont faiblement sensibles à l'orientation des cristaux, c'est-à-dire qu'elles présentent une symétrie quasi- A_{1g} . Seuls les signaux supérieurs à $3000 \, \mathrm{cm}^{-1}$ présentent une symétrie T_{2g} non ambiguë mais à deux composantes (Figure 27). Ces caractéristiques sont discutées ci-dessous.

iii. Caractéristiques supplémentaires

Il y a globalement un bon accord des symétries Raman expérimentales, des fréquences et des intensités des signaux principaux avec les résultats déduits des données cristallographiques et des calculs ab initio. Grâce au bon rapport signal / bruit, les spectres Raman polarisés sur cristal permettent de distinguer également quelques signaux supplémentaires d'intensité très faible. Le petit pic à environ 729 cm⁻¹ (intensité de 0,3%, cf. encart Figure 26) est attribué sans ambiguïté à la vibration d'étirement symétrique N-¹³CH₃ compte tenu de sa fréquence et de son intensité relative par rapport à la vibration du N-¹²CH₃ à 753 cm⁻¹ ; de même, un pic à environ 275 cm⁻¹ (intensité de 0,06%) est attribué à la vibration de déformation N-¹³CH₃ (la vibration du N-¹²CH₃

étant à 291 cm⁻¹). Un pic très faible à 363 cm⁻¹ (0,1% d'intensité) avec une symétrie A_{1g} est attribué à 1'harmonique du mode de respiration très intense de [SnBr₆]²⁻ à 181 cm⁻¹, une caractéristique réaliste en raison de la polarisabilité élevée de ce polyèdre. Par contre, des écarts importants sont observés pour les vibrations d'élongation à haute fréquence des hydrogènes puisque le nombre de raies expérimentales (au moins 6 intenses) est supérieur au nombre attendu (3). Mis à part le doublet de plus haute fréquence qui présente, comme prévu, la symétrie T_{2g} , tous ces signaux ont un caractère A_{1g} , alors qu'un seul A_{1g} , un seul E_g et un seul T_{2g} sont prédits ; par ailleurs, une dizaine de raies de faibles intensités sont observées entre 2230 cm⁻¹ et 2770 cm⁻¹, gamme dans laquelle aucune raie Raman de premier ordre n'est attendue. Toutes ces caractéristiques peuvent être interprétées dans le cadre de deux phénomènes : des harmoniques et combinaisons avec résonances de Fermi, et des brisures de symétries. Nous les présentons de façon détaillée ci-dessous.

iii-1-Harmoniques et combinaisons - Résonances de Fermi

iii-1-a-Structure de la raie de vibration d'élongation symétrique C-H

L'une des caractéristiques les plus surprenantes du spectre Raman est que le mode de vibration d'élongation symétrique C-H présente une structure composée d'au moins 4 raies intenses de symétrie A_{1g} , alors qu'une seule raie, avec cette même symétrie, est attendue. Au regard des nombreux travaux antérieurs sur des composés à base de TMA (notamment Anhouse and Tobin [79], Berg [80], Kabisch and Mobius [81], Spinner [82]), une telle structure peut sans ambiguïté être attribuée à des résonances de Fermi. Ce phénomène se produit lorsque ce mode d'élongation symétrique (de premier ordre) a sa fréquence (fondamentale) voisine de fréquences d'harmoniques et/ou combinaisons de modes de fréquences inférieures, telles, comme dans le cas présent, des vibrations de bending $\delta(CH_3)$. Un tel couplage se produit lorsque ces harmoniques et/ou combinaisons ont la même symétrie que le mode fondamental (ici A_{1g}), et il est d'autant plus grand que ces fréquences sont plus proches. En cas de couplage fort, il y a transfert partiel d'intensité de la fondamentale vers les harmoniques et/ou combinaisons dont les intensités peuvent ainsi devenir très grandes si la fondamentale est elle-même intense ; et les fréquences elles-mêmes subissent des déplacements, donnant par exemple un dédoublement de raie si l'harmonique/combinaison présente

exactement la même fréquence que la fondamentale. Ce phénomène est particulièrement fort dans le cas du TMA. Les calculs exacts, initiés par Fermi [83] pour expliquer le spectre de vibration de CO₂, assez compliqués, présentés notamment par Kabisch et Mobius [81] dans le cas de TMA, sortent du cadre de cette thèse. Ils ne sont par ailleurs pas indispensables car les spectres Raman associés à la vibration d'élongation symétrique C-H de la plupart des composés contenant du TMA ont des structures très voisines. Par exemple, les spectres Raman des solutions aqueuses de TMA, pour lequel la vibration d'élongation symétrique fondamentale a une fréquence évaluée à 2951 cm⁻ ¹ [81], présentent une structure composée d'au moins 6 raies [81] (Figure 32-b) dont les fréquences et intensités sont reportées dans le tableau 10. Le spectre de TMA₂SnBr₆ présente une structure très voisine (Figure 32-a) avec des raies à 2975 cm⁻¹ (forte), à 2952 cm⁻¹ (moyenne), à 2919 cm⁻¹ (forte), deux doublets de faibles intensités à 2900/2890 cm⁻¹ et 2872/2863 cm⁻¹, et une raie d'intensité moyenne à 2817 cm⁻¹. La parenté marquée entre ces résultats expérimentaux permet d'attribuer sans aucun doute la structure du spectre d'élongation de TMA₂SnBr₆ à ce phénomène de résonance de Fermi. Il est particulièrement marqué car ce mode d'élongation symétrique présente une très grande intensité, et que sa fréquence est très proche d'harmoniques et combinaisons de modes de bending δ (H-C-H) comme le montre le tableau 11. Cette attribution repose aussi sur le fait que l'on peut montrer par théorie des groupes que les harmoniques des modes ayant ces symétries (E_q, T_{2q}) et T_{1u}) comportent au moins une composante de symétrie A_{1g} pouvant ainsi être couplée au mode fondamental d'élongation symétrique.

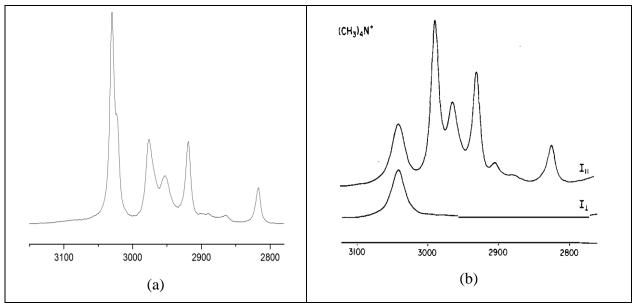


Figure 32 : Spectres Raman mettant en évidence la structure du mode d'élongation symétrique C-H dans (TMA)₂SnBr₆ (a) et de TMA⁺ en solution aqueuse (en polarisations parallèles et croisées) d'après Kabisch and Möbius [81](b).

Tableau 10 : Fréquences des composantes de la raie d'élongation symétrique des C-H issues de résonances de Fermi. Les intensités relatives des raies sont données entre parenthèses (F=forte ; m=moyenne ; f=faible, tf=très faible).

	rMA)Br en solution euse	Fréquences dans TMA ₂ SnBr ₆
D'après [81]	D'après [82]	D'après ce travail
2989 (F)	2986	2975 (F)
2964 (m)	2961	2952 (m)
2931 (F)	2928	2919 (F)
2904 (f)	2902	2900 et 2890 (f)
2878 (tf)		2872 et 2863 (f)
2824 (m)	2823	2817 (m)

Tableau 11 : Proposition d'attribution des composantes de la structure issue du mode de vibration sur la base des harmoniques des vibrations de déformation des CH₃.

Mode	Symétrie	Fréquences f	Fréquences 2f	Composantes
fondamental		(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
	T_{1u}	1395	2790	
		1430	2860	2872-2863
$\delta_s(\mathrm{CH}_3)$	T_{2g}	1418	2836	2817
		1447	2894	2890
$\delta_d(\mathrm{CH_3})$	E_g	1453	2906	2900
	T_{1u}	1465	2930	2919
$\delta_d(\mathrm{CH_3})$	T_{2g}	1482	2964	2952
		1486	2972	2975

iii-1-b-Signaux dans la gamme 2230 cm⁻¹ à 2770 cm⁻¹

Des signaux Raman de très faibles intensités sont aussi observés dans la gamme entre 2230 cm⁻¹ et 2770 cm⁻¹ (Figure 33-a). Des signaux analogues ont déjà été observés par exemple dans (CH₃)₄NI [79] (Figure 33-b) alors qu'ils n'apparaissent pas dans (CH₃)₄NOH,5H₂O [79].

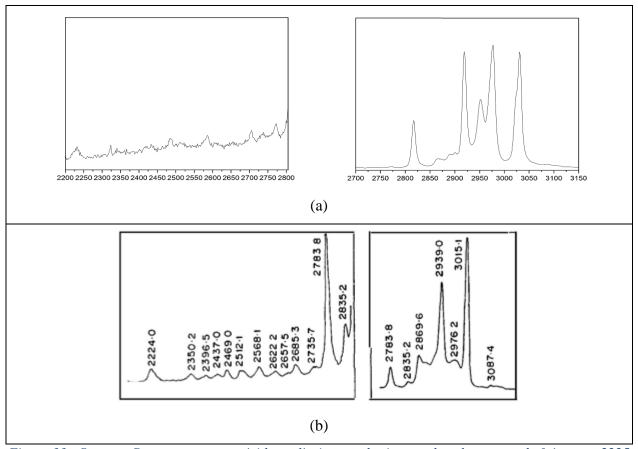


Figure 33 : Spectres Raman mettant en évidence l'existence de signaux dans la gamme de fréquence 2225 cm⁻¹ à 2780 cm⁻¹ dans (TMA)₂SnBr₆ (a) ainsi que dans (TMA)I d'après Anhouse and Tobin [79] (b).

A notre connaissance, de tels signaux n'ont pas encore été expliqués. Dans le cas présent, la partie basse fréquence de ces signaux pourrait éventuellement être attribuée à des combinaisons du mode d'élongation symétrique $\nu_{1s}(N^{12}\text{-CH}_3)$ à 753 cm⁻¹, de symétrie A_{1g} , très intense (encart Figure 26), avec des modes de déformation $\delta_s(\text{CH}_3)$ qui, situés entre 1418 cm⁻¹ et 1486 cm⁻¹ donneraient des fréquences entre 2171 cm⁻¹ et 2239 cm⁻¹ (Tableau 12). Mais il n'existe pas d'autres modes simples permettant d'expliquer les raies de plus haute fréquence. On peut toutefois souligner que dans les composés cristallisés, seul les modes de centre de zone de Brillouin peuvent être actifs en spectrométries Raman et infrarouge, et ce ne sont que les départs des courbes de dispersion de phonons. Les fréquences le long des courbes peuvent croître ou décroître jusqu'aux bords de zone de Brillouin ; leurs harmoniques et combinaison, qui se situent en centre de zone de Brillouin, peuvent ainsi avoir des fréquences supérieures ou inférieures à celles issues des fréquences mesurées par spectrométries Raman ou infrarouge. De tels mécanismes ont notamment permis d'expliquer quantitativement les singularités des spectres Raman de chaînes d'alcanes telles que les

polyméthylènes [84], [85] ; ils pourraient expliquer au moins en partie l'existence de ces signaux (faibles) observés dans (TMA)₂SnBr₆ et (TMA)I [79].

Tableau 12 : Fréquences issues de combinaisons entre le mode d'élongation $v_{1s}(N^{12}\text{-CH3})$ à 753 cm⁻¹ et des modes de déformation δ (CH3).

Mode fondamental	Symétrie	ν ₁ (cm ⁻¹)	$\nu_1 + \nu_2 (\text{cm}^{-1})$
$\delta_s(\mathrm{CH_3})$	T_{2g}	1418	2171
		1447	2200
δ_d (CH ₃)	E_g	1453	2206
δ_d (CH ₃)	T_{2g}	1482	2235
		1486	2239

iii-2-Brisures de symétrie

L'étude en Raman polarisé a par ailleurs permis d'identifier sans ambiguïté les raies de symétrie T_{2g} , et il apparaît qu'elles sont toutes dédoublées. On peut d'autre part souligner que, dans les composés contenant des TMA, aucun effet de résonance de Fermi n'a été observé/invoqué concernant le mode d'élongation asymétrique C-H. Les doublets observés sur les signaux de symétrie T_{2g} suggèrent que la dégénérescence 3 de ces modes ait été levée, donc l'existence d'une brisure de symétrie locale. En l'absence de signature notable par diffraction de rayon X, cela pourrait s'expliquer par un désordre des hydrogènes qui pourraient ne pas s'inscrire dans le plan de symétrie miroir du [TMA] libre avec une symétrie T_d , comme requis dans le groupe d'espace T_d si les nombres d'occupation sont égaux à 1 pour tous les hydrogènes. Les dédoublements de tous les signaux de symétrie T_{2g} de hautes fréquences (Tableau 9), ainsi que l'existence du très faible signal à 1069 cm⁻¹ (intensité de 0,1%) correspondant au mode de déformation T_{1g} / N-CH3 théoriquement inactif pourraient également être expliqués dans ce cadre. Les spectres infrarouges (beaucoup plus bruités), présentent aussi plus de raies (au moins 9 bandes intenses) que prévu par théorie des groupes (7 de symétrie T_{1u} de TMA), ce qui peut également être imputé à des dédoublements induits par des ruptures de symétrie associées à un désordre des hydrogènes.

L'hypothèse d'un désordre dans le cristal peut être envisagée physiquement compte tenu de la position des atomes en regard de l'hydrogène de chaque CH₃. Cela pourrait être associé au fait que les liaisons C-H ne sont pas strictement dirigées vers les ions Br⁻, les angles C-H... Br étant de 164,23° au lieu de 180°; cela pourrait être lié à la liaison hydrogène forte H... Br indiquée par l'étude des surfaces de Hirshfeld.

iii-3-Signaux additionnels à plus hautes fréquences

Des signaux de faibles intensités sont aussi observés à des fréquences au-delà des vibrations d'élongations C-H (Figure 34). On observe notamment des pics à 3230 cm⁻¹, 3314 cm⁻¹ et 3595 cm⁻¹. Le dernier se situe dans la gamme de fréquences des vibrations OH. De même, deux bandes larges centrées sur 3000 et 3400 cm⁻¹ apparaissent sur le spectre d'absorption infrarouge (Figure 25). Ces signatures qui s'ajoutent à la présence de signaux faibles d'oxygène dans les spectres EDX (Figure 19) suggèrent la présence éventuelle d'OH⁻ ou d'eau de structure ou adsorbée. Ces résultats seront discutés plus largement à l'issue des études en températures.

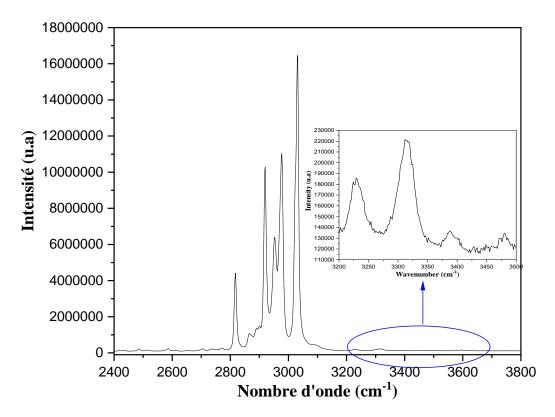


Figure 34 : Spectre Raman du composé $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante à hautes fréquences.

6. Conclusion

Nous avons élaboré et étudié pour la première fois le composé hybride (TMA)₂SnBr₆. Les mesures par diffractions des rayons X ont révélé une structure de type K₂PtCl₆. Nous avons montré que ce type structural présente des canaux infinis et que, du fait du grand volume des (TMA)⁺, ces canaux présentent un diamètre si grand que ce matériau pourrait être considéré comme poreux.

Les analyses vibrationnelles couplées à des calculs ab-initio se sont révélées complexes. Elles sont toutefois en bon accord avec la structure suggérant en outre la présence d'un désordre des atomes d'hydrogène.

II. Etude du bis-tétraéthylammonium hexabromostannate [N(CH₃-CH₂)₄]₂SnBr₆

1. Elaboration

Les cristaux de bis-tétraéthylammonium hexabromostannate ont été élaborés en solution par évaporation lente à température ambiante. La solution a été obtenue en mélangeant du bromure d'étain II (SnBr₂) et du bromure de tétraéthylammonium ([N(C₂H₅)₄] Br) dans l'acide bromhydrique (47%) en excès. Après quelques jours, à l'issue de l'évaporation lente, des cristaux de couleur jaune sont apparus (Figure 35).

La réaction chimique, avec oxydation de l'étain $(Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+})$ conduisant à la formation de ces cristaux est la suivante :

$$2 [N(C_2H_5)_4]Br + SnBr_2 + 2 HBr \longrightarrow [N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6 + \overrightarrow{H_2}$$



Figure 35 : Cristaux de $[N(C_2H_5)_4]_2$ SnBr₆ obtenus en voie aqueuse par évaporation lente.

2. La spectrométrie par dispersion en énergie

Les cristaux ont été caractérisés par EDX. Tous les éléments chimiques caractérisables attendus (Sn, C, N et Br) ont été observés. On remarque aussi la présence d'oxygène (Figure 36).

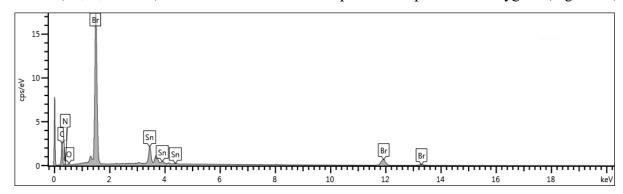


Figure 36 : Spectre EDX d'une surface d'un cristal du composé bis-tétraéthylammonium hexabromostannate.

3. Structure cristalline du [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆

La structure cristalline de [N(CH₃-CH₂)₄]₂SnBr₆ à température ambiante a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont présentées dans le Tableau 13. Il apparaît que le composé est de symétrie rhomboèdrique, de groupe d'espace centrosymétrique trigonal *R-3c* (167) avec,

exprimés dans la maille hexagonale, les paramètres a=b=10,7912 (2) Å et c=42,5740 (11) Å. Les positions atomiques de Wyckoff, les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotropes sont présentés dans le Tableau 14. L'unité asymétrique est représentée sur la Figure 37, et la structure sur les Figures 38 et 39. Concernant le cation tétraéthylammonium, il a été nécessaire de considérer du désordre dans le groupe méthylène du carbone C3 qui a été modélisé avec un taux d'occupation de 1/3 menant à trois positions différentes. Chaque position considérée comme un fragment rigide (SHELXL SHARE) a été affinée, puis l'occupation a été fixée à 0,33 lors du dernier cycle d'affinement.

Les atomes situés aux positions de Wyckoff 6b et de symétrie $\overline{3}$ correspondent à Sn (IV) (Figure 39-a et Tableau 14). Cet ion est entouré de six anions bromure formant un octaèdre SnBr₆ (Figure 39-b). La distorsion angulaire n'excède pas 0,24° (angle Br-Sn-Br de 90,24°(3), octaèdre légèrement aplati suivant l'axe c) avec les distances Sn-Br égales à 2,855 (2) Å (Tableau 15); quantitativement, la valeur moyenne du paramètre de distorsion des angles Br-Sn-Br de l'octaèdre SnBr₆ est calculée à l'aide de l'équation suivante [86] :

ID (Br-Sn-Br) =
$$\frac{1}{12} \left(\sum \frac{|ai-am|}{am} \right)$$

Où *ai* est l'angle (Br-Sn-Br), *am* la valeur moyenne. On trouve ID (Br-Sn-Br) = 0,0027. Cette valeur faible de l'indice de distorsion indique que la géométrie de coordination du métal est bien un octaèdre quasi-régulier.

Tableau 13 : Données cristallographiques de (TEA)₂SnBr₆ et conditions d'enregistrement.

Système, groupe d'espace, Z	Trigonal, <i>R-3c</i> (167), 6
-----------------------------	--------------------------------

Chapitre III : Études de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante

a, b (Å) (en maille hexagonale)	10,7912(2)
c (Å) (en maille hexagonale)	42,5740(11)
$V, Å^3$	4293,5(2)
D_x , g/cm^3	1,983
Radiation, λ (Å)	Μο-Κα, 0,71073
T(K)	296
F000	2436
Facteur d'absorption (mm ⁻¹)	9,273
θ range (deg)	27,486
Limites h, k, l	-14≤ h ≤ 14
	$-14 \le k \le 10$
	-55 ≤ 1 ≤ 55
Réflexions collectées/indépendantes	13069/1103
Données/contraintes/paramètres	776/8/41
Facteur de qualité de l'affinement	1,034
Indices R finaux	R ₁ =0,0473, wR ₂ =0,1525

Tableau 14 : Positions atomiques de Wyckoff, coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres d'agitation thermique isotrope et anisotrope dans le groupe d'espace R-3c (en maille hexagonale) affinés d'après le diagramme de diffraction de [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆ à température ambiante. Les coordonnées des hydrogènes, fixées d'après la géométrie des CH₂ et CH₃, n'ont pas été affinées.

*Taux d'occupation = 1/3

	Positions de Wyckoff	Site de symétrie	X	У	Z	Uiso/Ueq	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn	6b	-3.	0	0	0	0,0551(4)	0,0525(5)	0,0525(5)	0,0604(7)	0,000	0,000	0,0262(2)
Br	36f	1	-0,04492(10)	0,17067(9)	0,03509(2)	0,0755(4)	0,0819(6)	0,0698(6)	0,0827(6)	-0,0106(4)	0,0027(4)	0,0439(5)
N	12c	3.	0	0	0,1397(2)	0,066(3)	0,067(4)	0,067(4)	0,063(6)	0,000	0,000	0,034(2)
C1	36f	1	-0,1387(16)	-0,0421(17)	0,1288(5)	0,196(6)	0,123(8)	0,189(12)	0,315(16)	-0,040(12)	-0,075(10)	0,107(9)
H1A	36f	1	-0,20380	-0,10378	0,14493	0,2350	-	-	_	-	-	-
H1B	36f	1	-0,15409	-0,10254	0,11065	0,2350		-	-	-	-	-
C2	36f	1	-0,1910(16)	0,0593(16)	0,1195(5)	0,196(6)	0,123(8)	0,189(12)	0,315(16)	-0,040(12)	-0,075(10)	0,107(9)
H2A	36f	1	-0,20936	0,09813	0,13804	0,2940		-	-	-	-	-
H2B	36f	1	-0,27748	0,00847	0,10749	0,2940		-	-	-	-	-
H2C	36f	1	-0,11923	0,13574	0,10705	0,2940		-	-	-	-	-
C3	36f *	1	0,045(5)	0,108(6)	0,1723(15)	0,196(6)	0,123(8)	0,189(12)	0,315(16)	-0,040(12)	-0,075(10)	0,107(9)
H3A	36f *	1	0,138(14)	0,13(3)	0,165(5)	0,2350	-	-	_	-	_	-
Н3В	36f *	1	-0,002(17)	0,14(3)	0,158(5)	0,2350	-	-	-	-	-	-
C4	12c	3.	0	0	0,1996(11)	0,196(6)	0,123(8)	0,189(12)	0,315(16)	-0,040(12)	-0,075(10)	0,107(9)
H4	36f	1	0,076(14)	-0,02(2)	0,203(5)	0,2350	-	-	_	-	_	-

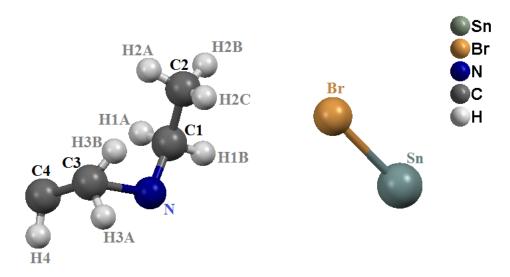


Figure 37 : Unité asymétrique du $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$.

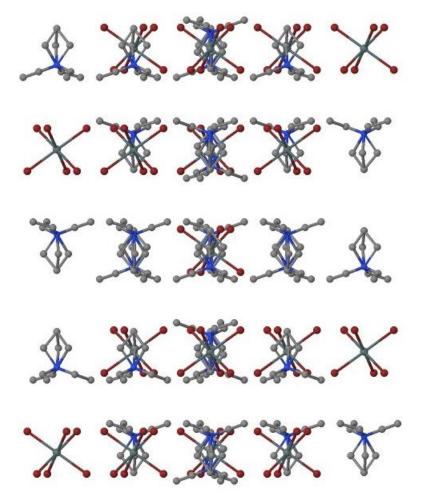


Figure 38 : Détail de l'arrangement atomique de $(TEA)_2SnBr_6$ en projection dans la plan dans une maille hexagonale (2a,2b,c).

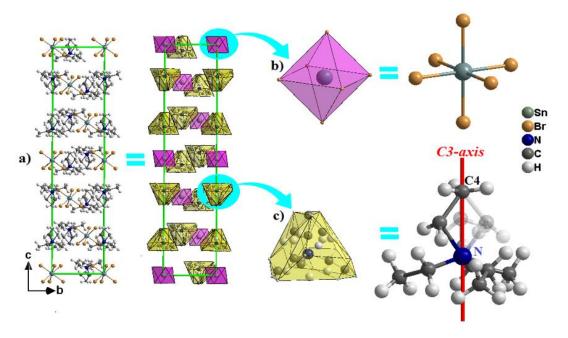


Figure 39 : Détails, en maille hexagonale, de la structure de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$: a) Projection de la structure dans la direction [100] associée à une simplification par les polyèdres des différents sites. b) les octaèdres $[SnBr_6]^{2-}$ (violet). c) les polyèdres $[N(C_2H_5)_4]^+$ (vert). (Les positions désordonnées des groupes d'atomes de CH_2 (carbone C3) sont présentées en mode clair).

Il apparaît que, comme (TMA)₂SnBr₆, de structure K₂PtCl₆, le (TEA)₂SnBr₆ est composé d'un sous-réseau d'octaèdres SnBr₆ non connectés entre eux (0D) arrangés dans un système à quasi-faces centrées (F) comme le montre la Figure 40 ; les inclinaisons et rotations des octaèdres de deux couches consécutives ne sont cependant pas strictement les mêmes.

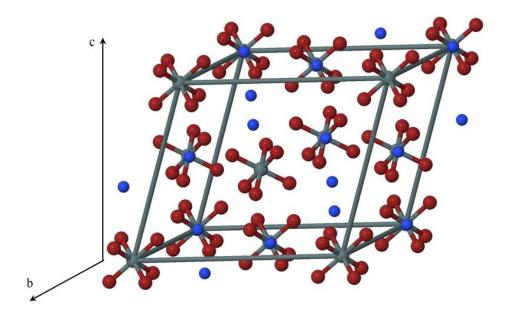


Figure 40 : $(TEA)_2SnBr_6$ à température ambiante : sous-réseau d'octaèdres $SnBr_6$ (gris/rouge), non connectés entre eux, et mettant en évidence une organisation de type quasi-face centrée F dans une maille cisaillée. Les positions des TEA sont schématisées par l'atome d'azote central (en bleu).

Toutefois, contrairement à l'empilement de type pérovskite lacunaire K₂PtCl₆, les octaèdres ne sont pas centrés dans un polyèdre de 8 cations : ici les TEA⁺ sont entièrement situés dans les plans d'octaèdres perpendiculaires à l'axe hexagonal (Figure 39). La structure, d'un type structural nouveau¹, apparaît donc fortement bidimensionnelle avec des plans d'empilements suivant l'axe hexagonal composés de séquences SnBr₆-TEA-TEA, c'est-à-dire que chaque octaèdre est séparé de l'octaèdre voisin par deux unités TEA (Figure 41). Les distances Br-Br de deux octaèdres consécutifs à l'intérieur d'un plan (7,3 Å) sont ainsi nettement plus grandes que celles entre les Br de deux plans adjacent (5,1 Å).

1

 $^{^1}$ Le composé qui était susceptible d'être structuralement le plus proche, TEA_2SnCl_6 , présente une autre structure [87], [88], très voisine de TMA_2SnBr_6 .

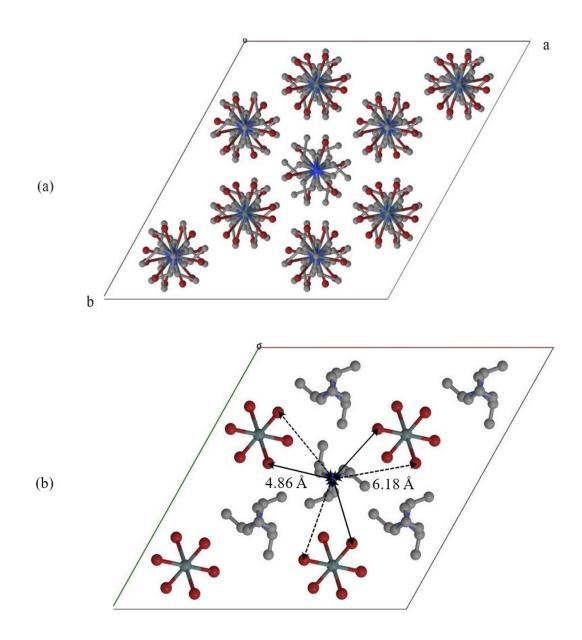


Figure 41: (a) Plan atomique en projection suivant (001), et (b) distances N-Br.

Chaque octaèdre $SnBr_6$ a trois de ses ions Br^+ tels que la distance Br-N est de 4,86 Å avec les atomes d'azote intraplan les plus proches (Figure 41), tandis que les trois autres ions Br^+ sont à 4,94 Å des atomes d'azote de la couche adjacente.

Tableau 15 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) dans [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆.

Distance (Å)			
, ,			
Sn - Br	2,5983(7)	C1 - C2	1,514(9)
N1 - C1	1,407(14)	C3 – C4	1,54(6)
N1 – C3	1,72(6)	$Br-Br^{v}$	3,682 (2)
C - H	0,9700		
Angles (°)			
Br ⁱⁱ -Sn-Br	90,24(3)	H1A-C1-H1B	106,3 (Fixé)
C1 ⁱⁱ -N-C1 ^{iv}	109,7(11)	C1-C2-H2A	109,5 (Fixé)
C1 ⁱⁱ -N- C3	105,2(17)	C1-C2-H2B	109,5 (Fixé)
C1 ^{iv} -N-C3	132,8(19)	H2A-C2-H2B	109,5 (Fixé)
C1-N-C3	112,4(19)	C1-C2-H2C	109,5 (Fixé)
N-C1-C2	125,0(13)	H2A-C2-H2C	109,5 (Fixé)
N-C1-H1A	106,1 (Fixé)	H2B-C2-H2C	109,5 (Fixé)
C2-C1-H1A	106,1 (Fixé)	C4-C3-N1	103(3)
N-C1-H1B	106,1 (Fixé)	C4-C3-H3A	108(5)
C2-C1-H1B	106,1 (Fixé)	N-C3-H3A	80(10)
		C4-C3-H3B	136(9)
		N-C3-H3B	71(10)
		Н3А-С3-Н3В	113,1(17)
		C3-C4-H4	108(5)

Codes de symétrie : (i) : x-y+2/3, x, -z; (ii) : -x+y, -x, -z; (iii) : -x, -y, -z; (iv) : -y, x-y, z; (v) : -x+y, -x, -x

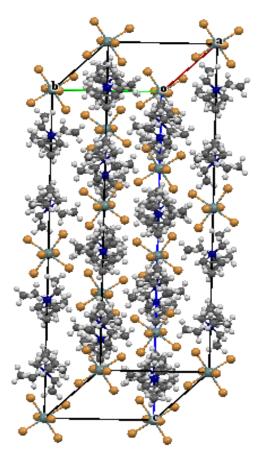


Figure 42: Projection de la structure de $N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$.

La projection dans le plan perpendiculaire à l'axe c des tétraéthylammoniums fait apparaître des figures ressemblant à un flocon de neige (Figure 43-c). Suivant le même axe, les deux tétraéthylammoniums voisins sont disposés dans le sens opposé et sont séparés d'une distance de 4.019 (2) Å pour C4-H4···H4^{vii}-C4^{vii} (Figure 39 et Figure 43-d).

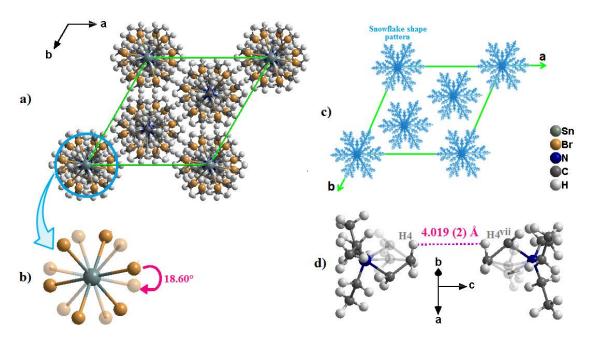


Figure 43 : a) Projection de la structure de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ le long de l'axe c. b) Projection de deux octaèdres $SnBr_6$ consécutifs suivant l'axe c montrant un décalage angulaire de 18,60°. c) Organisation simplifiée des $[N(C_2H_5)_4]^+$ selon le plan (ab) par une forme de flocon de neige. d) Présentation de la disposition opposée de deux $[N(C_2H_5)_4]^+$ voisins.

Dans l'octaè dre $[SnBr_6]^{2-}$, la valence atomique totale V_{Sn} pour tous les atomes de Br liés à l'ion Sn est définie par [64], [65]:

$$V_{Sn} = \sum_{Br} \exp\left[\frac{r_0 - r_{SnBr}}{0.37}\right]$$

Où r_{SnBr} est la longueur de la liaison Sn-Br déterminée par l'analyse structurale et r_0 est la longueur empiriquement dérivée d'une liaison Sn-Br (2,4 Å [67]). Le calcul par BVS (Bond Valence Sum en anglais) de l'ion Sn donne BVS = 3,6 ce qui est en bon accord avec l'état présumé de l'oxydation de Sn (IV) [68].

Le cation tétraéthylammonium occupe le site de Wyckoff 12c (schématisé par le polyèdre vert dans la Figure 39-c) dans lequel l'axe de symétrie d'ordre 3 est suivant la direction N-C4, parallèlement à l'axe c.

En raison de leurs fortes capacités directionnelles pour former un réseau de liaisons hydrogène, le tétraéthylammonium et l'hexabromostannate présentent ici un couplage anion-cation par liaisons hydrogène faisant apparaître des polyèdres cycliques. Chaque octaèdre $SnBr_6$ interagit suivant l'axe c avec ses deux voisins $[N(C_2H_5)_4]^+$ par trois liaisons hydrogène presque linéaires $C-H\cdots$ Br entre un hydrogène de chaque groupe méthyle non lié au carbone désordonné (en tant que

donneur) de $[N(C_2H_5)_4]^+$ et un atome de brome (en tant que accepteur) formant un trimère s'étendant le long de l'axe c avec le motif $[R_2^2(10)]^2$ (Figure 44). En fait, l'atome de Br est impliqué dans un contact intermoléculaire de 3,14 (2) Å à H2 où l'interaction C2-H2···Br s'établit sur une distance de 3,87 (2) Å avec un angle de 133,6°. Ces interactions de liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la stabilisation de la structure cristalline à l'état solide.

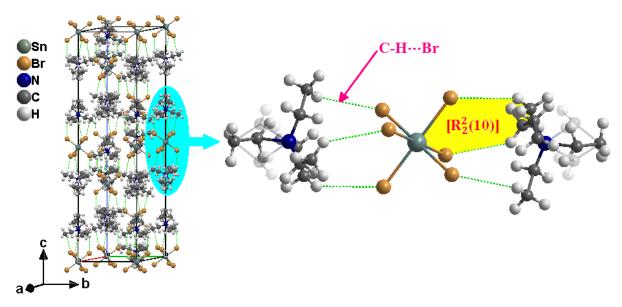


Figure 44 : Schéma d'interaction des liaisons H entre le tétraéthylammonium et l'hexabromostannate. Les interactions des liaisons hydrogène sont représentées par des lignes vertes en pointillés.

4. Analyse de surface Hirshfeld

Afin d'évaluer quantitativement les interactions intermoléculaires, nous avons calculé la distance de contact normalisée (d_{norm}) de la surface de Hirshfeld (cartographiées sur une plage de -0,0732 à 1,3293 Å) et les projections 2D pour l'unité organique du composé bis tétraéthylammonium hexabromostannate. Dans cette étude, le cation désordonné [$N(C_2H_5)_4$]⁺ est calculé comme étant une surface moyenne entre les trois positions de carbone C3 (Figure 45-a, c et e) et leur surface de Hirshfeld a été générée à l'aide d'une résolution de surface standard (élevée) (Figure 45-b, d et f).

96

² Tous les modèles de liaisons hydrogène sont désignés par G^a_d(n) avec G=C pour les chaines, G=R pour les cycles, G=D pour les complexes ou modèles finis et G=S pour les liaisons hydrogène intramoléculaires. Le nombre de

G=D pour les complexes ou modèles finis et G=S pour les liaisons hydrogène intramoléculaires. Le nombre de donneurs et d'accepteurs de liaisons hydrogène sont notés respectivement (d) et (a). Le nombre d'atomes impliqués dans un motif noté (n)

Comme le montre la Figure 45-a, la distance de contact normalisée d_{norm} de la surface de Hirshfeld du tétraéthylammonium identifie et quantifie les interactions intermoléculaires. Outre les régions bleues qui reflètent les longs et plus faibles contacts, on note l'existence de zones rouge foncé sur ces surfaces révélant le contact C-H···H-C entre quatre cations $[N(C_2H_5)_4]^+$ (Figure 45-g). Ces interactions illustrées sur la Figure 45-d sous forme de pics tels que $d_e+d_i<2,40$ Å, c'est-à-dire une valeur inférieure au double du rayon de van der Waals de l'hydrogène (2 x 1,2 Å), suggérant des contacts H ··· H courts.

Les valeurs des intercontacts calculées sur les surfaces d'Hirshfeld sont utilisées pour évaluer les propensions d'une paire d'élément (X, Y) à former des contacts dans le cristal et sont analysées à l'aide du taux d'enrichissement (E) (Tableau 16). E est le rapport entre la proportion de contacts réels dans le cristal et la proportion théorique de contacts aléatoires. Les paires d'éléments auront une forte propension à former des contacts et les paires éviteront les contacts les uns avec les autres dans les cristaux si E > 1 et E < 1, respectivement [89] correspondant $ER_{H-H} = 0.95$ inférieur à l'unité (ne sont pas favorisés dans la structure), elles ont la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (63,4%, Tableau 17), montrant une large région au milieu de points dispersés sur les projections 2D. Les liaisons hydrogène C-H···Br entre le tétraéthylammonium et l'hexabromostannate apparaissent sous forme de points blancs dans la surface de Hirshfeld (Figure 45-e). Cette coloration est significativement relative à la projection 2D (Figure 45-f) qui présente un pic net à d_e+d_i presque égale au rayon de van der Waals de l'hydrogène-brome. La force de cette interaction H···Br est reflétée sur les projections 2D non symétriques par une aile au niveau supérieur où $d_e > d_i$ soulignant le caractère donneur de la liaison hydrogène du cation de tétraéthylammonium avec une contribution de 36,1% de la surface totale. De plus, le rapport d'enrichissement, correspondant à un contact H···Br supérieur à l'unité (1,21), indique la propension à former une liaison hydrogène C-H···Br et la cohésion cristalline est essentiellement maintenue par cette interaction. En outre, bien que les contacts C···C et C···Br aient des pourcentages très faibles (négligeables), ils sont favorisés dans cet arrangement. La valeur élevée du rapport d'enrichissement de l'interaction C ··· C (Tableau 17) est due au désordre du cation $[N(C_2H_5)_4]^+$ dans le carbone C3.

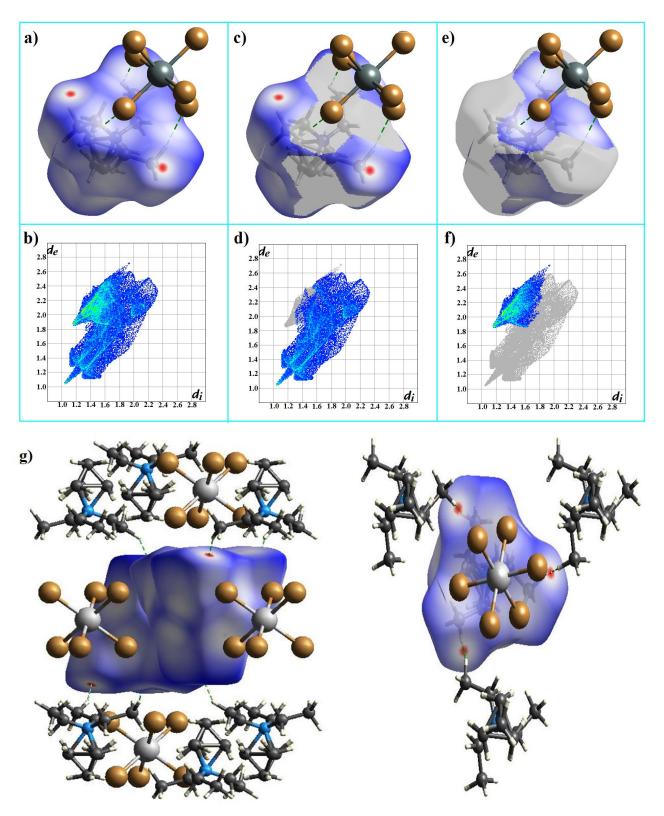


Figure 45 : a) Tous les contacts intermoléculaires. b) Projection 2D du cation $[N(C_2H_5)_4]^+$. c) Régions colorées uniquement là où se produisent des contacts $H\cdots H$. d) Projection 2D des contacts $H\cdots H$. e) Régions colorées uniquement là où se produisent des contacts $H\cdots Br$. f) Projection 2D des contacts $H\cdots Br$. g) Contact $C-H\cdots H-C$.

Tableau 16 : Rapport d'enrichissement pour l'unité cationique.

Interaction	rapport d'enrichissement
Interaction	(ER)
Н⋯Н	0,95
H···Br	1,21
Н⋯С	0,20
C···Br	2,74
$C \cdots C$	111,11

Tableau 17 : Contributions en pourcentage relatives des contacts proches à la surface de Hirshfeld du $[N(C_2H_5)_4]^+$.

Contact	Pourcentage de contribution (%)
$H \cdots H$	63,4
H···Br	36,1
H····C	0,1
C···Br	0,3
C···C	0,1

5. Etude vibrationnelle de [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆ à température ambiante

Des études des propriétés vibrationnelles de (TEA)₂SnBr₆ ont été entreprises pour vérifier la cohérence des déterminations structurales, notamment concernant les éléments légers dont la localisation est difficile, et pour sonder plus directement les transitions de phases et leurs mécanismes. Les investigations expérimentales ont été effectuées par diffusions Raman. Les spectres sont présentés Figure 46. Les résultats ont été analysés sur la base de théorie des groupes (prédictions d'après le groupe d'espace et les filiations des modes issus des entités SnBr₆ et TEA), des études de (TMA)₂SnBr₆, et de calculs ab initio sur TEA⁺.

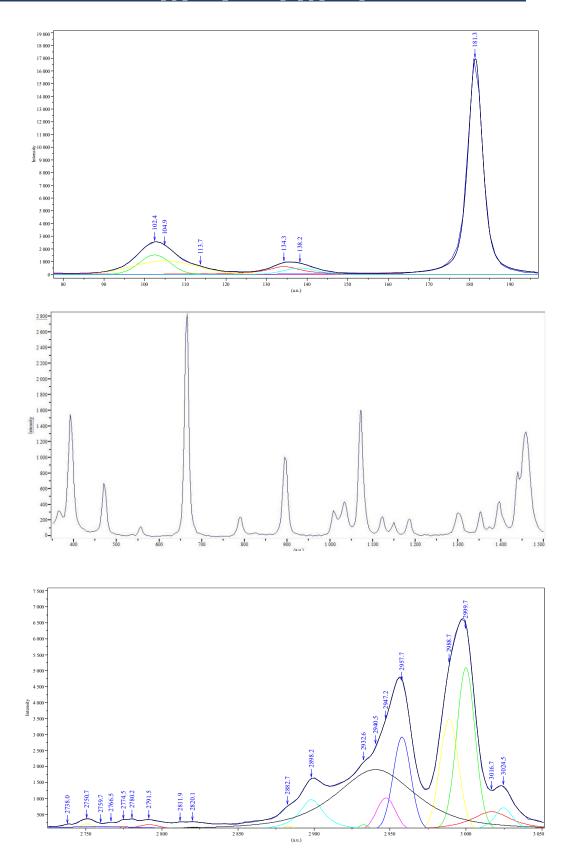


Figure 46 : Spectre Raman du composé $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante avec affinement dans les gammes spectrales 78-190 cm⁻¹ et 2740-3050 cm⁻¹.

a) Analyses par théorie des groupes

i. Caractéristiques vibrationnelles d'après la symétrie du cristal

D'après les études radiocristallographiques, (TEA)₂SnBr₆ présente un certain désordre structural, l'un des CH₂ du TEA étant réparti statistiquement sur 3 sites (avec un taux d'occupation de 1/3). Il n'est en principe pas possible de faire une prédiction globale exacte par théorie des groupes de la symétrie des modes de vibration ; prédiction d'ailleurs peu utile puisque dans cette structure jusqu'à 390 modes pourraient exister. Toutefois ce désordre ne concerne qu'une petite fraction de la molécule organique, et en outre la partie inorganique lui est faiblement couplée au regard des différences entre les gammes de fréquences de vibrations principales. On peut alors avec une bonne approximation obtenir des prédictions physiquement réalistes des symétries et activités des modes internes du SnBr₆²⁻ d'après son site. Les caractéristiques vibrationnelles des modes des TEA⁺ seront aussi brièvement évaluées sur cette même considération.

ii. Symétrie des modes internes des [SnBr₆]²-

Les $[SnBr_6]^{2-}$, qui sont libres ont une symétrie octaédrique (cf. étude de $(TMA)_2SnBr_6$), sont dans $(TEA)_2SnBr_6$, de groupe d'espace D_{3d}^6 , en site de symétrie S_6 . Le diagramme de corrélation correspondant est présenté sur la Figure 47.

Chapitre III : Études de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante

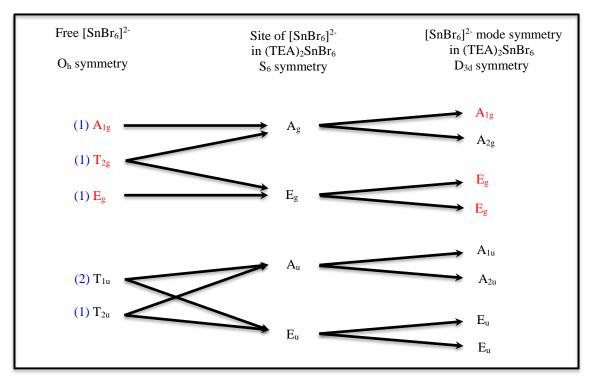


Figure 47 : Diagramme de corrélation des modes normaux de l'octaèdre SnBr₆ libre et dans le cristal de (TEA)₂SnBr₆. Les nombres de modes de l'octaèdre libre sont indiqués en bleu ; les modes actifs en diffusion Raman sont indiqués en rouge.

Les trois modes actifs en Raman dans l'octaèdre libre $(A_{1g}, E_g \text{ et } T_{2g})$ doivent ainsi conduire à 6 modes de vibration dans le cristal de $(TEA)_2SnBr_6$.

iii. Modes de vibrations internes des TEA⁺

Dans son état de plus haute symétrie, TEA présente le groupe ponctuel D_{2d} (Figure 48). Ses modes de vibrations se décomposent suivant les symétries suivantes :

$$\Gamma(TEA)=12A_1+8A_2+9B_1+12B_2+20E$$

Il n'est toutefois pas possible d'établir un diagramme de corrélation strict pour déterminer la filiation avec les symétries du groupe d'espace D_{3d}^6 de (TEA)₂SnBr₆ puisque la symétrie du site de cet ion est de groupe ponctuel C_3 , lequel n'est pas sous-groupe de D_{2d} . Cependant cette symétrie est le résultat d'un désordre statistique de certains CH_2 de sorte que la symétrie locale est simplement C_1 . Dans cette approche, on peut considérer le diagramme de corrélation approximatif présenté sur la Figure 49.

Dans ce cadre, il apparaît que dans $(TEA)_2SnBr_6$ chaque mode interne de TEA^+ induit des modes ayant toutes les symétries de D_{3d} , dont deux modes actifs en Raman.

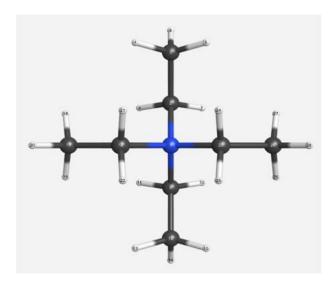


Figure 48 : TEA en symétrie D_{2d}.

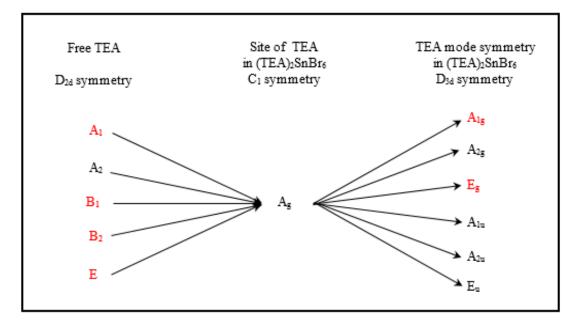


Figure 49 : Diagramme de corrélation des modes normaux du TEA libre (en symétrie D_{2d}) et dans le cristal de (TEA)₂SnBr₆. Les modes actifs en diffusion Raman sont indiqués en rouge.

b) Analyse des spectres Raman

Les mesures par spectrométrie Raman ont été effectuées sur monocristaux sans analyse de polarisation. Les spectres sont présentés sur la Figure 46. Ils sont interprétés et attribués sur la base des données issues de notre étude de (TMA)₂SnBr₆, des analyses par théorie des groupes, de la littérature sur les composés à base de TEA ([90]–[95]), et de la comparaison des prédictions de calculs ab-initio des caractéristiques des modes normaux de vibration des unités [N(C₂H₅)₄]⁺.

i. Vibrations anioniques [SnBr₆]²-

Les études de (TMA)₂SnBr₆ ont montré que [SnBr₆]²⁻ comporte trois modes de vibration actifs en Raman, et qu'ils sont localisés entre 100 et 200 cm⁻¹. Le spectre de basse fréquence de (TEA)₂SnBr₆ (Figure 46) compte également trois bandes dans cette gamme de fréquence. Selon les prédictions de théorie des groupes, on s'attend à ce que :

- le mode d'élongation A_{1g} (vers 181 cm⁻¹ dans (TMA)₂SnBr₆) induise deux composantes dont une seule (A_{1g}) est active en Raman, en accord avec les observations expérimentales (Figure 46 et Tableau 18) ;
- le mode de distorsion E_g (vers 136 cm⁻¹ dans (TMA)₂SnBr₆) conduit à deux composantes de symétrie E_g dans (TEA)₂SnBr₆, en accord avec le résultat expérimental (Figure 46-Tableau 18) ;
- le mode de distorsion T_{2g} (vers $108~cm^{-1}$ dans $(TMA)_2SnBr_6$) conduit à trois composantes, une de symétrie A_{1g} et deux de symétrie E_g . L'analyse des spectres expérimentaux permet de distinguer clairement ces composantes (Tableau 18).

L'ensemble des résultats de diffusion Raman de basse fréquence concernant les modes internes des $[SnBr_6]^{2-}$ est donc en accord avec la structure.

La partie très basse fréquence du spectre correspond aux modes externes (translations et rotations des SnBr₆ et des TEA) et à quelques modes internes des TEA mais de très faibles intensités d'après les calculs ab initio. Les signaux Raman correspondants apparaissent comme un ensemble de bandes non résolues.

Tableau 18: Modes de basses fréquences et intensités des raies Raman de [TEA]₂SnBr₆ et attribution aux modes internes de l'octaèdre libre [SnBr₆]²⁻. Comparaison avec les valeurs ab initio calculées de [SnBr₆]²⁻ dans Hartree-Fock (HF) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT-B3LYP) en utilisant la base LanL2DZ et après application des facteurs d'échelle comme présenté section III-I. I₆(%) représente la section efficace de diffusion Raman relative par rapport à la raie de plus haute intensité. Ils soutiennent aussi l'attribution des modes associés aux SnBr₆ dans (TMA)₂SnBr₆.

		:							
		[SnBr ₆]] ²⁻ libre		Crist	al	Symétrie .	/ Attribution	
sym.	HF (Lai	nL2DZ)	DFT (La	ınL2DZ)					
	ν	I _σ (%)	ν	I _σ (%)	ν	$I_{\sigma}\left(\%\right)$			
T _{2g}	102	14	100	14	102 ; 105 ; 114	9;6;0.3	A _{1g} +2E _g		
E_{g}	137	10	145	17	134 ; 138	3.6; 2.9	$2\mathrm{E_g}$	$[SnBr_6]^{2-}$	
A_{1g}	180	100	175	100	181	100	A_{lg}		

ii. Vibrations cationiques [N(C₂H₅)₄]⁺

Les modes internes des TEA se situent essentiellement à moyennes et hautes fréquences. Comme le montrent les analyses par théorie des groupes, tous les modes de vibration des TEA sont actifs et chacun d'eux peut donner naissance à deux composantes, une de symétrie A_{1g} et une de symétrie E_g (Figure 49). L'attribution proposée dans les tableaux 19,20 et 21 est basée sur les résultats de nos calculs ab initio (fournissant fréquence et estimation des intensités relatives), les diverses publications consultées proposant des attributions non concordantes.

Le spectre de haute fréquence (Figure 46), associé aux vibrations d'élongation C-H, présente un profil proche de ceux observés dans les principaux composés contenant des TEA ([90], [91], [96]–[99]); quelques-uns sont donnés sur la Figure 50 ([90], [96], [97], [99]). La structure peut être expliquée sans ambiguïté au vu des profils des spectres Raman schématisés d'après nos résultats de calculs ab initio (Figure 51). Les fréquences et intensités relatives calculées et affinées sont données dans le tableau 19. Il ressort de très bons accords aussi bien en ce qui concerne les

fréquences (après application d'un facteur d'échelle) que les intensités. Ainsi, le doublet à 3024 et 3017 cm^{-1} est issu des vibrations d'élongation asymétriques $\nu_a(\text{CH}_2)$; la bande centrée sur 3000 cm⁻¹ est induite par les vibrations $\nu_a(\text{CH}_3)$, celle centrée sur 2989 cm⁻¹ est associée à $\nu_s(\text{CH}_2)$, et celle au voisinage de 2958 cm⁻¹ à $\nu_s(\text{CH}_3)$; on peut toutefois souligner que, concernant les modes $\nu_a(\text{CH}_3)$ et $\nu_s(\text{CH}_2)$, en raison de la proximité leurs fréquences, ils peuvent être couplés, comme le montrent les calculs ab initio en Hartree-Fock (mais pas en DFT). Ces attributions sont en accord avec celle ancienne proposée par De Beer et Heyns [91] (sans base de calcul), mais en désaccord avec toutes les autres, d'ailleurs non cohérentes entre elles.

Les spectres montrent en outre que la bande attribuée à $v_S(\text{CH}_3)$ est multiple ou/et asymétrique (Figure 46). Par ailleurs, de nombreuses raies de faibles intensités sont observées en son voisinage et à plus basses fréquences (descendant jusqu'à environ 2700 cm⁻¹). Nous attribuons ces signaux à des harmoniques et/ou combinaisons des modes de déformation plane $\delta_S(CH_2)$ et $\delta_d(CH_3)$. Comme le montre le Tableau 20, certains atteignent même des fréquences très voisines de $v_S(\text{CH}_3)$. On peut donc penser qu'il pourrait y avoir des interactions avec résonances de Fermi, ce qui pourrait expliquer la multiplicité ou/et le profil asymétrique de cette bande, et son intensité plus faible que les prédictions ab initio. Si, contrairement au cas du TMA dans lequel l'effet est très fort, aucune résonance de Fermi n'a été invoquée dans les études des composés à base de TEA postérieures aux travaux anciens de De Beer et Heyns [91], beaucoup de signaux sont toutefois observés sur les spectres expérimentaux publiés (comme par exemple ceux de la Figure 50), signaux rarement signalés, et encore moins souvent attribués.

Notons enfin que les dédoublements attendus de par la symétrie cristalline de TEA_2SnBr_6 (cf. Tableau 20) ne sont pas mis en évidence, sauf dans le cas de $v_a(CH_2)$. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les écarts en fréquence de tels doublets sont inférieurs aux largeurs des raies (typiquement environ 15 cm⁻¹ dans cette gamme de fréquence à température ambiante), chacune pouvant elle-même compter plusieurs composantes, tel $v_a(CH_2)$ composé de 5 modes actifs en Raman dans l'approximation de la symétrie D_{2d} pour le TEA (cf. Tableau 19).

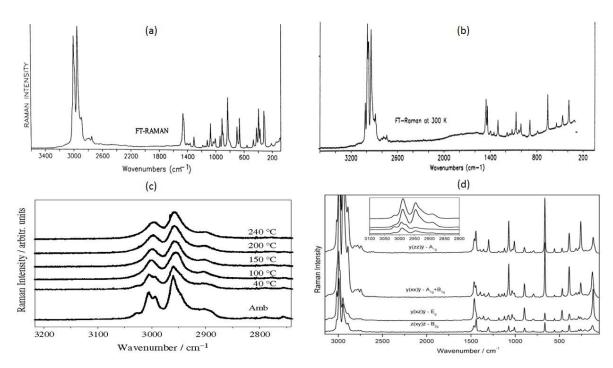


Figure 50 : Spectres Raman de différents composés à base de TEA montrant la parenté des profils des bandes de hautes fréquences dans (a) TEAHSeO₄ [96] ;TEAInBr₄ [90] ; TEA₂SiF₆ [97] ; (d) TEA₂MnCl₄ [99]. A noter que l'échelle des nombres d'ondes est inversée par rapport à celle de nos spectres (Figure 46 et Figure 51).

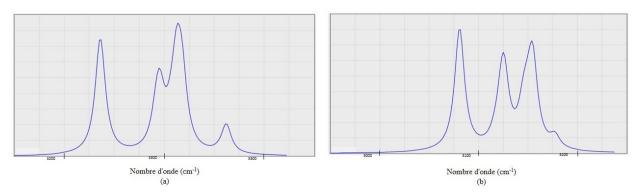


Figure 51 : Spectres Raman simulés d'après le spectre de vibration de TEA⁺, en symétrie D_{2d}, calculé ab initio dans la base 6.31G(d), dans l'approximation de Hartree-Fock (a) et de la DFT/B3LYP (b). Les spectres sont modélisés avec 6 cm⁻¹ de largeur de raie pour ne pas masquer les structures.

Tableau 19 : Fréquences et intensités vibratoires expérimentales d'élongations C-H de $[TEA]_2SnBr_6$, attributions et corrélations avec les modes internes du polyèdre libre $[N(C_2H_5)_4]^+$ en symétrie D_{2d} . Comparaison avec les valeurs calculées ab initio pour $[N(C_2H_5)_4]^+$ libre suivant Hartree-Fock (HF) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la base 6-31G (d). $I_{\sigma}(Ram)$ représente la section efficace de diffusion Raman relative en normalisant à 100% la somme des deux raies attribuées à $v_d(CH_3)$ et $v_s(CH_2)$ symbolisées en caractère gras. <> représente les valeurs moyennes.

Molécule libre [N(C ₂ H ₅) ₄] ⁺						Cristal	
Attribution	Symétrie	HF		B3LYP			
		Fréq (cm ⁻¹)	$I_{\sigma}(\%)$	Fréq (cm ⁻¹)	Ισ(%)	Fréq (cm ⁻¹)	$I_{\sigma}(\%)$
						2738 ; 2750	0,5 ; 2,2
Harmoniques						2883 ; 2898	1,5 ; 10,9
						2933 ; 2940	2,0 ; 21,5
						2947	11,5
$v_s(\mathrm{CH_3})$	$A_1 + B_2 + E$	3237 → 3238 <3237>	50	3080 <3080>	52	2958	34
$v_s(\mathrm{CH_2})$	A_1+B_2+E	3293 → 3304 <3295>	33	3115 → 3126 <3125>	42	2989	41
$v_d(\mathrm{CH_3})$	$A_1+A_2+B_1+B_2+2E$	3305→3319 <3314>	67	3146 → 3155 <3151>	58	3000	59
$v_d(\mathrm{CH_2})$	$A_2 + B_1 + E$	3348-3363 <3363>	13	3167 → 3178 <3178>	5	3017; 3024 <3021>	15

Tableau 20 : Proposition d'attribution des raies additionnelles de haute fréquence sur la base des harmoniques des vibrations de déformation des CH₂-CH₃.

Mode	Fréquences f (cm ⁻¹)	Fréquences 2f (cm ⁻¹)	Composantes		
fondamental			Fréquence (cm ⁻¹)	Intensités	
Tondamentar				relatives	
	1394	2788	2738 ; 2750	0,18 ; 0,76	
	1406	2812			
$\delta_s(\mathrm{CH}_2)$	1438	2876	2883	0,5	
+	1451	2902	2898	3,67	
δ_d (CH ₃)	1455	2910	2070	3,07	
	1460	2920	2933	0,67	
	1462	2924	2940	7,26	
	1468	2936	2947	3,89	

iii. Modes de vibrations de moyennes et basses fréquences issues des modes internes des TEA^+

Les modes de vibration issus des modes internes des TEA⁺ de plus basses fréquences (audessous de 1500 cm⁻¹) dépendent plus fortement de la géométrie de la molécule et de sa symétrie. Pour proposer une attribution des signaux Raman correspondants nous avons effectué des calculs ab initio dans plusieurs configurations de la molécule : la configuration de plus haute symétrie possible (D_{2d}), déjà considérée pour les descriptions des vibrations d'élongations C-H, permettant les identifications les plus détaillées des différents modes ; une configuration dans laquelle trois des quatre groupements éthyl (CH₂-CH₃) sont répartis avec une symétrie C₃, comme observé dans le cristal de TEA₂SnBr₆ (configuration qualifiée ici de « pseudo C₃ »); une configuration sans aucune symétrie locale (qualifiée de C₁). Ces spectres calculés en DFT-B3LYP avec la base 6.31G(d) et les spectres expérimentaux peuvent être comparés Figure 52 (le spectre affiné étant présenté figure 53). Il ressort que les spectres calculés pour ces trois configurations sont qualitativement très similaires³ et qu'ils reflètent bien le spectre expérimental, tant en fréquence qu'en profil d'intensité (chacune des raies étant par ailleurs en principe dédoublée, en raison de l'organisation cristalline, comme prédit figure 52). Il permettent pour la première fois une attribution sans ambiguïté des raies Raman du TEA⁺ si on applique une correction fréquentielle avec un facteur d'échelle (0,969, valeur très proche de 1), comme le montre la figure 54 représentant les fréquences calculées en fonction des fréquences expérimentales; les calculs effectués en Hartree-Fock ainsi que ceux effectués avec la base 3.21G (non représentés ici) donnent des accords similaires, aussi bien en fréquence (avec un facteur d'échelle toutefois plus éloigné de 1 en Hartree-Fock), qu'en intensités relatives des raies. Les attributions basées sur les coordonnées normales des modes propres issues des calculs ab initio sont résumées dans le tableau 21.

Ainsi, le massif intense dont les composantes sont mesurées entre 1438 cm⁻¹ et 1468 cm⁻¹ est attribué aux vibrations de déformation plane (« bending » ou « scissoring ») des CH_2 ($\delta_s(CH_2)$) et de déformation asymétrique des CH_3 ($\delta_d(CH_3)$); 12 paires (avec l'organisation cristalline) de

_

 $^{^3}$ On peut toutefois remarquer quelques différences qualitatives, comme le dédoublement d'une raie dans la gamme $350\text{-}500~\text{cm}^{-1}$ au passage de la symétrie D_{2d} à C_1 : ce phénomène résulte d'une quasi-dégénérescence accidentelle de deux modes de symétries différentes (A_1 et B_2) dans le groupe ponctuel D_{2d} , symétries bien entendu identiques en C_1 . Le même phénomène apparaît dans la gamme ≈1300-1400 cm⁻¹. Par ailleurs des modes inactifs en Raman par symétrie (tel A_2 en D_{2d}) deviennent actifs en absence de symétrie.

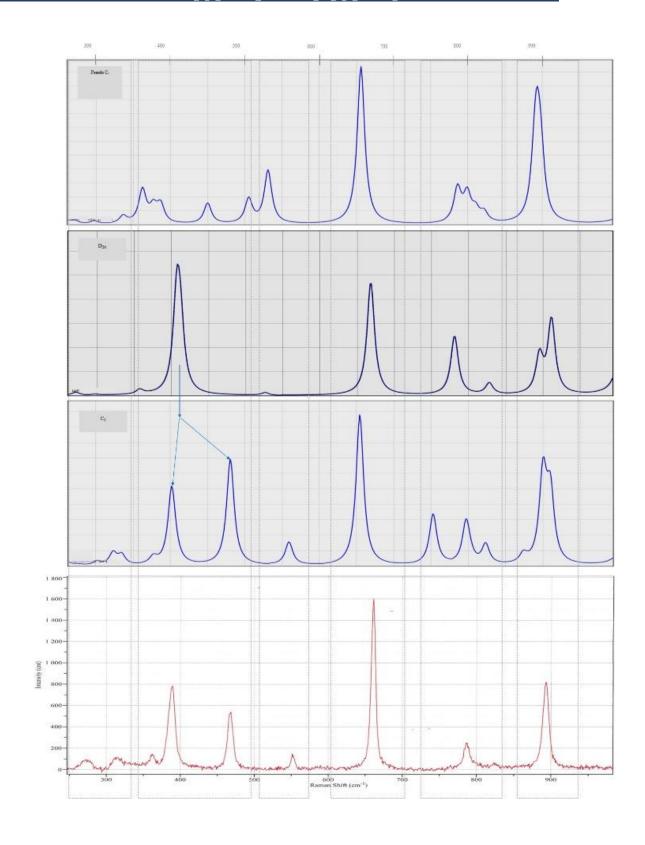
raies sont en principe attendues. Les calculs montrent que ces deux types de vibrations sont très fortement couplés et qu'il n'y a pas lieu par exemple de faire une attribution spécifique au pic intense et de faible largeur à 1438 cm⁻¹, d'autant plus que l'existence ou non d'une telle structure varie sensiblement suivant la configuration, la symétrie pseudo C₃, comme dans le cristal, en rendant toutefois mieux compte (Figure 53). La bande de faible intensité dans laquelle deux composantes peuvent être distinguées à 1394 cm⁻¹ et 1406 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de balancement hors du plan (« wagging ») de CH₂ (ω(CH₂)) et de déformation symétrique des CH₃ $(\delta_s(CH_3))$, gamme spectrale pour laquelle il y a d'après les calculs 9 paires de raies Raman, et telle que ces deux types de vibrations sont fortement couplés. La gamme spectrale sur laquelle deux bandes intenses sont distinguées (entre 1297 cm⁻¹ et 1369 cm⁻¹) est attribuée aux vibrations de torsion hors plan (« twisting ») des CH₂ (τ(CH₂)), trois paires de raies y étant attendues ; le doublet 1297/1305 cm⁻¹ pourrait être dû au dédoublement prévu par l'organisation cristalline. Les bandes entre 1119 cm⁻¹ et 1184 cm⁻¹ sont attribuée aux vibrations de rotation plane (« rocking ») des CH₂ (ρ(CH₂)) et aux vibrations de balancement des CH₃ à l'extrémité de la liaison (CH₂)-(CH₃), désignée par $\rho_r(CH_3)$. Les calculs montrent que $\rho(CH_2)$ et $\rho_r(CH_3)$ sont fortement couplées et qu'il ne faut pas chercher à caractériser chacun des trois massifs dans cette zone spectrale où cinq paires de raies sont prédites (la paire 1119/1122 cm⁻¹ pourrait être attribuée au dédoublement attendu du fait de l'organisation cristalline). Le doublet intense à 1070 cm⁻¹ et 1079 cm⁻¹ est attribuable à la vibration $\rho_r(CH_3)$ quasi pure, sans couplage autre (3 telles paires de raies sont prédites). La bande avec deux massifs principaux entre 1006 cm⁻¹ et 1033 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison (CH₂)-(CH₃), désignée par v(C-C), couplée encore avec des p_t(CH₃); trois paires de raies, dont deux intenses, sont ici attendues. Le pic à 893 cm⁻¹ est attribué aux vibrations d'élongation asymétrique du tétraèdre NC₄ ($v_a(NC_4)$) couplées avec des $\omega(CH_2)$; trois paires de raies sont prédites dans cette gamme. Le pic à 787 cm⁻¹ est aussi attribué à v_a(NC₄) mais couplé à ρ(CH₂); quatre paires de raies sont prédites. Le pic intense à 661 cm⁻¹ est induit par les vibrations d'élongation symétrique du tétraèdre NC_4 ($v_s(NC_4)$); ce mode apparaît unique bien qu'un doublet soit attendu dans le cristal. Le pic à 552 cm⁻¹ et les deux pics à 468 cm⁻¹ et 388 cm⁻¹ sont issus des vibrations de déformation symétrique du tétraèdre NC_4 ($\delta_s(NC_4)$); les deux dernières⁴ sont

-

⁴ On peut noter comme déjà signalé que ces deux raies sont issues du dédoublement de deux raies accidentellement quasi-dégénérées mais de symétrie différente A_1 et B_2 en configuration D_{2d} .

fortement couplées aussi aux déformations angulaires des liaisons N-C-C (δ (NCC)). Enfin les modes résolus de plus basse fréquence sont attribués essentiellement à des mouvements de libération des CH₃. Aucun des signaux issus de TEA⁺ de plus basse fréquence n'est observé car ils sont masqués par les signaux très intenses de vibration des octaèdres SnBr₆.

Chapitre III : Études de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ à température ambiante



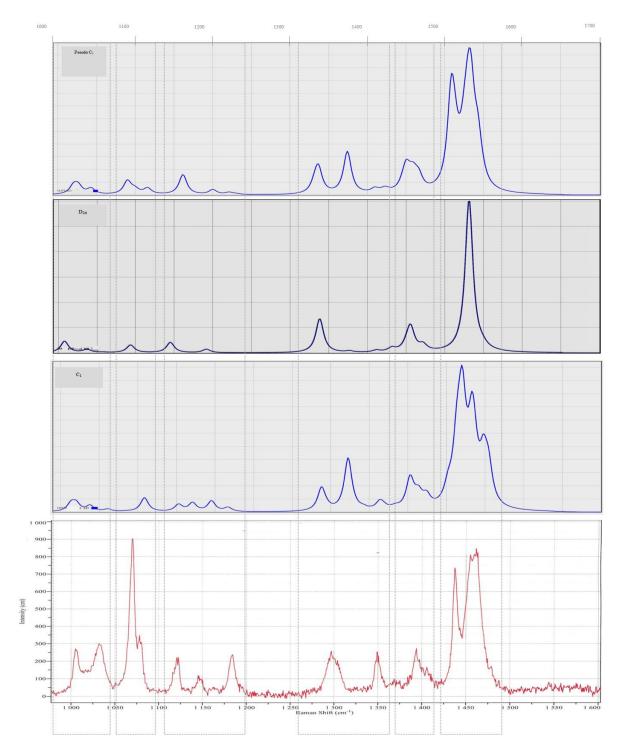


Figure 52 : Spectre Raman expérimental de TEA₂SnBr₆ (rouge) et (en bleu) spectres Raman calculés ab initio par DFT (B3LYP avec base 6.31G(d)) de TEA⁺ isolé dans des configurations sans symétrie (C₁), de symétrie D_{2d}, et avec une symétrie d'ordre 3 pour trois des quatre groupements ethyl CH₂-CH₃ (« Pseudo C₃ ») telle qu'observée dans le cristal. Les spectres calculés sont simulés avec 6 cm⁻¹ de largeur de raie, valeur moyenne des largeurs de raies expérimentales dans cette gamme de basses et moyennes fréquences. Les rectangles en pointillés verts délimitent les gammes de types de vibrations spécifiques de groupes fonctionnels.

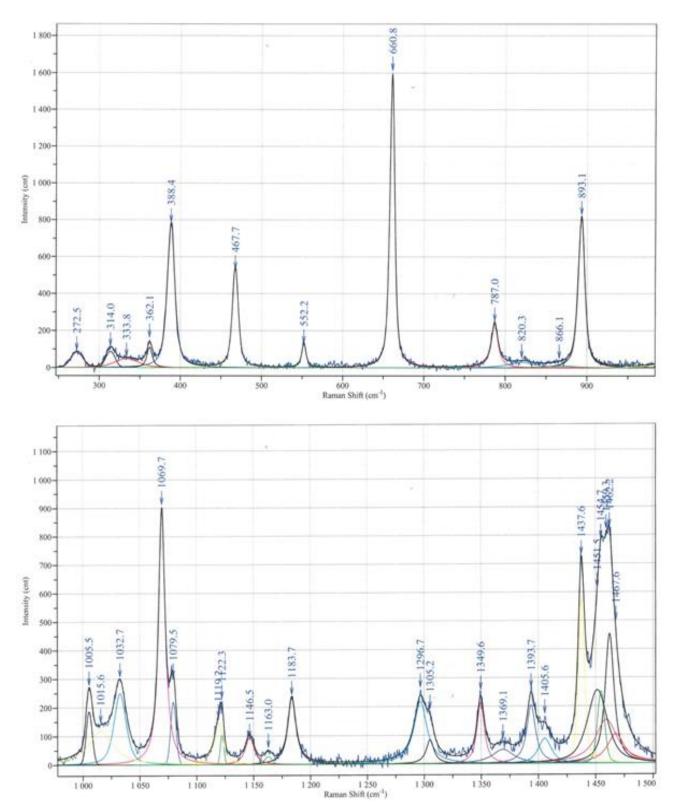


Figure 53 : Spectre Raman affiné de TEA₂SnBr₆ dans la gamme 250 cm⁻¹ à 1500 cm⁻¹, issus des modes internes des TEA⁺.

Tableau 21 : Fréquences vibratoires expérimentales du cristal de $[TEA]_2SnBr_6$ et fréquences calculées ab initio des modes internes du polyèdre libre $[N(C_2H_5)_4]^+$ en symétries D_{2d} et C_1 (calculs ab initio effectués par DFT-B3LYP avec la base 6.31G(d)). Les valeurs en caractères gras indiquent les modes les plus intenses, et les valeurs en grisé indiquent les modes inactifs. Attribution des bandes d'après les coordonnées normales issues des calculs ab initio.

A 44	Molécule libre		
Attribution	Symétrie D _{2d}	Symétrie C ₁	Cristal
	270 (E), 274 (B ₁)	226, 257, 275	272
Librations(CH ₃)	298 (B ₂)	301, 324, 335	314, 334
Librations(CH ₃)	357 (A ₂), 372 (E)	377	362
$\delta(\text{C-C-N}) + \delta(\text{NC}_4)$	408 (A ₁)	403, 408	388
$\delta(\text{C-C-N}) + \delta(\text{NC}_4)$	412 (B ₂)	480	468
$\delta(NC_4)$	527 (E)	559	552
$v_s(NC_4)$	669 (A ₁)	655	661
$\nu_a(NC_4) + \rho(CH_2)$	781 (E), 781(A ₂), 828(B ₁)	753 , 798 , 803, 823	787 , 800
$v_a(NC_4) + \omega(CH_2)$	896 (E), 912(B ₂)	875, 901, 911	866, 893
$v(C-C) + \rho_r(CH_3)$	1008 (E), 1037 (A ₁), 1059 (B ₂)	1014 , 1020 , 1038 , 1061	1006, 1016, 1033
$\rho_r(CH_3)$	1094 (E)	1086, 1109 , 1109	1070, 1079
$\rho(CH_2) + \rho_r(CH_3)$	1123(A ₂), 1145(A₁), 1189(B ₁), 1191(B₂), 1229(E)	1153, 1172, 1195, 1217, 1234	1119, 1122, 1147 , 1163, 1184
$\tau(CH_2)$	1315(A ₂), 1339(B₁) 1378(E), 1411(E)	1338 , 1346, 1372	1297 , 1305 , 1350 , 1369
$\omega(CH_2) + \delta_s(CH_3)$	1432(B ₂), 1451(A ₁), 1456(E), 1457(A ₁), 1472(B ₂)	1392, 1414 , 1418, 1433, 1453, 1453 , 1462 , 1465 , 1474	1394, 1406
$\delta_s(CH_2) + \delta_d(CH_3)$	1505(E), 1522(B ₂), 1530(A ₂), 1531(E), 1531(A ₁), 1532(B ₁), 1549(E), 1551(B ₂), 1556(A ₁)	1502, 1514, 1516, 1520, 1521, 1522, 1529, 1533, 1536, 1548, 1548, 1555	1438, 1451,1455 1460, 1462, 1468

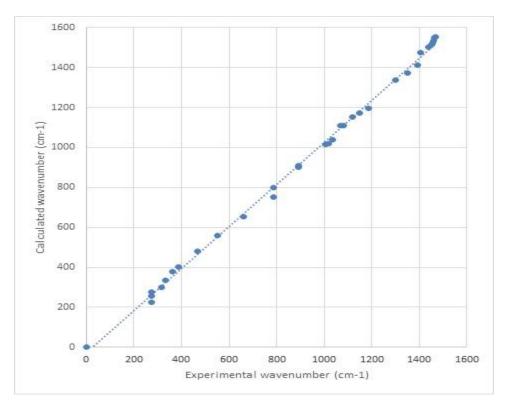


Figure 54: Fréquences de [N(CH₂-CH₃)₄]⁺ en configuration C₁ (sans symétrie) calculées ab initio par DFT (B3LYP) avec la base 6.31G(d) en fonction des fréquences expérimentales mesurées par spectrométrie Raman. La droite de tendance indique que le facteur d'échelle est de 0,969.

6. Conclusion

Il ressort que le spectre expérimental de TEA₂SnBr₆ est complètement interprété sur la base des calculs ab initio et des filiations d'après la structure déterminée par diffraction des rayons X. Cette structure est à notre connaissance d'un type nouveau. Les études vibrationnelles ont été menées, et les spectres de vibration ont pu être interprétés malgré la complexité structurale. Le dédoublement de raies prévu par l'organisation cristalline avec deux TEA par maille est même observé sur quelques raies.

Nous avons entrepris des études de la stabilité thermique des deux nouveaux composés. Ces investigations sont basées sur des analyses thermiques, des caractérisations vibrationnelles et des études par spectrométrie d'impédance diélectrique.

I. Etude du bis tétraméthylammonium hexabromostannate

1. Analyses thermiques

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ a été initialement effectuée en creuset scellé (pas de possibilité de perte de matière) de 193 K à 673 K avec plusieurs cycles de chauffage/refroidissement (Figure 55). Une singularité réversible au voisinage de 370 K témoigne de l'existence d'une transition de phase. Des mesures à différentes vitesses de balayage (30 K / min, 20 K / min, 10 K / min et 5 K / min) permettent de déterminer la température exacte de transition de phase par extrapolation à la vitesse de balayage 0 K / min : on obtient 371 K en mode chauffage et 370 K en mode refroidissement. La présence d'une hystérésis ($\Delta T = 1$ K) suggère une transition du premier ordre. La variation d'entropie, quasi identique en chauffant et en refroidissant (quelle que soit la vitesse), est supérieure à 2 J mol⁻¹ K⁻¹ (Tableau 22) ; ceci suggère une transition de type ordre-désordre [100].

Tableau 22 : Variations d'entropie de la transition de phase en chauffant et en refroidissant avec les différentes vitesses du composé $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$.

Vitesse (K/min)	T_c	(K)	Entropie (J/mol K)		
Vitesse (K/iiiii)	Chauffage Refroidissement		Chauffage	Refroidissement	
5	371	369	4	4,2	
10	372	368	5,5	5,6	
20	373	367	5,6	5,8	
30	374	365	6,1	6,4	

Les mesures par DSC de 193 K jusqu'à 673 K (en capsule scellée) révèlent une seconde singularité à partir de 625 K avec un pic marqué à 650 K. L'étude optique (sous microscope et sous atmosphère d'azote) d'un cristal montre une modification progressive au-dessus de 603 K (Figure 56) sans modification de forme. Il n'y a donc pas fusion. L'étude à température ambiante par diffusion Raman du cristal ayant été chauffé à 673 K montre la présence de graphite : la singularité thermique au-delà de 600 K doit donc être attribuée à la dégradation/décomposition du composé (Figure 57). Le diagramme de refroidissement et ses singularités ne doivent donc pas être attribués à TMA₂SnBr₆.

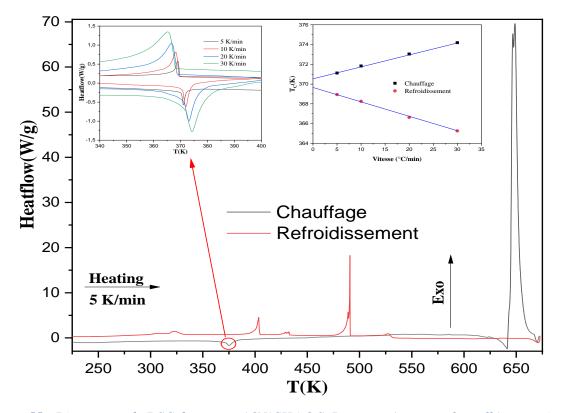


Figure 55 : Diagramme de DSC du composé [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ mesuré en capsule scellée sans air. Les cycles d'étude de réversibilité (en encadrés) sont effectués sur la gamme 340K-400K. La courbe de refroidissement (rouge) est obtenue à l'issue du chauffage au-delà de la température de décomposition (650 K) et n'est donc pas relative à TMA₂SnBr₆.

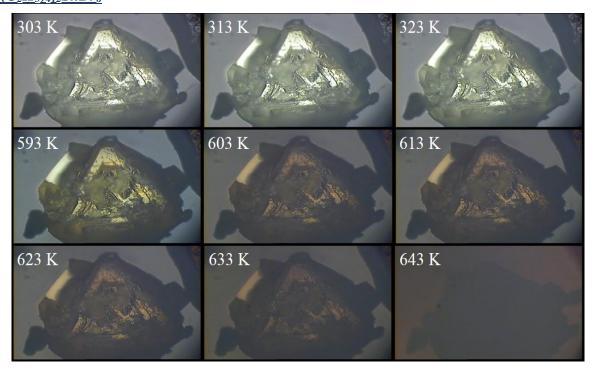


Figure 56 : Evolution de l'aspect d'un cristal de TMA_2SnBr_6 observé sous microscope (objectif x10) lors d'une élévation de température sous atmosphère inerte.

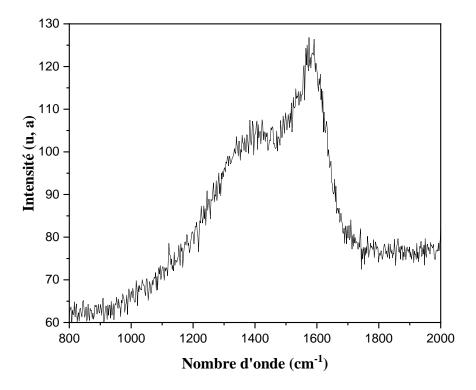


Figure 57 : Spectre Raman enregistré à température ambiante d'un cristal de TMA₂SnBr₆ ayant été chauffé à 673 K sous atmosphère inerte : le signal Raman, caractéristique du graphite, met en évidence la décomposition du composé.

Concernant la singularité réversible observée par DSC, il est troublant de constater qu'elle se produit à une température très voisine de la température d'ébullition de l'eau. Compte tenu de la structure poreuse du composé, il est apparu important de vérifier si cette singularité n'était pas associée à une perte de masse. Pour cela des études simultanées par analyse thermogravimétrique (ATG) en coupelle (ouverte) et par analyse thermique différentielle (ATD) ont été réalisées sur un échantillon en poudre (10,757 mg) finement broyée dans une gamme de température allant de 303 K à 623 K (Figure 58-a). Le diagramme d'ATG n'indique aucune perte de masse à 371 K mais montre des pertes de masse de 0,3 % à 403 K, 1 % à 428 K, 1,9 % à 443 K et 22,9 % à 453 K ; sur la courbe ATD, on observe quatre pics endothermiques aux températures correspondant aux singularités de pertes de masse. Ces singularités peuvent être attribuées à des pertes d'eau, soit liée à la surface des grains de poudre, soit adsorbée à l'intérieur des canaux. Mais nous avons aussi plusieurs fois constaté que des microcristaux observés sous microscope (au cours des mesures optiques et spectroscopiques) pouvaient subir de brusques déplacements lorsqu'ils étaient soumis à des températures de la gamme 403 K – 453 K. Ce phénomène est vraisemblablement la cause des très grandes pertes de masses de cette première mesure par ATG, une deuxième mesure d'ATG réalisée sur une autre poudre (11,501 mg) dans une gamme de température allant de 303 K à 673 K ne produisant qu'une perte de masse inférieure à 5 % entre 426 K et 468 K (avant la perte importante (60 %) lors de la décomposition du composé).

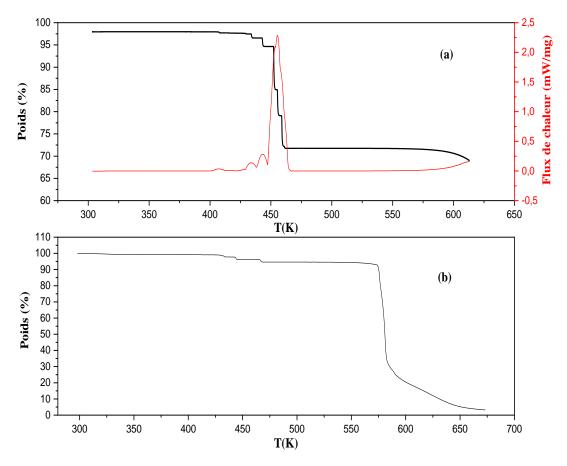


Figure 58 : Diagrammes d'analyse thermique différentielle et gravimétrique (en coupelle ouverte) du composé $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ lors de deux mesures différentes (a, b).

L'étude complémentaire par DSC en creuset couvert mais non scellé de 303 K à 573 K (Figure 59) montre effectivement des singularités thermiques endothermiques dans la gamme de température où se produisent les pertes de masses (~ 380 K à 460 K avec une entropie égale à 11,57 J/mol K); cette singularité ne se produit pas au cours des cycles de refroidissement / chauffage successifs. Par contre tant que l'échantillon n'a pas été soumis à une température supérieure à 570 K, la transition à 371/370 K persiste aux même températures et avec la même enthalpie. En conséquence, la perte de masse au-dessus de 400 K doit être attribuée à une perte d'eau de structure puisqu'elle se produit à des températures très supérieures à la température d'ébullition de l'eau. Il pourrait s'agir d'eau confinée dans les canaux ouverts infinis de la structure. Par contre la transition à 371/370 K est intrinsèque à la structure de (TMA)₂SnBr₆. La proximité de cette température avec celle d'ébullition de l'eau libre est néanmoins troublante.

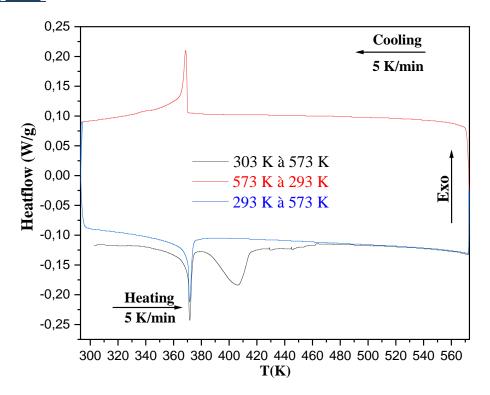


Figure 59 : Diagramme de DSC du composé [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ mesuré en capsule non scellée.

2. Caractérisations vibrationnelles par Raman en fonction de la température

Des investigations par diffusion Raman en fonction de la température ont été entreprises afin de contrôler si la singularité thermique observée au voisinage de 373 K se traduit par des évolutions des propriétés vibrationnelles intrinsèques, ou bien si elle doit être attribuée à une évolution externe à la structure. Les spectres Raman de [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ ont été enregistrés dans la plage de températures allant de 323 à 413 K (température supérieure à celle du pic de perte de masse).

Il est apparu que les positions, intensités et largeurs à mi-hauteurs de la plupart des raies présentent une discontinuité marquée au voisinage de 371 K. Seules quelques bandes évoluent peu dans leurs positions et leurs largeurs à mi-hauteurs dans cette zone de température. La singularité à 371 / 370 K doit donc être attribuée à une évolution structurale.

Pour la zone de basses fréquences (Figure 60), les dépendances des positions et des largeurs à mi-hauteurs en fonction de la température sont présentées Figure 61. Les fréquences diminuent

et les largeurs de raies augmentent lors du chauffage (comme attendu). En ce qui concerne les vibrations internes de l'octaèdre [SnBr₆]²⁻, alors que le mode de respiration ne subit pas de singularité notable, les deux modes de distorsion présentent un saut marqué de fréquence et de largeur de raie à la transition.

Concernant le mode de réseau, vers 60 cm⁻¹, asymétrique, il subit un amollissement régulier avant un saut de fréquence et de largeur à la transition, et son asymétrie croît.

Ces résultats permettent de penser que ce sont essentiellement les interactions latérales des ions Br⁻ avec l'environnement qui s'affaiblissent à la transition puisque seuls les modes de distorsion sont affectés. L'augmentation de la largeur de raie suggère que l'environnement devient plus désordonné.

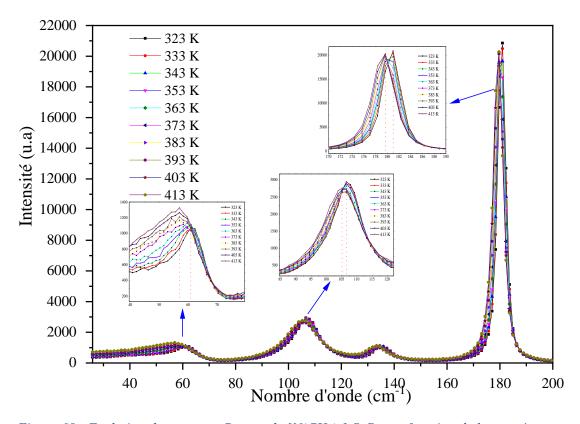


Figure 60 : Evolution des spectres Raman de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température dans la gamme spectrale 20-200 cm⁻¹.

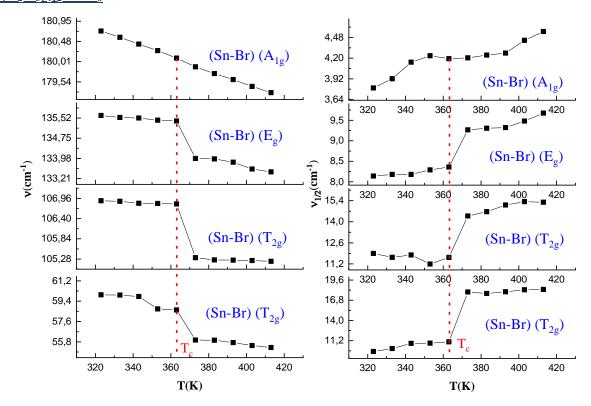


Figure 61 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ en fonction de la température dans la gamme spectrale 20-200 cm⁻¹ (modes internes de SnBr₆ et modes de réseau).

La Figure 64 montre l'évolution des spectres Raman et le comportement des positions et des largeurs à mi-hauteurs en fonction de la température pour la partie cationique pour les modes d'élongation (Figure 62) et de distorsion des C-H (Figure 63).

Les deux raies situées à 3022 et 3031 cm⁻¹ attribuées aux modes d'élongation asymétrique C-H du groupe CH₃ (issues de T_{2g}, cf. chapitre III, Tableau 9) ont tendance à se fondre en une seule bande large au-dessus de la transition de phase indiquant un accroissement de symétrie locale. Les deux raies observées à 2816 et 2918 cm⁻¹ correspondant aussi aux élongations symétriques C-H du groupe CH₃ subissent des discontinuités significatives de fréquence et de largeur à la transition ; la raie à 2816 cm⁻¹ présente un saut de 3 cm⁻¹ (de 2816 à 2819 cm⁻¹) et sa largeur à mi-hauteur augmente aussi de 3 cm⁻¹ ; la raie observée à 2918 cm⁻¹ présente un saut de 2 cm⁻¹ (de 2918 à 2920 cm⁻¹) et sa largeur à mi-hauteur augmente de 3 cm⁻¹. Ces raies subissent un accroissement de fréquence, contrairement à une évolution normale. Une telle évolution pourrait être expliquée par le fait que les hydrogènes se libèrent de liaisons hydrogènes pour ne préserver que leur liaison

covalente avec le carbone ; l'accroissement brusque de largeur du pic lors du chauffage au-dessus de la transition indique par ailleurs un état plus désordonné. Une telle évolution suggère d'attribuer le mécanisme de la transition de phase à une réorientation rotationnelle des cations [N(CH₃)₄]⁺ [101], [102]. Toutefois, les structures de cette bande sont causées par des couplages avec des harmoniques de modes de distorsion des CH₃ avec résonances de Fermi. On ne peut donc pas exclure que l'évolution de leur profil/fréquences résulte des évolutions des fréquences des modes de distorsion fondamentaux, ce qui affecte aussi les couplages.

Concernant les modes de distorsion des TMA, deux phénomènes spectaculaires sont observés : d'une part, la raie située à 1418 cm⁻¹ voit son intensité s'effondrer (Figure 63), et d'autre part les deux raies à 1447 cm⁻¹ et 1453 cm⁻¹ semblent coalescer (Figure 64). Par ailleurs les raies subissent une augmentation importante et discontinue de largeurs à la transition. Tout cela suggère que la symétrie augmente au-dessus de la transition et que le désordre augmente.

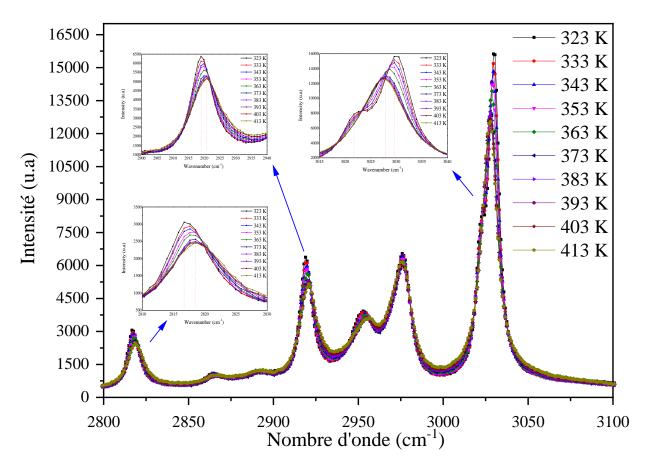


Figure 62 : Evolution des spectres Raman de $[N(CH_3)_4]_2$ SnBr₆ en fonction de la température dans la gamme spectrale 2800-3150 cm⁻¹.

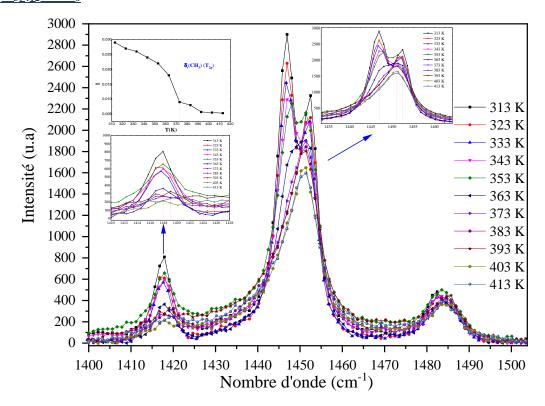


Figure 63 : Evolution des spectres Raman de [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ en fonction de la température dans la gamme spectrale 1400-1500 cm⁻¹.

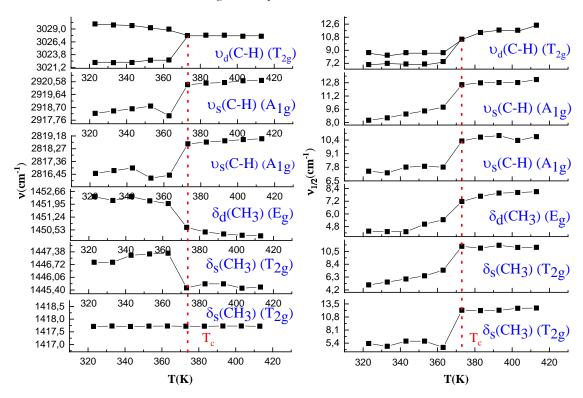


Figure 64 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température dans les gammes spectrales 1400-1500 cm⁻¹ et 2800-3100 cm⁻¹.

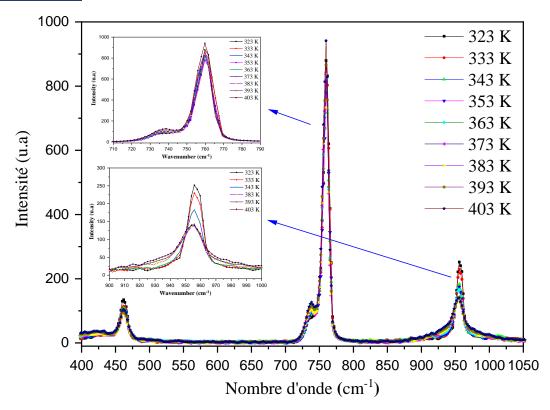


Figure 65 : Evolution des spectres Raman de $[N(CH_3)_4]_2$ Sn Br_6 en fonction de la température dans la gamme spectrale 400-1050 cm⁻¹.

Pour les raies situées entre 400 et 1050 cm⁻¹ correspondant aux modes de vibration C-N (Figure 65), on remarque qu'il n'y a aucune discontinuité ni de positions et ni de largeurs à mihauteurs pour les raies situées à environ 753 cm⁻¹ (étirement symétrique N-¹²CH₃) et à environ 729 cm⁻¹ (étirement symétrique N-¹³CH₃). Par contre, pour la raie située à environ 953 cm⁻¹ (étirement asymétrique N-C), un accroissement brusque de largeur du pic est observé lors du chauffage audessus de la transition mais sa position ne varie pas en fonction de la température.

3. Conclusion

Ces résultats confirment l'existence d'une singularité vers 371 K dans TMA₂SnBr₆. Ils prouvent qu'elle ne résulte pas d'une perte d'eau de surface puisque l'évolution importante des propriétés vibrationnelles montre que la structure est elle-même affectée. Par ailleurs, la perte de masse dans la gamme 140-180 °C peut être attribuée à une perte d'eau adsorbée dans les canaux puisque les propriétés vibrationnelles sont affectées.

Les évolutions des caractéristiques vibrationnelles vers 371 K suggèrent que la structure subit aussi une augmentation de symétrie induite par un désordre vraisemblablement orientationnel des groupes méthyles. Une transition "classique", c'est à dire vers un groupe d'espace de plus haute symétrie serait troublante puisque, au regard du groupe d'espace à température ambiante, il n'existe pas de symétrie plus élevée. La réversibilité quasiment sans hystérésis laisse pourtant penser à une transition avec une relation de groupe à sous-groupe.

L'éventualité d'une singularité thermique vers 371K et de perte de masse dans la gamme ~ 400 K - 460 K nous a conduit à rechercher des signatures de l'eau dans les spectres Raman. Les signaux de l'eau (très peu intense en Raman) n'ont pas été observés, mais un signal caractéristique des OH vers 3600 cm⁻¹ est claire (Figure 66) ; un tel signal vient à l'appui de l'existence d'une signature caractéristique de l'oxygène dans le spectre EDX (Figure 19 du chapitre III). L'étude par diffusion Raman en température montre que ce signal disparaît au voisinage de 100°C et qu'il réapparaît lentement après refroidissement à température ambiante. Mais sa faible intensité n'a pas permis de faire une étude quantitative approfondie.

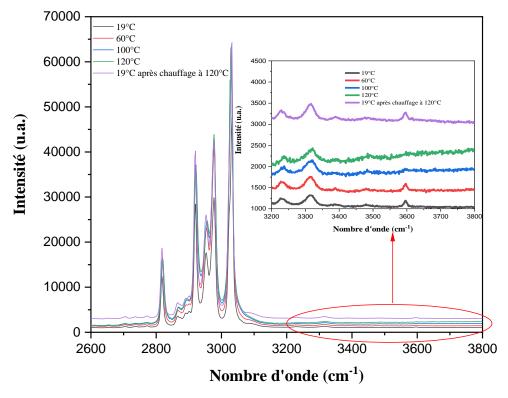


Figure 66 : Evolution de la gamme haute fréquences des spectres Raman de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température mettant en évidence la disparition d'une raie à 3600 cm⁻¹ caractéristique des vibrations d'élongation OH.

II. Etude du bis tétraéthylammonium hexabromostannate

1. Analyse thermique

La Figure 67 montre le diagramme de DSC du composé $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ enregistré avec une vitesse de 5 K / min sur la gamme 193 K - 623 K en creuset scellé. Ces mesures montrent deux pics endothermiques : le premier est une singularité réversible avec une hystérésis à $T_1 = 262 / 240$ K en mode chauffage / refroidissement ; le second est une singularité réversible avec une hystérésis à $T_2 = 362 / 307$ K en mode chauffage / refroidissement. Les grandes hystérésis thermiques montrent que ces transitions sont de premier ordre ($\Delta T_1 = 22$ K et $\Delta T_2 = 55$ K) [103]. Les variations importantes d'entropie des deux transitions (en chauffant et en refroidissant), supérieures à 2 J mol 1 K $^{-1}$ (Tableau 23), suggèrent qu'elles sont de type ordre-désordre. Le troisième pic observé à 583 K est attribué à la décomposition du composé.

Tableau 23 : Variations d'entropie des deux transitions de phases en chauffant et en refroidissant du composé $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ à 5K/min.

Transition	T_c	(K)	Entropie (J/mol K)		
	Chauffage	Refroidissement	Chauffage	Refroidissement	
T_1	262	240	10,7	13,1	
T_2	362	307	22,4	22,7	

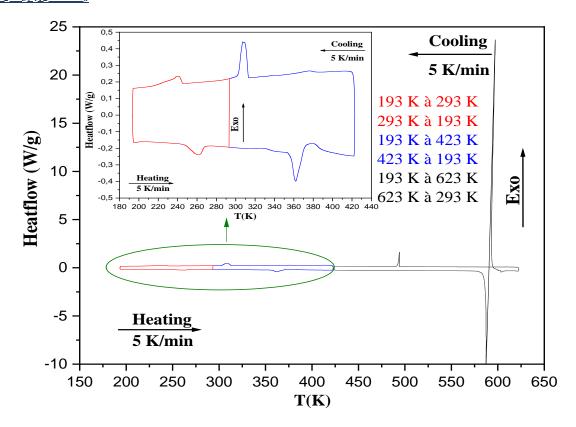


Figure 67 : Diagramme de DSC du composé [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆.

Les températures de transition et de décomposition ont été confirmées par une étude optique en prenant des images d'un cristal de [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆ en chauffant (Figure 67). Ces images montrent une modification brutale entre 358 et 363 K et une modification progressive au-dessus de 568 K sans déformation (Figure 68). L'étude à température ambiante par diffusion Raman du cristal ayant été chauffé à 588 K montre la présence de graphite : la singularité thermique au-delà de 568 K doit donc être attribué à la dégradation/décomposition du composé (Figure 69).

La Figure 70 présente les résultats de mesures thermiques par ATD et thermogravimétrique (ATG) dans une gamme de température allant de 303 K à 623 K mesurés sur 9,533 mg d'échantillon en poudre finement broyé. Sur la courbe ATD, on observe deux pics endothermiques qui peuvent être attribués à la transition de phase et à la décomposition du composé. Le diagramme d'ATG montre une très légère perte de masse à la transition (vers 362 K) et une perte importante (60 %) lors de la décomposition à 583 K.

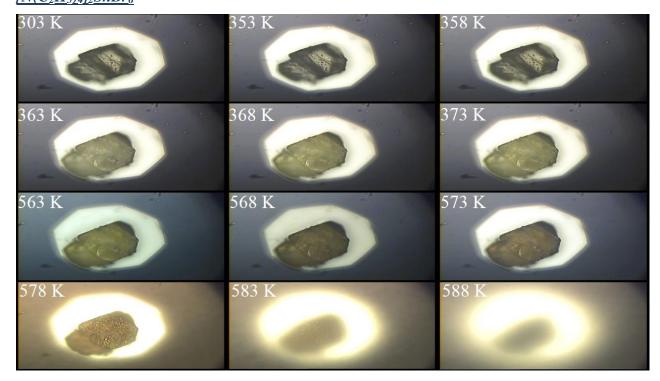


Figure 68 : Evolution de l'aspect d'un cristal de TEA_2SnBr_6 observé sous microscope (objectif x10) lors d'une élévation de température sous atmosphère inerte.

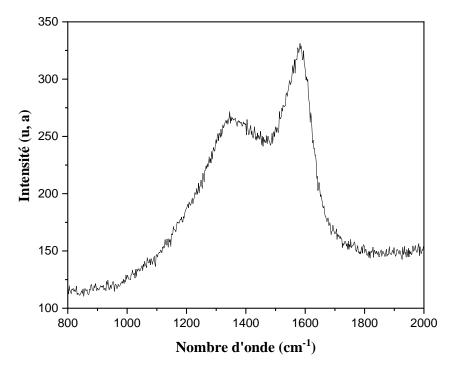


Figure 69 : Spectre Raman enregistré à température ambiante d'un cristal de TEA₂SnBr₆ ayant été chauffé à 588 K sous atmosphère inerte : le signal Raman caractéristique du graphite met en évidence la décomposition.

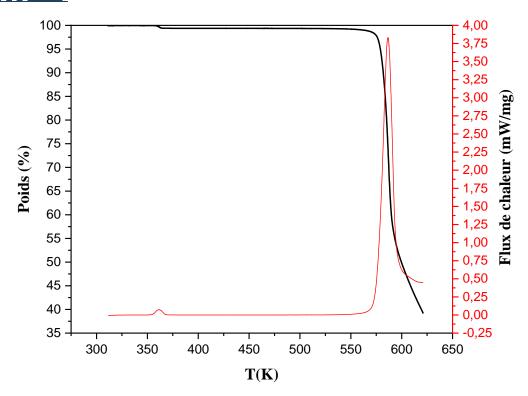


Figure 70 : Spectre d'analyse thermique différentielle et gravimétrique du composé $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$.

2. Etude vibrationnelle par Raman en fonction de la température

Les spectres Raman $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ ont été enregistrés dans la gamme 303 K - 233 K (sous platine refroidissante) et 333 K - 388 K (sous platine chauffante). Ces spectres confirment l'existence des deux transitions de phases à 262 K et à 362 K comme détectée par DSC.

a) Etude vibrationnelle à basse température

Afin de pouvoir suivre l'évolution des bandes caractéristiques des vibrations de l'anion $[SnBr_6]^{2-}$ (Figure 71) et du cation tétraéthylammium $[(C_2H_5)_4N]^+$ (Figure 73) en fonction de la température, les positions et largeurs à mi-hauteurs obtenues après affinement sont consignées sur les Figures 72, 74 et 75. Nous présentons les évolutions en température des modes présentant les plus importantes variations.

Pour la première zone (modes internes de l'anion $[SnBr_6]^{2-}$), la Figure 72 montre les dépendances de la position et des largeurs à mi-hauteurs en fonction de la température (même évolution en montant et en descendant la température avec l'hystérésis de 22 K). Pour les modes de distorsion des $SnBr_6(A_{1g} + 2E_g)$ situés à 102, 105 et 114 cm⁻¹ et ($2E_g$ issus du mode E_g de l'octaèdre libre-Tableau 18/Chapitre III) situés à 134 et 138 cm⁻¹ et le mode d'étirement symétrique $Sn-Br(A_{1g})$ situé à 181 cm⁻¹, on remarque une évolution anormale de fréquences : leurs fréquences diminuent lors du refroidissement et leurs largeurs présentent une discontinuité à la transition de phase.

Ces résultats montrent que tous les modes internes de la partie anionique sont affectés par la transition.

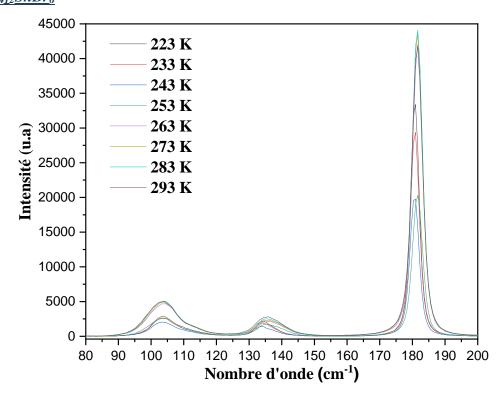


Figure 71 : Evolution des spectres Raman de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température au-dessous de la température ambiante (transition T_1) dans la gamme spectrale 10-200 cm⁻¹.

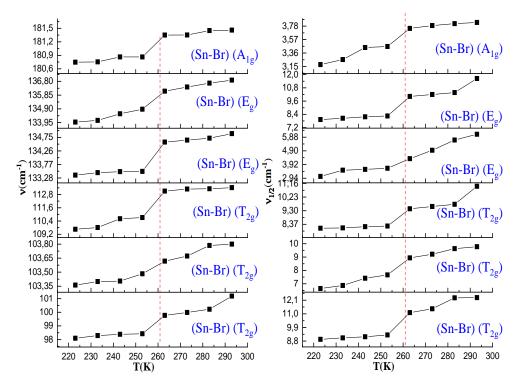


Figure 72 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆ en fonction de la température dans la gamme spectrale 10-200 cm⁻¹ (modes identifiés par la symétrie correspondante pour l'octaèdre libre).

Les bandes Raman reliées aux modes de vibration du cation tétraéthylammonium, observées dans la deuxième gamme de fréquences présentent un changement remarquable. En effet les raies observées vers 570, 905 et 1451 cm⁻¹ présentent un déplacement vers les basses fréquences et un amincissement, par contre, les deux raies observées vers 1365 et 1469 cm⁻¹ présentent aussi un déplacement vers les basses fréquences mais un élargissement à la transition de phase (Figure 74).

Les deux raies situées à 3021 et 3011 cm⁻¹ attribuées aux modes d'élongation asymétrique C-H du groupe CH₂ subissent des discontinuités significatives de fréquence et de largeur à la transition ; la raie à 3021 cm⁻¹ présente un saut de 4 cm⁻¹ (de 3021 à 3025 cm⁻¹) et sa largeur à mihauteur diminue aussi de 3 cm⁻¹ ; la raie observée à 3011 cm⁻¹ présente un saut de 4 cm⁻¹ (de 3014 à 3018 cm⁻¹) et sa largeur à mihauteur augmente. Ces raies subissent un accroissement de fréquence, contrairement à une évolution normale. Les trois raies observées à 3003, 2989 et 2959 cm⁻¹ correspondant aux élongations asymétriques C-H du groupe CH₃, aux élongations symétriques C-H du groupe CH₂ et aux élongations symétriques C-H du groupe CH₃, respectivement, subissent des discontinuités significatives de fréquence et de largeur à la transition ; la raie à 3003 cm⁻¹ présente diminution de 3 cm⁻¹ et sa largeur à mi-hauteur augmente aussi de 2 cm⁻¹ ; les raies observée à 2989 cm⁻¹ et à 2959 cm⁻¹ présentent une diminution de fréquences de 2 cm⁻¹ et subissent notamment une diminution de largeur de raie (Figure 75).

Pour les raies attribuées à des harmoniques, elles subissent aussi une discontinuité à la transition de phase.

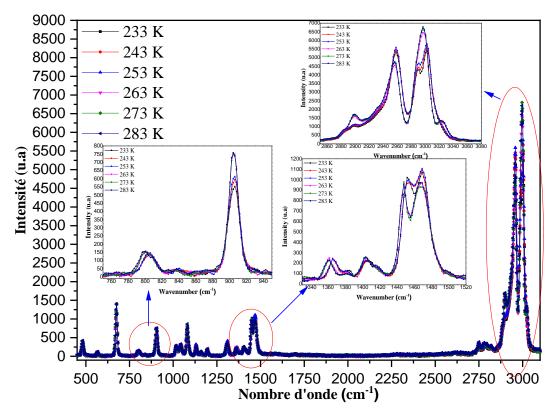


Figure 73 : Evolution des spectres Raman de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température au-dessous de la température ambiante (transition T_1) dans la gamme spectrale 400-3100 cm⁻¹.

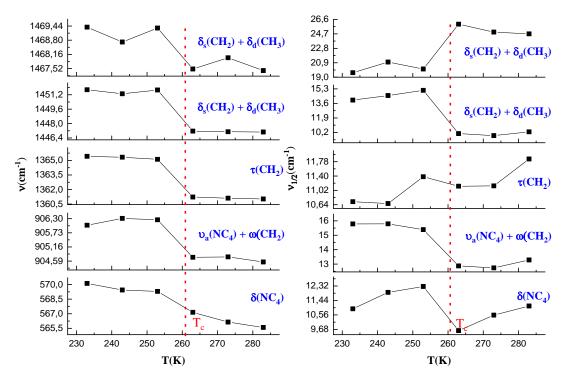


Figure 74 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température dans la gamme spectrale 500-1500 cm⁻¹.

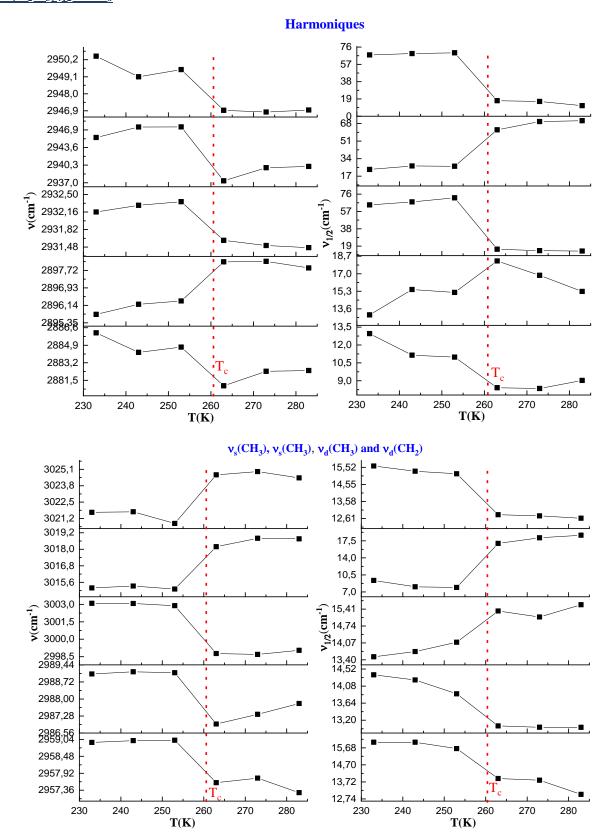


Figure 75 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température dans la gamme spectrale 2800-3100 cm⁻¹.

b) Etude vibrationnelle à hautes température

Les Figures 76 et 77 montrent l'évolution des spectres Raman et les dépendances des positions et largeurs à mi-hauteurs en fonction de la température pour les modes internes de l'anion $[SnBr_6]^{2-}$. On remarque que toutes les raies présentent une variation dans leurs positions et largeurs à mi-hauteurs au voisinage de la transition de phase et la disparition de la vibration située à 114 cm⁻¹ au-dessus de la transition de phase indiquant un accroissement de symétrie locale.

Les Figures 78, 79 et 80 montrent l'évolution des spectres Raman et les dépendances de la position et des largeurs à mi-hauteurs en fonction de la température pour la partie cationique. La plupart des raies observées entre 780 et 1500 cm⁻¹ présentent un déplacement vers les hautes fréquences (sauf la raie observée à 895 cm⁻¹) et un élargissement important (hormis les raies observées à 1439 et 1458 cm⁻¹ qui présentent un amincissement). Les raies associées à des harmoniques et aux modes de vibrations des groupements CH₃ et CH₂ présentent aussi des variations très remarquables avec un élargissement au-dessus de la température de transition de phase.

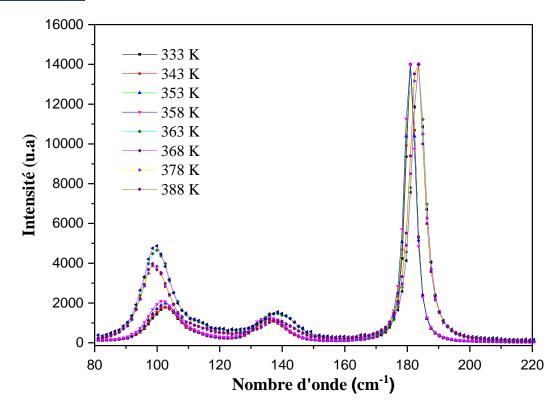


Figure 76 : Evolution des spectres Raman de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température au-dessus de la température ambiante (transition T_2) dans la gamme spectrale 80-220 cm⁻¹.

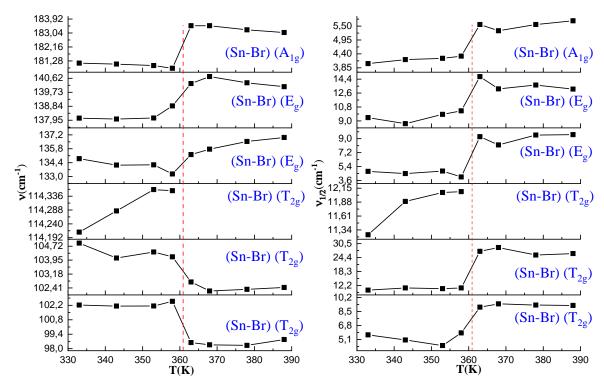


Figure 77 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température dans la gamme spectrale 20-200 cm⁻¹.

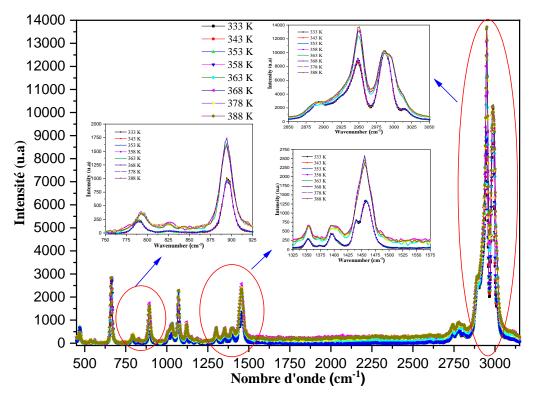


Figure 78 : Evolution des spectres Raman de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température au-dessus de la température ambiante (transition T_2) dans la gamme spectrale 400-3100 cm⁻¹.

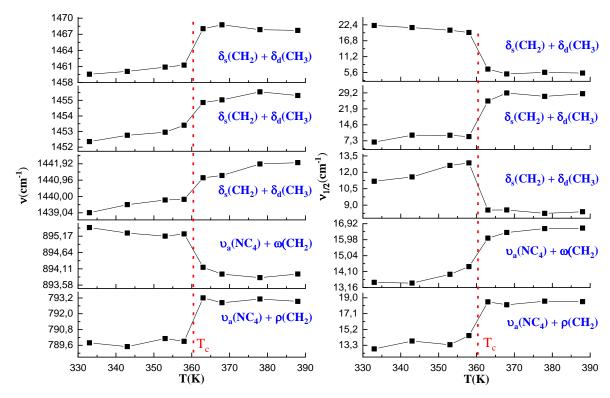


Figure 79 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température dans la gamme spectrale 500-1500 cm⁻¹.

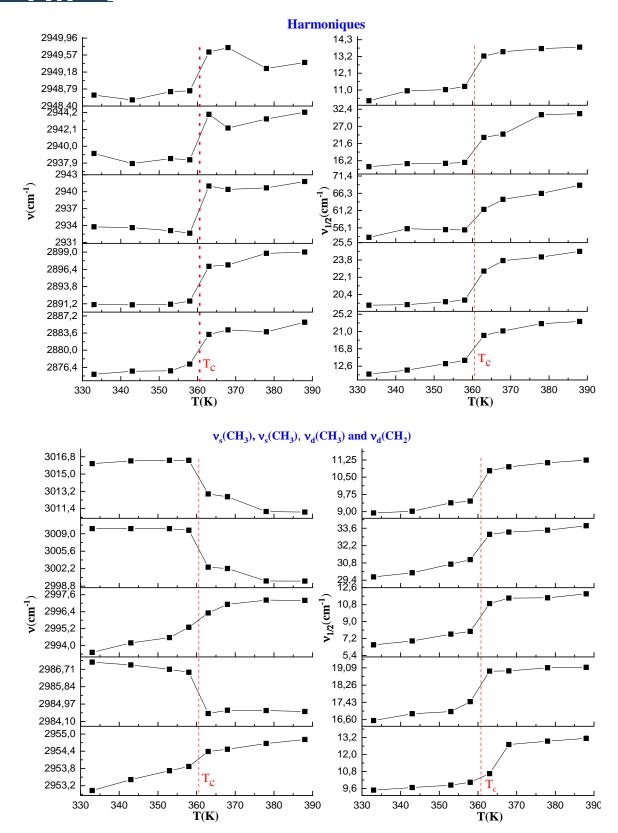


Figure 80 : Dépendance des positions et des largeurs à mi-hauteurs Raman de $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température dans la gamme spectrale 2800-3100 cm⁻¹.

3. Conclusion

Les deux singularités mises en évidence par les analyses thermiques sont bien accompagnées de singularités (discontinuités) des caractéristiques vibrationnelles. Il s'agit donc sans aucun doute de transitions structurales. Il est toutefois troublant de constater qu'elles se produisent à des températures voisines des températures de solidification ($T_1 = 262 \text{ K}$) et d'ébullition ($T_2 = 362 \text{ K}$) de l'eau (comme pour TMA₂SnBr₆), et qu'une (légère) perte de masse est mise en évidence à 363 K. Nous ne pouvons cependant pas invoquer de perte d'eau adsorbée dans la structure puis qu'aucune porosité n'a été découverte dans cet arrangement. L'origine exacte de ces transitions reste à expliquer.

III. Etude des propriétés électriques de (TMA)₂SnBr₆

Le composé (TMA)₂SnBr₆ cristallise à température ambiante dans le système cubique. L'étude thermique et l'étude vibrationnelle ont révélé la présence d'une transition de phase à haute température. Afin de caractériser ce changement de phase, nous avons entrepris une étude électrique en fonction de la température.

1. Conditions expérimentales

L'échantillon synthétisé sous forme de monocristal est broyé en poudre fine puis pastillé à l'aide d'une presse hydraulique avec une pression de 5 tonnes/cm². La pastille obtenue est de diamètre 8 mm et de 1,2 mm d'épaisseur. Elle est métallisée à température ambiante puis placée entre deux électrodes de la cellule de mesure. Ces mesures ont été enregistrées en chauffant la pastille entre 335 et 405 K sous vide dans la gamme de fréquence de 200 Hz à 6 MHz.

2. Circuit électrique équivalent

La représentation graphique la plus utilisée dans la spectroscopie d'impédance complexe, est la représentation de Nyquist qui consiste à tracer la partie imaginaire de l'impédance mesurée

(Z") en fonction de la partie réelle (Z'). Les diagrammes de Nyquist de [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ enregistrés pour diverses températures entre 335 K et 405 K sont représentés sur la Figure 81. On remarque que les spectres d'impédance sont constitués de deux arc de cercles centrés sous l'axe des abscisses indiquant que le processus de relaxation dans le matériau n'obéit pas au modèle idéal de Debye (où tous les dipôles participant au phénomène de relaxation ont le même temps de relaxation τ). Le diagramme de Nyquist est un demi-cercle parfait centré sur l'axe des abscisses mais il existe d'autres cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation (distribution du temps de relaxation). Il existe plusieurs modèles empiriques qui décrivent correctement ces types de relaxations, notamment le modèle de Cole-Cole [104] et le graphique de Nyquist décrit par un arc aplati dont le centre est situé sous l'axe réel. D'après la littérature [105], le premier arc du cercle, correspondant aux hautes fréquences (faibles valeurs de Z'), traduit le phénomène de conduction intra-granulaire (réponse des grains, dénotée par l'indice g) et celui localisé dans les basses fréquences, correspondant aux grandes valeurs de Z', représente le phénomène de conduction intergranulaire (joints des grains, dénotée par l'indice jg). Pour expliquer le comportement électrique du matériau, nous avons été amenés à choisir un modèle de circuit équivalent. Pour cela nous avons utilisé le logiciel Zview [58].

Au-dessous (T < 371 K) et au-dessus (T > 371 K) de la transition de phase, le circuit équivalent proposé est le même (Figure 81). Il est constitué d'une combinaison parallèle d'une résistance R_g , d'une capacité C_g ($Z_{\rm CPE} = 1$ / $(Q (j\omega)^{\alpha})$) pour répondre à un comportement non idéal du système qui peut être dû à la présence de désordre dans le composé ; le tout est en série avec une résistance R_{jg} en parallèle avec une capacité C_{jg} [$(R_g // C_g // CPE_g) + (R_{jg} // C_{jg})$]. Pour les grains, la valeur de l'exposant α détermine la nature capacitive de l'élément : si α = 1, CPE est une capacité idéale, si α = 0, CPE se comporte comme une résistance pure, alors que si α = -1, CPE se comporte comme une inductance.

Les paramètres d'affinement de -Z'' et Z' (Figure 81) effectué à l'aide du modèle électrique choisi pour ce composé sont présentés dans les tableaux 24 et 25 aux températures au-dessous et au-dessus de la transition, respectivement. Nous pouvons voir que la valeur de la résistance (R_g) diminue fortement avec l'augmentation de la température ce qui prouve le comportement thermique de la conductivité. Dans un matériau, on peut observer trois domaines. Les phénomènes associés aux grains ont lieu à haute fréquence (propriété intrinsèque du matériau). A fréquence intermédiaire, on observe les phénomènes associés à la présence d'éléments bloquants la

<u>Chapitre IV : Etude des transitions de phase des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆</u>

conduction (pores, joints de grains, interface, fissures, phase secondaire, ...) et à basse fréquence apparaissent les phénomènes associés à la réaction d'électrode (adsorption et dissociation des espèces gazeuses, réaction des espèces adsorbés au niveau des électrodes, transfert de charge, diffusion ionique) [106]. De plus, les valeurs des capacités C_g et C_{jg} se situent dans la plage du pF et du nF, respectivement, ce qui confirme que les demi-cercles doivent être attribués respectivement aux grains et aux joints de grains [107].

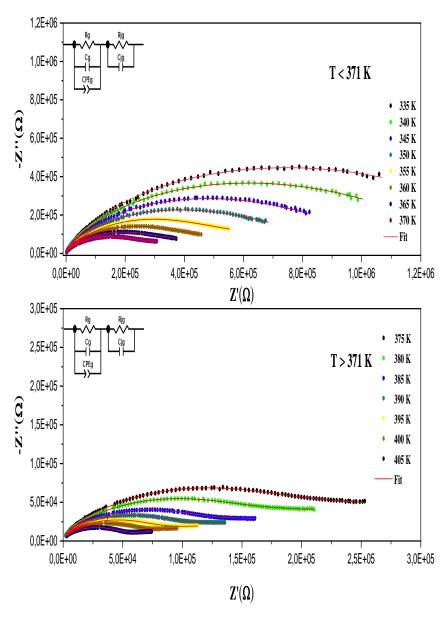


Figure 81 : Spectres d'impédance complexe du composé $[N(CH_3)_4]SnBr_6$ à différentes températures audessous de la transition (en haut) et au-dessus de la transition (en bas) ; le diagramme pour T > 371 K est un zoom pour les valeurs faibles de -Z" et Z'.

Tableau 24 : Paramètres du circuit équivalent à basses températures (T<371) du composé [N(CH₃)₄]SnBr₆.

T(K)	$R_g(\Omega)$	C_g (pF)	Q_g (nF)	α_g	R_{jg} (Ω)	C_{jg} (nF)
335	1628500	30,32	5,3	0,55	16180	1,7
340	1528200	34	7,37	0,52	26603	1,53
345	1438200	39,83	11,19	0,48	32652	1,31
350	1331280	49,24	23,2	0,45	43635	1,13
355	1257280	54,12	33,69	0,42	54732	0,98
360	1120550	59,67	53,87	0,39	65135	0,76
365	1002820	63,45	85,64	0,36	76461	0,52
370	906000	67,94	97,46	0,33	86324	0,3

Tableau 25 : Paramètres du circuit équivalent à hautes températures (371<T) du composé [N(CH₃)₄]SnBr₆.

T(K)	$R_g(\Omega)$	C_g (pF)	Q_g (nF)	\mathfrak{a}_g	R_{jg} (Ω)	C_{jg} (nF)
375	358430	28,89	306,31	0,28	73853	1,15
380	304140	30,27	458,56	0,27	71554	1,35
385	242090	31,64	730,96	0,26	62328	1,53
390	219690	32,84	1025,9	0,25	51387	1,85
395	200800	33,49	1481	0,24	43557	2,11
400	190530	32,56	1992,2	0,23	36304	2,16
405	185730	33,39	2576,9	0,22	28765	2,24

Les Figures 82, 83, 84 et 85 représentent l'évolution thermique des paramètres du circuit équivalent. Nous remarquons une discontinuité entre 370 et 375 K confirmant la transition de phase à T = 371 K; il y a aussi une variation plus surprenante de la résistance des joints de grains qui

Chapitre IV : Etude des transitions de phase des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆

passe par un maximum à la transition alors que la transition est un phénomène se produisant à l'intérieur des grains.

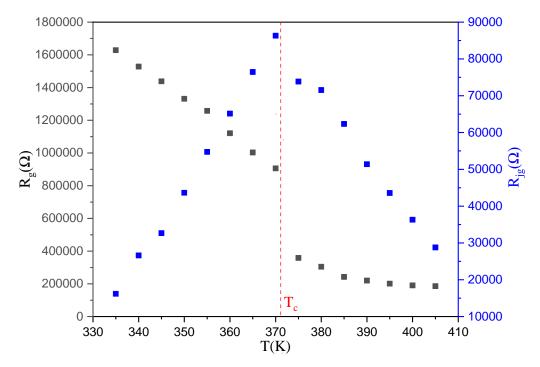


Figure 82 : Variations de R_g et R_{jg} en fonction de la température.

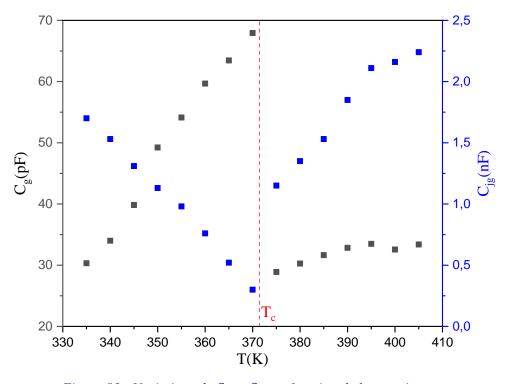


Figure 83 : Variations de C_g et C_{jg} en fonction de la température.

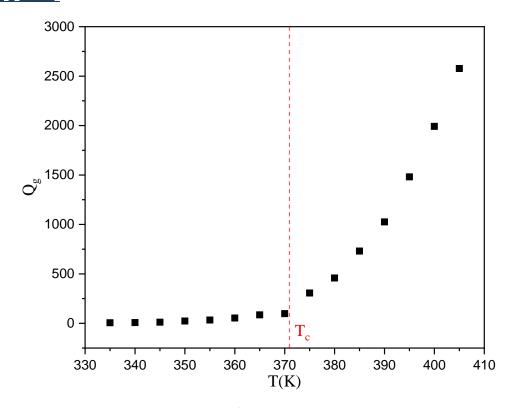


Figure 84 : Variations de Q_g en fonction de la température.

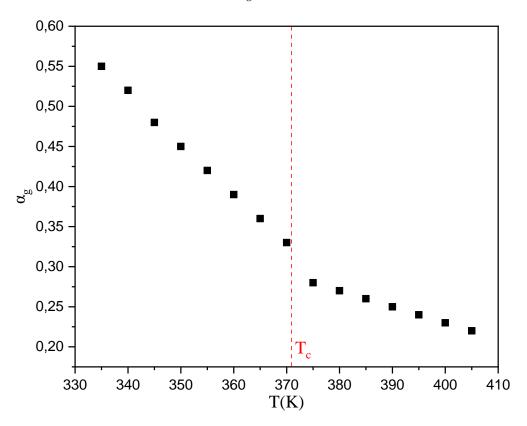


Figure 85 : Variations de α_g en fonction de la température.

Afin de valider le choix du circuit équivalent, nous présentons la variation des données expérimentales de (Z') et (Z'') à plusieurs températures en fonctions de celles simulées qui ont été calculées à l'aide des paramètres des circuits équivalents proposés à basses et à hautes températures. La superposition de ces courbes révèle un comportement linéaire avec deux pentes au voisinage de 1 (0,9938 pour Z') (Figure 86) et (0,9978 pour Z'') (Figure 87). Ce comportement indique que ces circuits décrivent bien les propriétés électriques du composé (105).

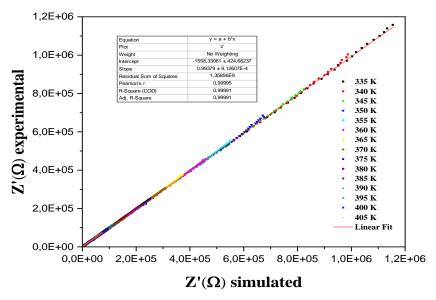


Figure 86 : Les valeurs mesurées en fonctions des valeurs simulées de la partie réelle de l'impédance complexe du composé [N(CH₃)₄]SnBr₆.

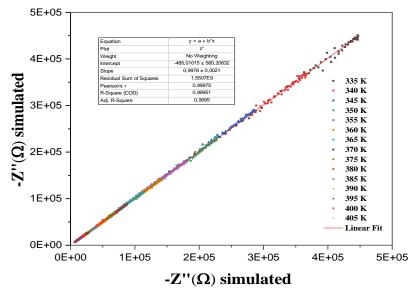


Figure 87 : Les valeurs mesurées en fonctions des valeurs simulées de la partie imaginaire de l'impédance complexe du composé [N(CH₃)₄]SnBr₆.

Chapitre IV: Etude des transitions de phase des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆

La Figure 88 montre la variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence angulaire pour certaines températures représentatives. Un seul pic est observé dans chaque spectre. Les spectres sont caractérisés par des pics (Z''_{max}) qui passent à des fréquences plus élevées et s'élargissent lorsque la température augmente. Ces observations indiquent que plus d'un phénomène de relaxation est présent dans notre échantillon.

La fréquence ω_{max} correspondant à Z''_{max} donne le temps de relaxation le plus probable τ_m à partir de la condition $\omega_{max}\tau_m=1$. La Figure 89 montre un graphique du (ln ω_{max}) en fonction de 1000 / T. La courbe suit la relation d'Arrhenius d'expression [8]:

Équation 1

$$\omega_{max} = A e^{\frac{-\Delta E_a}{K_B T}}$$

Avec:

A : Le terme pré-exponentiel

 E_a : L'énergie d'activation

 k_B : La constante de Boltzmann égale à 8,6173303×10^-5 eV.K^-1

T : La température

Les énergies d'activation déterminées par ajustement linéaire sont de 0,65 eV pour T > 371 K et de 0,56 eV pour T < 371 K.

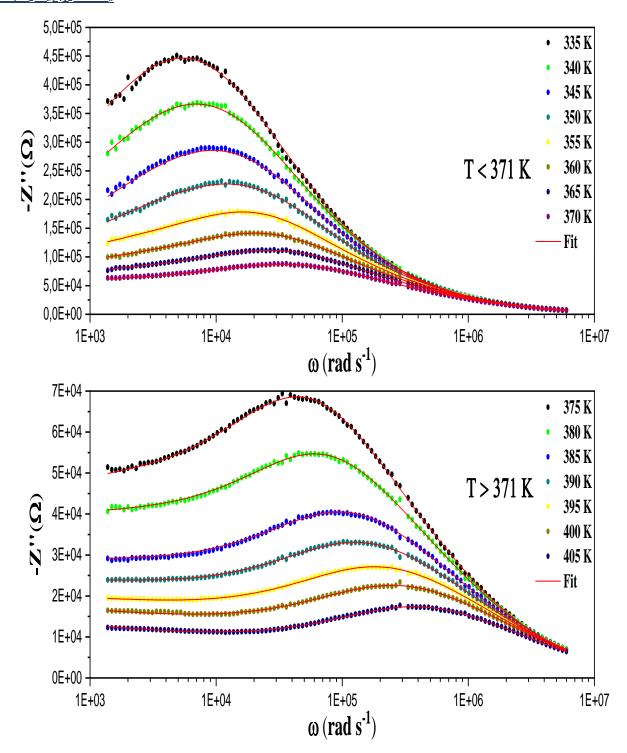


Figure 88 : Variations de Z" en fonction de la fréquence angulaire à plusieurs températures du composé $[N(CH_3)_4]SnBr_6$ au-dessous et au-dessus de la transition.

Chapitre IV : Etude des transitions de phase des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆

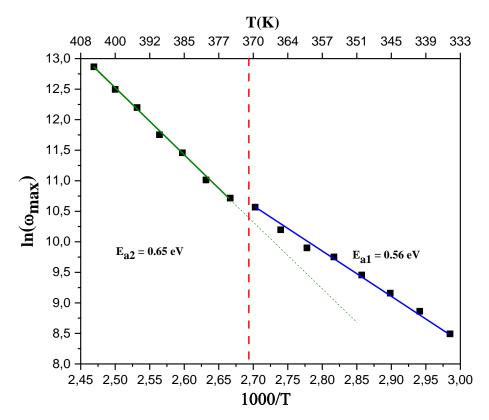


Figure 89 : La dépendance en température de la fréquence de relaxation obtenue à partir de la mesure d'impédance du composé $[N(CH_3)_4]SnBr_6$.

La Figure 90 montre la courbe de -Z'' normalisée en fonction de la fréquence angulaire normalisée à différentes températures. On remarque que les courbes se chevauchent sur deux courbes maîtresses. Cela confirme que les mécanismes de relaxation possibles à différentes fréquences présentent deux énergies thermiques et que les processus dynamiques sont dépendants de la température.

Chapitre IV: Etude des transitions de phase des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆

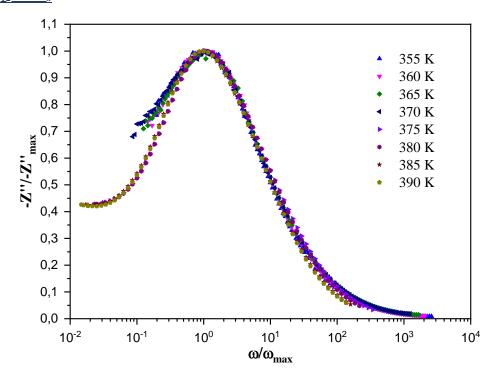


Figure 90 : Variations de -Z" normalisée en fonction de la fréquence angulaire normalisée à plusieurs températures du composé $[N(CH_3)_4]SnBr_6$.

3. Etude de la conductivité

Dans cette partie, nous décrivons le comportement en fréquence de la conductivité électrique avec une conductivité de courant continu ou statique σ_{dc} , indépendante de la fréquence et une conductivité dynamique σ_{ac} , dépendante de la fréquence. À très basse fréquence, les porteurs de charges se déplacent sur des distances microscopiques entre les états localisés par le désordre structural. Une augmentation de la fréquence permet aux porteurs de charge d'effectuer des déplacements sur de faibles distances de saut entre les sites et la conductivité augmente avec la fréquence (avec $\sigma_{ac} > \sigma_{dc}$) suivant une loi de puissance avec un exposant fractionnaire s. L'étude de la conductivité statique et dynamique en fonction de la température permet de décrire le mécanisme de transport des porteurs de charge.

a) Conductivité statique (σ_{dc})

Les valeurs des résistances des grains (R_g) obtenues par la simulation nous permettent de représenter la variation de la conductivité des grains en fonction de l'inverse de la température [108].

Équation 2

$$\sigma_g = \frac{e}{R_g S}$$

Où

e : L'épaisseur de l'échantillon

S : La surface de la pastille

La conductivité du matériau est caractérisée par un comportement de type Arrhenius d'expression :

Équation 3

$$\sigma = A e^{\frac{-\Delta E_a}{K_B T}}$$

La Figure 91, représente la variation logarithmique de la conductivité $(Ln(T,\sigma_g))$ en fonction de l'inverse de la température. La courbe révèle une légère discontinuité au voisinage de la température 371 K, ce qui montre clairement deux régions distinctes correspondant à des mécanismes de conduction différents, chacun prédominant dans une plage de température différente. Les énergies d'activations déterminées par ajustement linéaire sont égales à $E_{a1} = 0.54$ eV pour T < 371 et à $E_{a2} = 0.63$ eV pour 371 < T. Elles sont en bon accord avec les énergies d'activations obtenues à partir de la fréquence de relaxation en fonction de la température (Figure 89).

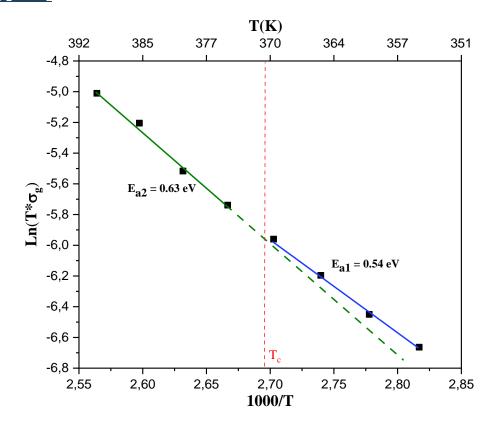


Figure 91 : Evolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température.

b) Etude de la conductivité dynamique (σ_{ac}) et investigation du mécanisme de conduction

Les Figures 92 et 93 illustrent la dépendance en fréquence de la conductivité en courant alternatif qui a été calculée à partir des parties réelle (Z') et imaginaire (Z'') de l'impédance mesurées à différentes températures en utilisant l'équation 4 [109].

Équation 4

$$\sigma_{ac}(w) = \left[\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}\right] \frac{e}{s}$$

Les Figures 92 et 93 montrent que la conductivité augmente en augmentant la température et la fréquence. Ceci indique que la conductivité électrique est activée thermiquement. En outre, lorsque la fréquence augmente, la conductivité commence à augmenter et présente un caractère dispersif à haute fréquence [110]. Dans la plupart des matériaux, la conductivité à des fréquences inférieures

à 10 MHz et à des températures supérieures à 150 K peut être décrite par la loi de puissance de Jonscher [111], [112] :

Équation 5

$$\sigma_{ac}(w) = \sigma_{dc} + B(T)w^{s(T)}$$

Où

 σ_{dc} : La conductivité en courant continu

B : Un paramètre caractéristique du matériau qui dépend de la température

s(T): Le degré de corrélation entre les ions mobiles et leurs environnements. Ce paramètre, sans dimension, (0 < s < 1) a été fréquemment utilisé pour caractériser la conduction électrique du matériau.

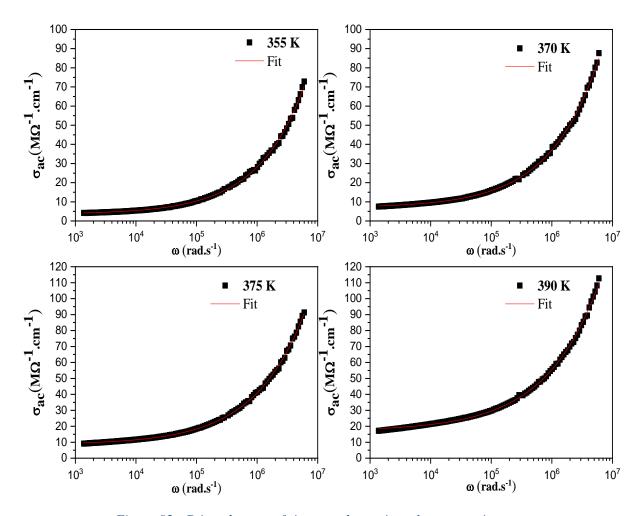


Figure 92 : Dépendance en fréquence de σ_{ac} à quelques températures.

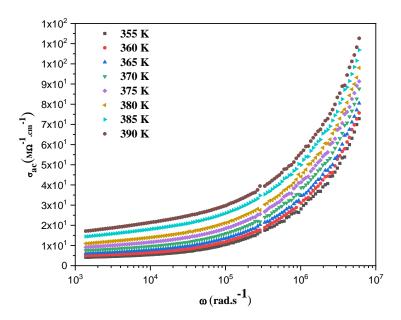


Figure 93 : Variations de la conductivité du composé $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la fréquence pour différentes températures.

Dans le but de déterminer le mécanisme de conduction pour les composés élaborés, on peut suggérer le modèle approprié en tenant compte d'un modèle théorique corrélant le mécanisme de conduction de la conductivité en courant alternatif avec le comportement de s(T).

Dans la littérature, plusieurs modèles théoriques ont étés développés pour mettre en corrélation le mécanisme de conduction en présence d'un champ alternatif avec la variation de l'exposant s en fonction de la température :

- Selon le modèle de mécanique quantique à effet tunnel (QMT), l'exposant s est presque constant autour d'une valeur 0,8 et augmente légèrement avec l'augmentation de la température [113].
- Pour le modèle de type tunnel du petit polaron (NSPT), l'exposant s augmente quand la température augmente [114]. Dans ce modèle on considère le déplacement par effet tunnel des porteurs de charge entre deux états localisés près du niveau de Fermi.
- Le modèle de sauts corrélé à une barrière de potentiel (CBH) permet de décrire les sauts des porteurs de charges au-dessus d'une barrière de potentiel séparant deux sites distants

<u>Chapitre IV : Etude des transitions de phase des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆</u>

de R_{ω} , dans ce modèle l'exposant s augmente lorsque la température diminue [115]–[117].

• Le modèle de type tunnel du grand polaron (OLPT) décrit le déplacement par effet tunnel des grands polarons entre deux états localisés, l'exposant s dépend de la fréquence et de la température, il diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur minimale puis il augmente [118].

La Figure 94 illustre la variation de l'exposant *s* et obtenue en utilisant l'équation dans les deux phases, respectivement. L'exposant *s* décroit avec l'augmentation de la température audessous de la transition (de 0,558 à 355 K à 0,533 à 370 K) et diminue aussi avec l'augmentation de la température au-dessus de la transition (de 0,520 à 375 K à 0,491 à 390 K), ce qui suggère que le processus de transport des porteurs de charges dans notre matériau suit le modèle de sauts corrélé à une barrière de potentielle (CBH) dans les deux phases.

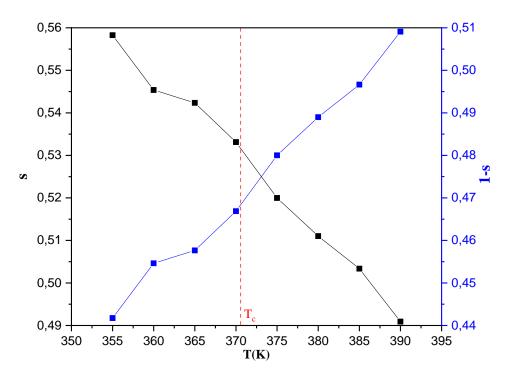


Figure 94 : Variation de l'exposant « s » et « (1-s) » du composé $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la température.

Ce modèle CBH prédit que la valeur de s est donnée par [119] :

Équation 6

$$s = 1 - \frac{6k_BT}{W_M - k_BTLn(1/w\tau_0)}$$

Où

 τ_0 : Le temps de relaxation caractéristique de la matière

 W_M : L'énergie de liaison définie comme l'énergie nécessaire pour faire déplacer complètement un électron d'un site à un autre.

Pour une petite valeur de T, $W_M \gg k_B T Ln(1/w\tau_0)$, l'équation 6 peut être simplifier comme suit :

Équation 7

$$s = 1 - \frac{6k_BT}{W_M}$$

La valeur de l'énergie W_M extraite par l'ajustement linéaire de la variation (1 - s) en fonction de la température est égale à 0,33 eV et 0,27 eV dans la région (I) et la région (II), respectivement. Selon le modèle CBH, la conductivité en courant alternative est donnée par [109] :

Équation 8

$$\sigma_{ac} = \frac{\pi}{3} e^2 w k_B T [N(E_F)]^2 \alpha^{-5} L n [\frac{f_0}{w}]^4$$

Où

e : La charge électronique

 $f_0 = 10^{13} \text{ Hz}$: La fréquence du phonon

 $\alpha^{-1} = 10 \,\text{Å}$: Le paramètre de décroissance exponentielle de la fonction d'onde d'état localisée $[N(E_F)]$: La densité d'état au niveau de Fermi

La Figure 95 illustre la densité d'état au niveau de Fermi calculée en utilisant l'équation 8 en fonction de la fréquence à différentes températures. $[N(E_F)]$ diminue avec l'augmentation de la fréquence, ce comportement est en bon accord avec le modèle de sauts corrélé à une barrière de potentielle (CBH). On peut relier la réduction de la densité des états localisés en fonction de la fréquence par l'augmentation du désordre, diminuant donc les stabilités des états à partir desquels la non-localisation de ce dernier se produit [105]. De plus, les valeurs raisonnablement élevées de $[N(E_F)]$ (~ 10^{24} eV⁻¹ m⁻¹) indiquent que le modèle de sauts corrélé à une barrière de potentielle (CBH) est parfaitement adapté à notre composé [120].

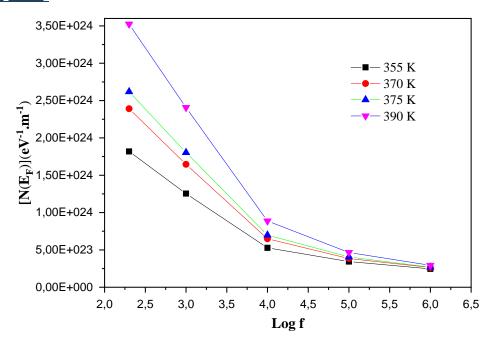


Figure 95 : Variation de $[N(E_F)]$ du composé $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la fréquence.

A une fréquence et température données, la distance de saut R_w dans le modèle CBH est donnée par [105] :

Équation 9

$$R_{w} = \frac{e^{2}}{\pi \, \varepsilon' \varepsilon_{0} [W_{M} - k_{B}TLn\left(\frac{1}{w\tau_{0}}\right)]}$$

La Figure 96 montre la variation de la distance de saut R_w en fonction de la fréquence à différentes températures. Cette dernière montre que la distance de saut diminue avec l'augmentation de la température qui induit un désordre local au sein du matériau, ce qui favorisera donc la diminution de la résistance électrique.

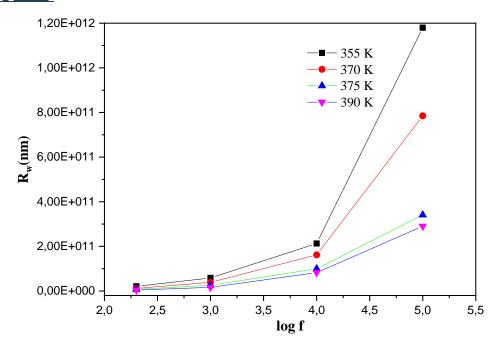


Figure 96 : Variation de R_w de $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ en fonction de la fréquence.

4. Etude du module complexe

L'analyse du module électrique est une approche alternative très utile dans l'analyse des propriétés électriques du matériau; elle permet d'amplifier tout autre effet présent dans l'échantillon en raison de différentes constantes de temps de relaxation. Cette technique fournit également des informations sur les temps de relaxation de la conductivité ainsi que le paramètre de couplage (β) des porteurs de charges.

Le module complexe a pour expression :

Équation 10

$$M^* = jwC_0Z^* = M' + jM''$$

Équation 11

$$M^*(w) = M_{\infty}[1 - \int_0^{\infty} e^{-jwt} (-\frac{d\phi(t)}{dt}) dt]$$
 [121]

Où

M': La partie réelle du module complexe

M'': La partie imaginaire du module complexe

 M_{∞} : L'inverse de la constante diélectrique à haute fréquence

<u>Chapitre IV : Etude des transitions de phase des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆</u>

 $\phi(t)$: La fonction de relaxation électrique de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [122]

Équation 12

$$\phi(t) = e^{-\left[\frac{t}{\tau}\right]^{\beta}}$$

Avec

 β (0 < β < 1): Le paramètre de la fonction de Kohlrausch qui représente le degré d'interaction entre les porteurs de charge.

 τ : Le temps de relaxation

Bergman a proposé une fonction KWW approximative qui permet une analyse plus directe et plus facile de la partie imaginaire du module [123].

Équation 13

$$M'' = \frac{M''_{max}}{[(1-\beta) + \left(\frac{\beta}{1+\beta}\right)][\beta\left(\frac{w_{max}}{w}\right) + \left(\frac{w}{w_{max}}\right)^{\beta}]}$$

Où

 M''_{max} : Le maximum du pic de M''(w)

 w_{max} : La fréquence du maximum de M''(w)

Le graphique de la partie imaginaire du module électrique, en fonction de la fréquence angulaire à différentes températures (Figure 97) montre que le pic de relaxation se déplace vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température. Ce comportement suggère que le taux de relaxation pour ce processus s'accroît avec l'augmentation de la température et que la relaxation diélectrique est activée thermiquement, où un mécanisme de sauts des porteurs de charge domine intrinsèquement [124].

Afin de valider que l'équation adoptée décrit bien le comportement du matériau, nous présentons la variation des données expérimentales de M'' à plusieurs températures en fonctions de celles simulées. La superposition de ces courbes révèle un comportement linéaire avec une pente égale à 0.9998 (Figure 98).

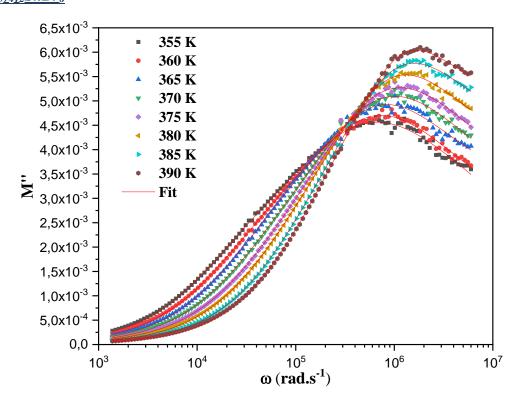


Figure 97 : Variation de la partie imaginaire du module électrique en fonction de la fréquence à différentes températures.

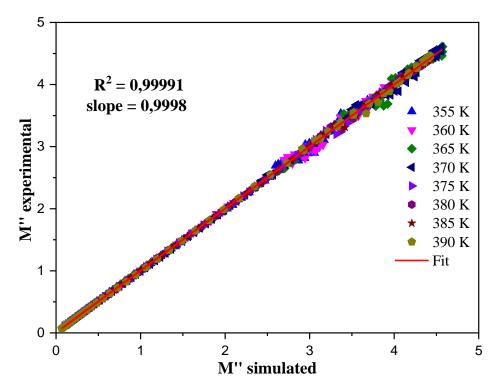


Figure 98 : Les valeurs mesurées en fonctions des valeurs simulées de la partie imaginaire du module électrique.

La dépendance des exposants β à la température, obtenus en ajustant les courbes expérimentales avec l'équation 13, est illustrée dans la Figure 99. Une discontinuité est détectée autour de 371 K. Ce résultat est en accord avec la température de la transition de phase et des évolutions des phénomènes de relaxation et de la conductivité. Nous pouvons en conclure que les interactions entre les porteurs de charge varient avec la température.

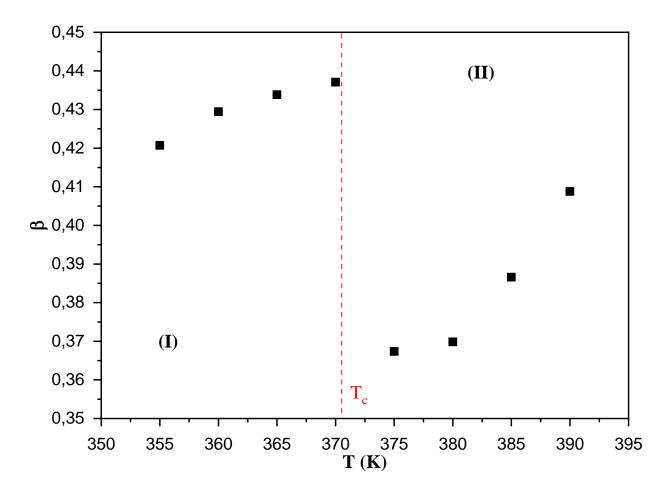


Figure 99 : La dépendance de l'exposant β à la température.

Les parties imaginaires d'impédance Z'' et du module M'' sont tracées en fonction de la fréquence aux températures 355 et 390 K sur les Figures 100-a et 100-b, respectivement. D'après Khizar Hayat [112], Ramzan et Brydson ont rapporté que le décalage entre Z'' et M'' est dû au désordre présent dans l'échantillon. La Figure 100-a montre qu'à T=355 K, les pics sont moins désalignés les uns des autres, alors que sur la Figure 100-b pour T=390 K, les pics sont plus

Chapitre IV : Etude des transitions de phase des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆

décalés. Ces données suggèrent que le désordre dans l'échantillon s'accroît avec l'augmentation de sa température.

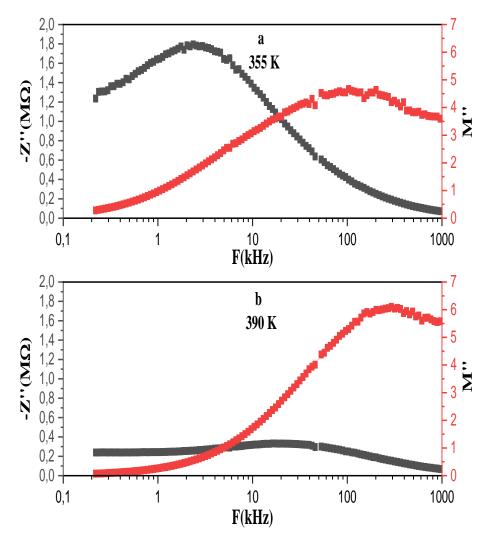


Figure 100 : (a) Variation de Z'' et M'' en fonction de la fréquence à 345 K. (b) Variation de Z'' et M'' en fonction de la fréquence à 400 K.

5. Conclusion

L'étude des composantes réelle Z' et imaginaire Z'' de l'impédance complexe nous a permis de proposer le même circuit équivalent au-dessous et au-dessus de la transition de phase.

La variation de la conductivité en courant continue σ_{dc} en fonction de l'inverse de la température montre la présence de deux zones de conductions avec une énergie d'activation 0,54 eV pour T < 371 K et 0,63 eV pour T > 371 K.

La dépendance en fréquence de la conductivité σ_{ac} analysée en utilisant la loi de Jonscher $(\sigma_{ac}(w) = \sigma_{dc} + B(T)w^{s(T)})$ montre que le mécanisme de conduction dans le composé $(TMA)_2SnBr_6$, peut être attribué au modèle de sauts corrélé à une barrière de potentiel (CBH).

IV. Etude des propriétés électriques de (TEA)₂SnBr₆

Pour le (TEA)₂SnBr₆, nous avons effectués trois mesures électriques en fonction de la température. Mais malheureusement, les résultats obtenus n'étaient pas cohérents et n'ont pas été exploitables.

Chapitre V : Études des propriétés optiques des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆

Chapitre V: Études des propriétés optiques des composés $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$

Après avoir présenté les propriétés structurales, vibrationnelles et électriques/diélectriques, ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés optiques à température ambiante par UV-visible-NIR du (TMA)₂SnBr₆ et du (TEA)₂SnBr₆. Nous nous sommes en fait limités ici à la gamme UV-Vis.

Les spectres UV-Vis des deux matériaux ont été enregistrés à température ambiante sur des échantillons sous forme de poudre avec un spectrophotomètre à balayage (UV-3101 PC) utilisant une source émettant des radiations de longueurs d'ondes variant entre 200 et 800 nm.

1. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)

La Figure 101 regroupe les spectres de réflectance (R) de nos deux composés dans le domaine de l'ultraviolet-visible. Ces spectres présentent des pics de transition dans le domaine de l'ultraviolet.

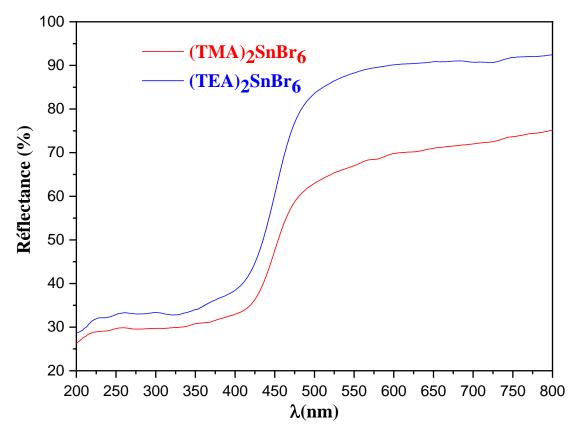


Figure 101 : Représentation de spectres de réflectance en fonction de la longueur d'onde (λ) des composés $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$.

<u>Chapitre V : Études des propriétés optiques des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆</u>

Dans le but de déterminer l'énergie du gap, nous avons utilisé la méthode de Kubelka–Munk pour déterminer le coefficient d'absorption α à partir de l'équation suivante [125] :

$$F(R) = \frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

avec S est le facteur de diffusion (constant)

L'énergie de gap optique est estimée en utilisant la relation du Tauc qui permet en outre de caractériser le type de gap dans le cas d'un semi-conducteur. En effet, dans la région de forte absorption, E_q est relié au coefficient d'absorption par la relation suivante [126] :

$$\alpha h v = B(hv - E_q)^m$$

où B est une constante reflétant le degré de désordre de la structure cristalline, E_g est le gap optique et m est un indice lié au processus d'absorption optique. Cet indice peut prendre deux valeurs suivant la nature de la transition dans le gap, soit $\frac{1}{2}$ pour les transitions directes ou 2 pour les transitions indirectes [127]. La transition est appelée directe lorsque le maximum de la bande de valence (B.V) et le minimum de la bande de conduction (B.C) sont au même vecteur d'onde k (Δk = 0), tandis que la transition est dite indirecte lorsqu'ils ne le sont pas ($\Delta k \neq 0$) (Figure 102), la transition nécessite alors l'assistance d'un phonon.

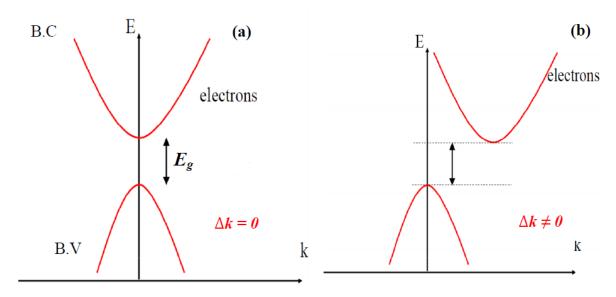


Figure 102 : Semi-conducteur à gap direct (a), semi-conducteur à gap indirect (b).

Chapitre V: Études des propriétés optiques des composés $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$

Les courbes qui représentent les évolutions de $(\alpha hv)^2$ et $(\alpha hv)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de l'énergie pour les deux composés sont illustrées sur la Figure 103. L'énergie de gap est aisément déterminée à partir de la courbe de variation $(\alpha hv)^{\frac{1}{m}}$ en fonction de l'énergie (E=hv). L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des énergies donne la valeur de la largeur de la bande interdite. On constate qu'en prenant m=2, on obtient comme attendu une dépendance linéaire : l'énergie des photons dans la gamme où l'absorption croît et les valeurs de E_g sont de 2,38 eV et de 2,51 eV respectivement pour $(TMA)_2SnBr_6$ et $(TEA)_2SnBr_6$. Le modèle avec m=1/2 ne permet pas d'obtenir un comportement en accord avec le modèle. On peut donc conclure que ces deux matériaux sont à gap indirect.

Une autre méthode de détermination des énergies du gap a été utilisée pour vérifier les valeurs obtenues par le modèle de Tauc et confirmer le type de transition. Les singularités qui apparaissent dans le spectre de réflectance R ont lieu à des longueurs d'onde correspondantes au gap optique. Elles peuvent être mis en évidence en calculant la dérivée première $\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \lambda}$ [128], [129]. Nous avons représenté sur la Figure 104, la variation de cette grandeur pour la zone de forte absorbance entre 200 nm et 800 nm pour les deux composés. On note la présence des pics majeurs qui nous permettent d'obtenir des estimations des énergies des gaps optiques avec la relation de conversion entre E_q et λ exprimée par :

$$E_g = \frac{1240}{\lambda}$$

Les énergies de gap sont bien cohérentes avec les valeurs déterminées par le modèle proposé par Tauc (Figure 103). Nous pouvons ainsi conclure que le (TMA)₂SnBr₆ et (TEA)₂SnBr₆ sont des matériaux à gap indirect de largeur de bande interdite 2,3 eV et 2,49 eV, respectivement.

D'après ces résultats, l'énergie de gap augmente avec la longueur de la chaine organique. Ces valeurs sont proches de la largeur de la bande interdite 2,7 eV du semi-conducteur Cs₂SnBr₆ utilisé dans les cellules solaires [11]. Il ne semble toutefois pas y avoir d'évolution simple (monotone) avec la distance Sn-Br puisque le gap est bien plus grand dans le composé Cs₂SnBr₆ où les distances Sn-Br sont bien plus faibles que dans (TMA)₂SnBr₆ (Figure 105).

Chapitre V : Études des propriétés optiques des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆

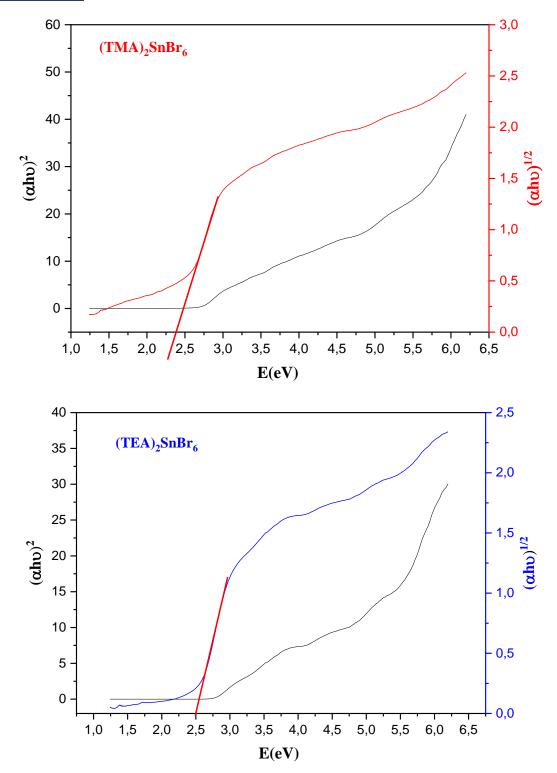


Figure 103 : Variations de $(\alpha h v)^2$ et $(\alpha h v)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de (h v) des composés $[N(CH_3)_4]_2$ SnBr₆ et $[N(C_2H_5)_4]_2$ SnBr₆.

Chapitre V : Études des propriétés optiques des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆

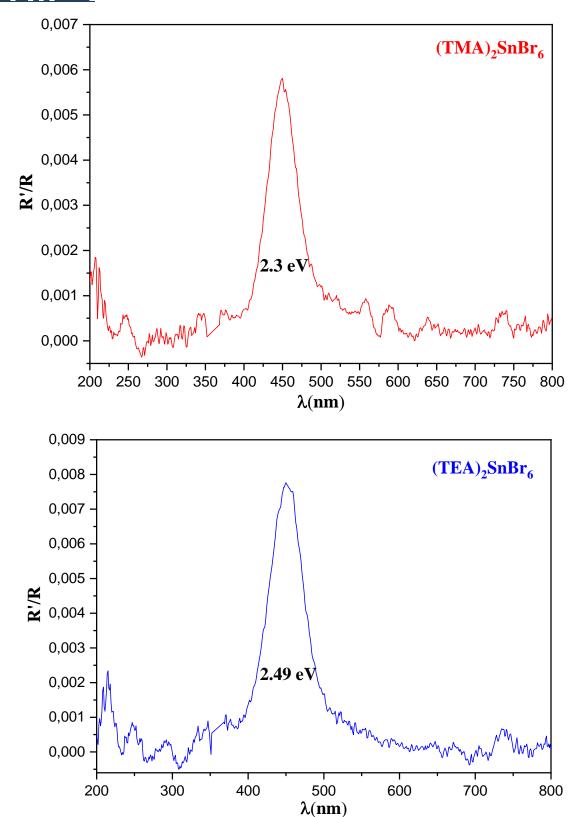


Figure 104 : Représentation de R'/R (où R' est la dérivée de R par rapport à λ) en fonction λ des composés $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$.

<u>Chapitre V : Études des propriétés optiques des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆</u>

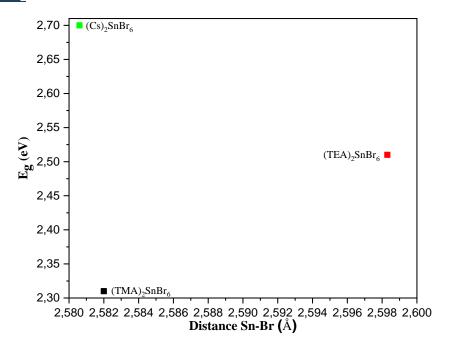


Figure 105 : Evolution de l'énergie de gap en fonction de la distance Sn-Br pour différents composés.

2. L'énergie d'Urbach

La pente du bord d'absorption optique donne une indication sur la qualité du matériau, et le désordre énergétique peut être caractérisé par la décroissance exponentielle de l'absorption sous la bande interdite avec une énergie caractéristique : l'énergie d'Urbach définit comme étant la largeur des bandes des états localisés dans la bande interdite (Figure 106) [60], [130] :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{E_u}}$$

avec α_0 est une constante et E_u est l'énergie d'Urbach.

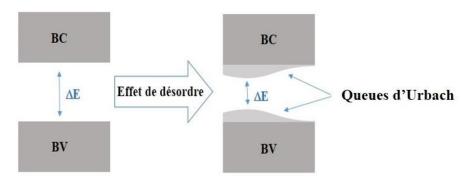


Figure 106 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

Chapitre V : Études des propriétés optiques des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆

La représentation graphique de $ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie nous permet de déterminer la valeur de l'énergie d'Urbach. Cette énergie ($E_u=0.19~eV$) pour le (TMA)₂SnBr₆ et $E_u=0.12~eV$ pour le (TEA)₂SnBr₆ est déterminée à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de cette dernière comme la montre la Figure 107. On remarque l'existence d'une variation inverse entre E_g et E_u (Figure 106): lorsque l'une augmente l'autre diminue. Cette évolution en sens strictement opposés est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largueur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est la différence d'énergie entre les extrémités des queues des bandes de valence et de conduction (Figure 106). Donc, une diminution de désordre, lorsque la chaîne organique augmente, est accompagnée par une diminution du gap optique.

3. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés optiques des composés hybrides (TMA)₂SnBr₆ et (TEA)₂SnBr₆ par spectrométrie UV-Visible.

Les spectres de réflectance des deux composés montrent une forte absorption dans la gamme de la longueur d'onde entre 400 nm et 550 nm.

A l'aide de deux méthodes, nous avons montrés que la transition permise est de type indirecte avec une énergie de bande interdite d'environ 2,38 et 2,51 eV pour les composés (TMA)₂SnBr₆ et (TEA)₂SnBr₆, respectivement.

Chapitre V : Études des propriétés optiques des composés [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ et [N(C₂H₅)₄]₂SnBr₆

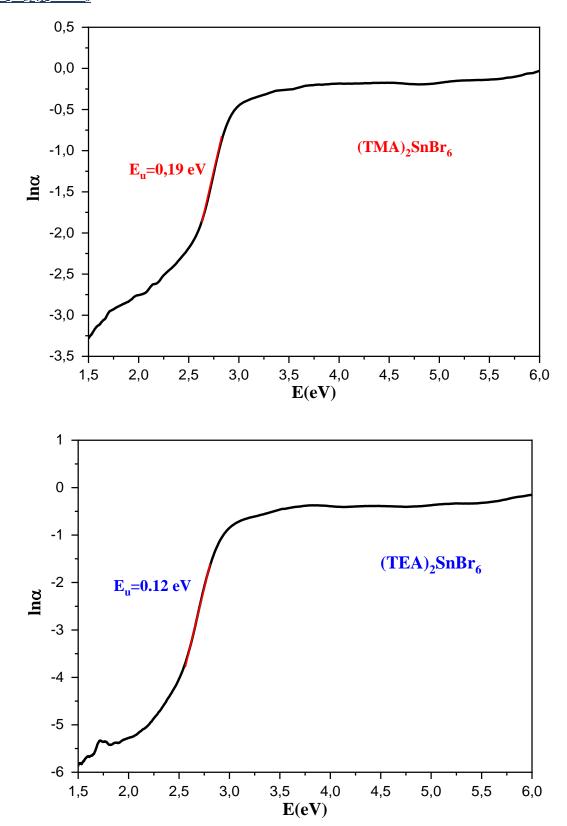


Figure 107 : Variations de $ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie et détermination de l'énergie d'Urbach des composés $[N(CH_3)_4]_2SnBr_6$ et $[N(C_2H_5)_4]_2SnBr_6$.

Ce travail s'est inscrit dans le cadre d'un projet de recherche qui vise à synthétiser et caractériser de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques qui peuvent être utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques, mais avec des éléments moins polluants que les composés (au plomb) actuellement proposés. Pour cela nous avons élaboré et étudié deux nouveaux composés: bis tétraméthylammonium hexabromostannate ((TMA)₂SnBr₆) et bistétraéthylammonium hexabromostannate ((TEA)₂SnBr₆).

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser ces composés : analyses thermiques (ATD, DSC, ATG), spectrométrie par dispersion en énergie (EDX), diffraction de rayons X sur poudre et sur monocristal, spectrométries vibrationnelles infrarouge et Raman, spectrométrie d'impédance complexe et spectrométrie UV-Visible.

La structure cristalline du [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Nous avons montré qu'il cristallise dans le système cubique et appartient au type structural K₂PtCl₆. Il est constitué d'octaèdres SnBr₆²- non connectés entre eux, séparés par des tétraméthylammoniums : il peut être considéré comme dérivé d'une structure pérovskite dans laquelle la moitié des sites de symétrie octaédriques sont occupés par des SnBr₆²- et la moitié par des lacunes (structure pérovskite 0D). Cet arrangement laisse ainsi de très larges volumes libres de tout atome, et nous avons en outre montré qu'il présente des canaux ouverts infinis de large section, pouvant ainsi être considéré comme composé poreux.

Les analyses vibrationnelles couplées à des calculs ab-initio sur l'octaèdre $SnBr_6^{2-}$ et sur l'ion tétraméthylammonium (TMA⁺) ont permis d'expliquer sans ambiguité les spectres, malgré leur complexité, et de conclure à l'existence de désordre local. Nous avons également remarqué des signaux dans les spectres infrarouges, Raman et EDX suggérant la présence d'OH⁻ ou d'eau, de structure ou adsorbée, peut-être en relation avec la structure lacunaire.

Les analyses thermiques ont montré que ce composé subit une transition de phase réversible à plus haute température (vers 100°C). Ce phénomène est inattendu puisqu'une telle transition devrait en principe conduire à une élévation de symétrie, ce que ne permet pas le groupe d'espace déterminé à température ambiante. Des études vibrationnelles en fonction de la température ont été entreprises et ont montré clairement des singularités à la température de transition.

Les études des propriétés diélectriques ont aussi confirmé une singularité au voisinage de 100°C. Pour expliquer le comportement électrique, nous avons été amenés à choisir un modèle de circuit

équivalent. Le phénomène de dispersion de la conductivité dynamique a été analysé en utilisant la loi de Jonscher.

Nous avons enfin déterminé par spectroscopie optique l'énergie de gap de [N(CH₃)₄]₂SnBr₆ : nous avons trouvé 2,31 eV, ce qui est proche de la largeur de la bande interdite 2,7 eV du semi-conducteur Cs₂SnBr₆ utilisé dans les cellules solaires.

Compte tenu des propriétés de la structure du [N(CH₃)₄]₂SnBr₆, et notamment de sa structure lacunaire, nous avons entrepris de rechercher des matériaux susceptibles de comporter des canaux de plus grandes sections. Pour cela nous avons substitué le tétraméthylammonium (TMA) par une molécule plus volumineuse, le tétraéthylammonium (TEA). La structure cristalline du [N(CH₃-CH₂)₄]₂SnBr₆ à température ambiante a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Il est en fait apparu que le composé avait une structure complètement différente (de symétrie rhomboédrique) et d'un type structural non répertorié. Il est néanmoins, comme (TMA)₂SnBr₆, constitué d'un sous-réseau d'octaèdres SnBr₆ non connectés entre eux (0D) arrangés dans un système à quasi-faces centrées.

Des études des propriétés vibrationnelles de (TEA)₂SnBr₆ ont été entreprises pour vérifier la cohérence des déterminations structurales, notamment concernant les éléments légers dont la localisation est difficile, et pour sonder plus directement les transitions de phases et leurs mécanismes. Les investigations expérimentales ont été effectuées par diffusion Raman. Les résultats ont été analysés sur la base de théorie des groupes (prédictions d'après le groupe d'espace et les filiations des modes issus des entités SnBr₆ et TEA), des études de (TMA)₂SnBr₆, et des calculs ab-initio sur TEA⁺.

Les mesures de DSC du composé montrent deux pics endothermiques réversibles mais avec grande hystérésis : le premier à $T_1 = 262,08/239,51$ K et le second à $T_2 = 361,92/307,16$ K en modes chauffage/refroidissement. Des études vibrationnelles en fonction de la température ont été entreprises et des signatures claires pour les transitions de phase sont effectivement observées à T_1 et à T_2 .

Le spectre de réflectance de (TEA)₂SnBr₆ montre une forte absorption entre 400 nm et 550 nm et son énergie de gap est égale à 2,51 eV.

Ces résultats originaux sur le TMA₂SnBr₆ et le TEA₂SnBr₆ laissent toutefois encore beaucoup de questions ouvertes appelant des études complémentaires et offrant des perspectives intéressantes :

- La transition de phase de TMA₂SnBr₆ n'a pas été expliquée de façon satisfaisante : elle peut être liée à l'évolution de désordre (statique ou dynamique), mais aussi à des phénomènes associés à de l'eau liée à la structure ; elle est en outre inattendue au regard de la symétrie déterminée à température ambiante. Pour clarifier ce dernier point il serait souhaitable de localiser précisément les atomes légers (particulièrement les hydrogènes), à température ambiante et dans la phase de haute température. Au regard des numéros atomiques élevés des ions étain et brome, une telle localisation nécessiterait l'utilisation de diffraction de neutron, et de préférence sur composé deutéré.
- Il paraît intéressant d'étudier plus en détails s'il existe une porosité effective du TMA₂SnBr₆, la désorption vers 140-180°C, et de prospecter sa capacité de stockage/piégeage de fluides, susceptible ainsi de constituer une zéolithe hybride, et ce après désorption de l'eau. De telles caractéristiques pourraient être obtenues par la technique BET.
- Il semble intéressant de rechercher aussi des composés hybrides de même type structural que le TMA₂SnBr₆, pour l'obtention de multifonctionnalités, avec des canaux de sections encore plus grandes pour une plus grande porosité, en intégrant des octaèdres de plus grands volumes.
- En ce qui concerne le TEA₂SnBr₆, l'origine des deux transitions reste à expliquer, ce qui pourrait être abordé par la détermination des structures des deux phases de basse température, de préférence également par diffraction neutronique.
- Les potentialités d'application des deux matériaux dans le domaine de la conversion d'énergie doivent être approfondies, notamment par l'élaboration en couches minces et des mesures diélectriques et optiques.

- [1] W. Trigui, A. Oueslati, F. Hlel, and A. Bulou, "Raman study of order-disorder phase transition in [(C₃H₇)N]₃Bi₃Cl₁₂ compound" *J. Mol. Struct.*, vol. 1106, pp. 19–29, 2016.
- [2] A. R. Lim, "Study of the ferroelastic phase transition in the tetraethylammonium compound [N(C₂H₅)₄]₂ZnBr₄ by magic-angle spinning and static NMR" *AIP Adv.*, vol. 6, no. 3, p. 035307, 2016.
- [3] A. Mhiri, F. Krichen, A. Oueslati, J. Lhoste, F. Goutenoire, M. Gargouri, and A. Bulou, "Synthesis, structural characterization and spectroscopic studies of bis tetramethylammonium hexabromostannate [N(CH₃)₄]₂SnBr₆" *J. Alloys Compd.*, vol. 772, pp. 546–556, Jan. 2019.
- [4] A. Jellibi, I. Chaabane, and K. Guidara, "Spectroscopic ellipsometry and UV–vis studies at room temperature of the novel organic–inorganic hybrid of salt Bis (4-acetylanilinium) tetrachlorocadmiate" *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 79, pp. 167–172, 2016.
- [5] A. K. Vishwakarma, P. S. Ghalsasi, A. Navamoney, Y. Lan, and A. K. Powell, "Structural phase transition and magnetic properties of layered organic–inorganic hybrid compounds: p-Haloanilinium tetrachlorocuparate (II)" *Polyhedron*, vol. 30, no. 9, pp. 1565–1570, 2011.
- [6] M. B. Gzaiel, A. Oueslati, and M. Gargouri, "Ac Conductivity and Transport Properties of [N(C₃H₇)₄]₂Zn₂Cl₆ Compound" *J. Clust. Sci.*, vol. 26, no. 5, pp. 1577–1594, 2015.
- [7] M. B. Gzaiel, A. Oueslati, F. Hlel, and M. Gargouri, "Synthesis, crystal structure, phase transition and electrical conduction mechanism of the new [(C₃H₇)₄N]₂MnCl₄ compound" *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 83, pp. 405–413, 2016.
- [8] S. Hajlaoui, I. Chaabane, A. Oueslati, and K. Guidara, "Electrical transport properties and modulus behavior of the organic–inorganic [N(C₃H₇)₄]₂SnCl₆ compound" *Phys. B Condens. Matter*, vol. 474, pp. 90–96, 2015.
- [9] A. B. Rhaiem, F. Jomni, K. Karoui, and K. Guidara, "Ferroelectric properties of the [N(CH₃)₄]₂CoCl₂Br₂ compound," *J. Mol. Struct.*, vol. 1035, pp. 140–144, 2013.
- [10] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, and C. D. Dimitrakopoulos, "Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors" *Science*, vol. 286, no. 5441, pp. 945–947, 1999.
- [11] A. Kaltzoglou *et al.*, "Optical-vibrational properties of the Cs₂SnX₆ (X= Cl, Br, I) defect perovskites and hole-transport efficiency in dye-sensitized solar cells" *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 22, pp. 11777–11785, 2016.
- [12] P. Szklarz, R. Jakubas, G. Bator, T. Lis, V. Kinzhybalo, and J. Baran, "Structural characterization, spectroscopic properties and phase transition in 4-aminopyridinium tetrachlorogallate (III):[4-NH₂PyH][GaCl₄]" *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 12, pp. 2303–2316, 2007.
- [13] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, and C. R. Kagan, "Organic-inorganic electronics" *IBM J. Res. Dev.*, vol. 45, no. 1, pp. 29–45, 2001.
- [14] I. Chaabane, F. Hlel, and K. Guidara, "Electrical study by impedance spectroscopy of the new compound [C₁₂H₁₇N₂]₂CdCl₄" *J. Alloys Compd.*, vol. 461, no. 1–2, pp. 495–500, 2008.
- [15] R. Jakubas, Z. Galewski, L. Sobczyk, and J. Matuszewski, "Phase transitions in tetramethylammonium nonahalogenodiantimonates" *Ferroelectrics*, vol. 88, no. 1, pp. 83–88, 1988.

- [16] O. Czupiński, G. Bator, and R. Jakubas, "Infrared Studies on Structural Phase Transition in [N(CH₃)₄]₃Bi₂Br₉" *Spectrosc. Lett.*, vol. 33, no. 2, pp. 269–282, 2000.
- [17] K. Karoui, M. Ben Bechir, A. Ben Rhaiem, A. Bulou, F. Calvayrac, and K. Guidara, "Theoretical studies of vibrational spectra of [N(CH₃)₄]₂ZnCl_{4-y}Br_y compounds with y= 0, 2 and 4" *Phase Transit.*, vol. 87, no. 6, pp. 613–628, 2014.
- [18] A. R. Lim and S. H. Kim, "NMR study of ferroelastic phase transition of tetramethylammonium tetrabromocobaltate" *J. Mol. Struct.*, vol. 1119, pp. 479–483, 2016.
- [19] I. Ruiz-Larrea, J. Díaz-Hernández, A. Fraile-Rodríguez, A. Arnaiz, E. H. Bocanegra, and A. López-Echarri, "The specific heat of N(CH₃)₄MnBr₃ by adiabatic calorimetry" *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 11, no. 10, p. 2259, 1999.
- [20] C. Sanchez, "Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry" in *Proceedings of the First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials*, 1993.
- [21] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties" *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 15, pp. 9019–9038, 2013.
- [22] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, 2009.
- [23] "Pérovskite," Wikipédia. 18-Oct-2019.
- [24] "High Efficiency Silicon Solar Cells," *Energy Procedia*, vol. 33, pp. 1–10, Jan. 2013.
- [25] A. Marronnier, G. Roma, S. B. Richard, L. Pedesseau, J. M. Jancu, Y. Bonnassieux, Y. Bonnassieux, C. Katan, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, and J. Even, "Anharmonicity and Disorder in the Black Phases of Cesium Lead Iodide Used for Stable Inorganic Perovskite Solar Cells" *ACS Nano*, vol. 12, no. 4, pp. 3477–3486, Apr. 2018.
- [26] T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto, "Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors" *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 17, pp. 11099–11107, Dec. 1990.
- [27] G.C.Papavassiliou, "Three- and low-dimensional inorganic semiconductors" *Prog. Solid State Chem.*, vol. 25, no. 3–4, pp. 125–270, Jan. 1997.
- [28] Y. Kususe, S. Yoshida, K. Fujita, H. Akamatsu, M. Fukuzumi, S. Murai, K. Tanaka, "Structural phase transitions in EuNbO₃ perovskite" *J. Solid State Chem.*, vol. 239, pp. 192–199, Jul. 2016.
- [29] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, and Z. Guo, "Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites" *Acta Crystallogr. B*, vol. 64, no. Pt 6, pp. 702–707, Dec. 2008.
- [30] A. Yangui, "Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche" 2016.
- [31] D. B. Mitzi, K. Liang, and S. Wang, "Synthesis and characterization of [NH₂C(I)NH₂]₂ASnI₅ with A= iodoformamidinium or formamidinium: the chemistry of cyanamide and tin (II) iodide in concentrated aqueous hydriodic acid solutions" *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 2, pp. 321–327, 1998.

- [32] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, and A. M. Guloy, "Conducting layered organic-inorganic halides containing< 110>-oriented perovskite sheets" *Science*, vol. 267, no. 5203, pp. 1473–1476, 1995.
- [33] K. Tanaka, R. Ozawa, T. Umebayashi, K. Asai, K. Ema, T. Kondo, "One-dimensional excitons in inorganic–organic self-organized quantum-wire crystals [NH₂C(I)=NH₂]₃PbI₅ and [CH₃SC(=NH₂)NH₂]₃PbI₅" *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 25, no. 4, pp. 378–383, Jan. 2005.
- [34] M. H. Ben Ghozlen, A. Daoud, and J. W. Bats, "Dimethylammonium hexachlorostannate (IV)" *Acta Crystallogr. B*, vol. 37, no. 7, pp. 1415–1416, 1981.
- [35] B. R. Vincent, K. N. Robertson, T. S. Cameron, and O. Knop, "Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated PbI64- ions in (CH₃NH₃)₄PbI₆•2H₂O" *Can. J. Chem.*, vol. 65, no. 5, pp. 1042–1046, 1987.
- [36] "The Ma Group." [Online]. Available: http://bma.eng.fsu.edu/Research3.html.
- [37] R. Al-Far and B. F. Ali, "Bis(2-amino-3,5-dibromo-4,6-dimethyl-pyridinium) hexa-bromido-stannate(IV)" *Acta Crystallogr. C*, vol. 63, no. 4, pp. m137–m139, Apr. 2007.
- [38] B. F. Ali, R. H. Al-Far, and S. F. Haddad, "Bis (2-bromopyridinium) hexabromidostannate (IV)" *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, vol. 64, no. 6, pp. m749–m750, 2008.
- [39] R. L. Armstrong, R. M. Morra, B. M. Powell, and W. J. Buyers, "Structural changes in the antifluorite crystal (NH₄)₂SnBr₆" *Can. J. Phys.*, vol. 61, no. 7, pp. 997–1002, 1983.
- [40] R. A. Howie, G. M. de Lima, E. R. Tiekink, J. L. Wardell, and S. M. Wardell, "Bis [2-(ethoxycarbonylamino) ethanaminium] hexabromidostannate" *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, vol. 65, no. 12, pp. m1562–m1562, 2009.
- [41] R. H. Al-Far, S. F. Haddad, and B. F. Ali, "Bis (2, 6-diamino-3, 5-dibromopyridinium) hexabromidostannate (IV)" *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, vol. 65, no. 5, pp. m583–m584, 2009.
- [42] B. F. Ali, R. Al-Far, and S. W. Ng, "2, 3-Dimethylquinoxalinediium hexabromidostannate (IV) trihydrate" *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, vol. 63, no. 8, pp. m2102–m2103, 2007.
- [43] B. F. Ali and R. Al-Far, "2, 5-Dibromopyridinium hexabromidostannate (IV)" *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, vol. 63, no. 3, pp. m892–m894, 2007.
- [44] B. F. Ali, R. Al-Far, and K. Al-Sou'od, "Intermolecular interactions involved in the crystal structure of 2-amino-5-methylpyridinium hexabromostannate (IV),(C₆H₉N₂)₂[SnBr₆]" *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 37, no. 4, pp. 265–273, 2007.
- [45] T. Okuda, M. Nakao, M. Kawase, H. Terao, and K. Yamada, "Molecular motion and phase transition in diethylammonium hexahalogenostannate (IV) complexes [(C₂H₅)₂NH₂]₂SnX₆ (X= Cl and Br) studied by means of ³⁵Cl and ⁸¹Br NQR and ²H NMR" *J. Mol. Struct.*, vol. 345, pp. 181–188, 1995.
- [46] R. Jakubas, G. Bator, and J. Mróz, "Dielectric and Pyroelectric Studies on [N (CH₃)₄]₃Bi₂X₉ (X= Cl, Br)" *Acta Phys. Pol.-Ser. Gen. Phys.*, vol. 87, no. 3, p. 663, 1995.

- [47] H. Ishihara, K. Watanabe and A. Iwata, "NQR and X-ray Studies of $[N(CH_3)_4]_3M_2X_9$ and $(CH_3NH_3)_3M_2X_9$ (M= Sb, Bi; X= Cl, Br)" Z. Für Naturforschung A, vol. 47, no. 1–2, pp. 65–74, 1992.
- [48] D. Vijayaraghavan and J. Ramakrishna, "Pulsed NMR study of molecular motions and phase transitions in [N(CH₃)₄]PbX₃ (X = Cl, Br, I)" *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, vol. 49, no. 8, pp. 1121–1129, 1993.
- [49] T. Asahi, K. Hasebe, and K. Gesi, "Structure of tetramethylammonium tribromocadmate at room temperature" *Acta Crystallogr. C*, vol. 46, no. 11, pp. 2252–2253, 1990.
- [50] K. Hasebe, H. Mashiyama, S. Tanisaki, and K. Gesi, "X-ray study of the phase transitions in {N(CH₃)₄}₂ZnBr₄ and {N(CH₃)₄}₂CoBr₄" *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 53, no. 5, pp. 1866–1868, 1984.
- [51] M. Iwata, S. Harada, and Y. Ishibashi, "Measurement of elastic constant in [N(CH₃)₄]₂CoBr₄ single crystal" *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 65, no. 5, pp. 1290–1292, 1996.
- [52] J. Zaleski, R. Jakubas, Z. Galewski, and L. Sobczyk, "Structural phase transitions in [(C₂H₅)₄N]₃Sb₂Br₉ and [(C₂H₅)₄N]₃Bi₂Br₉" *Z. Für Naturforschung A*, vol. 44, no. 11, pp. 1102–1106, 1989.
- [53] S. Sveleba, V. Mokryi, I. Polovinko and V. Kapustyanik, "Birefringent and Dielectric Properties of [N(C₂H₅)₄]₂ZnBr₄ and [N(C₂H₅)₄]₂CdBr₄ Crystals" *ACTA Phys. Pol. Ser. A*, vol. 83, pp. 777–777, 1993.
- [54] M. Kahrizi, S. K. Misra, J. Kotlinski, M. O. Steinitz, and T. Smith-Palmer, " Mn^{2+} EPR study of phase transitions occurring in single crystals of $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2ZnBr_4$, $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$, $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$, $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$, $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$, $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$, and $[N(C_2H_5)_4]_2MnBr_4$ " *Solid State Commun.*, vol. 79, no. 2, pp. 167–173, 1991.
- [55] A. J. d'Alfonso, B. Freitag, D. Klenov, and L. J. Allen, "Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy" *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 10, p. 100-101, 2010.
- [56] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Ed. Techniques Ingénieur, 1996.
- [57] N. Felidj, "Introduction à la spectroscopie Raman classique et à la diffusion Raman exaltée de surface" *Photoniques*, no. 96, pp. 39–42, 2019.
- [58] "ZView® For Windows," Scribner Associates.
- [59] "Emission et absorption quantiques-Cours de Physique Chimie Terminale S avec Maxicours-Lycée" *MAXICOURS*. [Online]. Available : https://www.maxicours.com/se/cours/emission-et-absorption-quantiques].
- [60] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane, and M. Troyon, "Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis" *Mater. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 2, pp. 438–445, 2003.
- [61] F. Zoubian, "Couches minces d'oxynitrure de tantale déposées par pulvérisation réactive. Étude du système Ta-Ar-O₂-N₂ et caractérisation des films" PhD Thesis, 2013.
- [62] "Memoire Online Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique Abdelkader HAFDALLAH" *Memoire Online*. [Online]. Available:

- https://www.memoireonline.com/11/10/4089/m_Etude-du-dopage-des-couches-minces-de-ZnO-elaborees-par-spray-ultrasonique9.html.
- [63] O. Knop and J. S. Carlow, "Revision of the Shannon and Prewitt Effective Ionic Radii of Tetravalent Elements" *Can. J. Chem.*, vol. 52, no. 12, pp. 2175–2183, Jun. 1974.
- [64] I. D. Brown, "Bond valences—a simple structural model for inorganic chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 7, no. 3, pp. 359–376, 1978.
- [65] I. D. Brown and D. Altermatt, "Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database" *Acta Crystallogr. B*, vol. 41, no. 4, pp. 244–247, 1985.
- [66] H. Chouaib, N. Elfaleh, S. Karoui, S. Kamoun, and M. P. F. Graça, "Synthesis, crystal structure, thermal analysis and dielectric properties of (C₈H₁₂N)₃SnCl₆.Cl compound" *Synth. Met.*, vol. 217, pp. 129–137, 2016.
- [67] H. S. Zhi, X. Z. Xiong and G. J. Palenik, "Bond Valence Parameters for Sn(II)-X and Sn(IV)-X (X=O, S, N, C, P, As, Se, Te, F, Cl, Br, I)" *Acta Phys -Chim Sin*, vol. 28, no. 01, pp. 19–24, Dec. 2011.
- [68] W. P. Jensen, G. J. Palenik, and E. R. T. Tiekink, "Bond valence sums in coordination chemistry. Sn(II), Sn(III), and Sn(IV) complexes containing Sn-S and/or Sn-N bonds" *Polyhedron*, vol. 20, no. 17, pp. 2137–2143, Jul. 2001.
- [69] P. J. Ewing and L. Pauling, "XIII. The Crystal Structure of Potassium Chloroplatinate" *Z. Für Krist.-Cryst. Mater.*, vol. 68, no. 1–6, pp. 223–230, 1928.
- [70] W. Von der Ohe, "Raman spectroscopic study of a phase transition in (TMA)₂UCl₆ and (TMA)₂SnCl₆" *J. Chem. Phys.*, vol. 63, no. 7, pp. 2949–2962, 1975.
- [71] F. Krichen, S. Walha, J. Lhoste, A. Bulou, A. Kabadou, and F. Goutenoire, "Supramolecular architecture based on $[Fe(CN)_6]^{3-}$ metallotectons and melaminium synthons" *J. Mol. Struct.*, 2017.
- [72] F. L. Hirshfeld, "Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities" *Theor. Chem. Acc. Theory Comput. Model. Theor. Chim. Acta*, vol. 44, no. 2, pp. 129–138, 1977.
- [73] M. A. Spackman and D. Jayatilaka, "Hirshfeld surface analysis" *CrystEngComm*, vol. 11, no. 1, pp. 19–32, 2009.
- [74] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, and M. A. Spackman, "Crystal explorer ver. 3.1" *Univ. West. Aust. Perth Aust.*, 2013.
- [75] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, "Normal mode determination in crystals" *J. Raman Spectrosc.*, vol. 10, no. 1, pp. 253–290, 1981.
- [76] H. Poulet and J. P. Mathieu, Spectres de vibration et symétrie des cristaux. CRC Press, 1970.
- [77] P. Brüesch, *Phonons:* Theory and Experiments II: Experiments and Interpretation of Experimental Results, vol. 65. Springer Science & Business Media, 2012.
- [78] W. Justyna, F. Calvayrac, F. Goutenoire, N. Mhadhbi, G. Corbel, P. Lacorre, and A. Bulou, "Lattice Dynamics of β-SnWO₄: Experimental and Ab Initio Calculations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 10, pp. 5301–5313, Mar. 2013.

- [79] S. J. Anhouse and M. C. Tobin, "Raman spectra of (CH₃)₄NOH.5H₂O and (CH₃)₄NI" *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, vol. 28, no. 11, pp. 2141–2147, 1972.
- [80] R. W. Berg, "The vibrational spectrum of the normal and perdeuterated tetramethylammonium ion" *AcSpA*, vol. 34, no. 6, pp. 655–659, 1978.
- [81] G. Kabisch and G. Möbius, "Raman spectra of selectively deuterated tetramethylammonium ions—II. Fermi resonance in the methyl stretching region" *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, vol. 38, no. 11, pp. 1195–1201, 1982.
- [82] E. Spinner, "Raman-spectral depolarisation ratios of ions in concentrated aqueous solution. The next-to-negligible effect of highly asymmetric ion surroundings on the symmetry properties of polarisability changes during vibrations of symmetric ions.: Ammonium sulphate and tetramethylammonium bromide" *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 59, no. 7, pp. 1441–1456, 2003.
- [83] E. Fermi, "Über den ramaneffekt des kohlendioxyds" Z. Für Phys., vol. 71, no. 3–4, pp. 250–259, 1931.
- [84] R. G. Snyder, S. L. Hsu, and S. Krimm, "Vibrational spectra in the C—H stretching region and the structure of the polymethylene chain" 1978.
- [85] S. Abbate, G. Zerbi, and S. L. Wunder, "Fermi resonances and vibrational spectra of crystalline and amorphous polyethylene chains" *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 16, pp. 3140–3149, 1982.
- [86] E. Andreas, J. M. Hughes, F. Pertlik, F. F. Foit, S. E. Wright, F. Brandstätter and B. Marler, "Polyhedron distortions in tourmaline" *Can. Mineral.*, vol. 40, no. 1, pp. 153–162, Feb. 2002.
- [87] H. Sowa, "Structure of tetraethylammonium hexachlorostannate (N(C₂H₅)₄)₂SnCl₆" 1981.
- [88] H. Ketata, M. B. Ghozlen, A. Daoud, and I. Pabst, "Low-Temperature Structure (T=235 K) and Structural Phase Transition in $[(C_2H_5)_4N]_2SnCl_6$ " *Phys. Status Solidi A*, vol. 103, no. 1, pp. 73–78, 1987.
- [89] C. Jelsch, K. Ejsmont, and L. Huder, "The enrichment ratio of atomic contacts in crystals, an indicator derived from the Hirshfeld surface analysis" *IUCrJ*, vol. 1, no. 2, pp. 119–128, 2014.
- [90] M. Góśniowska, Z. Ciunik, G. Bator, R. Jakubas, and J. Baran, "Structure and phase transitions in tetramethylammonium tetrabromoindate (III) and tetraethylammonium tetrabromoindate (III) crystals" J. Mol. Struct., vol. 555, no. 1–3, pp. 243–255, 2000.
- [91] W. H. J. De Beer and A. M. Heyns, "The ir and Raman spectra of tetraethylammonium hexafluoroantimonate (C₂H₅)₄NSbF₆" *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, vol. 37, no. 12, pp. 1099–1107, 1981..
- [92] K. B. Brahim, A. Oueslati, and M. Gargouri, "Electrical conductivity and vibrational studies induced phase transitions in [(C₂H₅)₄N]FeCl₄" RSC Adv., vol. 8, no. 71, pp. 40676–40686, 2018.
- [93] T. Zeegers-Huyskens and G. Bator, "Fourier transform infrared and Fourier transform Raman investigation of alkylammonium hexachloroantimonates," Vib. Spectrosc., vol. 13, no. 1, pp. 41–49, 1996.
- [94] M. A. Kandhaswamy and V. Srinivasan, "Synthesis and characterization of tetraethylammonium tetrachlorocobaltate crystals" Bull. Mater. Sci., vol. 25, no. 1, pp. 41–45, 2002.

- [95] M. A. Hooper and D. W. James, "Vibrational spectra of crystalline halomercurate (II) complexes," Aust. J. Chem., vol. 24, no. 7, pp. 1331–1344, 1971.
- [96] J. Baran, M. Śledź, M. Drozd, A. Pietraszko, A. Haznar, and H. Ratajczak, "Structural, vibrational and DSC investigations of the tetraethylammonium hydrogenselenate crystal" J. Mol. Struct., vol. 526, no. 1–3, pp. 361–371, 2000.
- [97] A. Ouasri, A. Rhandour, M.-C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, A. Mazzah, and M. Taibi, "Structural phase transitions in [(C₂H₅)₄N]₂SiF₆: differential scanning calorimetry and Raman studies" J. Raman Spectrosc., vol. 33, no. 9, pp. 715–719, 2002.
- [98] G. B. Ferreira, N. M. Comerlato, J. L. Wardell, and E. Hollauer, "Vibrational spectra of tris (dmit) complexes of main group metals: infrared, Raman and ab initio calculations" Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 61, no. 11–12, pp. 2663–2676, 2005.
- [99] M. Mączka, A. Ciżman, R. Poprawski, and J. Hanuza, "Temperature-dependent vibrational studies of [N(C₂H₅)₄]₂MnCl₄" J. Raman Spectrosc. Int. J. Orig. Work Asp. Raman Spectrosc. High. Order Process. Also Brillouin Rayleigh Scatt., vol. 38, no. 12, pp. 1622–1627, 2007.
- [100] P. Szklarz, M. Owczarek, G. Bator, T. Lis, K. Gatner, and R. Jakubas, "Crystal structure, properties and phase transitions of morpholinium tetrafluoroborate [C₄H₁₀NO][BF₄]" J. Mol. Struct., vol. 929, no. 1–3, pp. 48–57, 2009.
- [101] S. Hajlaoui, I. Chaabane, A. Oueslati, K. Guidara, and A. Bulou, "Raman scattering investigation of the high temperature phase transition in [N(C₃H₇)₄]₂SnCl₆" Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 136, pp. 547–552, 2015.
- [102] K. Karoui, A. B. Rhaiem, F. Jomni, J. L. Moneger, A. Bulou, and K. Guidara, "Characterization of phase transitions of [N(CH₃)₄]₂ZnCl₂Br₂ mixed crystals" J. Mol. Struct., vol. 1048, pp. 287–294, 2013.
- [103] M. C. Yu, W. Q. Liao, Z. Wang, Z. Zafar, P. Li, X. Lv and D. Fu, "Temperature-Triggered Dielectric-Optical Duple Switch Based on an Organic–Inorganic Hybrid Phase Transition Crystal: [C₅N₂H₁₆]₂SbBr₅" Inorg. Chem., vol. 55, no. 15, pp. 7661–7666, Aug. 2016.
- [104] C. G. Koops, "On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies" Phys. Rev., vol. 83, no. 1, pp. 121–124, Jul. 1951.
- [105] S. Mathlouthi, A. Oueslati, and B. Louati, "AC conductivity and conduction mechanism study of rubidium gadolinium diphosphate compound" Indian J. Phys., vol. 93, no. 5, pp. 603–610, 2019.
- [106] G. Constantin, "Interfaces et durabilité d'un coeur de pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire," PhD Thesis, 2012.
- [107] J. T. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy" Adv. Mater., vol. 2, no. 3, pp. 132–138, 1990.
- [108] M. Khelifi, I. Mkaouar, F. Hlel, A. Ben Salah, and R. Zouari, "Crystal structure and electrical properties study of 4-aminopyridinium chloridobismuthate (III) (C₅N₂H₇)₄.HBi₂Cl₁₁" Ionics, vol. 16, no. 8, pp. 709–715, Nov. 2010.
- [109] J. H. Joshi, G. M. Joshi, M. J. Joshi, and K. D. Parikh, "Complex impedance, FT-Raman, and photoluminescence spectroscopic studies of pure and L-phenylalanine doped ammonium

- dihydrogen phosphate single crystals: the correlation with hydrogen bonding defect" Ionics, vol. 25, no. 7, pp. 3223–3245, Jul. 2019.
- [110] J. C. Dyre and T. B. Schrøder, "Universality of ac conduction in disordered solids" Rev. Mod. Phys., vol. 72, no. 3, p. 873, 2000.
- [111] T. Winie and A. K. Arof, "Dielectric behaviour and AC conductivity of LiCF₃SO₃ doped H-chitosan polymer films" Ionics, vol. 10, no. 3–4, pp. 193–199, 2004.
- [112] K. Hayat, M. A. Rafiq, S. K. Durrani, and M. M. Hasan, "Impedance spectroscopy and investigation of conduction mechanism in BaMnO₃ nanorods" Phys. B Condens. Matter, vol. 406, no. 3, pp. 309–314, Feb. 2011.
- [113] A. Ghosh, "Frequency-dependent conductivity in bismuth-vanadate glassy semiconductors" Phys. Rev. B, vol. 41, no. 3, p. 1479, 1990.
- [114] A. Ghosh, "Transport properties of vanadium germanate glassy semiconductors" Phys. Rev. B, vol. 42, no. 9, pp. 5665–5676, Sep. 1990.
- [115] I. G. Austin and N. F. Mott, "Polarons in crystalline and non-crystalline materials," Adv. Phys., vol. 18, no. 71, pp. 41–102, Jan. 1969.
- [116] M. Pollak and T. H. Geballe, "Low-frequency conductivity due to hopping processes in silicon" Phys. Rev., vol. 122, no. 6, p. 1742, 1961.
- [117] S. R. Elliott, "A theory of ac conduction in chalcogenide glasses" Philos. Mag., vol. 36, no. 6, pp. 1291–1304, 1977.
- [118] S. R. Elliott, "Ac conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors" Adv. Phys., vol. 36, no. 2, pp. 135–217, 1987.
- [119] G. E. Pike, "ac Conductivity of Scandium Oxide and a New Hopping Model for Conductivity" Phys. Rev. B, vol. 6, no. 4, pp. 1572–1580, Aug. 1972.
- [120] A. Kahouli, A. Sylvestre, F. Jomni, B. Yangui, and J. Legrand, "Experimental and Theoretical Study of AC Electrical Conduction Mechanisms of Semicrystalline Parylene C Thin Films" J. Phys. Chem. A, vol. 116, no. 3, pp. 1051–1058, Jan. 2012.
- [121] S. Ghosh and A. Ghosh, "Electrical conductivity and conductivity relaxation in mixed alkali fluoride glasses" Solid State Ion., vol. 149, no. 1, pp. 67–72, Jul. 2002.
- [122] J. R. Macdonald, "Comparison of the universal dynamic response power-law fitting model for conducting systems with superior alternative models" Solid State Ion., vol. 133, no. 1, pp. 79–97, Aug. 2000.
- [123] R. Bergman, "General susceptibility functions for relaxations in disordered systems" J. Appl. Phys., vol. 88, no. 3, pp. 1356–1365, Jul. 2000.
- [124] S. Sahoo, U. Dash, S. K. S. Parashar, and S. M. Ali, "Frequency and temperature dependent electrical characteristics of CaTiO3 nano-ceramic prepared by high-energy ball milling" J. Adv. Ceram., vol. 2, no. 3, pp. 291–300, Sep. 2013.
- [125] F. Yakuphanoglu, "Electrical characterization and device characterization of ZnO microring shaped films by sol-gel method" J. Alloys Compd., vol. 507, no. 1, pp. 184–189, 2010.
- [126] Gagandeep, K. Singh, B. S. Lark, and H. S. Sahota, "Attenuation measurements in solutions of some carbohydrates" Nucl. Sci. Eng., vol. 134, no. 2, pp. 208–217, 2000.

- [127] A. El-Korashy, H. El-Zahed, and M. Radwan, "Optical studies of [N(CH₃)₄]₂CoCl₄, [N(CH₃)₄]₂MnCl₄ single crystals in the normal paraelectric phase" *Phys. B Condens. Matter*, vol. 334, no. 1–2, pp. 75–81, 2003.
- [128] R. Henríquez et al., "Optical properties of CdSe and CdO thin films electrochemically prepared" Thin Solid Films, vol. 518, no. 7, pp. 1774–1778, 2010.
- [129] R. E. Marotti, D. N. Guerra, C. Bello, G. Machado, and E. A. Dalchiele, "Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential" Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 82, no. 1–2, pp. 85–103, 2004.
- [130] F. Urbach, "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids" Phys. Rev., vol. 92, no. 5, p. 1324, 1953.