



HAL
open science

Etude des propriétés structurales, optiques et de la structure de bandes électroniques dans des halogénures de Plomb organiques : ABTPbCl₃ et (Mélamine) PbCl₄

Olfa Medhioub

► To cite this version:

Olfa Medhioub. Etude des propriétés structurales, optiques et de la structure de bandes électroniques dans des halogénures de Plomb organiques : ABTPbCl₃ et (Mélamine) PbCl₄. Autre. Université de Bretagne occidentale - Brest; Université de Sfax (Tunisie), 2020. Français. NNT : 2020BRES0100 . tel-04438432

HAL Id: tel-04438432

<https://theses.hal.science/tel-04438432>

Submitted on 5 Feb 2024

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.



THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE
DE BRETAGNE OCCIDENTALE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière-Molécule et Matériaux

Spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

AVEC

L'UNIVERSITE DE SFAX

ECOLE DOCTORALE

Sciences Fondamentales de la Faculté des sciences de Sfax-Tunisie

Spécialité : Physique

Par

Olfa MEDHIOUB

Etude des propriétés structurales, optiques et de la structure de bandes électroniques dans des halogénures de Plomb organiques: ABTPbCl₃ et (Mélamine)PbCl₄

Thèse présentée et soutenue à Sfax, le 21 Décembre 2020

Unité de recherche : Laboratoire de Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique

Rapporteurs avant soutenance :

Adnen MLAYAH
Mohamed KOUBAA

Professeur, CEMES, CNRS, Toulouse
Professeur, ISBS, Sfax

Composition du Jury :

Président : Samir GUERMAZI
Examineur : Kamel BOUKHEDDADEN
Rapporteurs : Adnen MLAYAH
Mohamed KOUBAA

Professeur, Faculté des Sciences de Sfax
Professeur, Université Paris-Saclay
Professeur, CEMES, CNRS, Toulouse
Professeur, ISBS, Sfax

Dir. de thèse : Smail TRIKI
Co-dir. de thèse : Younes ABID

Professeur, Université de Bretagne Occidentale
Professeur, Faculté des Sciences de Sfax

Invitée :

Amira SAMET, Maître-assistant, Faculté des Sciences de Sfax

Remerciements

Ce travail de thèse a fait l'objet d'une collaboration entre le Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de la Faculté des Sciences de Sfax, Université de Sfax-Tunisie et le Laboratoire de Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique (CEMCA) Brest-France sous la direction judicieuse de Messieurs les professeurs Younes ABID et Smail TRIKI, respectivement.

J'exprime mon respect chaleureux à mon directeur de thèse, le Pr. Younes ABID à qui je dois ma profonde gratitude pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son laboratoire (LPA). Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces années et pour tous ses conseils et remarques constructives.

Je voudrais également exprimer mes remerciements les plus sincères et ma reconnaissance à mon directeur de thèse Pr. Smail TRIKI de m'avoir accepté au laboratoire (CEMCA). Merci pour son aide précieuse pour la synthèse chimiques et d'avoir mis à ma disposition le service de diffraction des rayons-X pour la réalisation de ce travail.

Je souhaite remercier Monsieur Samir GUERMAZI, professeur à la faculté des sciences de Sfax pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je remercie également Monsieur Kamel BOUKHEDDADEN, professeur à l'université Paris-Saclay pour avoir examiné ce présent travail ainsi que Messieurs Adnen MLAYAH, professeur à l'université Paul Sabatier-Toulouse (CEMES, CNRS) et Mohamed KOUBAA, professeur à l'institut supérieur de biotechnologie de Sfax (ISBS) pour avoir rapporté cette thèse.

Je tiens à remercier sincèrement aussi Mme. Amira SAMET et Hamdi BARKAOUI, mes co-auteurs attitrés pour les articles, pour leurs grandes qualités humaines et l'aide qu'ils m'ont constamment apporté en me faisant profiter de leurs compétences et de leurs enthousiasmes. Je remercie également Monsieur Sébastien PILLET, Chargé de Recherche au Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2) de l'Université de Lorraine.

J'exprime toute ma gratitude aux membres de l'équipe du LPA de la Faculté des Sciences de Sfax, pour l'ambiance et les moments que nous avons partagés au cours des années de thèse. En particulier, j'exprime toute ma gratitude à M. Slim ELLEUCH et M. Thamer DAMMAK qui m'ont aidé durant la préparation de cette thèse.

Je remercie également tous les membres du laboratoire (CEMCA) de leur amabilité et de leur accueil durant mes séjours de synthèses chimique. En particulier, j'exprime mes remerciements chaleureux à Mmes Nathalie COSQUER et Françoise CONAN pour leurs aides lors de mes premières synthèses chimiques ainsi que M. François MICHAUD et Mme. Catherine CHARLES pour leurs conseils lors des mesures de diffraction des rayons-X.

Finalement, mes remerciements s'adressent à mes parents et mes frères. Cette réussite est le fruit de vos sacrifices et de votre affection qui m'a toujours comblée.

« Là où il y a une volonté, il y a un chemin. »

Lénine (1870 - 1924)

Table des matières

Remerciements

Liste des tableaux

Liste des figures

Résumé

Introduction générale 15

Chapitre I :Généralités sur les matériaux hybrides organiques-inorganiques..... 18

I.1. Introduction 19

I.2. Structure de bandes d'un semi-conducteur..... 20

I.3. Confinement des porteurs..... 22

I.4. Notion d'exciton..... 24

I.4.1. Exciton de Frenkel 25

I.4.2. Exciton de Mott-Wannier 26

I.4.3. Exciton de transfert de charge..... 26

I.4.4. Nature des excitons dans les semi-conducteurs hybrides 27

I.5. Mécanisme de transfert d'énergie..... 28

I.5.1. Transfert d'énergie de type Förster 30

I.5.2. Transfert d'énergie de type Dexter..... 31

I.6. Corrélations structurales-propriétés optiques des matériaux hybrides organiques-inorganiques..... 31

I.6.1. Réseau tridimensionnels (3D) : pérovskites hybrides..... 32

I.6.2. Les composés bidimensionnels (2D) 34

I.6.3. Les matériaux unidimensionnels (1D)..... 42

I.7. Applications potentielles des matériaux hybrides organiques-inorganiques 46

I.7.1. OILED (Organique-Inorganique LED)..... 47

I.7.2. WLED (White LED).....	48
I.8. Conclusion.....	49
I.9. Références bibliographiques	50
Chapitre II : Techniques théoriques et expérimentales	57
II.1. Introduction.....	58
II.2. Diffraction des Rayons X.....	58
II.2.1. Principe.....	58
II.2.2. Conditions expérimentales	59
II.3. La technique de dépôt des couches minces.....	61
II.4. Absorption optique UV-visible.....	63
II.4.1. Principe.....	63
II.4.2. Appareillage.....	64
II.5. Spectroscopie de photoluminescence.....	64
II.5.1. Principe.....	65
II.5.2. Appareillage.....	68
II.6. Photoluminescence excitonique (PLE)	69
II.7. Photoluminescence résolue en temps (PLRT).....	70
II.7.1. Principe.....	70
II.7.2. Appareillage.....	73
II.8. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	74
II.8.1. Équation de Schrödinger	74
II.8.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	75
II.8.3. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	76
II.8.4. La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	77
II.8.5. La méthode FP-LAPW	78
II.8.6. Le code Wien2k.....	81

II.9. Conclusion.....	84
II.10. Références	84

Chapitre III : Emission bleuâtre induite par les excitons de transfert de charge dans un matériau hybride organique-inorganique unidimensionnel: ABTPbCl₃..... 86

III.1. Introduction.....	87
III.2. Etat de transfert de charge CT	88
III.3. Synthèse des cristaux de ABTPbCl ₃	92
III.4. Caractérisation structurale	93
III.5. Calculs DFT	98
III.5.1. Structure de bandes	98
III.5.2. Densités d'états partielles.....	99
III.6. Caractérisation optique	101
III.6.1. Photoluminescence à température ambiante	101
III.6.2. Spectres de photoluminescence excitonique	103
III.6.3. Effet de l'excitatrice	104
III.6.4. Mesure de photoluminescence résolue en temps	105
III.6.5. Etude de la photoluminescence en température	107
III.7. Etude cristallographique en fonction de la température	113
III.8. Diagramme énergétique de ABTPbCl ₃	113
III.9. Conclusion	114
III.10. Références.....	115

Chapitre IV : Émission multiexcitonique à bande large renforcée par le mécanisme de transfert d'énergie résonant dans un matériau hybride bidimensionnel:

(Mélamine)PbCl₄.....	119
IV.1. Introduction	120
IV.2. Notion d'auto-piégeage.....	121
IV.3. Synthèse des cristaux de (Mélamine)PbCl ₄	124

IV.4. Caractérisation structurale.....	125
IV.5. Calculs DFT	130
IV.5.1. Structure de bandes	131
IV.5.2. Densités d'états partielles	132
IV.6. Caractérisation optique.....	133
IV.6.1. Mesure d'absorption	134
IV.6.2. Mesure de l'émission	135
IV.6.3. Mesure de photoluminescence résolue en temps (PLRT).....	138
IV.6.4. Effet de l'excitatrice.....	140
IV.6.5. Diagramme énergétique de (Mélamine)PbCl ₄	143
IV.7. Conclusion.....	144
IV.8. Références	145
Conclusion et perspectives	149

Liste des tableaux

Tableau III.1: Données cristallographiques des cristaux de ABTPbCl₃.

Tableau III.2: Principales distances et angles de liaisons dans un octaèdre PbCl₆.

Tableau III.3: Distances et angles des liaisons hydrogène de ABTPbCl₃ à 180 K.

Tableau III.4: Les paramètres d'ajustement de la courbe de décroissance du PL du sel organique ABT(HCl) et du composé hybride ABTPbCl₃ et en utilisant une fonction bi-exponentielle $I(t) = A_1 \times \exp(-t/\tau_1) + A_2 \times \exp(-t/\tau_2)$.

Tableau IV.1: Données cristallographiques du composé (Mélamine)PbCl₄.

Tableau IV.2: Principales distances et angles de liaisons dans un octaèdre PbCl₆.

Tableau IV.3: Les paramètres d'ajustement de la courbe de décroissance de PL en utilisant une fonction bi-exponentielle $I(t) = A_1 \times \exp(-t/\tau_1) + A_2 \times \exp(-t/\tau_2)$

Liste des figures

Figure I.1: Description schématique de la structure de bande d'un semi-conducteurs.

Figure I.2: Structure de bande d'un semi-conducteur (a) à gap direct (b) à gap indirect.

Figure I.3: Description générale de l'effet de la dimensionnalité sur la densité d'état.

Figure I.4 : Description des niveaux d'énergie des excitons dans la bande interdite.

Figure I.5: Représentation schématique des trois types d'excitons : (a) Les excitons de Frenkel, (b) les excitons de transfert de charge et (c) les excitons de Mott-Wannier.

Figure I.6: Représentation schématique des mécanismes de transfert d'énergie de type Förster et Dexter.

Figure I.7: Recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.

Figure I.8: Structure typique des matériaux HOI de différentes dimensionnalités.

Figure I.9: Présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX₃.

Figure I.10: Structure cristalline de la pérovskite hybride 3D, (CH₃NH₃)[PbI₃].

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

Figure I.12: Schéma de structures des matériaux hybrides en multicouches de formule générale (R-NH₃)₂(CH₃NH₃)_{m-1}[M_mX_{3m+1}] ($m \geq 1$).

Figure I.13: (a) Structure cristalline du composé OIH 2D AE4TPbBr₄. (b) Schémas de niveaux d'énergie possibles (Ia, Ib, IIa, IIb) d'un assemblage alterné des feuillets inorganiques avec les couches organiques d'un matériau hybride organique-inorganique ; la bande interdite est indiquée par des flèches et des lignes pointillées.

Figure I.14: (a) Structure cristalline et (b) spectre de photoluminescence du composé (EDBE)PbBr₄.

Figure I.15: (a) Coordonnées CIE du composé α -(DMEN) PbBr₄ (0.28, 0.36), (DMAPA) PbBr₄ (0.17, 0.16), (DMABA) PbBr₄ (0.20, 0.26) et point blanc (0,33, 0,33) dans le diagramme de chromaticité de l'espace colorimétrique de 1931. image insérée: émission de lumière blanche de α - (DMEN) PbBr₄ sous une excitation à 365 nm. (b) Diagramme de coordonnées chromatiques de certains émetteurs de lumière blanche ; image insérée: spectre solaire avec la région visible ombrée en jaune (trait orange) et les spectres d'émission de (N-MEDA)PbBr₄ (trait rouge) et (N-MEDA)PbBr_{3.5}Cl_{0.5} (trait noir).

Figure I.16: (a) Des chaînes 1D dont les octaèdres SnI₆ mettent en commun deux sommets. (b) Structure cristalline du composé (2,6-dmpz)₃Pb₂Br₁₀ (2,6-dmpz = 2,6 diméthylpipérazine), constituée de deux types de chaînes 1D. (c) (C₆H₁₄N)₂[BiBr₅] (chaîne en zigzag).

Figure I.17: (a) Des octaèdres inorganiques [SnBr₆]⁴⁻ isolés et entourés par des cations organiques (C₄N₂H₁₄Br)⁺ (b) Des ions SnBr₄²⁻ isolés et entourés par des cations organiques C₉NH₂₀⁺.

Figure I.18: Fortement Stokes décalé émission et excitation à large bande spectres de (C₄N₂H₁₄X)₄SnX₆ (X = Br, I). (b) Spectres d'excitation et d'émission de (C₉NH₂₀)₂SnBr₄ mesurée sur le bulk.

Figure I.19: Evolution de l'efficacité quantique et de la largeur à mi-hauteur pour les matériaux organiques, inorganiques et hybrides.

Figure I.20: (a) Image d'une LED blanche à pompage UV de (EDBE) PbBr₄. (b) Coordonnées CIE de la LED blanche.

Figure II.1: Principe de diffraction des rayons.

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

Figure II.3: Schéma du principe de déposition par spin-coating.

Figure II.4: Spin-coater WS-400B-6NPP-LITE-1.

Figure II.5: Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée E_i et la bande de conduction inoccupée E_s .

Figure II.6: Spectrophotomètre UV-Visible Evolution 60S.

Figure II.7: Schéma présentant le principe de la photoluminescence dans un semi-conducteur.

Figure II.8: Diagramme de Perrin-Jablonski. Les transitions radiatives sont symbolisées par des flèches droites tandis que les transitions non-radiatives sont symbolisées par des flèches ondulées. L'état vibrationnel fondamental de chaque état électronique est représenté par une ligne épaisse et les autres états vibrationnels par une ligne fine.

Figure II.9: Le spectrophotomètre JOBIN YVON ihr 320.

Figure II.10: Le spectrofluoromètre FLUOROLOG de la marque HORIBA.

Figure II.11: Principe de la spectroscopie d'excitation de la PL (PLE) dans le cas d'un semi-conducteur.

Figure II.12: Histogramme des retards de photons uniques comptés.

Figure II.13: Désactivation des excitons du niveaux excités E_s vers le niveau fondamental E_i . I_0 est l'intensité de PL à $t = 0s$. τ est le temps de vie d'un exciton.

Figure II.14: La spectroscopie de photoluminescence résolue en temps EasyLife-Horiba.

Figure II.15: Cycle auto-cohérent dans la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Figure II.16 : Répartition de la maille unitaire en sphères muffin-tin de rayon R et en région interstitielle.

Figure II.17 : Organisation des programmes dans wien2k

Figure III.1: Illustration du phénomène de transfert de charge.

Figure III.2: Schéma des processus de photogénération dans une HJ organique de type-II.

Figure III.3: Le diagramme de Jablonski illustre la formation des états CT.

Figure III.4: Schéma de la molécule organique 2-aminobenzothiazole.

Figure III.5: Structure cristalline du matériau hybride $ABTPbCl_3$ projeté selon l'axe cristallographique b .

Figure III.6: Double chaîne infinie 1D de $ABTPbCl_3$ formée par des octaèdres $PbCl_6$.

Figure III.7: Structure cristalline du matériau hybride $ABTPbCl_3$ projeté selon l'axe cristallographique b montrant les liaisons hydrogènes $N-H \cdots Cl$ et $C-H \cdots Cl$.

Figure III.8: Interaction π - π des cations organiques dans le matériau hybride $ABTPbCl_3$.

Figure III.9: Structure de bandes du matériau hybride $ABTPbCl_3$.

Figure III.10: Densité d'état du composé ABTPbCl₃.

Figure III.11: Spectre de photoluminescence, sous une excitation UV à 340 nm, du matériau hybride ABTPbCl₃ (trait rouge) et du sel ABT(HCl) (trait bleue).

Figure III.12: Coordonnées CIE du composé ABTPbCl₃. Image insérée : émission de lumière bleuâtre du matériau hybride sous une excitation de laser à 375 nm.

Figure III.13: Spectre PLE de ABTPbCl₃ enregistré à 483 nm (trait rouge) et spectre PLE de ABT(HCl) enregistré à 423 nm (trait bleu).

Figure III.14: Spectre d'émission de ABTPbCl₃ en fonction l'énergie d'excitation avec une lampe UV.

Figure III.15: Durée de vie du composé ABTPbCl₃ et du sel organique ABT(HCl) obtenus sous une excitation de laser à 375 nm.

Figure III.16: Dépendance en température des spectres PL du matériau hybride ABTPbCl₃ de 30 à 300 K sous une excitation de laser à 375 nm.

Figure III.17: Dépendance en température de l'intensité intégrée de PL du matériau hybride ABTPbCl₃. Le trait noir correspond à l'affinement théorique extrait du modèle de type d'Arrhenius.

Figure III.18: (a) Dépendance de la position de pic de ABTPbCl₃ en fonction de la température (b) Dépendance à la température du FWHM de ABTPbCl₃.

Figure III.19: Schéma de la formation des excitons à transfert de charge (CT) et de l'alignement des bandes de l'hétérostructure (ABT.H⁺) / PbCl₃²⁻, montrant la formation d'une structure à fil quantique de type II.

Figure IV.1: Schéma de divers phénomènes intrinsèques de photoluminescence, y compris la luminescence bande à bande, la luminescence d'un exciton libre et la luminescence d'un exciton auto-piégé.

Figure IV.2: Diagramme d'énergie d'un matériau présentant une émission à bande large liée aux états auto-piégés. GS : état fondamental, FE : état d'exciton libre, FC : état du porteur libre, STE : état d'exciton auto-piégé, E_g : énergie de la bande interdite, E_b : énergie de liaison de l'exciton, E_{st} : énergie d'auto-piégeage, E_d : énergie de déformation du réseau, E_{PL} : énergie d'émission.

Figure IV.3: Schéma de la molécule organique 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine (Mélamine).

Figure IV.4: Structure cristalline du matériau hybride (Mélamine)PbCl₄ projeté selon les axes cristallographiques (a) *a* et (b) *c*.

Figure IV.5: (a) Liaisons hydrogène (traits pointillés turquoise) entre les cations organiques (Mélamine)²⁺ et les couches inorganiques $\{[\text{PbCl}_4]^{2-}\}_\infty$ dans le composé (Mélamine)[PbCl₄]. b) Fragment de la structure, montrant les distances H-Cl et les angles N-H-Cl pour les atomes impliqués dans les liaisons hydrogène.

Figure IV.6 : Une comparaison géométrique entre la longueur de la molécule organique mélamine et la cavité d'une pérovskite tridimensionnelle (CH₃NH₃)[PbCl₃].

Figure IV.7: Fragment de la structure moléculaire des feuillets inorganiques montrant une inhomogénéité de distances Pb-Cl et angles Pb-Cl-Pb.

Figure IV.8: Définition de l'angle de distorsion dans le plan (Θ_{in}) et de l'angle de distorsion hors du plan (Θ_{out}).

Figure IV.9: Structures de bandes électroniques (a) des anions inorganique PbCl₄²⁻, (b) des cations organiques (Mélamine).H²⁺ et (c) du matériau hybride organique-inorganique (Mélamine)PbCl₄.

Figure IV.10: Densités d'états partielles (P-DOS) du matériau hybride organique-inorganique (Mélamine)PbCl₄.

Figure IV.11: Spectre d'absorption optique UV-visible de matériau hybride (Mélamine)PbCl₄ (trait bleu), spectre PLE du sel organique (Mélamine)(HCl)₂ enregistré à 457 nm (trait rouge) et spectre PLE de (Mélamine)PbCl₄ enregistré à 500 nm (trait noir).

Figure IV.12: Spectres PL du matériau hybride (Mélamine)PbCl₄ (trait rouge) et du sel organique (Mélamine)(HCl)₂ (trait bleu) sous une excitation d'une lampe à Xénon à 300 nm, Spectre PL de (Mélamine)PbCl₄ sous excitation d'une lampe à Xénon à 340 nm (trait vert).

Figure IV.13: Spectres PL du matériau hybride (Mélamine)PbCl₄ sous une excitation d'une lampe à Xénon à (a) 300 nm et b) 340 nm.

Figure IV.14: Coordonnées CIE du composé hybride (Mélamine)PbCl₄ sous une excitation d'une lampe à Xénon à 300 et 340 nm.

Figure IV.15: (a) Durée de vie du matériau hybride (Mélamine)PbCl₄ et du sel organique (Mélamine)(HCl)₂ sous une excitation d'un laser à 375 nm, enregistrée à 450 nm et 457 nm, respectivement. (b) Durée de vie du matériau hybride (Mélamine)PbCl₄ enregistrée à 552 nm et 595 nm sous une excitation d'un laser à 375 nm.

Figure IV.16: Spectres de photoluminescence du matériau hybride (Mélamine)PbCl₄ sous différentes énergies d'excitations d'une lampe à Xénon.

Figure IV.17: Recouvrement spectral entre le spectre de photoluminescence excitonique (trait bleu) organique (accepteur) et le spectre d'émission (trait rouge) de la partie inorganique (donneur).

Figure IV.18: Diagramme énergétique de la structure électronique du matériau hybride (Mélamine)PbCl₄ sous une excitation d'une lampe à Xénon à 300 nm et 340 nm: exciton libre (FE), exciton auto-piégé (STE), fluorescence (F) et phosphorescence (P). La flèche rouge correspond au mécanisme de transfert d'énergie résonant (RET).

Titre : Etude des propriétés structurales, optiques et de la structure de bandes électroniques dans des halogénures de Plomb organiques: ABTPbCl₃ et (Mélamine)PbCl₄

Mots-clés : Matériaux hybrides organiques-inorganiques, photoluminescence, exciton de transfert de charge, auto-piégeage, transfert d'énergie résonant.

Résumé : Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude des propriétés structurales et optiques de deux matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb. Le premier matériau est de formule (C₇H₇N₂S)[PbCl₃]. Sa structure cristalline est constituée de doubles chaînes [PbCl₃]_nⁿ⁻, entourées par des cations organiques ABT.H⁺. La densité d'état partielle montre que le composé hybride a un alignement des niveaux électroniques de type-II. Sous une excitation UV, le composé présente une émission bleuâtre centrée à 483 nm attribuées aux excitons de transfert de charge, qui ont une durée de vie de 5.64 ns. La dynamique des porteurs est étudiée en mesurant les spectres de luminescence en fonction de la température. Le deuxième composé est de formule (C₃H₈N₆)[PbCl₄]. Sa structure cristalline est caractérisée par un empilement en alternance entre les couches formées par les cations organiques (Mélamine.2H)²⁺ et les feuillets inorganiques PbCl₄²⁻. Des calculs de la structure de bande électronique montrent l'apparition de bandes supplémentaires à l'intérieur de la bande interdite du matériau hybride à cause d'un mécanisme de transfert d'énergie résonant. Sous excitation UV, le spectre de photoluminescence présente une émission très intense quasi blanche. En plus des excitons inorganiques de Wannier (328 nm) et des excitons organiques singlets (470 nm), le diagramme d'énergie implique des exciton auto-piégés (500 nm), ainsi que des excitons organiques triplets (555 et 595 nm).

Title: Structural, optical and electronic band structure study of organic lead halides: ABTPbCl₃ and (Melamine) PbCl₄

Keywords: Organic-inorganic hybrid materials, photoluminescence, charge transfer exciton, self-trapping, resonant energy transfer.

Abstract: The research presented in this manuscript focuses on the structural and optical properties of two organic-inorganic hybrid materials based on lead halide. The first hybrid is of formula (C₇H₇N₂S)[PbCl₃]. Its structure consists of double chains [PbCl₃]_nⁿ⁻, surrounded by organic cations of ABT.H⁺. The density of states calculations demonstrate that ABTPbCl₃ has a type-II band alignment. Under UV excitation, the photoluminescence spectrum of ABTPbCl₃ shows a band emission centered at 483 nm attributed to charge transfer excitons, which have a lifetime of 5.64 ns. The carrier dynamics is investigated by measuring the luminescence spectra as a function of temperature. The second compound is of formula (C₃H₈N₆)[PbCl₄]. Its crystal structure is characterized by an alternating stack between the layers formed by the organic (Mélamine.2H)²⁺ cations and the inorganic sheets PbCl₄²⁻. The density of states calculations shows the appearance of additional bands within the band gap of the hybrid material due to a resonant energy transfer. Under UV excitation, this material shows an intense quasi white light emission. In addition to the inorganic Wannier excitons (328 nm) and the singlet organic excitons (470 nm), the energy diagram describing the absorption and emission processes involves a self-trapped exciton characteristic of the highly distorted PbCl₆ octahedron layers (500 nm), as well as triplet organic excitons (555 and 595 nm).

Introduction générale

Avec l'invention du transistor vers le milieu du siècle dernier, les semi-conducteurs inorganiques tels que Si ou Ge ont commencé à prendre le rôle de matériau dominant en électronique. Le remplacement des tubes électroniques par des dispositifs à semi-conducteurs a initié un développement technologique révolutionnaire qui a conduit à l'omniprésence de la microélectronique dans notre vie quotidienne à la fin du 20^e siècle. Au début du 21^e siècle, nous sommes confrontés à une nouvelle révolution électronique grâce au développement d'une nouvelle classe de matériaux, communément appelés semi-conducteurs organiques. La principale raison de grand intérêt pour les matériaux semi-conducteurs organiques est leur potentiel de faible coût, leur facilité de traitement et leur compatibilité avec les substrats flexibles. Parmi les appareils électroniques et photoniques les plus prometteurs qui composent la collection d'électronique organique sont constitués de diodes électroluminescentes (LED) organiques, de transistors organiques et de cellules photovoltaïques organiques. Cependant, les composés organiques présentent généralement un certain nombre d'inconvénients, notamment une mauvaise stabilité thermique et mécanique, ainsi qu'une mobilité limitée à température ambiante.

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques (HOI) représentent une nouvelle classe de matériaux qui peuvent combiner les propriétés avantageuses des composants inorganiques avec celles de molécules organiques au sein d'un même matériau. Les matériaux inorganiques offrent le potentiel de nombreuses propriétés électroniques, mécaniques, optiques et une stabilité thermique. D'autre part, les molécules organiques peuvent fournir une efficacité de fluorescence élevée, une facilité de dépôt et une diversité structurale. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre l'organique et l'inorganique mais également des comportements nouveaux. La formule générale des matériaux hybrides est $R_xM_yX_z$ (R est une amine protonée, M est un métal di- ou trivalent (Pb, Sn, Cd, Bi) et X est un halogène (I, Br ou Cl)). En concevant les composants appropriés des hybrides, des matériaux tridimensionnels (3D), bidimensionnels (2D), unidimensionnels (1D) et zéro dimensionnels (0D) sont formés. Chaque catégorie de ces matériaux a ses propriétés physiques et chimiques uniques avec une variété d'applications potentielles, en particulier dans les dispositifs optoélectroniques.

Malgré que les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont connues depuis la fin du 19^e siècle, ces matériaux ont récemment reçu une attention extraordinaire de la communauté des chercheurs. En 2009, Miyasaka et ses collaborateurs, utilisant MAPbBr_3 et MAPbI_3 comme matériaux pour les cellules photovoltaïques, ont renouvelé l'intérêt de la recherche pour les matériaux hybrides aux halogénures métalliques. Depuis lors, le rendement quantique des cellules photovoltaïques à base d'HOI ont connu une amélioration d'environ 4% à plus de 22% en six ans. Outre les cellules photovoltaïques, les matériaux hybrides organiques-inorganiques ont montré un grand potentiel pour des futurs émetteurs à grande pureté de couleurs LED. Très récemment, les LEDs à base de HOI ont montré des progrès impulsifs avec une amélioration de l'efficacité quantique externe de 0,76% à plus de 20%, rattrapant les LEDs organiques ainsi que les LED inorganiques.

L'éclairage artificiel représente environ 20% de la consommation mondiale d'électricité. Pour économiser l'énergie, la transition vers les dispositifs d'éclairage à l'état solide est une solution attrayante pour les inefficacités des sources d'éclairage incandescentes traditionnelles et les sources d'éclairage fluorescentes. Pour imiter le rayonnement du corps noir d'une lampe à incandescence, les dispositifs typiques d'éclairage à l'état solide se composent de diodes électroluminescentes recouvertes d'un seul ou un mélange de phosphores. Ces deux stratégies présentent des inconvénients. En premier lieu, le mélange des substances luminophores entraîne des pertes de rendement dues à l'auto-absorption. En second lieu, les différents taux de dégradation des substances luminophores individuels entraînent des changements de couleur d'émission au cours du temps. Pour éviter ces problèmes, un objectif majeur de la recherche de l'éclairage à l'état solide est de trouver une source unique émettant de la lumière blanche à large bande.

Très récemment, en 2014, l'émission de lumière blanche a été découverte pour la première fois par Dohner et ses collaborateurs, qui ont exploré le potentiel des matériaux hybrides bidimensionnels, $(\text{N-MEDA})\text{PbBr}_4$ et $(\text{EDBE})\text{PbX}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}$ et Br), en tant qu'émetteur de lumière blanche. Cette découverte a été suivie de très près par la découverte, d'un nouveau matériau $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ par Yanguai et ses collaborateurs, qui présentait lui aussi un spectre de lumière blanche. Ayant les avantages d'un processus de fabrication simple et moins coûteux, les hybrides 2D sont considérés comme des sources prometteuses

de lumière blanche à un seul composant. À l'instar de Dohner et de Yangui et de leurs collaborateurs respectifs, un grand nombre de matériaux hybrides ont été découverts émettant des spectres larges visibles à l'œil nu. Dans ce contexte, l'émission de la lumière à bande large dans deux nouveaux matériaux hybrides a été observée et étudiée. L'étude théorique de ces matériaux nous permettra de dresser un diagramme d'énergie expliquant les propriétés optiques et les mécanismes impliqués dans le processus d'émission. L'ensemble des résultats obtenus sera présenté dans ce manuscrit qui est divisé en quatre chapitres :

- Le **Chapitre 1** exposera l'état de l'art des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Nous décrirons les caractéristiques structurales principales des matériaux hybrides organiques-inorganiques et leurs propriétés optiques. Ensuite, nous présenterons un aperçu sur les domaines d'application possibles de ces matériaux.
- Le **chapitre II** présentera les différentes techniques de caractérisation structurale et optique employées au cours de cette thèse. La structure cristalline du composé sera déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Les propriétés optiques seront étudiées à l'aide de spectroscopies d'absorption optique (OA), de photoluminescence (PL), de photoluminescence excitonique (PLE) et de photoluminescence résolue en temps (PLRT). Afin d'expliquer les mécanismes impliqués dans le processus d'émission des composés étudiés, une analyse théorique se sera avérée utile, utilisant un programme dédié aux calculs DFT. La complémentarité des données expérimentales et théoriques ainsi acquises, profitera à une meilleure compréhension de la structure de bande électronique des matériaux étudiés.
- Les **Chapitre III et IV** seront consacrés à l'étude expérimentale et théorique de deux nouveaux matériaux hybrides $(C_7H_7N_2S)[PbCl_3]$ et $(C_3H_8N_6)[PbCl_4]$. Ces composés, présentant une émission large, appartiennent à la classe des matériaux unidimensionnels et bidimensionnels respectivement. Le chapitre III se focalisera sur les excitons de transfert de charge qui régit l'émission bleuâtre de $(C_7H_7N_2S)[PbCl_3]$, tandis que le chapitre IV se focalisera sur la synergie des mécanismes de transfert d'énergie résonant et d'auto-piégeage qui seront l'origine de l'émission à bande large du matériau hybride $(C_3H_8N_6)[PbCl_4]$.

Chapitre I

Généralités sur les matériaux hybrides organiques-inorganiques

I.1. Introduction

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques (HOI) de formule générale $R_xM_yX_z$ (R: cation organique, M: métal et X: halogène) ont récemment attiré l'attention en raison de la possibilité d'exploiter les propriétés favorables des deux composantes du matériau. La composante inorganique exhibe un grand potentiel pour son efficacité de luminescence et sa meilleure stabilité thermique. La partie organique peut assurer une diversité structurale et la facilité de dépôt. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre l'organique et l'inorganique mais également des comportements nouveaux.

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques présentent une grande diversité du point de vue structures cristallographiques et composition chimique. En fait, nous pouvons classifier ces matériaux selon divers critères à savoir la dimensionnalité et nous pouvons obtenir des matériaux en trois dimensions (3D), en deux dimensions (2D), unidimensionnel (1D) et zéro dimensionnel (0D). Ces matériaux hybrides possèdent d'excellentes propriétés optoélectroniques telles que bande d'émission étroite¹, ou inversement large bande d'émission et émission de lumière blanche,^{2,3} longueurs d'onde d'émission facilement réglables en combinant différents halogènes à la structure.⁴ De plus, ces matériaux présentent les avantages d'un traitement simple et d'un coût réduit. Ces propriétés exceptionnelles des matériaux OIH les rendent très prometteurs pour une large gamme d'applications optoélectroniques telles que le photovoltaïque^{5,6} et les diodes électroluminescentes (LED).⁷

La première tentative d'introduire un matériau hybride dans la fabrication des cellules solaires était en 2009 par M. Miyasaka⁸ en utilisant 3D MAPbI₃ et MAPbBr₃. Vu l'importance de cette thématique, plusieurs équipes de recherches sont impliquées dans l'étude de cellules photovoltaïques à matériau hybrides. Le rendement quantique a évolué de 3,8% en 2009 à plus de 22% dans les six années qui allaient suivre, dépassant ainsi celui des cellules de silicium.⁹ En plus, les matériaux hybrides organique-inorganique ont attiré une grande attention et ils ont montré un grand potentiel pour des futurs émetteurs à grande pureté de couleurs puisque on a pu atteindre avec ces matériaux une largeur à mi-hauteur inférieur à 20 nm.¹⁰ Très récemment, l'émission de lumière blanche a été découverte pour la

première fois en 2014 par le Dohner et ses collaborateurs,^{2,3} qui ont exploré le potentiel des matériaux hybrides 2D ondulés, (N-MEDA) PbBr₄ et (EDBE) PbX₄ (X= Cl et Br), en tant qu'émetteur de lumière blanche en un seul composé.

Comme l'état de l'art évolue de manière bouillonnante sur ces matériaux hybrides, il nous est impossible d'être exhaustif. Nous essaierons néanmoins de donner une image fidèle de l'évolution de ce domaine de recherche. Dans ce premier chapitre, nous décrivons les caractéristiques structurales principales des matériaux hybrides organiques-inorganiques et leurs propriétés optiques. Ensuite, nous présentons un aperçu sur les domaines d'application possibles de ces matériaux.

I.2. Structure de bandes d'un semi-conducteur

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont aussi appelés nano-composites moléculaires parce qu'ils permettent de combiner à l'échelle moléculaire les propriétés d'un sous réseau inorganique (semi-conducteur) et un sous réseau organique (isolant) présentant un gap HOMO-LUMO assez large. Par conséquent, pour bien comprendre leur comportement électronique il faut se reposer sur la théorie de bandes.

La théorie des bandes permet de calculer les états d'énergie électroniques dans un solide. Les niveaux d'énergie accessibles par les électrons sont organisés en bandes d'énergie permises séparées par des bandes d'énergie interdites. Quand le semi-conducteur est à l'équilibre ($T = 0$ K), la dernière bande d'énergie remplie par les électrons est appelée bande de valence (BV) et se situe à une énergie E_v . La première bande d'énergie vide est appelée la bande de conduction (BC) et se situe à une énergie E_c . La différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est appelée "gap", et est notée E_g :

$$E_g = E_c - E_v \quad \text{Equation I.1}$$

Lorsqu'un photon d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite E_g , cela excite un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et il se crée en même temps un déficit de charge dans la bande de valence. Cette place laissée vacante est assimilée à une

quasi-particule chargée positivement appelée "trou" (h^+). Les électrons se comportent alors comme des particules libres de masse effective m^* , la relation de dispersion est alors :

$$E(k) = E(k=0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2 m^*} \quad \text{Equation I.2}$$

où \hbar est la constante réduite de Planck et $k^2 = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ est le vecteur d'onde

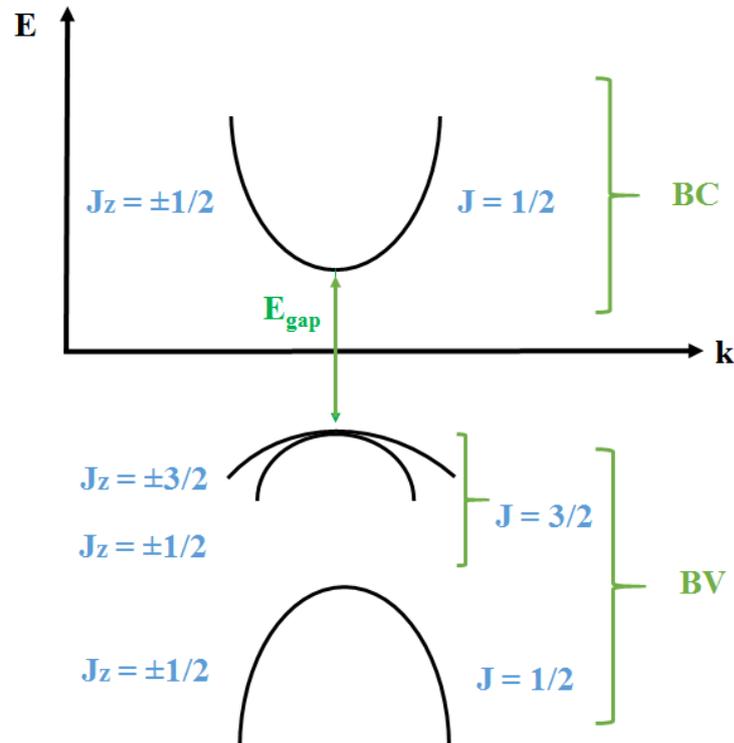


Figure I.1 : Description schématique de la structure de bande d'un semi-conducteur.

Dans la plupart des matériaux semi-conducteurs, la BC est unique tandis que la BV est composée de trois sous-bandes. La BC provient d'états de type s de moment orbital $l = 0$ tandis que la BV provient d'états de type p, de moment orbital $l = 1$. Pour la bande de valence, l'interaction spin-orbite rentre en jeu et entraîne une levée de dégénérescence entre les états de moment angulaire total $J = 1/2$ et $J = 3/2$. La bande $J = 1/2$ a une énergie plus basse que la bande $J = 3/2$; elle est couramment appelée "split-off band". La bande $J = 3/2$ est elle-même divisée en deux sous-bandes $J_z = \pm 3/2$ et $J_z = \pm 1/2$ qui ont le même extremum à $k = 0$ mais n'ont pas la même dispersion $E(k)$. Leurs masses effectives sont donc différentes et c'est pourquoi on dit que les états $J_z = \pm 3/2$ forment la bande des trous "lourds" et les états $J_z = \pm 1/2$ la bande des trous "légers" (**Figure I.1**).

Dans la structure de bande d'un semi-conducteur, on distingue deux types de bandes interdites (**Figure I.2**):

- La bande interdite directe : lorsque les extrema de la bande de conduction et de valence sont situés au même point de la zone de Brillouin, c'est-à-dire pour le même vecteur d'onde \vec{k} , le semi-conducteur est dit à gap direct. Par conséquent, seule la condition $h\nu > E_g$ est nécessaire à l'absorption d'un photon.
- La bande interdite indirecte : lorsque le minimum de la bande de conduction est obtenu pour un vecteur d'onde \vec{k} , différent de celui de la bande de valence, le semi-conducteur est dit à gap indirect. Pour décrire le phénomène d'absorption, il est nécessaire d'ajouter au photon d'énergie $h\nu > E_g$ une certaine quantité d'énergie $\hbar\omega$ apportée par les vibrations du réseau cristallin.

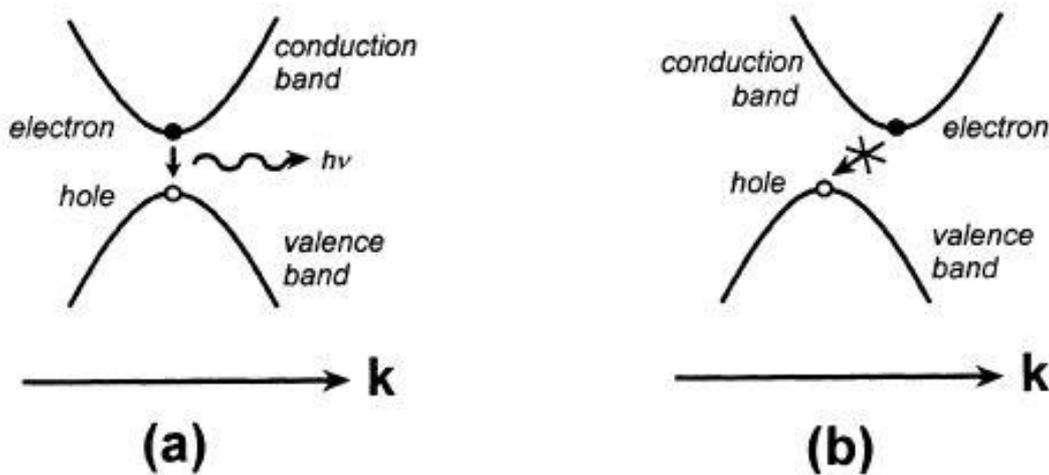


Figure I.2 : Structure de bande d'un semi-conducteur (a) à gap direct (b) à gap indirect.¹¹

I.3. Confinement des porteurs

Dans un cristal, il est possible de discrétiser le mouvement des électrons (ou trous) en restreignant suivant au moins une des directions de l'espace leur déplacement sur une distance L inférieure à leur longueur d'onde de De Broglie définie par :

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e^*E}} \quad \text{Equation I.3}$$

où m_e^* est la masse effective de l'électron et E est l'énergie de l'électron en excès par rapport au gap. Pour les semi-conducteurs classiques, cette distance est de l'ordre de quelques

dizaines de nanomètres. Dans un semi-conducteur massif (3D), les porteurs de charges peuvent se mouvoir librement dans les trois directions de l'espace. La densité d'états des porteurs de charge est donnée par :

$$\rho(E)_{3D} \propto \sqrt{E - E_g} \quad \text{Equation I.4}$$

Le changement de la dimensionnalité d'un matériau à quelques nanomètres conduit à la situation atypique de l'exciton qui est plus grand que les dimensions du cristal. Par conséquent, les porteurs de charge dans le nanocristal doivent accepter une énergie cinétique plus élevée, ce qui conduit à une augmentation du gap et à un confinement des niveaux énergétiques en valeur discrètes. Ce phénomène est appelé «confinement quantique». La densité d'état varie comme la racine carrée de l'énergie. Par conséquent, le changement de la dimensionnalité d'un matériau va affecter la densité d'état dont l'expression sera dépendante du nombre de directions suivant lesquelles les porteurs de charge vont se confiner (**Figure I.3**) :

- Dans un matériau 2D, les porteurs de charge sont confinés suivant la direction x par exemple. La densité d'état sera donnée par :

$$\rho(E)_{2D} \propto \Theta (E - (E_g + E_x)) \quad \text{Equation I.5}$$

Où E_x représente l'énergie des porteurs selon la direction de confinement x et Θ est la fonction de Heaviside.

- Dans un matériau 1D, les porteurs sont confinés selon les directions x et y , la densité d'état s'exprime selon :

$$\rho(E)_{1D} \propto (\sqrt{E - E_x - E_y})^{-1/2} \quad \text{Equation I.6}$$

- Dans un matériau 0D, les porteurs de charge sont confinés selon les trois directions de l'espace, la densité d'état est donnée par :

$$\rho(E)_{0D} \propto \delta (E - (E_g + E_x + E_y + E_z)) \quad \text{Equation I.7}$$

Où δ représente la fonction de Dirac

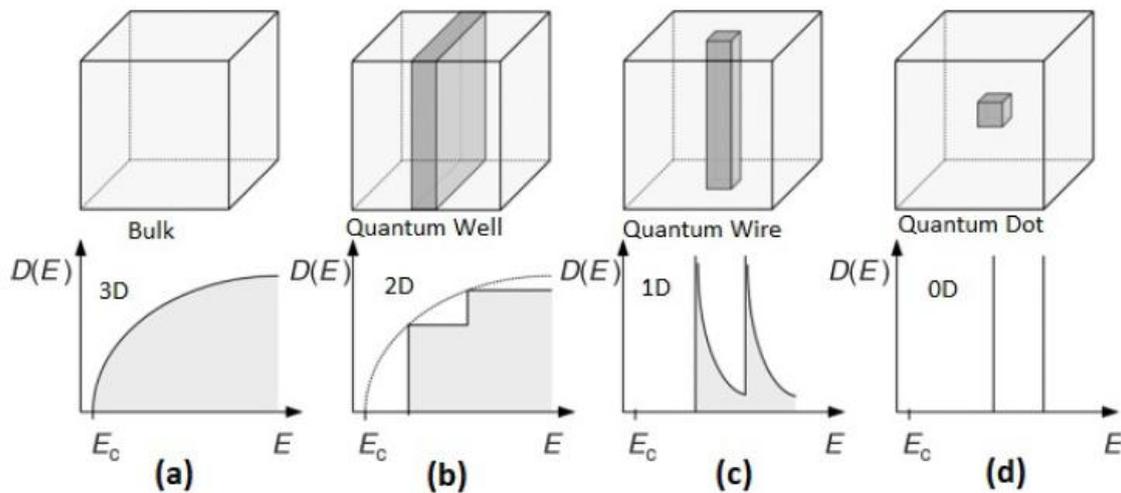


Figure I.3 : Description générale de l'effet de la dimensionnalité sur la densité d'état.¹²

I.4. Notion d'exciton

Lorsqu'un semi-conducteur absorbe un photon d'énergie supérieur à l'énergie de son gap E_g un électron est excité depuis la bande de valence vers la bande de conduction laissant ainsi un état vacant dans la bande de valence, appelé trou. Cette paire électron-trou interagit par attraction électrostatique coulombienne, ce qui a pour effet de stabiliser son énergie. Le couple ainsi formé est nommé exciton. La force de cette attraction dépend essentiellement de deux paramètres :

- La constante diélectrique du milieu (plus elle est élevée plus l'attraction est faible)
- Les masses effectives de l'électron et du trou (plus elles sont faibles moins l'exciton est stable).

Lors de la formation d'un exciton, le seuil d'énergie est abaissé d'une quantité entre 1meV et 1eV, qui correspond à l'énergie de liaison de l'exciton (**Figure I.4**). C'est l'énergie qu'il faut fournir à un exciton dans son état fondamental pour lui faire dissocier en un électron libre et un trou libre. La présence d'excitons dans le matériau se manifeste donc par la présence de raies d'absorption dans la bande d'énergies interdites. L'apparition de ces niveaux discrets est due à l'interaction du potentiel électrostatique perturbateur en e^2/r (potentiel Coulombien) de l'exciton. On comprend ainsi intuitivement l'apparition de raies supplémentaires lors de la spectroscopie du cristal.

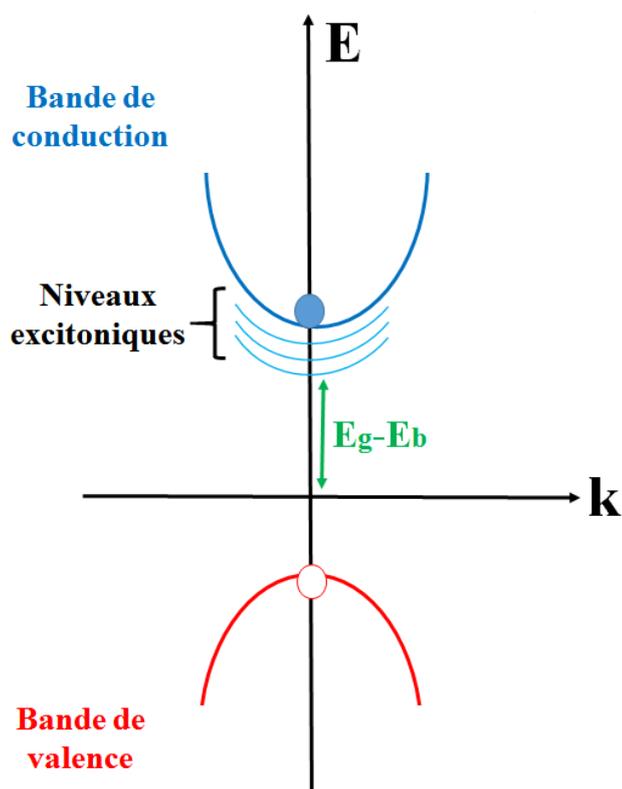


Figure I.4 : Description des niveaux d'énergie des excitons dans la bande interdite.

En général, il existe 3 modèles pour classifier les excitons : excitons de Frenkel, excitons de Mott-Wannier et excitons de transfert de charge. La différence majeure entre eux réside dans l'énergie de liaison entre l'électron et le trou (**Figure I.5**).

I.4.1. Exciton de Frenkel

Dans les semi-conducteurs organiques, l'interaction coulombienne est forte et les excitons sont localisés sur une seule molécule. Ils correspondent donc à des excitons de Frenkel. Ces derniers ont un rayon de Bohr beaucoup plus petit, comparable à la distance interatomique ($a_B \approx$ quelques Å) et leur énergie de liaison est élevée ($E_b \approx 1$ eV). Ces excitons sont des états fortement liés et sont stables à température ambiante. Ce type d'excitons apparaît généralement dans les cristaux de faible constante diélectrique comme les matériaux organiques.

I.4.2. Exciton de Mott-Wannier

Les excitons de Mott-Wannier sont généralement observés dans les semi-conducteurs inorganiques, dans lesquels la constante diélectrique est relativement grande. En conséquence, l'écrantage du champ électrique tend à réduire l'interaction de Coulomb entre électrons et trous. Les excitons de type Wannier-Mott ont un grand rayon de Bohr ($a_B \approx$ quelques nm) qui englobe de nombreux atomes et une faible énergie de liaison E_b ($E_b \approx$ quelques meV). Par exemple, E_b et a_B sont de l'ordre de 5 meV - 100 Å en GaAs, 10 meV - 70 Å en CdTe et 30 meV - 30 Å en GaN.

Les excitons de Wannier-Mott peuvent être modélisés par un système hydrogénoïde à deux corps puisque l'électron et le trou y sont en interaction coulombienne tout comme l'électron et le proton dans l'atome d'hydrogène. Les résultats théoriques concernant l'atome d'hydrogène permettent donc de conclure que :

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

$$E_n = E_g - \frac{E_b}{n^2} \quad \text{Equation I.8}$$

Avec
$$E_b = \frac{\mu e^2}{32 \pi^2 \hbar^2 \epsilon_{SC}^2} \quad \text{Equation I.9}$$

Et
$$\mu = \frac{m_e^* m_t^*}{m_e^* + m_t^*} \quad \text{Equation I.10}$$

où n représente le nombre quantique principal, μ est la masse réduite de l'exciton, E_b est l'énergie de liaison de l'exciton, ϵ_{SC} est la permittivité diélectrique du semi-conducteur, m_e^* est la masse effective de l'électron, m_t^* est la masse effective du trou.

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

$$a_B = \frac{4 \pi \hbar^2 \epsilon_{SC}}{\mu e^2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu E_b}} \quad \text{Equation I.11}$$

I.4.3. Exciton de transfert de charge

Dans les matériaux hybrides, l'exciton de transfert de charge est un modèle intermédiaire entre les excitons de type Frenkel et les excitons de type Mott-Wannier. Dans ce cas, l'électron se trouve sur la partie organique et le trou se trouve sur la partie inorganique, ou vice versa, mais toujours étroitement liés. Nous allons expliquer avec plus de détails ce type d'exciton dans le chapitre III.

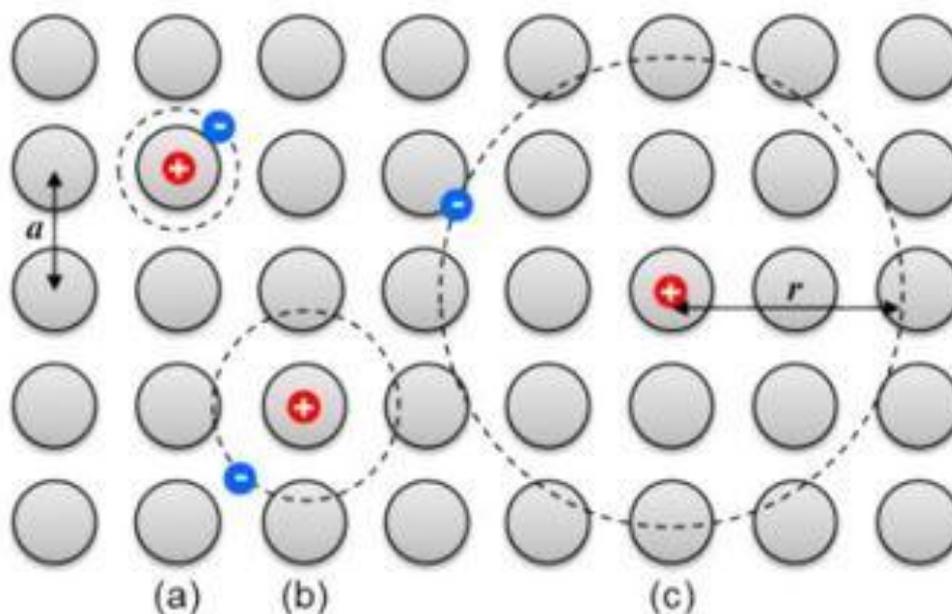


Figure I.5 : Représentation schématique des trois types d'excitons : (a) Les excitons de Frenkel, (b) les excitons de transfert de charge et (c) les excitons de Mott-Wannier.¹³

I.4.4. Nature des excitons dans les semi-conducteurs hybrides

Les excitons de Mott-Wannier sont générés dans les semi-conducteurs inorganiques et possèdent des rayons de Bohr de l'ordre de 30-100 Å et des énergies de liaison des excitons de 10 à 30 meV, tandis que les excitons de Frenkel sont typiques des matériaux organiques et présentent des rayons de Bohr de 5 Å et des énergies de liaison de 0,5-1 eV.^{14,15} En effet, la nature des excitons n'est pas très claire dans les matériaux hybrides organiques-inorganiques en raison des effets de confinement quantique et diélectrique. Les excitons dans les matériaux hybrides tridimensionnelles sont des excitons de Wannier. Par exemple, le composé 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ possède une énergie de liaison des excitons atteinte 50 meV et le rayon de Bohr fait entre 22 et 38 Å.¹⁶⁻¹⁹ Cependant, une assignation claire des excitons aux types de Wannier ou de Frenkel dans les matériaux hybrides 2D a été difficile en raison des effets de confinement quantique et diélectrique décrits ci-dessous. En fonction des cations organiques (par exemple, longueur de la chaîne alkyle, présence de groupes fonctionnels,) et des couches inorganiques (par exemple, épaisseur, composition élémentaire), une grande variation des énergies de liaison des excitons observées (60-540 meV) et des rayons de Bohr (22,9-6,2 Å) ont été rapportées.¹⁸

I.5. Mécanisme de transfert d'énergie

Dans un matériau hybride typique, des excitons de Wannier sont formés dans la partie inorganique et des excitons de Frenkel sont formés dans la partie organique. La propriété la plus intéressante de ces matériaux est leur capacité à coupler ces deux types différents d'excitons. Il a été démontré que les excitons couplés (excitons hybrides) ont des caractéristiques optiques uniques dérivées à la fois de la grande force d'oscillateur des excitons de Frenkel et de la grande non-linéarité des excitons de Wannier.^{14,20} L'étape préliminaire essentielle pour la réalisation des excitons hybrides est la réalisation d'un transfert d'énergie efficace entre les parties inorganiques et organiques.

Le transfert d'énergie est un processus par lequel l'excès d'énergie contenu dans une molécule (donneur) est transféré à une autre molécule (accepteur). L'excès d'énergie provient de l'absorption d'un photon par le donneur pour créer un état électronique excité. Le produit de la réaction est une molécule accepteuse électroniquement excitée concomitante à la reformation de l'état fondamental électronique du donneur, comme le montre l'équation suivante:



Bien que le transfert d'énergie puisse se produire à la suite de l'émission du donneur et de l'absorption subséquente de la lumière émise par l'accepteur (le mécanisme est nommé trivial), le transfert d'énergie se produit plus généralement via des processus non-radiatifs.²¹ Le processus de transfert d'énergie non-radiatif le plus étudié à ce jour est le transfert d'énergie par résonance de Forster (FRET). Il y a eu une myriade d'études FRET basées sur des molécules organiques optiquement actives rapportées dans la littérature. Bien que le mécanisme FRET ait joué un rôle primordial dans la gouvernance des propriétés optiques des matériaux hybrides, la perspective d'un transfert d'énergie par échange d'électrons (Dexter) se produisant dans ces systèmes ne doit pas être négligée. Il convient de noter que le transfert de Forster et de Dexter donnent les mêmes produits (c-à-d. le donneur est à l'état fondamental alors que l'accepteur est à l'état excité), bien que les origines physiques de la réaction soient fondamentalement différentes (**Figure I.6**).^{21,22}

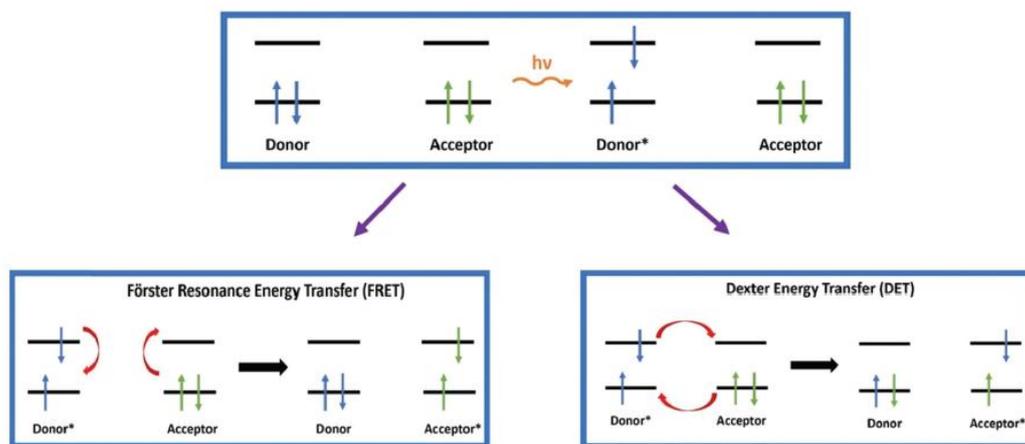


Figure I.6: Représentation schématique des mécanismes de transfert d'énergie de type Förster et Dexter.^{21,23}

Un recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption électronique de l'accepteur est nécessaire pour que le transfert d'énergie se produise; cette condition de résonance (qui en réalité est simplement un reflet de la conservation d'énergie pour ce processus) est représentée dans la **Figure I.7**. Contrairement aux applications basées sur FRET qui dépendent fortement des caractéristiques optiques quantitatives (c.-à-d. recouvrement des spectres d'absorption et d'émission des molécules donneuses et acceptuses),²⁴⁻²⁶ le DET dépend de facteurs plus nuancés, tels que l'alignement du niveau d'énergie et les propriétés de surface des composants individuels.

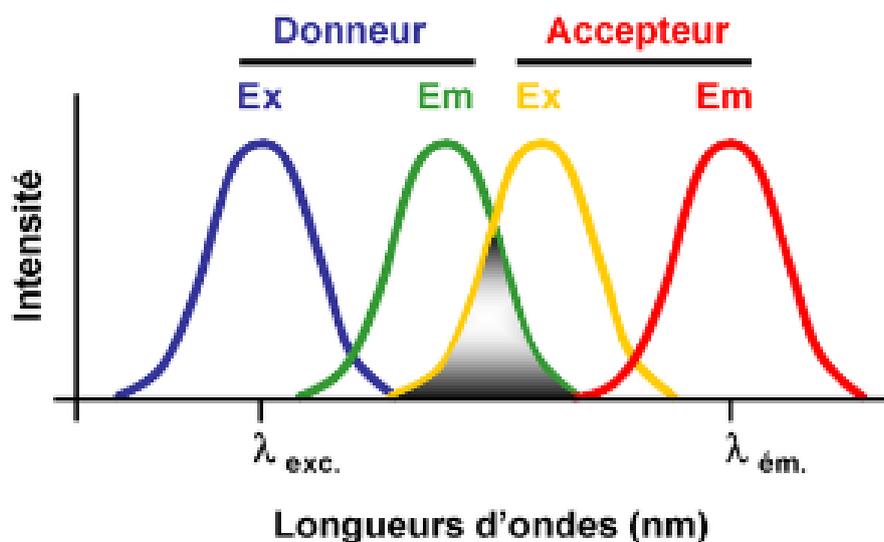


Figure I.7 : Recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.²⁷

I.5.1. Transfert d'énergie de type Förster

Le mécanisme de transfert d'énergie de type Förster (FRET) a été découvert depuis plus de 100 ans par Theodor Förster.^{28,29} C'est un mécanisme dipolaire ou coulombienne qui se déroule dans l'espace: le moment de transition dipolaire du donneur est couplé de manière non-radiatif avec le moment de transition dipolaire de l'accepteur. Pour que le FRET se produise entre les deux entités, certaines conditions doivent être respectées :

- Le taux de FRET (k_{FRET}), ou la probabilité de FRET à se produire entre un donneur et un accepteur en fonction du temps, est défini par l'équation suivante :

$$k_{FRET} = \tau_D^{-1} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad \text{Equation I.12}$$

où τ_D^{-1} est l'inverse de la durée de vie de donneur, R_0 est la distance de Förster et r est la distance entre les molécules donneur et accepteur. Pour que le FRET se produise, la distance entre les molécules donneur et accepteur doit varier entre 10 et 100 Å.²³

- L'efficacité du FRET (E_{FRET}) dépend de 1/6 de la distance entre le donneur et l'accepteur comme le montre l'équation suivante :

$$E_{FRET} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad \text{Equation I.13}$$

- Un recouvrement spectral optimal entre les spectres d'absorption de l'accepteur et d'émission du donneur est crucial pour atteindre un rendement élevé de FRET dans les matériaux hybrides, ce qui détermine R_0 . Nous pouvons définir R_0 comme étant la distance à laquelle le donneur à l'état excité transfère 50% de son énergie à la molécule accepteur ou émet 50% de fluorescence.

$$R_{0(FRET)} = 0.02108 [n^{-4} \phi_d k^2 J]^{1/6} \quad \text{Equation I.14}$$

où n est l'indice de réfraction de l'échantillon, ϕ_d est le rendement quantique de la molécule donneuse, k^2 est le facteur d'orientation pour les dipôles de transition et J est l'intégrale de recouvrement.

- Puisque le FRET dépend du couplage dipolaire, les orientations des moments des transitions dipolaires du donneur et de l'accepteur doivent être approximativement parallèles entre elles pour que le FRET se produise dans un système.

I.5.2. Transfert d'énergie de type Dexter

Le transfert d'énergie de type Dexter a d'abord été proposé par D. L. Dexter en 1953.³⁰ Contrairement au FRET, ce mécanisme implique un transfert d'énergie qui implique un échange non-radiatif d'un électron du niveau excité du donneur vers de l'état fondamental de l'accepteur à courte portée. Il dépend fortement de l'alignement du niveau d'énergie de la paire donneur / accepteur.

Le taux de transfert d'énergie pour le mécanisme de Dexter dépend principalement de la distance entre le donneur et l'accepteur R_{DA} et du recouvrement entre les orbitales respectives J .

$$k_{ET}(Dexter) = KJ \exp\left(\frac{-2R_{DA}}{L}\right) \quad \text{Equation VI.15}$$

où K est une constante du milieu, J est l'intégrale de recouvrement spectral, R_{DA} est la distance donneur-accepteur et L est la somme des rayons de Van der Waals pour les molécules donneur et accepteur. Cette équation montre que le taux de transfert décroît exponentiellement avec la distance $\exp(-2R_{DA} / L)$. Dans ce type de transfert, il est donc nécessaire que donneur et accepteur soient suffisamment rapprochés pour qu'il y ait un recouvrement spatial des orbitales de l'un et de l'autre. Ce transfert est donc favorisé pour des distances inférieures à 10 \AA .²¹

I.6. Corrélations structurales-propriétés optiques des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont des systèmes hybrides dans lesquels coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. Ces matériaux présentent une grande diversité du point de vue structures cristallographiques et composition chimiques. En fait, nous pouvons classifier ces matériaux selon divers critères à savoir la dimensionnalité et nous pouvons obtenir des matériaux en trois dimensions (3D), en deux dimensions (2D), unidimensionnel (1D) et zéro dimensionnel (0D) (**Figure I.8**). Chaque catégorie de ces matériaux a ses propres propriétés physiques et chimiques avec une variété d'applications potentielles, en particulier dans les dispositifs optoélectroniques, y compris le photovoltaïque, les diodes électroluminescentes (LED), etc.

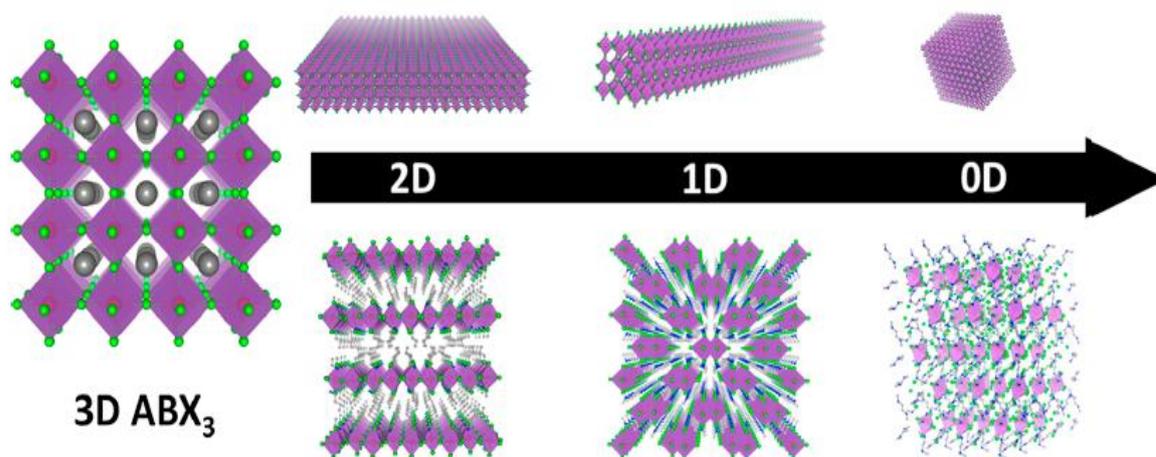


Figure I.8 : Structure typique des matériaux HOI de différentes dimensionnalités.⁹

I.6.1. Réseau tridimensionnels (3D) : pérovskites hybrides

Les pérovskites forment l'une des plus vieilles familles de cristaux décrites par la cristallographie. C'est le minéralogiste allemand Gustav Rose qui en fait pour la première fois mention en 1839 en nommant ainsi le titanate de calcium CaTiO_3 en l'honneur du minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Ce nom est utilisé pour tous les composés partageant la structure cristallographique du titanate de calcium et sa formule générale ABX_3 tel que B est un métal cationique (Ti^{4+} , Cd^{4+} , Nb^{4+} , etc.), X est un anion (O^{2-} , I, Br^- , Cl^- , etc.) et A est un cation (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , etc.) qui doit à la fois posséder la charge adéquate pour assurer la neutralité de l'ensemble et avoir une taille qui puisse correspondre à la taille de la cavité créée par l'arrangement 3D des octaèdres BX_6 (**Figure I.9**).

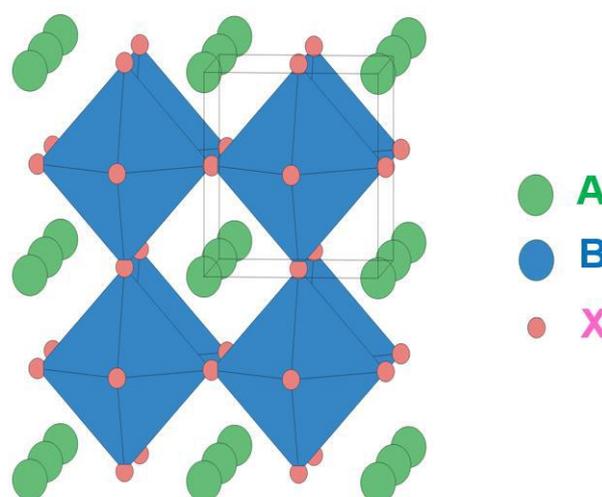


Figure I.9 : Présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX_3 .

En 1978, le cristallographe allemand Dieter Weber de l'université de Stuttgart a eu l'idée d'inclure une molécule organique au sein de la structure pérovskite et a synthétisé pour la première fois la pérovskite hybride organique-inorganique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (notée MAPI) (**Figure I.10**).³¹ Les pérovskites hybrides constituent une sous-famille des pérovskites classiques mais avec une nouvelle formule générale AMX_3 pour laquelle A est une molécule organique de type (R-NH_3) ou $(\text{NH}_3\text{-RNH}_3)$, M est un métal bivalent (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , etc.) et X est un halogène (I^- , Cl^- , Br^- , F^- , etc.). La fonction ammonium permet à la molécule organique de s'insérer entre les octaèdres, avec des liaisons ioniques entre NH_3^+ et X^- qui assurent la cohésion du cristal moléculaire. Chaque octaèdre inorganique MX_6 met en commun ses six sommets, formés par les halogènes X, avec les octaèdres voisins pour former une structure 3D.

Afin de maintenir la symétrie cubique idéale de la pérovskite classique, la partie organique A doit être suffisamment petite pour qu'elle se place dans les interstices entre les octaèdres, c'est-à-dire le facteur de tolérance doit satisfaire la condition $t = 1$ pour obtenir une structure 3D. Le facteur de tolérance t est directement lié à la longueur de la chaîne organique par la relation :

$$(\text{R}_A + \text{R}_M) = t \sqrt{2} (\text{R}_M + \text{R}_X) \quad \text{Equation I.16}$$

où R_A , R_X et R_M sont les rayons du cation A, de l'halogène X et du cation métallique M respectivement. Prenons le cas où M correspond au plomb Pb et X est un atome d'iode I : $\text{R}_M = 1.19 \text{ \AA}$ et $\text{R}_X = 2.2 \text{ \AA}$. D'après la formule (**Equation I.12**), R_A doit ne pas dépasser une valeur de $2,6 \text{ \AA}$ pour que t soit < 1 . Des études ont montré qu'il existe quelques cations organiques permettant de garder la structure 3D, comme CH_3NH_3 ³², $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{NH}_3$ et $\text{NH}_3\text{CH}=\text{NH}_2$.³³

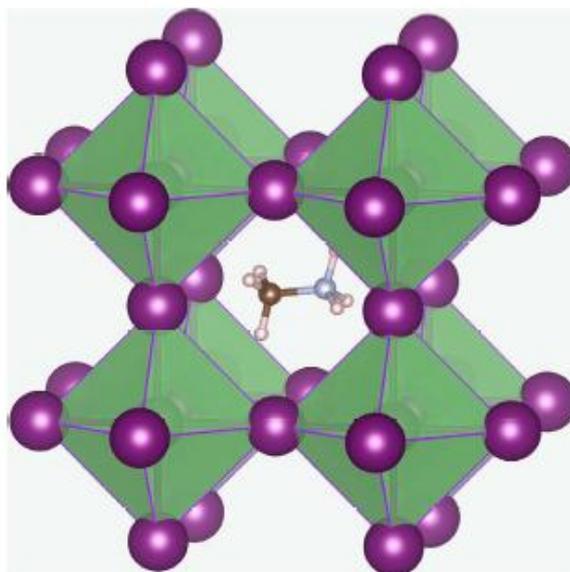


Figure I.10 : Structure cristalline de la pérovskite hybride 3D, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{PbI}_3]$.³⁴

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques 3D possèdent des propriétés optiques intéressantes, en particulier $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{PbI}_3]$ (MAPI) dans le cadre des applications photovoltaïques,³⁵ car son spectre d'absorption à température ambiante s'étend de l'ultra-violet au proche infrarouge, avec un gap optique situé à 1,64 eV qui permet une bonne collection des longueurs d'onde du spectre solaire. Des mesures expérimentales donnent une énergie de liaison de quelques meV à température ambiante, ce qui explique les très bonnes performances de MAPI dans le cadre du photovoltaïque (une énergie de liaison des excitons faible qui permet une séparation facile des charges à température ambiante). En raison de leurs faible énergie de liaison des excitons³⁶ et de leurs propriétés électroniques intéressantes,³⁷ les pérovskites hybrides 3D sont devenues l'un des matériaux les plus prometteurs pour les cellules solaires de la prochaine génération.³⁸⁻⁴⁰

I.6.2. Les composés bidimensionnels (2D)

Lorsque le cation organique A est trop volumineux, le facteur de tolérance t devient supérieur à 1 et il n'est plus possible d'obtenir une structure tridimensionnelle. En jouant sur la stoechiométrie des parties organiques et inorganiques, on peut obtenir des cristaux moléculaires qui s'auto-organisent en structure bidimensionnelle 2D. Ces matériaux sont souvent de formules chimiques $(\text{RNH}_3)_2\text{MX}_4$ ou $(\text{NH}_3\text{-R-NH}_3)_2\text{MX}_4$ et ils se présentent comme une alternance de feuillets inorganiques semi-conducteurs constituées par des

octaèdres MX_6 et de couche organique. Dans la littérature, les métaux les plus utilisés sont : Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} . Plus récents, cette famille de matériaux s'est étendue pour inclure des métaux trivalents comme Bi^{3+} et Sb^{3+} . La cohésion de la structure est assurée par plusieurs interactions : les parties R-NH_3^+ sont assemblées par des liaisons de type Van Der Waals dans le cas où R est une chaîne alkyle ou des interactions de types π - π dans le cas où R contient un noyau aromatique. Les anions halogénures sont liés à la partie organique par des liaisons hydrogène (**Figure I.11**). Les octaèdres inorganiques MX_6 , du sous réseau inorganique, forment une infinité de plans parallèles, équidistants, en mettant généralement quatre sommets en commun (corner sharing)⁴¹, attachés les uns aux autres à travers des chaînes organiques aminées. Il existe d'autres cas où la connexion entre les octaèdres inorganiques se fait en mettant en commun trois atomes d'halogène (face commune),⁴² deux (bord commun)⁴³ ou un seul (sommets communs).⁴¹

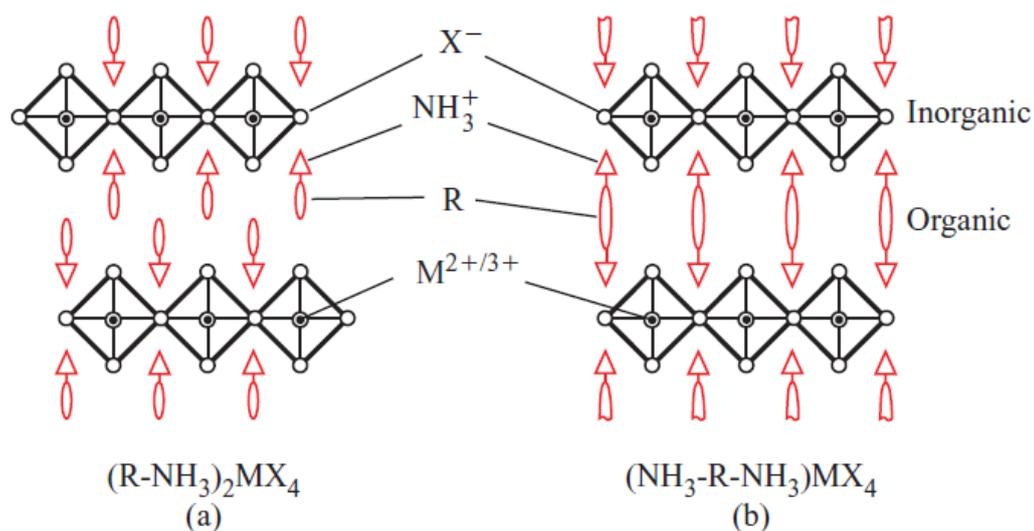


Figure I.11 : Présentation schématique de la structure en feuillets des matériaux hybrides 2D avec des cations organiques (a) monoaminés et (b) diamminés.⁴⁴

Certains matériaux hybrides organiques-inorganiques s'auto-organisent avec plusieurs couches inorganiques. Une présentation schématique de ces structures est montrée sur la **Figure I.12**. C'est le cas des matériaux 2D de formule générale $(\text{RNH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{m-1}[\text{M}_m\text{X}_{3m+1}]$ où m représente le nombre de couches inorganiques. Pour $m = 1$, on retrouve les matériaux hybrides 2D $(\text{R-NH}_3)_2\text{MX}_4$. On passe continûment de la structure 2D à la structure 3D en faisant varier le paramètre m. Pour m quelconque, on a une structure 2D composée de m feuillets inorganiques séparés d'un feuillet organique. Lorsque

m est très grand, on retrouve la structure 3D. Le nombre de couches détermine l'épaisseur de la partie inorganique et donc la largeur du puits ce qui introduit de nouvelles propriétés excitoniques dans ces matériaux. Parmi les composés multi-couches synthétisés, nous citons à titre d'exemple $(C_6H_{13}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2Br_7$ ⁴⁵ et $(C_4H_9SCH_2NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ ⁴⁶

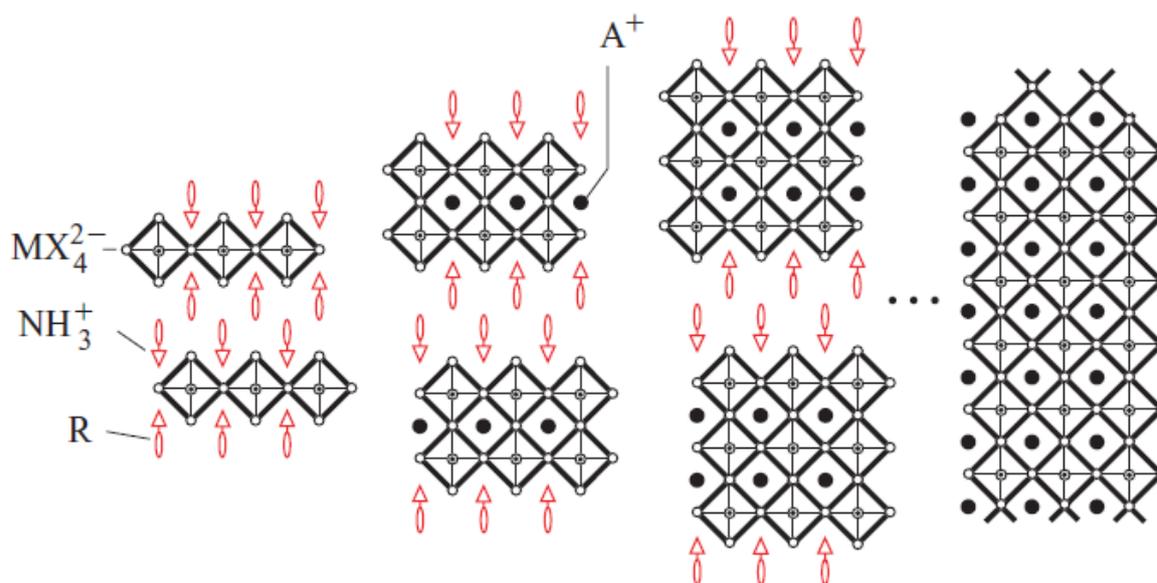


Figure I.12 : Schéma de structures des matériaux hybrides en multicouches de formule générale $(R-NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}[M_mX_{3m+1}]$ ($m \geq 1$).⁴⁴

Les matériaux hybrides bidimensionnels (2D) présentent des structures en multi-puits quantiques dans lesquelles les excitons (ou généralement les porteurs) se trouvent confinés. Ces excitons présentent une énergie de liaison très élevée, qui peut atteindre jusqu'à 540 meV,^{47,48} (beaucoup plus grande que l'énergie thermique à température ambiante ($k_bT = 26$ meV)), en raison de l'effet de confinement quantique (ou spatial) et diélectrique.

- **Confinement quantique** : En raison de l'effet de confinement quantique, la force coulombienne entre l'électron et le trou devient plus forte, ce qui entraîne une énergie de liaison de l'exciton plus élevée.⁴⁹ Par exemple, pour un modèle dépourvu de discordance diélectrique entre les couches organique et inorganique, l'énergie de liaison de l'exciton passe de 29 à 116 meV en passant de 3D à 2D dans une structure d'iodure de plomb (II).⁵⁰ Les matériaux hybrides organiques-inorganiques 2D constituent des structures nanométriques semi-conductrices auto-organisées obtenus par assemblage alterné des feuillets inorganiques (puits) avec les couches organiques (barrières). Le cristal peut être considéré comme une structure à multi-puits quantique, où les composantes organiques et

inorganiques peuvent être sélectionnées de manière à permettre d'obtenir un système à puits quantiques de type-I ou de type-II (**Figure I.13**). Par exemple, le matériau hybride AEQTPbX₄ (X = Cl),⁵¹ l'état d'énergie le plus faible pour les électrons et les trous se trouvent sur les couches organiques. Dans ce cas le matériau est de type I. En revanche, lorsque l'halogène passe de X = Cl à Br et I, la bande de valence doit se déplacer vers le haut, ainsi, les électrons et les trous se trouvent sur différentes composantes de la structure, ainsi le matériau est de type-II. Liu et al.⁵² ont également montré que l'interface entre les parties organiques et inorganiques au sein d'un même hybride AE₄TPbBr₄⁵² peut être modulées, permettant de choisir entre différents alignements de niveaux d'énergie de type-I et de type-II.

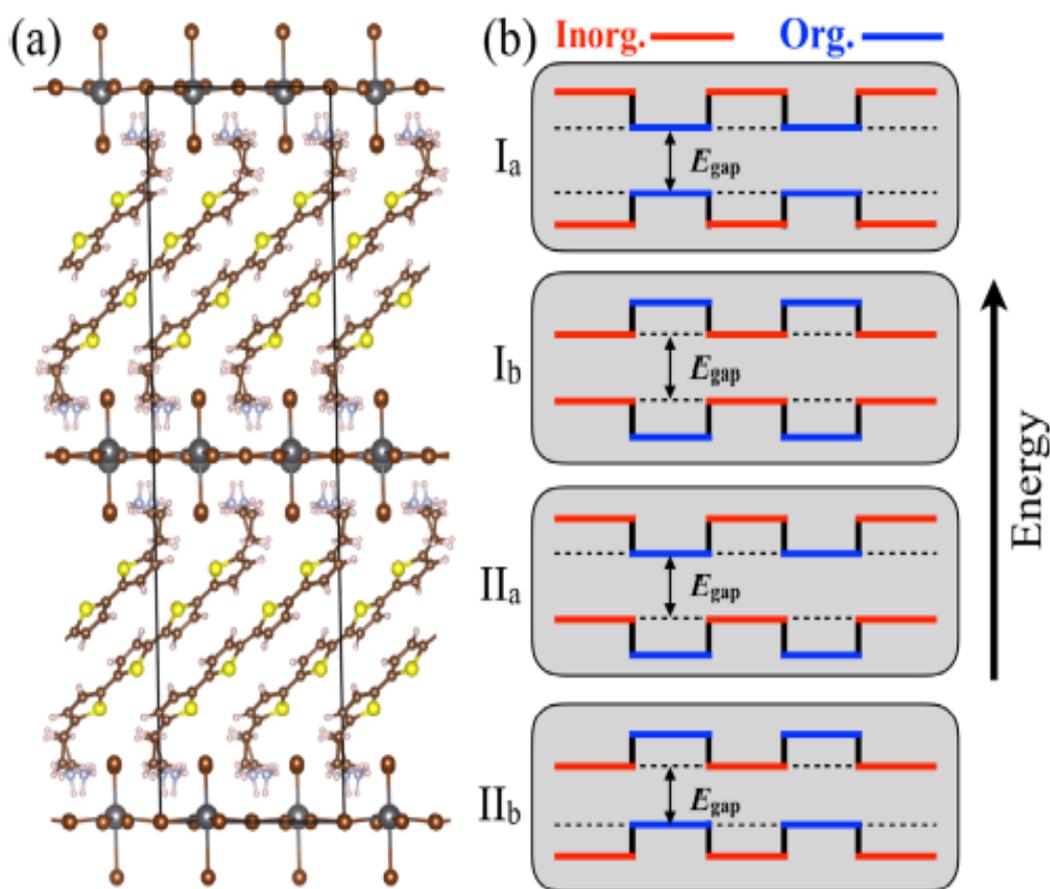


Figure I.13 : (a) Structure cristalline du composé OIH 2D AE₄TPbBr₄. (b) Schémas de niveaux d'énergie possibles (I_a, I_b, II_a, II_b) d'un assemblage alterné des feuillets inorganiques avec les couches organiques d'un matériau hybride organique-inorganique ; la bande interdite est indiquée par des flèches et des lignes pointillées.⁵²

- **Confinement diélectrique** : Le confinement diélectrique dépend du contraste entre les constantes diélectriques du puits et de la barrière. Lorsque la constante diélectrique des barrières est bien plus faible que celle du puits, l'écrantage de l'interaction entre un électron et un trou confiné dans le puits peut être considérablement réduit. Ainsi, l'énergie de liaison de l'exciton peut prendre des valeurs très élevées. Cet effet existe dans les puits quantiques inorganiques, mais il se manifeste peu en raison de la faible différence de contraste diélectrique entre le matériau barrière et le matériau puits (de l'ordre de 10% dans les puits quantiques GaAs/Al_xGa_{1-x}As). Dans les matériaux hybrides 2D, le contraste entre la constante diélectrique de la partie organique ($\epsilon_b = 2.4$) et la partie inorganique ($\epsilon_p = 6.1$) est très élevé.⁵³ Il est donc nécessaire de prendre en compte cet effet pour expliquer les très grandes énergies de liaisons mesurées.

Les recherches portant sur les hybrides organiques-inorganiques sont considérablement augmentées ces dernières années en raison de leurs propriétés optoélectroniques uniques et de leur stabilité supérieure à celles des pérovskites 3D. Les premières observations concernant les hybrides 2D remontent aux années 1980,^{54,55} lorsque des cations organiques ammonium à longue chaîne alkyle ont été utilisés entre les couches inorganiques. Ces matériaux peuvent être ajustés à travers plusieurs voies (nombre de couches, halogène, cation métallique et le type de cation organique). Pour mettre en évidence, en 2016, Yuan et al.⁵⁶ ont rapporté une série de matériaux hybrides 2D de formule chimique $(RNH_3)_2(CH_3NH_3)_nPb_nBr_{3n+1}$ avec une émission ajustable allant du bleu au vert vif. Réduire le nombre de couches n augmente simultanément l'énergie de liaison de l'exciton en raison de l'effet de confinement diélectrique et quantique. D'autre part, Aharon et al.⁵⁷ ont synthétisé des hybrides mixtes 2D $(C_8H_{17}NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3(I_xBr_{1-x})_{10}$ avec $0 < x < 1$. Ils ont trouvé une forte émission avec des intervalles contrôlés entre 1.9 eV et 2,26 eV par échange d'halogène d'iodure en bromure. De plus, remplacer la partie organique inerte optiquement par des molécules conjuguées pour induire un transfert d'énergie/charge entre les parties organiques et inorganiques a été déjà rapporté.^{58,59}

Plusieurs études portent sur des hybrides organiques-inorganiques 2D sans plomb. Par exemple, Cheng et al.⁶⁰ ont synthétisé un matériau hybride 2D $(PEA)_2Ge_{1-x}Sn_xI_4$ (où $PEA = C_6H_5CH_2CH_2NH_3^+$). Ils ont trouvé que l'énergie gap diminue linéairement avec

l'augmentation du rapport Sn/Ge et le composé $(\text{PEA})_2\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_4$ possède la plus petite bande interdite ($E_g = 1,95$ eV) qui peut être adaptée aux applications photovoltaïques. En 2014, l'utilisation des matériaux hybrides 2D dans le domaine photovoltaïque a été rapportée par Smith et ses collaborateurs. Même si l'efficacité de ces cellules solaires est faible, leur stabilité chimique et leur résistance à l'humidité en faisaient des candidats prometteurs pour remplacer les pérovskites 3D dans les cellules solaires.⁵ Après cela, des efforts énormes ont été déployés pour améliorer les performances des hybrides 2D dans les cellules photovoltaïques et un respectable rendement quantique 12,52% a été atteint.⁶¹

Outre les cellules photovoltaïques, les matériaux hybrides organiques-inorganiques ont attiré une grande attention et ils ont montré un grand potentiel pour des futurs émetteurs à grande pureté de couleurs LED. Dans les années 1990, Saito et al.^{62,63} ont exploré l'utilisation des hybrides 2D dans les dispositifs électroluminescents. Très récemment, Zhao et al.⁶⁴ ont fabriqué une LED avec 2D/ 3D pérovskite et avec un rendement quantique proche de 100%.

Très récemment, l'émission de lumière blanche a été découverte pour la première fois en 2014 par Dohner et ses collaborateurs,^{2,3} qui a exploré le potentiel des matériaux hybrides 2D ondulés, $(\text{N-MEDA})\text{PbBr}_4$ et $(\text{EDBE})\text{PbX}_4$ (**Figure I.14**) (N-MEDA = N¹-méthyléthane-1,2-diammonium; EDBE = 2,2'-(éthylènedioxy) bis (éthylammonium); X= Cl et Br), en tant qu'émetteur de lumière blanche. En effet, l'émission de lumière blanche par les structures 2D ondulées peut être analogue à la lumière solaire, ce qui les rend extrêmement intéressantes dans les dispositifs optoélectroniques et plus particulièrement pour des LED émettant de la lumière blanche (WLED). Ce groupe a émis l'hypothèse que l'émission provient d'excitons auto-piégés par les déformations du réseau élastique. Le fort couplage vibronique entre les excitons et le réseau peut provoquer une large émission vu que l'état excité est fortement déformé par rapport à l'état fondamental. Les feuilles ondulées de la partie inorganique peuvent permettre une plus grande distorsion du réseau et par conséquent un plus fort couplage électron-phonon.

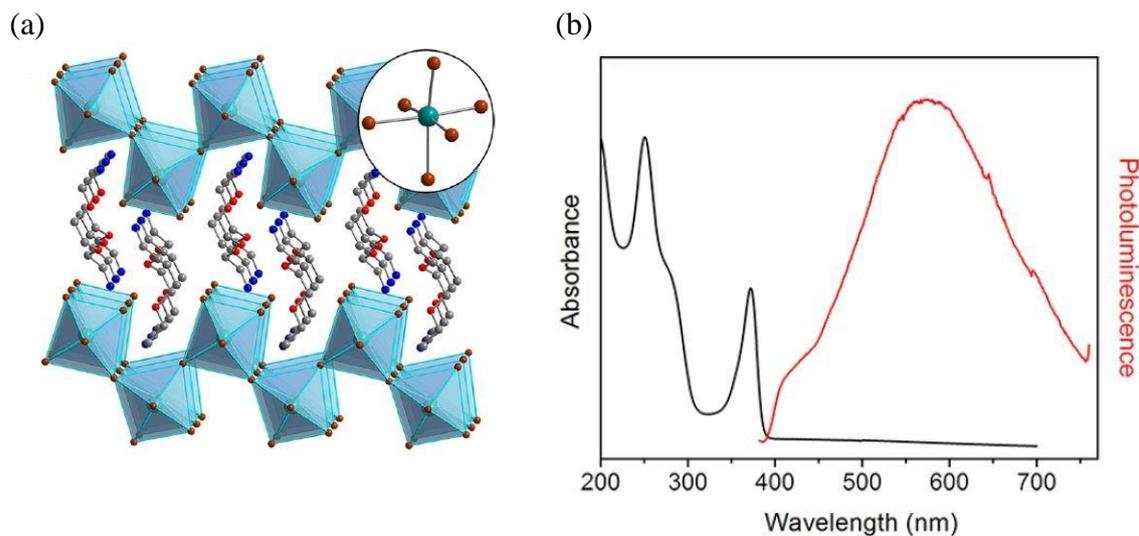


Figure I.14 : (a) Structure cristalline et (b) spectre de photoluminescence du composé (EDBE)PbBr₄.³

Contrairement aux pérovskites 3D ABX₃ qui n'émettent que des excitons libres, les matériaux hybrides 2D ondulés peuvent émettre simultanément des excitons libres et des excitons auto-piégés. L'émission qui provient d'excitons auto-piégés est très large en raison de la distorsion de la structure d'état excitée par rapport à l'état fondamental.⁶⁵⁻⁶⁷ Les couleurs d'émission blanche peuvent être réglées d'une lumière blanche «froide» à «chaude» en modifiant les cations organiques (**Figure I.15.a**)⁶⁸ et les halogènes (**Figure I.15.b**).² À ce jour, le (EDBE)PbBr₄ présente le plus haut rendement quantique allant jusqu'à 9% dans les « bulk single crystals » et jusqu'à 18% dans les « microscale crystals ».

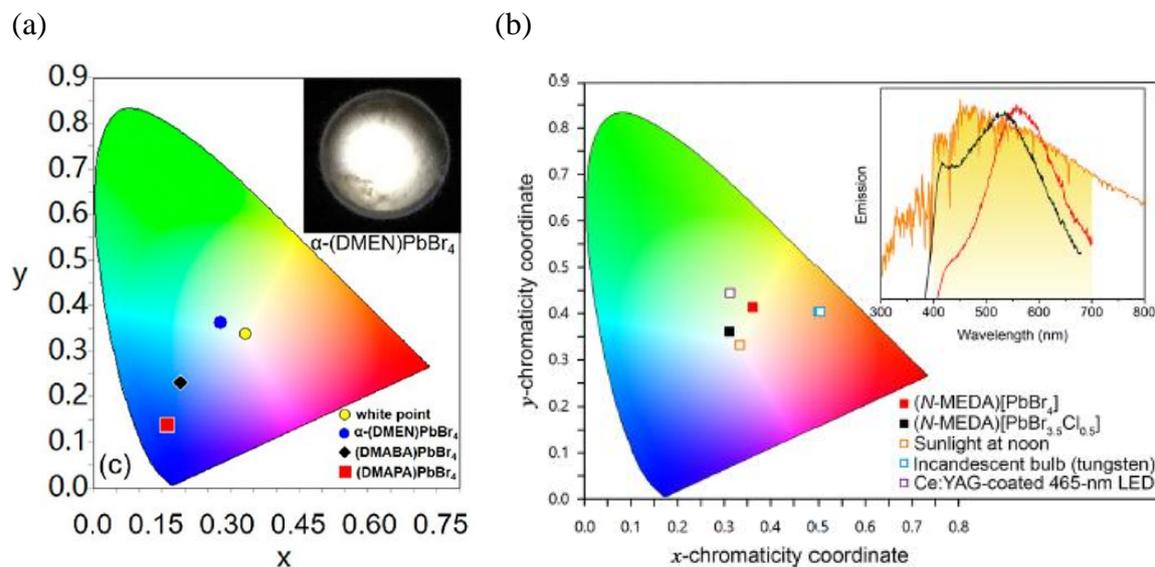


Figure I.15 : (a) Coordonnées CIE du composé α -(DMEN) PbBr_4 (0.28, 0.36), (DMAPA) PbBr_4 (0.17, 0.16), (DMABA) PbBr_4 (0.20, 0.26) et point blanc (0.33, 0.33) dans le diagramme de chromaticité de l'espace colorimétrique de 1931. image insérée: émission de lumière blanche de α - (DMEN) PbBr_4 sous une excitation à 365 nm.⁶⁸ (b) Diagramme de coordonnées chromatiques de certains émetteurs de lumière blanche ; image insérée: spectre solaire avec la région visible ombrée en jaune (trait orange) et les spectres d'émission de (N-MEDA) PbBr_4 (trait rouge) et (N-MEDA) $\text{PbBr}_{3.5}\text{Cl}_{0.5}$ (trait noir).²

Yanguï et ses collaborateurs⁶⁹ (sous la direction de Pr. Kamel Boukheddaden « Groupe d'Etudes de la Matière Condensée (GEMaC), CNRS, Université de Versailles Saint Quentin-en-Yvelines », Pr. Smail Triki « Laboratoire de Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique, CNRS, Université de Bretagne Occidentale » et Pr. Younes Abid « Laboratoire de Physique Appliquée (LPA), Faculté des Sciences de Sfax » ont découvert une nouvelle propriété des matériaux hybrides 2D qu'est l'émission de la lumière blanche. Ils ont synthétisé un nouveau composé $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbBr}_4]$ qui émettait de la lumière blanche, sous irradiation dans l'ultraviolet. Ce matériau qui absorbe à 3,19 eV, présente une émission très large dont le maximum se situe à 2 eV, à température ambiante.

Hu et al.⁶⁷ ont validé le mécanisme d'émission en utilisant la spectroscopie ultra-rapide. La formation d'excitons auto-piégés a été soutenue comme résultat d'une distorsions structurales de la couche inorganique quantifiées en termes de longueurs de liaison Pb-X (λ_{oct}) et d'angles de liaison X-Pb-X (σ_{oct}) des octaèdres d'halogénure de plomb.^{5,66} Kanatzidis et ses collaborateurs ont également observé un élargissement de l'émission de PL dont il est

proportionnel à l'augmentation de la distorsion octaédrique PbBr_6 dans les couches 2D ondulées.⁶⁸

I.6.3. Les matériaux unidimensionnels (1D)

Dans les matériaux 1D, les octaèdres inorganiques MX_6 peuvent former des chaînes via deux sommets en commun, un bord en commun⁷⁰, ou face en commun.⁷¹ Il est aussi possible d'avoir, dans une même structure, une combinaison de ces différentes configurations.⁷² Leurs configurations peuvent être linéaires ou en zigzag, et leurs formules chimiques sont variables en fonction de la manière de connexion et des cations organiques choisis.

Le premier matériau hybride 1D a été rapporté dans les années 1990, lorsque Mitzi et ses collaborateurs^{44,73,74} ont préparé une famille de matériaux hybrides $[\text{NH}_2\text{C}(\text{I})=\text{NH}_2]_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_m\text{Sn}_m\text{I}_{3m+2}$. Pour $m=1$, le matériau passe d'une structure 2D à une structure 1D dont les octaèdres SnI_6 partagent deux sommets (**Figure I.16.a**). Récemment, Kanatzidis et al.⁷⁵ ont montré qu'un monocristal peut être constitué de deux types de chaînes 1D (**Figure I.16.b**).

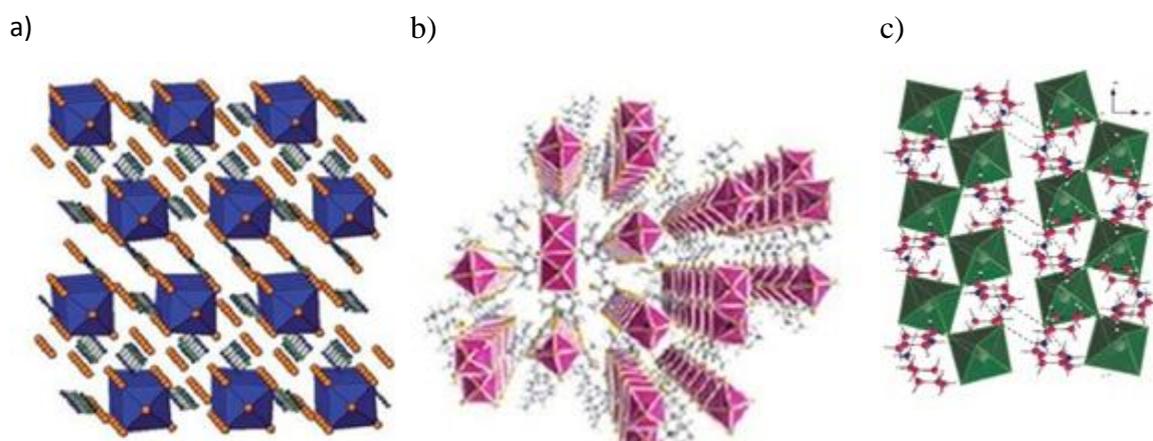


Figure I.16 : (a) Des chaînes 1D dont les octaèdres SnI_6 mettent en commun deux sommets. (b) Structure cristalline du composé $(2,6\text{-dmpz})_3\text{Pb}_2\text{Br}_{10}$ ($2,6\text{-dmpz}=2,6\text{-diméthylpipérazine}$), constituée de deux types de chaînes 1D.⁷⁵ (c) $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N})_2[\text{BiBr}_5]$ (chaîne en zigzag).⁷⁶

On peut noter que les matériaux 1D ont regagné un grand intérêt au cours des deux dernières années depuis la découverte en 2017 et pour la première fois l'émission de la lumière blanche dans le composé $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})\text{PbBr}_4$ par yuan et al.⁷⁷ (**Figure I.17 a et b**). Les octaèdres inorganiques mettent en commun un bord avec chaque octaèdre voisin pour former

des chaînes $[\text{PbBr}_4^{2-}]$ entourées par les cations organiques $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}^{2+}$. Cette structure peut être considérée comme l'assemblage de fils quantiques sous la forme noyau-coquille. Sous une excitation UV, « bulk single crystal » et « microscale crystals » présentent une émission de lumière blanche centrée en 475 nm avec une largeur à mi-hauteur de 157 nm avec un rendement quantique mesuré d'environ 20% et 12%, respectivement. L'origine de cette émission est le fort confinement quantique dans la structure 1D et la formation d'excitons auto-piégés. Malgré que l'émission de la plupart des précédents matériaux hybrides rapportés dans la littérature sont indépendants de l'excitation, en remplaçant Br par Cl, le composé 1D $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})\text{PbCl}_4$ ⁷⁸ présente une émission très large qui dépend de l'excitation, du vert bleuâtre au jaune (**Figure I.17 c**).

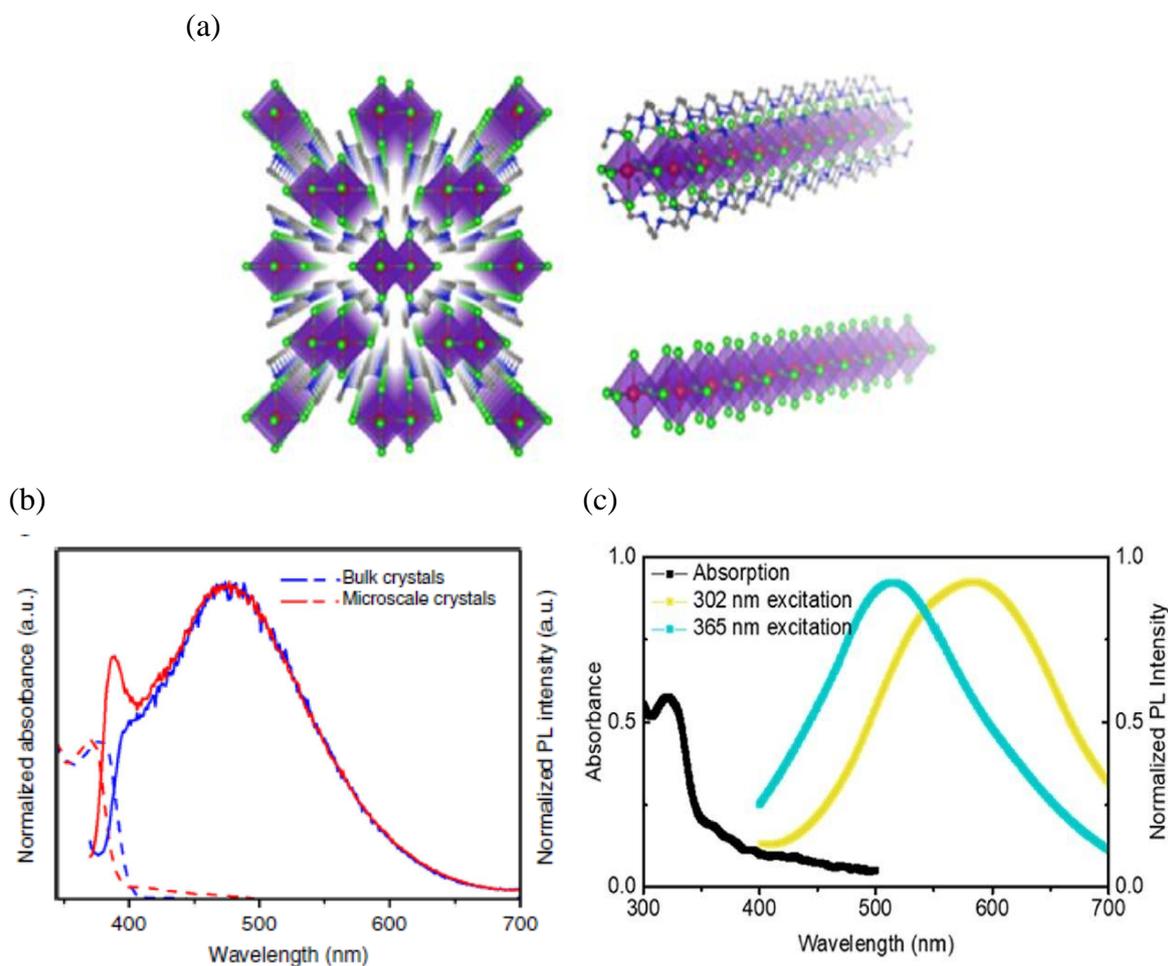


Figure I.17 : (a) Structure cristalline du composé 1D $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})\text{PbBr}_4$.⁷⁷ (b) Spectres d'absorption et d'émission sous une excitation 360 nm du $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})\text{PbBr}_4$ mesurée sur le bulk et sur la couche mince à la température ambiante.⁷⁷ (c) Spectre d'absorption et d'émission du composé $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})\text{PbCl}_4$ sous une excitation à 365 nm et 302 nm.⁷⁸

Très récemment, Barkaoui et al.⁷⁹ (notre laboratoire) ont synthétisé un nouveau composé hybride $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ qui possède une émission large centrée en 536 nm. L'origine de cette émission est dû à la recombinaison radiative des excitons auto-piégés associée à la distorsion structurale de l'octaèdre $PbBr_6$. Les coordonnées CIE qu'il présente (0.32, 0.37) sont très proches de celles de l'émission de la lumière blanche pure (0.33, 0.33) avec un rendement quantique atteignant les 11%. Pour résoudre le problème de la toxicité du Pb, les chercheurs ont synthétisé des matériaux hybrides 1D contenant d'autres métaux ayant une structure électronique similaire à celle du Pb, notamment Bi, Sn et Sb. Dammak et al.⁷⁶ (notre laboratoire) ont synthétisé un matériau hybride organique-inorganique 1D $(C_6H_{14}N)_2[BiBr_5]$ par la technique d'évaporation lente du solvant à température ambiante (**Figure I.16.c**). Le composé possède une forte émission bleue à 457 nm, attribuée à la recombinaison radiative des excitons fortement liés. D'autre part, Mousdis et ses collaborateurs⁸⁰ ont synthétisé une série de matériaux $[CH_3SC(NH_2)_2]_2SbX_5$. La structure consiste à des chaînes en zigzag contenant des octaèdres SbX_6 qui partagent le sommet et les cations organiques $CH_3SC(NH_2)^{2+}$ se trouvent dans les cavités séparant les chaînes inorganiques. Malgré que les valeurs E_g sont plus supérieures dans le composé $[CH_3SC(NH_2)_2]_2SbX_5$ par rapport au pérovskite hybride $MAPbI_3$ et un rendements plus faibles, cette série de matériaux non-toxiques sont plus stables, ce qui en fait de bons candidats pour les dispositifs optoélectroniques, notamment dans le domaine photovoltaïque.

I.6.4. Les matériaux zéro-dimensionnels (0D)

Pour les matériaux hybrides 0D, les anions octaédriques sont complètement isolés et entourés par les cations organiques pour former des boîtes quantiques. La formule chimique générale est ABX_3 ou A_4BX_6 , où A représente les cations organiques et BX_6 représente les octaèdres inorganiques. À part les octaèdres inorganiques, les boîtes quantiques peuvent également être obtenues à base d'autres polyèdres, tels que des pyramidaux,⁸¹ tétraédriques⁸² et seesaw.⁸³

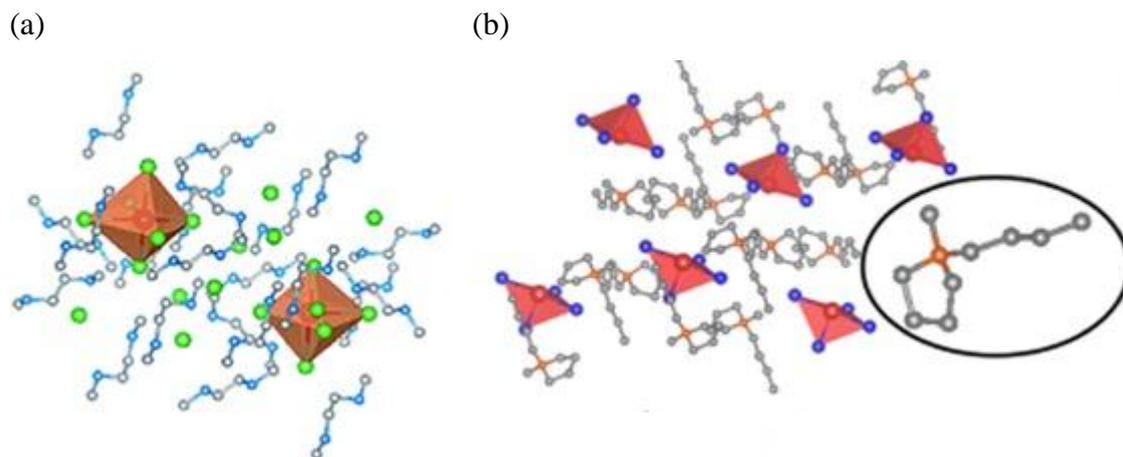


Figure I.18 : (a) Des octaèdres inorganiques $[\text{SnBr}_6]^{4-}$ isolés et entourés par des cations organiques $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})^+$.⁸⁴ (b) Des ions SnBr_4^{2-} isolés et entourés par des cations organiques $\text{C}_9\text{NH}_{20}^+$.⁸³

Le premier matériau hybride émetteur de lumière blanche a été découvert par Teunis et al.⁸⁵ en 2016. Le composé $(\text{MAPbCl}_x\text{Br}_{3-x})$ possède une émission très large couvrant une grande partie de la région visible du spectre solaire avec un rendement quantique très important de $\sim 12\%$ et une durée de vie 20 ns. Cette émission blanche pure a été obtenue en manipulant la chimie de surface et en effectuant une substitution contrôlée des halogènes. En 2017, Zhou et al.⁸⁴ ont synthétisé une série de matériaux hybrides organiques-inorganique 0D de formule chimique $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{X})_4\text{SnX}_6$ ($\text{X} = \text{Br}$ ou I) (**Figure I.18.a.** et **Figure I.19.a.**). Ces matériaux ont montré une large bande d'émissions à large bande ($\text{FWHM} > 100$ nm) avec une efficacité quantique (PLQE) proche de l'unité. L'origine de cette émission est due à la réorganisation rapide des états excités. Ensuite, en 2017, Dammak et al.⁸⁶ (notre laboratoire) ont synthétisé un nouveau matériau 0D émetteur de lumière blanche. Il s'agit de $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})[\text{SnCl}_6]\text{H}_2\text{O}$ qui présente une large bande d'émission centrée en 592 nm et ayant 180 nm comme largeur à mi-hauteur. Le groupe a émis l'hypothèse que la bande large produit à travers un transfert d'énergie non-radiatif entre les cations organiques et les octaèdres SnCl_6 . Par ailleurs, un matériau hybride 0D $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{SnBr}_4$ qui possède une structure très rare a été découvert par Zhou et al.⁸³ (**Figure I.18.b** et **Figure I.19.b.**). Ce composé possède une émission très large centrée en 695 nm avec un grand décalage de Stokes de 332 nm et un bon rendement quantique 46%. Ce matériau est l'un des plus grands décalages de Stokes à avoir jamais été rapporté. Les propriétés optiques uniques de ce matériau hybride sont attribuées à deux facteurs principaux : la structure 0D permet de présenter les propriétés intrinsèques de SnBr_4^{2-} , la structure de la boîte quantique permet une

déformation structurale prononcée de l'état excité. Vu que le rendement quantique est très élevé, l'émission est très large avec le grand décalage de Stokes, ces matériaux hybrides 0D sont d'excellents candidats pour une utilisation en tant que diode électroluminescentes.

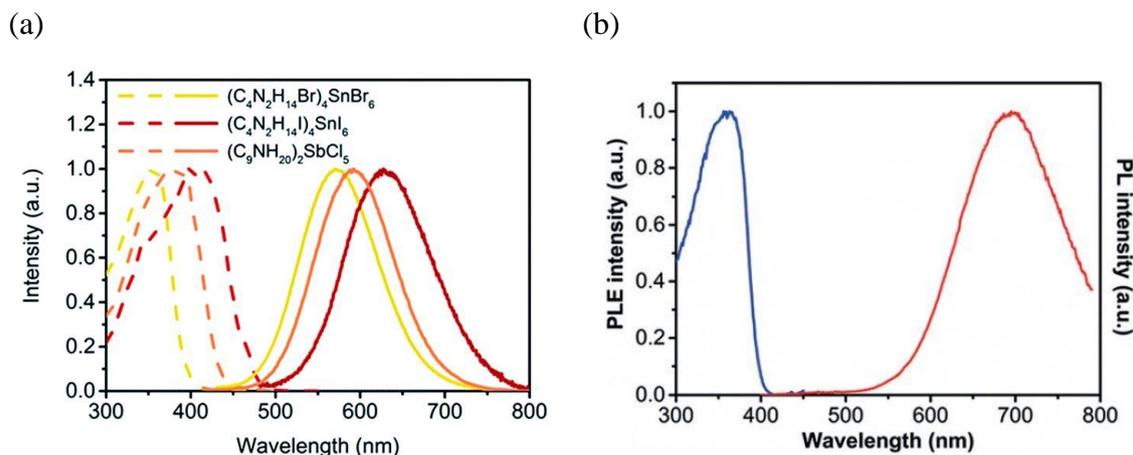


Figure I.19 : (a) Fortement Stokes décalé émission et excitation à large bande spectres de $(C_4N_2H_{14}X)_4SnX_6$ ($X = Br, I$).⁸⁴ (b) Spectres d'excitation et d'émission de $(C_9NH_{20})_2SnBr_4$ mesurée sur le bulk.⁸³

En ce qui concerne les applications des hybrides 0D dans le domaine photovoltaïque, quelques travaux ont démontré que les matériaux hybrides 0D à base de Sb^{3+} et de Bi^{3+} étaient utilisés dans les cellules solaires.⁸⁷⁻⁸⁹ Les rendements rapportés n'étaient pas efficaces par rapport de ceux rapportés pour les pérovskites 3D, en raison de la forte localisation des charges sur la partie inorganique.

I.7. Applications potentielles des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les intéressantes propriétés optiques exhibées par les matériaux hybrides organiques-inorganiques, avec le potentiel pour les techniques de synthèse simples et peu coûteuses, leur confèrent un grand intérêt dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques tels que les diodes émettrices de lumière "LED" (Light Emitting Diode). Bien que les hybrides d'halogénures métalliques organiques de faible dimension soient relativement plus stables que les pérovskites 3D ABX_3 , ils sont encore moins stables que les semi-conducteurs inorganiques conventionnels. En outre, les mécanismes de dégradation détaillés pour les hybrides d'halogénures métalliques organiques de faible dimension n'ont pas été entièrement compris en raison des recherches limitées sur les matériaux et la stabilité des dispositifs.

I.7.1. OILED (Organique-Inorganique LED)

Comme la civilisation humaine est passée par la révolution de l'information, la technologie d'affichage a été désignée comme une technologie de base permettant de rendre la vie quotidienne plus confortable. Le désir de l'être humain de voir les choses d'une manière plus vivement dans les écrans a considérablement augmenté. Dans cet aspect, la tendance majeure de la technologie d'affichage évolue d'une haute résolution et efficacité vers une pureté de couleur plus élevée afin d'obtenir des couleurs naturelles vives. Des recherches sur de nouveaux matériaux émetteurs capables d'émettre de la lumière avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) étroite ont été tentées. Les émetteurs inorganiques en boîte quantiques (QD) à spectre étroit (FWHM~30 nm) ont été étudiés de manière significative à la suite d'émetteurs organiques (FWHM > 40 nm). Cependant, la sensibilité de la pureté de la couleur via la taille des particules, la difficulté du contrôle de l'uniformité de la taille des particules et le coût élevé des matériaux inorganiques QD émetteurs retardent leur progrès pour une utilisation étendue dans l'industrie. Par conséquent, il convient de développer de nouveaux émetteurs avec une pureté de couleur plus élevée insensible à la taille et à faible coût. Parmi les nombreux candidats, les matériaux hybrides organique-inorganique ont attiré une grande attention et ils ont montré un grand potentiel pour des futurs émetteurs à grande pureté de couleurs (FWHM < 20 nm) (**Figure I.20**).

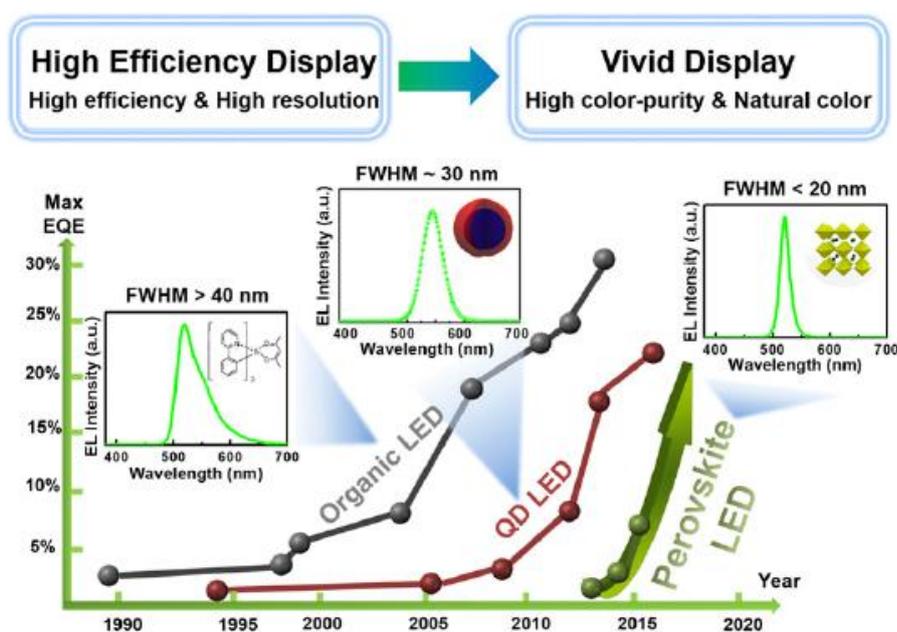


Figure I.20 : Evolution de l'efficacité quantique et de la largeur à mi-hauteur pour les matériaux organiques, inorganiques et hybrides.⁹⁰

Les LED à base d'OIH ont été mises en évidence pour la première fois dans les années 1990, en utilisant un composé bidimensionnel (2D) à base d'iodure de plomb, possédant une chaîne organiques longue.^{53,62,63,91} L'énergie de liaison des excitons est très grande à basse température, mais l'intensité de la photoluminescence (PL) diminue d'une façon dramatique avec l'augmentation de la température. Ainsi, les LED à base de OIH n'ont pas attiré beaucoup d'attention puisque l'électroluminescente (EL), provenant de la recombinaison radiative d'électron et de trou, n'a été observés qu'à basse température (< 110 K).^{53,62,63,91} Les LED à base d'OIH présentant une électroluminescente à température ambiante ont été fabriquées pour la première fois en 1999 à l'aide d'un matériau tridimensionnel (3D) possédant une molécule organique de formule (H₂NC₂H₄C₁₆H₈S₄-C₂H₄NH₂) avec une efficacité quantique externe (EQE_{max}) égal à 0,11%.⁹² Cependant, l'émission obtenue ne provient pas de la partie inorganique mais elle provient de la partie organique. Ainsi, les LED à base de OIH ont montré une très faible pureté de couleur (FWHM ≥ 100 nm) par rapport aux LED QD inorganiques⁹³⁻⁹⁶ et un rendement d'électroluminescence inférieur à celles des LED organiques (OLED).⁹⁷⁻⁹⁹ Par conséquent, le développement de des émetteurs à base d'OIH a été retardé, tandis que les émetteurs organiques et les émetteurs de QD inorganiques ont fait l'objet d'études approfondies pendant 27 et 22 ans, respectivement. En 2012, les premiers émetteurs à base d'OIH, CH₃NH₃PbBr₃ (3D), ont été rapportés et la possibilité des matériaux HOI en tant qu'émetteurs a été redécouverte.¹⁰⁰ Depuis 2014, la recherche sur les émetteurs hybrides organiques-inorganiques s'est intensifiée et s'est concentrée sur l'obtention d'un rendement élevé en photoluminescence et en électroluminescence.⁹⁰

I.7.2. WLED (White LED)

La demande mondiale d'énergie, qui ne cesse pas de croître, conduit à la nécessité de découvrir des matériaux très efficaces permettant d'économiser de l'énergie dans les applications d'éclairage à l'état solide SSL (Solid-State Lighting), telles que les diodes électroluminescentes (LEDs).^{101,102} Dans ce contexte, les matériaux émettant une lumière blanche et leurs utilisations dans la fabrication des LEDs constituent le moyen le plus efficace de réduire la consommation énergétique mondiale. Actuellement, les LEDs émettant de la lumière blanche sont préparées par: (i) un mélange de luminophores organiques émettant une seule longueur d'onde,¹⁰³ et (ii) la construction de multicouches films composés

d'un semi-conducteur boîte quantique émettant à la fois des couleurs bleues, vertes et rouges.^{104,105} Cependant, le processus d'auto-absorption entre les différents phosphores organiques réduit l'efficacité du dispositif. Des semi-conducteurs (par exemple, le CdSe) possèdent une lumière blanche, mais ils nécessitent des méthodes de synthèse coûteuses, compliquées et à haute température.^{106,106} Récemment, il a été démontré que l'émission de la lumière blanche peut être aussi observé,^{2,3} dans des matériaux hybrides organiques-inorganiques à partir d'un spectre de photoluminescence très large qui peut couvrir tout ou presque le spectre visible. Ces matériaux vont élargir non seulement la recherche sur SSL, mais faciliter également la fabrication peu coûteuse des LEDs. Plusieurs groupes ont consacré beaucoup d'effort dans le développement de ce genre de matériaux qui ne concerne que les composés de faible dimensionnalité. La **Figure I.21** montre une image d'une LED blanche à pompage UV.

(a)



(b)

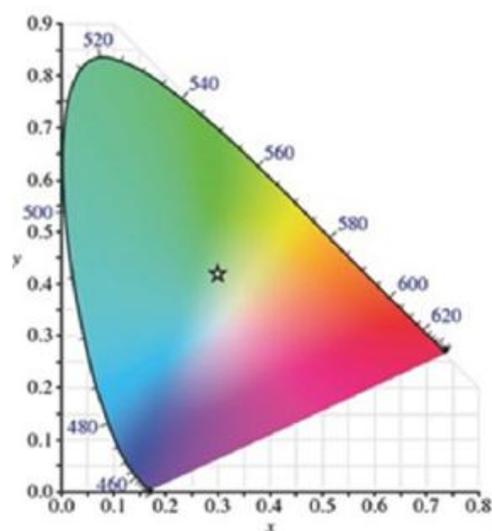


Figure I.21 : (a) Image d'une LED blanche à pompage UV de (EDBE)PbBr₄ et (b) les coordonnées CIE de la LED blanche.¹⁰⁷

I.8. Conclusion

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont capables non seulement de combiner des caractéristiques fascinantes des molécules organiques et inorganiques dans un seul composé mais également conférer de nouveau comportement. Les propriétés optiques intéressantes exhibées par ces matériaux hybrides, avec le potentiel pour les techniques de synthèse simples et peu coûteuses, leur confèrent un grand intérêt dans la fabrication de

dispositifs optoélectroniques tels que les diodes émettrices de lumière "LED". Ces matériaux ont montré un grand potentiel pour des émetteurs à grande pureté de couleurs (FWHM < 20 nm). Récemment, il a été démontré que l'émission de la lumière blanche peut être aussi observée. Plusieurs groupes de recherches ont consacré beaucoup d'effort dans le développement de ce genre de matériaux qui ne concerne que les composés de faible dimensionnalité. Dans ce contexte, nous avons synthétisé deux matériaux hybrides qui présentent une large bande d'émission, à savoir l'ABTPbCl₃ et la (Mélamine)PbCl₄. Les différentes techniques expérimentales et théoriques qui vont nous aider à caractériser ces matériaux synthétisés sont présentées dans le **chapitre II**. Les **chapitres III et IV** exposent les nouveautés ajoutées à l'état de l'art des connaissances actuelles sur les matériaux hybrides organiques-inorganiques.

I.9. Références bibliographiques

- ¹ N.K. Kumawat, X.-K. Liu, D. Kabra, and F. Gao, *Nanoscale* **11**, 2109 (2019).
- ² E.R. Dohner, E.T. Hoke, and H.I. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1718 (2014).
- ³ E.R. Dohner, A. Jaffe, L.R. Bradshaw, and H.I. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13154 (2014).
- ⁴ S. Wang, Y. Yao, Z. Wu, Y. Peng, L. Li, and J. Luo, *J. Mater. Chem. C* **6**, 12267 (2018).
- ⁵ I.C. Smith, E.T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M.D. McGehee, and H.I. Karunadasa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 11232 (2014).
- ⁶ D.H. Cao, C.C. Stoumpos, O.K. Farha, J.T. Hupp, and M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7843 (2015).
- ⁷ M. Yuan, L.N. Quan, R. Comin, G. Walters, R. Sabatini, O. Voznyy, S. Hoogland, Y. Zhao, E.M. Beauregard, P. Kanjanaboos, Z. Lu, D.H. Kim, and E.H. Sargent, *Nature Nanotech* **11**, 872 (2016).
- ⁸ A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- ⁹ C. Zhou, H. Lin, Q. He, L. Xu, M. Worku, M. Chaaban, S. Lee, X. Shi, M.-H. Du, and B. Ma, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **137**, 38 (2019).
- ¹⁰ H. Lin, C. Zhou, Y. Tian, T. Siegrist, and B. Ma, *ACS Energy Lett.* **3**, 54 (2018).
- ¹¹ D.-K. Seo and R. Hoffmann, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **102**, 23 (1999).

- ¹²E. U. Rafailov, Ed., *The Physics and Engineering of Compact Quantum Dot-Based Lasers for Biophotonics* (Wiley, Weinheim, Germany, 2014), 264 Pp (n.d.).
- ¹³M. Slootsky, "Manipulating Light in Organic Thin-Film Devices," PhD Thesis (The University of Michigan, Ann Arbor, USA, 2014), 198 Pp. (n.d.).
- ¹⁴V.M. Agranovich, Yu.N. Gartstein, and M. Litinskaya, *Chem. Rev.* **111**, 5179 (2011).
- ¹⁵J. Wenus, R. Parashkov, S. Ceccarelli, A. Brehier, J.-S. Lauret, M.S. Skolnick, E. Deleporte, and D.G. Lidzey, *Phys. Rev. B* **74**, 235212 (2006).
- ¹⁶M. Hirasawa, T. Ishihara, T. Goto, K. Uchida, and N. Miura, *Physica B: Condensed Matter* **201**, 427 (1994).
- ¹⁷K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida, and N. Miura, *Solid State Communications* **127**, 619 (2003).
- ¹⁸G.C. Papavassiliou, *Progress in Solid State Chemistry* **25**, 125 (1997).
- ¹⁹G. Kieslich, S. Sun, and A.K. Cheetham, *Chem. Sci.* **5**, 4712 (2014).
- ²⁰K. Ema, M. Inomata, Y. Kato, H. Kunugita, and M. Era, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 257401 (2008).
- ²¹D.M. Arias-Rotondo and J.K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 5803 (2016).
- ²²L. Arnaut, S. Formosinho and H. Burrows, *Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity.*, Elsevier, Amsterdam, 2007 (n.d.).
- ²³T.J. Wax and J. Zhao, *J. Mater. Chem. C* **7**, 6512 (2019).
- ²⁴L. Yuan, W. Lin, K. Zheng, and S. Zhu, *Acc. Chem. Res.* **46**, 1462 (2013).
- ²⁵E.A. Jares-Erijman and T.M. Jovin, *Nat Biotechnol* **21**, 1387 (2003).
- ²⁶E. Lee, C. Kim, and J. Jang, *Chem. Eur. J.* **19**, 10280 (2013).
- ²⁷https://fr.wikipedia.org/wiki/Transfert_d%27%C3%A9nergie_entre_mol%C3%A9cules_fluorescentes
- ²⁸Th. Förster, *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948).
- ²⁹R.M. Clegg, in *Reviews in Fluorescence 2006*, edited by C.D. Geddes and J.R. Lakowicz (Springer US, Boston, MA, 2006), pp. 1–45.
- ³⁰D.L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics* **21**, 836 (1953).
- ³¹D. Weber, *Zeitschrift Für Naturforschung B* **33**, 1443 (1978).
- ³²C. Sanchez and B. Lebeau, *Pure Appl. Opt.* **5**, 689 (1996).
- ³³D.B. Mitzi and K. Liang, *Chem. Mater.* **9**, 2990 (1997).

- ³⁴ C. Eames, J.M. Frost, P.R.F. Barnes, B.C. O'Regan, A. Walsh, and M.S. Islam, *Nat Commun* **6**, 7497 (2015).
- ³⁵ A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- ³⁶ A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J.T.-W. Wang, S.D. Stranks, H.J. Snaith, and R.J. Nicholas, *Nature Phys* **11**, 582 (2015).
- ³⁷ Z. Guo, Y. Wan, M. Yang, J. Snaider, K. Zhu, and L. Huang, *Science* **356**, 59 (2017).
- ³⁸ T.M. Koh, K. Fu, Y. Fang, S. Chen, T.C. Sum, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, P.P. Boix, and T. Baikie, *J. Phys. Chem. C* **118**, 16458 (2014).
- ³⁹ M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J.-P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosconi, K.-H. Dahmen, F. De Angelis, A. Abate, A. Hagfeldt, G. Pozzi, M. Graetzel, and M.K. Nazeeruddin, *Nat Energy* **1**, 15017 (2016).
- ⁴⁰ V. Malgras, A. Nattestad, J.H. Kim, S.X. Dou, and Y. Yamauchi, *Science and Technology of Advanced Materials* **18**, 334 (2017).
- ⁴¹ A. Yangui, S. Pillet, A. Mlayah, A. Lusson, G. Bouchez, S. Triki, Y. Abid, and K. Boukheddaden, *The Journal of Chemical Physics* **143**, 224201 (2015).
- ⁴² D.G. Billing and A. Lemmerer, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **62**, m174 (2006).
- ⁴³ A. Lemmerer and D.G. Billing, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **62**, m597 (2006).
- ⁴⁴ D.B. Mitzi, S. Wang, C.A. Feild, C.A. Chess, and A.M. Guloy, *Science* **267**, 1473 (1995).
- ⁴⁵ Y. Tabuchi, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui, and K. Ishigure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 837 (2000).
- ⁴⁶ X.-H. Zhu, N. Mercier, A. Riou, P. Blanchard, and P. Frère, *Chem. Commun.* 2160 (2002).
- ⁴⁷ D.B. Straus and C.R. Kagan, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 1434 (2018).
- ⁴⁸ B. Saparov and D.B. Mitzi, *Chem. Rev.* **116**, 4558 (2016).
- ⁴⁹ J.A. Sichert, Y. Tong, N. Mutz, M. Vollmer, S. Fischer, K.Z. Milowska, R. García Cortadella, B. Nickel, C. Cardenas-Daw, J.K. Stolarczyk, A.S. Urban, and J. Feldmann, *Nano Lett.* **15**, 6521 (2015).
- ⁵⁰ S. Elleuch, T. Dammak, Y. Abid, A. Mlayah, and H. Boughzala, *Journal of Luminescence* **130**, 531 (2010).
- ⁵¹ T. Ishihara, M. Hirasawa, and T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 71 (1995).

- ⁵² C. Liu, W. Huhn, K.-Z. Du, A. Vazquez-Mayagoitia, D. Dirkes, W. You, Y. Kanai, D.B. Mitzi, and V. Blum, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 146401 (2018).
- ⁵³ T. Ishihara, X. Hong, J. Ding, and A.V. Nurmikko, *Surface Science* **267**, 323 (1992).
- ⁵⁴ Y.I. Dolzhenko, T. Inabe, and Y. Maruyama, *BCSJ* **59**, 563 (1986).
- ⁵⁵ T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto, *Solid State Communications* **69**, 933 (1989).
- ⁵⁶ Z. Yuan, Y. Shu, Y. Xin, and B. Ma, *Chem. Commun.* **52**, 3887 (2016).
- ⁵⁷ S. Aharon and L. Etgar, *Nano Lett.* **16**, 3230 (2016).
- ⁵⁸ H. Barkaoui, H. Abid, A. Yangui, S. Triki, K. Boukheddaden, and Y. Abid, *J. Phys. Chem. C* **122**, 24253 (2018).
- ⁵⁹ A. Yangui, S. Pillet, E.-E. Bendeif, A. Lusson, S. Triki, Y. Abid, and K. Boukheddaden, *ACS Photonics* **5**, 1599 (2018).
- ⁶⁰ P. Cheng, T. Wu, J. Liu, W.-Q. Deng, and K. Han, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 2518 (2018).
- ⁶¹ H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, C.C. Stoumpos, R. Asadpour, B. Harutyunyan, A.J. Neukirch, R. Verduzco, J.J. Crochet, S. Tretiak, L. Pedesseau, J. Even, M.A. Alam, G. Gupta, J. Lou, P.M. Ajayan, M.J. Bedzyk, M.G. Kanatzidis, and A.D. Mohite, *Nature* **536**, 312 (2016).
- ⁶² T. Hattori, T. Taira, M. Era, T. Tsutsui, and S. Saito, *Chemical Physics Letters* **254**, 103 (1996).
- ⁶³ M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 676 (1994).
- ⁶⁴ B. Zhao, S. Bai, V. Kim, R. Lamboll, R. Shivanna, F. Auras, J.M. Richter, L. Yang, L. Dai, M. Alsari, X.-J. She, L. Liang, J. Zhang, S. Lilliu, P. Gao, H.J. Snaith, J. Wang, N.C. Greenham, R.H. Friend, and D. Di, *Nature Photon* **12**, 783 (2018).
- ⁶⁵ M.D. Smith, A. Jaffe, E.R. Dohner, A.M. Lindenberg, and H.I. Karunadasa, *Chem. Sci.* **8**, 4497 (2017).
- ⁶⁶ M.D. Smith and H.I. Karunadasa, *Acc. Chem. Res.* **51**, 619 (2018).
- ⁶⁷ T. Hu, M.D. Smith, E.R. Dohner, M.-J. Sher, X. Wu, M.T. Trinh, A. Fisher, J. Corbett, X.-Y. Zhu, H.I. Karunadasa, and A.M. Lindenberg, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2258 (2016).
- ⁶⁸ L. Mao, Y. Wu, C.C. Stoumpos, M.R. Wasielewski, and M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 5210 (2017).
- ⁶⁹ A. Yangui, D. Garrot, J.S. Lauret, A. Lusson, G. Bouchez, E. Deleporte, S. Pillet, E.E. Bendeif, M. Castro, S. Triki, Y. Abid, and K. Boukheddaden, *J. Phys. Chem. C* **119**, 23638 (2015).

- ⁷⁰ E. Samet Kallel, H. Boughzala, A. Driss, and Y. Abid, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **64**, m921 (2008).
- ⁷¹ S. Elleuch, H. Boughzala, A. Driss, and Y. Abid, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **63**, m306 (2007).
- ⁷² D.G. Billing and A. Lemmerer, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **60**, m224 (2004).
- ⁷³ D.B. Mitzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1 (2001).
- ⁷⁴ S. Wang, D.B. Mitzi, C.A. Feild, and A. Guloy, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5297 (1995).
- ⁷⁵ L. Mao, P. Guo, M. Kepenekian, I. Hadar, C. Katan, J. Even, R.D. Schaller, C.C. Stoumpos, and M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 13078 (2018).
- ⁷⁶ H. Dammak, S. Triki, A. Mlayah, Y. Abid, and H. Feki, *Journal of Luminescence* **166**, 180 (2015).
- ⁷⁷ Z. Yuan, C. Zhou, Y. Tian, Y. Shu, J. Messier, J.C. Wang, L.J. van de Burgt, K. Kountouriotis, Y. Xin, E. Holt, K. Schanze, R. Clark, T. Siegrist, and B. Ma, *Nat Commun* **8**, 14051 (2017).
- ⁷⁸ G. Wu, C. Zhou, W. Ming, D. Han, S. Chen, D. Yang, T. Besara, J. Neu, T. Siegrist, M.-H. Du, B. Ma, and A. Dong, *ACS Energy Lett.* **3**, 1443 (2018).
- ⁷⁹ H. Barkaoui, H. Abid, S. Zelewski, J. Urban, M. Baranowski, A. Mlayah, S. Triki, P. Plochocka, and Y. Abid, *Adv. Optical Mater.* **7**, 1900763 (2019).
- ⁸⁰ G.A. Mousdis, N.-M. Ganotopoulos, H. Barkaoui, Y. Abid, V. Psycharis, A. Savvidou, and C.P. Raptopoulou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3401 (2017).
- ⁸¹ C. Zhou, H. Lin, J. Neu, Y. Zhou, M. Chaaban, S. Lee, M. Worku, B. Chen, R. Clark, W. Cheng, J. Guan, P. Djurovich, D. Zhang, X. Lü, J. Bullock, C. Pak, M. Shatruk, M.-H. Du, T. Siegrist, and B. Ma, *ACS Energy Lett.* **4**, 1579 (2019).
- ⁸² L.-J. Xu, C.-Z. Sun, H. Xiao, Y. Wu, and Z.-N. Chen, *Adv. Mater.* **29**, 1605739 (2017).
- ⁸³ C. Zhou, H. Lin, H. Shi, Y. Tian, C. Pak, M. Shatruk, Y. Zhou, P. Djurovich, M.-H. Du, and B. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 1021 (2018).
- ⁸⁴ C. Zhou, H. Lin, Y. Tian, Z. Yuan, R. Clark, B. Chen, L.J. van de Burgt, J.C. Wang, Y. Zhou, K. Hanson, Q.J. Meisner, J. Neu, T. Besara, T. Siegrist, E. Lambers, P. Djurovich, and B. Ma, *Chem. Sci.* **9**, 586 (2018).
- ⁸⁵ M.B. Teunis, K.N. Lawrence, P. Dutta, A.P. Siegel, and R. Sardar, *Nanoscale* **8**, 17433 (2016).

- ⁸⁶ T. Dammak and Y. Abid, *Optical Materials* **66**, 302 (2017).
- ⁸⁷ J.-C. Hebig, I. Kühn, J. Flohre, and T. Kirchartz, *ACS Energy Lett.* **1**, 309 (2016).
- ⁸⁸ Y.-J. Li, T. Wu, L. Sun, R.-X. Yang, L. Jiang, P.-F. Cheng, Q.-Q. Hao, T.-J. Wang, R.-F. Lu, and W.-Q. Deng, *RSC Adv.* **7**, 35175 (2017).
- ⁸⁹ B.-W. Park, B. Philippe, X. Zhang, H. Rensmo, G. Boschloo, and E.M.J. Johansson, *Adv. Mater.* **27**, 6806 (2015).
- ⁹⁰ Y.-H. Kim, H. Cho, and T.-W. Lee, *Proc Natl Acad Sci USA* **113**, 11694 (2016).
- ⁹¹ X. Hong, T. Ishihara, and A.V. Nurmikko, *Solid State Communications* **84**, 657 (1992).
- ⁹² K. Chondroudou and D.B. Mitzi, *Chem. Mater.* **11**, 3028 (1999).
- ⁹³ H. Mattoussi, L.H. Radzilowski, B.O. Dabbousi, E.L. Thomas, M.G. Bawendi, and M.F. Rubner, *Journal of Applied Physics* **83**, 7965 (1998).
- ⁹⁴ M.C. Schlamp, X. Peng, and A.P. Alivisatos, *Journal of Applied Physics* **82**, 5837 (1997).
- ⁹⁵ K.-S. Cho, E.K. Lee, W.-J. Joo, E. Jang, T.-H. Kim, S.J. Lee, S.-J. Kwon, J.Y. Han, B.-K. Kim, B.L. Choi, and J.M. Kim, *Nature Photon* **3**, 341 (2009).
- ⁹⁶ X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, and X. Peng, *Nature* **515**, 96 (2014).
- ⁹⁷ C. Adachi, M.A. Baldo, M.E. Thompson, and S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **90**, 5048 (2001).
- ⁹⁸ D.H. Kim, N.S. Cho, H.-Y. Oh, J.H. Yang, W.S. Jeon, J.S. Park, M.C. Suh, and J.H. Kwon, *Adv. Mater.* **23**, 2721 (2011).
- ⁹⁹ Y.-H. Kim, C. Wolf, H. Cho, S.-H. Jeong, and T.-W. Lee, *Adv. Mater.* **28**, 734 (2016).
- ¹⁰⁰ A. Kojima, M. Ikegami, K. Teshima, and T. Miyasaka, *Chem. Lett.* **41**, 397 (2012).
- ¹⁰¹ The Promise of Solid State Lighting for General Illumination, Optoelectronics Industry Development Association, Washington, D.C., 2001, [Http://Apps1.Eere.Energy.Gov/Buildings/Publications/Pdfs/Ssl/Oida_led-Oled_rpt.Pdf](http://Apps1.Eere.Energy.Gov/Buildings/Publications/Pdfs/Ssl/Oida_led-Oled_rpt.Pdf).
- ¹⁰² Using Light-Emitting Diodes, 2010, [Http://Www1.Eere.Energy.Gov/Buildings/Ssl/Sslbasics_ledbasics.Html](http://Www1.Eere.Energy.Gov/Buildings/Ssl/Sslbasics_ledbasics.Html); Accessed Nov 2010. (n.d.).
- ¹⁰³ C. Tang, X.-D. Liu, F. Liu, X.-L. Wang, H. Xu, and W. Huang, *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 314 (2013).
- ¹⁰⁴ S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulović, *Nature* **420**, 800 (2002).
- ¹⁰⁵ V.L. Colvin, M.C. Schlamp, and A.P. Alivisatos, *Nature* **370**, 354 (1994).
- ¹⁰⁶ S.M. Harrell, J.R. McBride, and S.J. Rosenthal, *Chem. Mater.* **25**, 1199 (2013).

¹⁰⁷ Z. Yuan, C. Zhou, J. Messier, Y. Tian, Y. Shu, J. Wang, Y. Xin, and B. Ma, *Advanced Optical Materials* **4**, 2009 (2016).

Chapitre II

Techniques théoriques et expérimentales

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation structurale et optique employées au cours de cette thèse. Afin d'expliquer les mécanismes impliqués dans le processus d'émission des composés étudiés, une analyse théorique s'est avérée utile, utilisant un programme dédié aux calculs DFT. La complémentarité des données expérimentales et théoriques ainsi acquises, profitera à une meilleure compréhension de la structure de bande électronique des matériaux étudiés.

II.2. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique non destructive qui révèle des informations sur la structure cristallographique du matériau étudié telles que le groupe d'espace et les distances interatomiques.

II.2.1. Principe

La structure cristalline est caractérisée par la répartition périodique dans l'espace d'un motif atomique. Les plans d'atomes, parallèles et équidistants, sont des plans réticulaires et identifiés par les indices de Miller (h, k, l). Un faisceau de rayons X tombant sur un cristal à un angle θ sera diffracté dans toutes les directions par chaque atome du cristal. Dans certaines directions, une augmentation de l'intensité est observée en raison de l'interférence constructive des ondes diffusées. Les conditions d'interférence constructive sont dérivées de l'image géométrique pour la diffraction d'un faisceau de rayons X par des plans d'atomes dans un cristal (**Figure III.1**). Des interférences constructives seront observées pour les rayons X qui sont réfléchis par les plans à un angle spéculaire si la différence de marche entre les rayons X diffusés à partir de différents plans est un multiple entier de la longueur d'onde. Cette condition est résumée dans la loi de Bragg:¹

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Equation II.1}$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, θ est l'angle diffusé (angle de Bragg), d_{hkl} est la distance séparant deux plans consécutifs de diffraction et n est un nombre entier. Un diagramme de diffraction des rayons X est ensuite obtenu en balayant l'échantillon sur une plage d'angles θ .

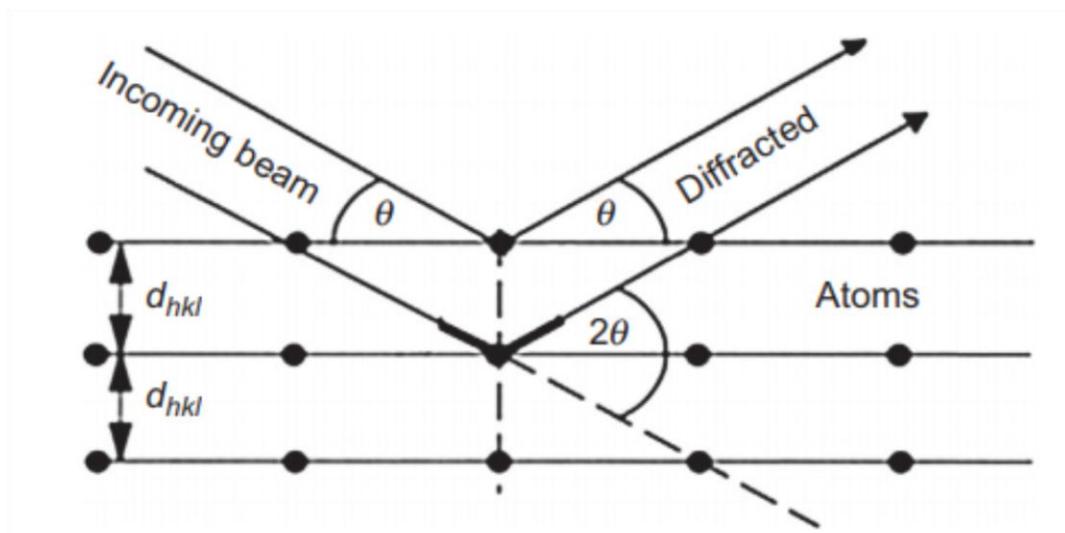


Figure II.1 : Principe de diffraction des rayons X.²

II.2.2. Conditions expérimentales

Pour déterminer les structures cristallines des différents composés par DRX sur monocristal, nous avons suivi les étapes suivantes:

- **Choix du monocristal** : Après avoir obtenu des cristaux, la première étape consiste à choisir un monocristal de bonne qualité dépourvu de macles ayant une forme géométrique régulière avec des contours nets et une coloration uniforme. Ce choix est effectué à l'aide d'un microscope à lumière polarisée. Les cristaux sélectionnés ont, en général, des dimensions inférieures à 0,5 mm. Une fois le bon cristal est sélectionné, ce dernier est collé sur l'extrémité d'une fibre de verre elle-même placée sur la tête goniométrique du diffractomètre.

- **Collecte des images de diffraction** : Pour déterminer convenablement la structure d'un composé, il faut effectuer une collecte suffisante d'intensité de rayons X diffractés de manière à ce que le maximum de plans réticulaires du composé soit enregistré. Dans ce travail, les mesures de DRX sur monocristal ont été réalisées au laboratoire CEMCA (Université de Bretagne Occidentale) à l'aide d'un diffractomètre CCD Xcalibur (Oxford Diffraction) utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique permettant des enregistrements à basse température (**Figure II.2**).

- **Traitement des images de diffraction** : Après la collecte des différents pics de diffraction, leur traitement permet de déterminer les paramètres de la maille élémentaire du composé analysé. Ce traitement se fait en plusieurs étapes : l'indexation des pics de diffraction, leur intégration, la correction des intensités enregistrées et la moyennation des données. La détermination des paramètres de la maille élémentaire a été effectuée grâce aux logiciels CRYVALIS.³

- **La résolution de la structure** : La résolution de la structure consiste à déterminer les positions exactes des atomes. Les calculs de résolution des structures sont obtenus par les méthodes directes en utilisant le programme SIR97.⁴

- **Affinement cristallographique** : Les coordonnées des atomes obtenues sont ensuite affinées par des méthodes de moindres carrés avec le programme SHELXL-97.⁵ La carte de densité électronique définie comme la transformée de Fourier de $|F_{hkl}|^2$ est calculée à partir des résultats expérimentaux. Il s'agit ensuite d'ajuster les coordonnées atomiques de façon à ce que cet accord soit le maximum possible. Cet ajustement est réalisé par la méthode des moindres carrés, la fonction à minimiser est :

$$\sum w(k^2|F_0^2| - |F_C^2|)^2 \quad \text{Equation II.2}$$

où F_0 et F_C présentent respectivement les facteurs de structure observés et calculés mis à l'échelle $k = \sum |F_C| / \sum |F_0|$, w est le facteur de pondération attribué à la réflexion observée et dépend de l'erreur sur la mesure. La convergence de l'affinement est appréciée à partir des facteurs de reliabilités R et R_w :

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_C||}{\sum K |F_0|} \quad \text{Equation II.3}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum W (|F_0| - |F_C|)^2}{\sum F_0^2}} \quad \text{Equation II.4}$$

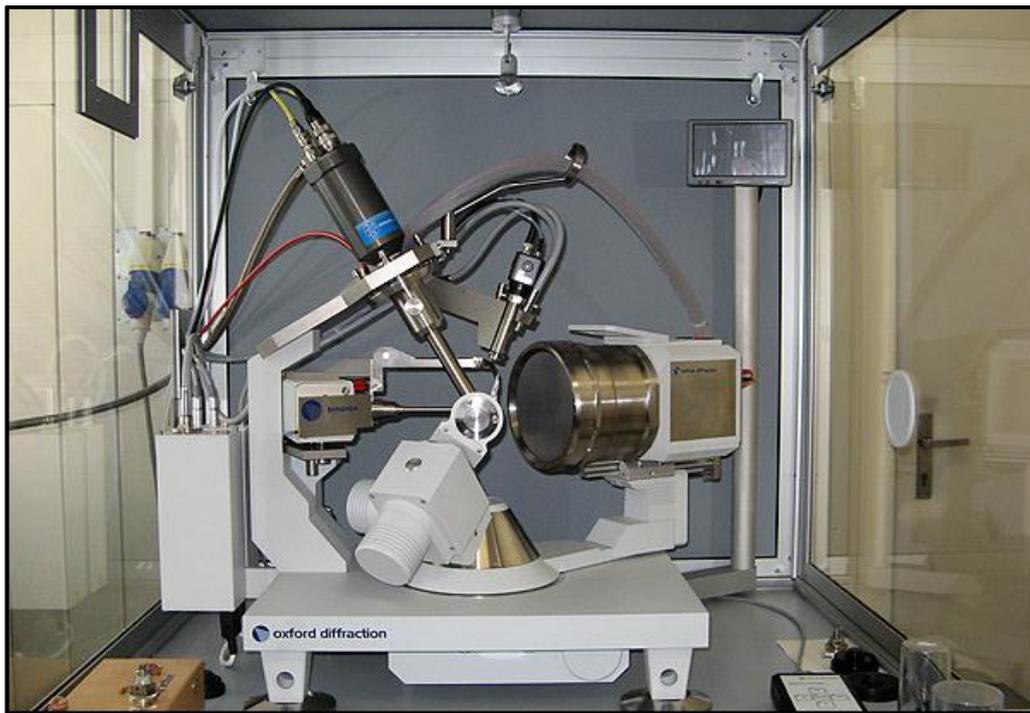


Figure II.2 : Diffractomètre quatre-cercle Supernova micro-sources (Oxford Diffraction).

II.3. La technique de dépôt des couches minces

L'une des particularités des matériaux hybrides est la possibilité de les déposer sous forme de couches minces. Dans la littérature, plusieurs techniques de dépôt sont rapportées. Dans le présent travail, nous avons choisi la technique Spin-coating ou «dépôt par tournette». Cette technique est la plus répandue pour la synthèse des couches minces parce qu'elle est très simple, pas coûteuse, rapide, fonctionne à température ambiante et pression constante et permet d'obtenir des couches minces relativement homogènes. La technique est subdivisée en quatre étapes principales comme il est montré dans la **Figure II.3**. Un substrat (le verre, le quartz et le silicium) déjà nettoyé est fixé sur le porte-échantillon de la tournette. La solution pré-préparée contenant les cristaux dissous dans le solvant est ensuite déposée sur le substrat. Ensuite, le substrat est mis en rotation rapide (plusieurs milliers de tours par minute) par la tournette ce qui permet l'évaporation d'une partie du solvant et d'auto-organisation des monocristaux. À l'arrêt de la tournette, un film mince et régulier se forme sur le substrat. Ensuite, l'échantillon est placé quelques instants sur une plaque chauffante pour éliminer le solvant résiduel. L'épaisseur finale d'une couche mince de pérovskite

déposée par "spincoating" dépend essentiellement de la concentration de la solution, du substrat utilisé, ainsi que de la vitesse de rotation et de la durée du dépôt.

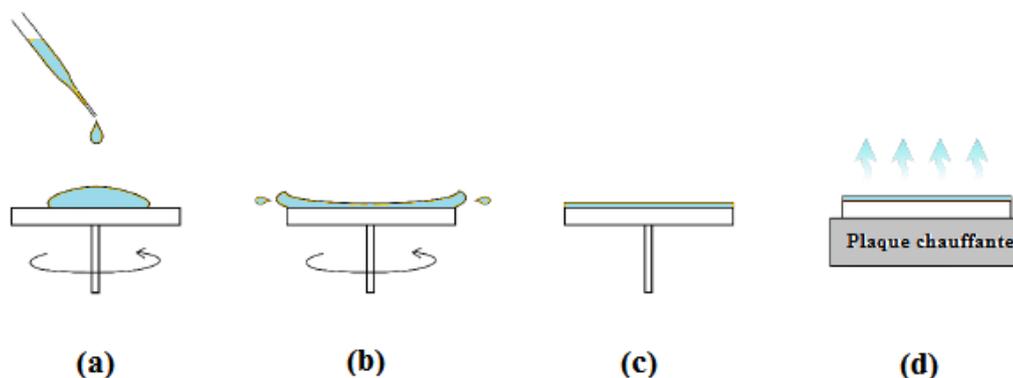


Figure II.3 : Schéma du principe de dépôt par spin-coating : (a) dépôt et accélération, (b) centrifugation, (c) film mince humide et (d) recuit et cristallisation.

Dans le présent travail, les couches minces ont été préparées par spin-coating WS-400B-6NPP-LITE-1 (**Figure II.4**) sur un substrat en quartz en dissolvant 15 mg du composé dans 2 ml de H₂O. Ensuite le substrat est mis en rotation par la tournette en fixant les paramètres à 900 tours par minute pendant 35 s. À l'arrêt de la tournette, la couche mince a été recuite à 60°C pendant 25 min.



Figure II.4 : Spin-coater WS-400B-6NPP-LITE-1.

II.4. Absorption optique UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique largement utilisée pour caractériser les matériaux solides ou les molécules en solution. Elle permet d'étudier comment un rayonnement électromagnétique se comporte lorsqu'il traverse un échantillon et d'en déduire des informations sur ses transitions électroniques.

II.4.1. Principe

Le principe de cette technique consiste à exciter un échantillon avec une source de lumière blanche d'intensité I_0 , et mesurer l'intensité de la lumière transmise I_t en fonction de la longueur d'onde incidente λ . On définit la transmittance T comme le rapport entre intensité lumineuse transmise I_t et initiale I_0 . La capacité de l'échantillon à absorber un rayonnement incident à une longueur d'onde donnée est appelée absorbance A ou densité optique (DO), et est définie par la relation suivante:

$$A = -\log T = -\log \frac{I_t(\lambda)}{I_0} \quad \text{Equation II.5}$$

Dans le cas des matériaux semi-conducteurs inorganiques (**Figure II.5**), l'absorption optique ne peut avoir lieu que si l'énergie des photons incidents $h\nu$ soit supérieure ou égale à l'énergie du gap E_g . Lors de l'absorption optique, l'énergie du photon absorbé est donnée à un électron qui est ainsi transféré de la bande de valence à la bande de conduction. Puisque la bande de conduction forme un continuum d'états, il existe ainsi un continuum d'énergies de photon $h\nu$ capables d'être absorbées par le matériau.

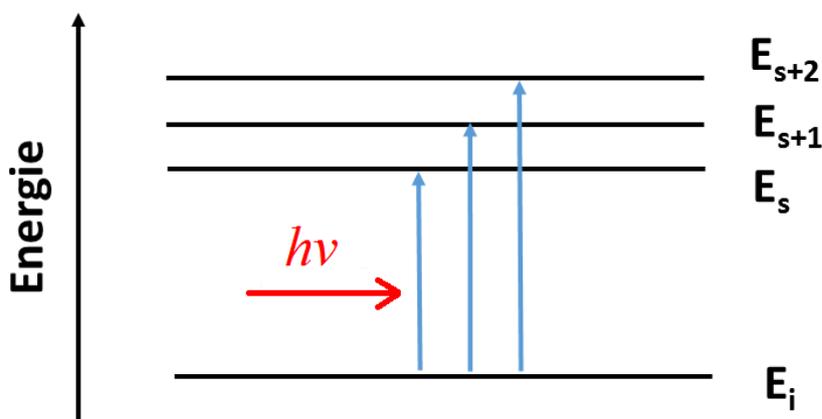


Figure II.5 : Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée E_i et la bande de conduction inoccupée E_s .

II.4.2. Appareillage

Les mesures d'absorption optiques présentées dans ce manuscrit ont été réalisées dans notre laboratoire sur des films minces (une certaine épaisseur de la couche est requise pour que la variation de la transmission soit détectable) et déduite à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Evolution 60S équipé d'une source de lumière blanche (**Figure II.6**). Cette source dont les longueurs d'onde varient entre 200 et 1100 nm va permettre de favoriser certaines transitions électroniques de nos matériaux hybrides.



Figure II.6: Spectrophotomètre UV-Visible Evolution 60S.

II.5. Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une technique extrêmement intéressante, elle permet de donner des informations supplémentaires par rapports à la technique de spectroscopie d'absorption UV-Visible en donnant accès à des informations sur la manière de recombinaison des charges photo-générées.

II.5.1. Principe

Le principe de cette technique repose sur l'excitation optique d'un échantillon généralement par une lumière monochromatique d'une source laser. Cette excitation crée des excitons et le matériau est alors hors de l'équilibre thermodynamique. Le matériau tend à revenir vers son équilibre par des processus de recombinaison des charges, soit d'une manière radiative en émettant des photons, soit d'une manière non-radiative.

Nous avons vu dans le **Chapitre I** que lorsqu'un semi-conducteur inorganique absorbe un photon incident d'énergie $h\nu_{\text{excitatrice}}$ supérieure à son gap, il se forme une paire électron-trou liée par une force d'interaction coulombienne appelée exciton. Après l'absorption d'un photon à la longueur d'onde $\lambda_{\text{émission}}$, le processus de retour à l'équilibre se déroule en 2 étapes : d'abord, il se produit un phénomène rapide de thermalisation au cours duquel l'électron et le trou se relaxent en bas de la bande de conduction (respectivement en haut de la bande de valence) par des mécanismes non-radiatifs. Ensuite, l'électron retourne à la bande de valence et rejoint son trou en émettant un photon : c'est la photoluminescence (**Figure II.7**).

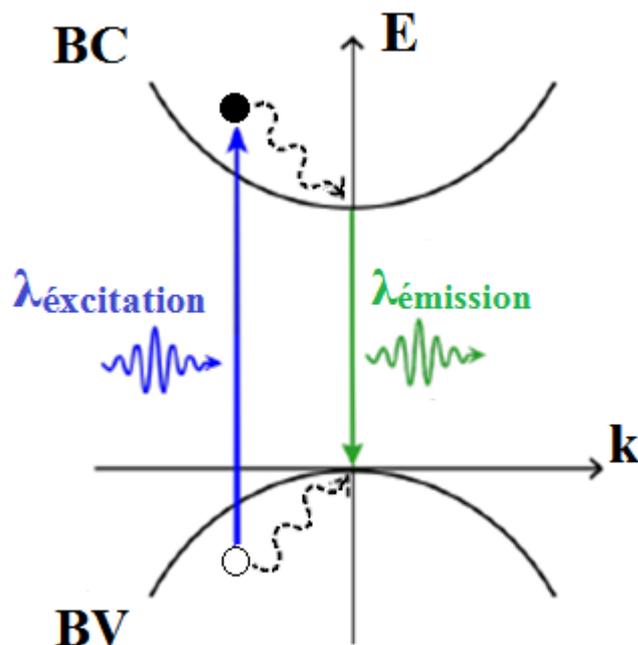


Figure II.7 : Schéma présentant le principe de la photoluminescence dans un semi-conducteur.

Une molécule organique est caractérisée par un état énergétique d'équilibre stable, appelé aussi état fondamental, et généralement de multiplicité de spin unitaire ($2S+1 = 1$, état électronique singlet). Cet état électronique fondamental est noté S_0 . Dans cet état électronique S_0 , la dernière orbitale moléculaire remplie de plus haute énergie est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). L'orbitale inoccupée de plus basse énergie est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'apport d'énergie par absorption moléculaire d'un photon conduit à une nouvelle répartition énergétique des électrons de très courte durée (10^{-15} s). La molécule est alors dans un nouvel état électronique plus énergétique, et donc instable, noté S_n . La production de l'état électronique excité par l'absorption d'un photon et le devenir de cet état s'effectuent par différents processus (radiatifs et non radiatifs) indiqués dans le diagramme énergétique de Perrin-Jablonski (**Figure II.8**).

- **Transitions non-radiatives :**

Une transition non-radiative n'implique pas des photons et il existe plusieurs types de mécanisme : La relaxation vibrationnel, la conversion interne et la conversion intersystème.

- La relaxation vibrationnel (R): c'est une relaxation d'un état vibrationnel excité vers un état vibrationnel plus stable. Le processus implique la dissipation d'énergie de la molécule vers ses voisines, il est donc interdit pour les molécules isolées. Ces processus ont des durées de vie de l'ordre de 10^{-15} s.

- La conversion interne (IC): c'est une transition entre deux états électroniques de même multiplicité de spin (par exemple, transition $S_2 \rightarrow S_1$ ou $S_1 \rightarrow S_0$). Le processus s'effectue par une relaxation vibrationnelle et qui permet à la molécule d'atteindre le plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique final en cédant de l'énergie aux molécules. Ces processus ont des durées de vie de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-11} s.

- La conversion intersystème (CIS) : c'est une désexcitation non radiative de l'état singlet S_1 vers l'état triplet T_1 (multiplicité de spin $2S+1 = 3$). La conversion intersystème est d'autant plus importante que la molécule possède un couplage spin-orbite fort. Ce type de transition non-radiative peut conduire à la phosphorescence. Ce mécanisme se produisant sur une échelle de temps de 10^{-10} - 10^{-8} secondes.

- **Transitions radiatives :**

Une transition radiative implique l'émission d'un photon pour passer d'un état à un autre. C'est le cas de la fluorescence et de la phosphorescence qui permettent le retour à l'état électronique fondamental S_0 , la molécule cédant son énergie sous forme d'un photon émis.

- La fluorescence: L'émission d'un photon lors de la relaxation $S_1 \rightarrow S_0$ correspond à la fluorescence. Dans de rares exceptions, la fluorescence est émise depuis l'état S_n . Les excitons responsables de ce genre d'émission possèdent une durée de vie de fluorescence comprise entre 10^{-10} et 10^{-7} secondes.

- La phosphorescence : La transition radiative à partir de l'état triplet $T_1 \rightarrow S_0$ est appelée phosphorescence. Le spectre de phosphorescence est situé à des longueurs d'onde plus grandes car le plus bas état vibrationnel de T_1 est inférieur en énergie à celui de S_1 . Les excitons responsables de ce genre d'émission possèdent une durée de vie de phosphorescence comprise entre 10^{-6} et 1 secondes.

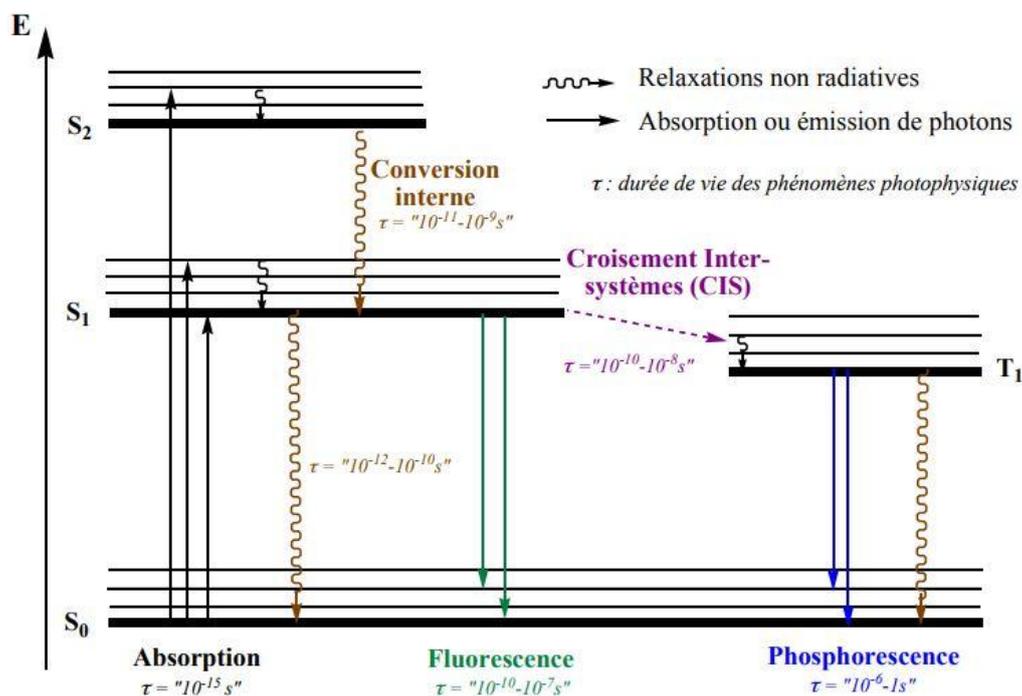


Figure II.8: Diagramme de Perrin-Jablonski.⁶ Les transitions radiatives sont symbolisées par des flèches droites tandis que les transitions non-radiatives sont symbolisées par des flèches ondulées. L'état vibrationnel fondamental de chaque état électronique est représenté par une ligne épaisse et les autres états vibrationnels par une ligne fine.

II.5.2. Appareillage

Les spectres de photoluminescence ont été effectués dans notre laboratoire à l'aide de deux instruments : le spectrophotomètre JOBIN YVON ihr 320 (**Figure II.9**) et le spectrofluoromètre FLUOROLOG de la marque HORIBA (**Figure II.10**).

La mesure de photoluminescence avec le spectrophotomètre requiert une source d'excitation laser ayant pour longueur d'onde 375 nm. Nous avons aussi enregistré des spectres de photoluminescence en fonction de la température dans la gamme 30-300K grâce à l'utilisation d'un cryostat qui sera pompé en Hélium liquide. La seule différence entre le spectrofluoromètre et le spectrophotomètre provenant de la source qui est une lampe au Xénon émettant de la lumière blanche. La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée grâce à un monochromateur. Cependant le spectrofluoromètre présente l'avantage de pouvoir moduler la longueur d'onde de la source, ce qui permet de faire des mesures de spectroscopie d'excitation de la PL (PLE).

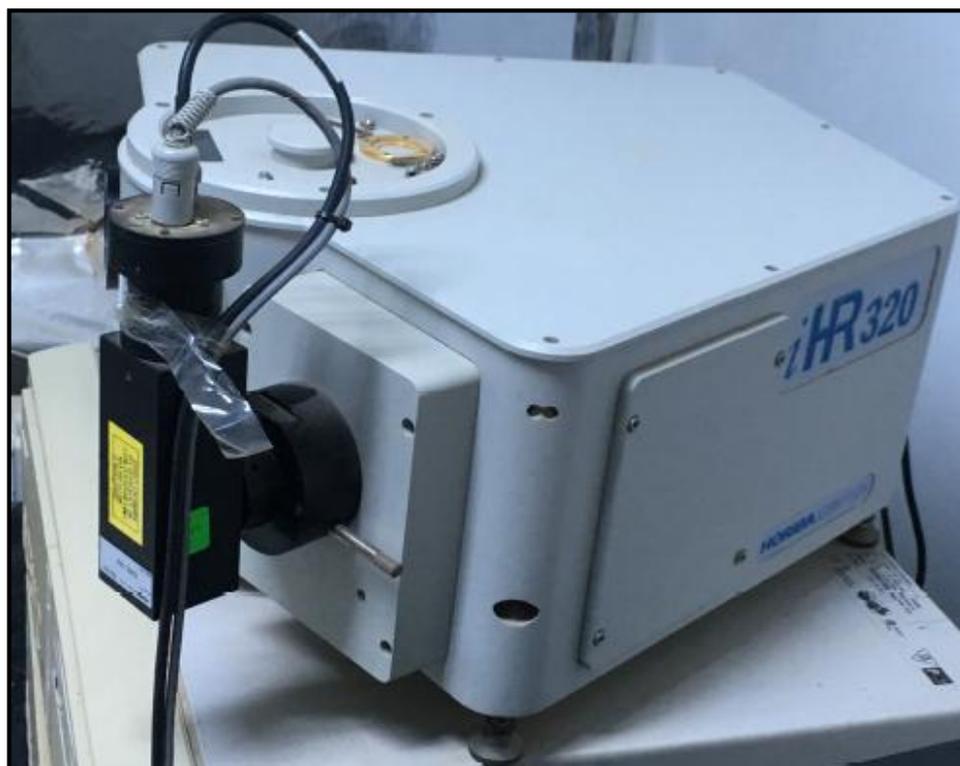


Figure II.9 : Le spectrophotomètre JOBIN YVON ihr 320.



Figure II.10 : Le spectrofluoromètre FLUOROLOG de la marque HORIBA.

II.6. Photoluminescence excitonique (PLE)

La spectroscopie d'excitation de la PL (PLE) permet de mesurer l'intensité de photoluminescence qu'émet un échantillon à une longueur d'onde de détection donnée $\lambda_{\text{detection}}$ en faisant varier la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{excitation}}$. $\lambda_{\text{detection}}$ sera choisie de façon à correspondre au maximum de l'émission de PL de l'échantillon.

Le principe de la PLE pour un semi-conducteur est illustré sur la **Figure II.11**. Le matériau absorbe le rayonnement incident de longueur d'onde $\lambda_{\text{excitation}}$, ce qui crée une paire électron-trou. L'électron et le trou se relaxent ensuite en bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence respectivement avant de se recombiner en émettant un photon à longueur d'onde $\lambda_{\text{détecté}}$.

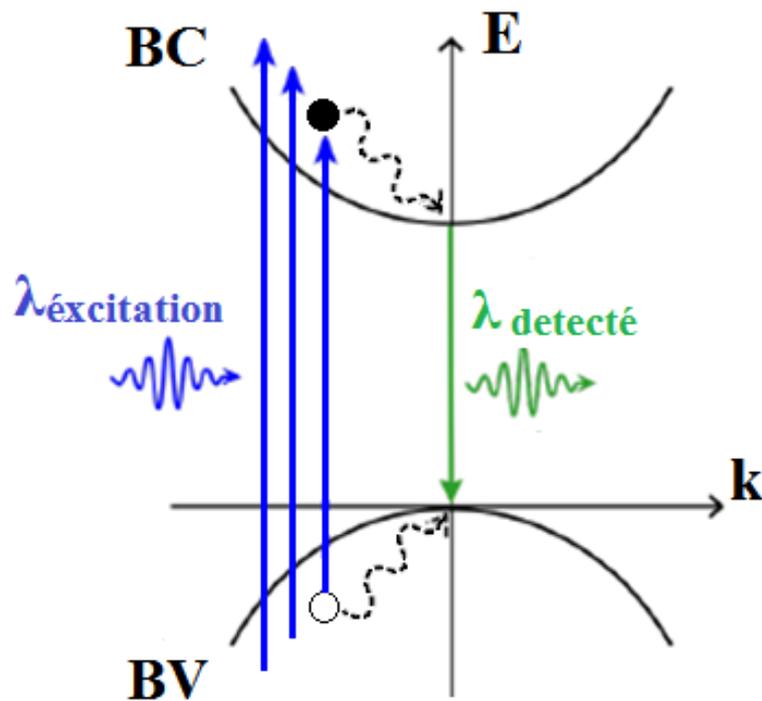


Figure II.11: Principe de la spectroscopie d'excitation de la PL (PLE) dans le cas d'un semi-conducteur.

II.7. Photoluminescence résolue en temps (PLRT)

La spectroscopie de photoluminescence résolue en temps (PLRT) est une technique très puissante qui permet d'accéder aux dynamiques de relaxation des porteurs de charge d'un semi-conducteur. Il y a plusieurs techniques dans le domaine temporel, telles que le comptage de photons uniques corrélé en temps (Time-Correlated Single Photon Counting : abréviation "TCSPC") et une caméra à balayage de fente (Streak camera). Les mesures TRPL rapportées dans cette thèse ont été réalisées à l'aide d'un appareil easylife-Horiba TCSPC.

II.7.1. Principe

Le principe de cette technique consiste à mesurer la durée entre une excitation très brève d'un matériau à l'aide d'un laser et l'émission d'un photon unique par ce matériau. Pour obtenir un déclin, il faut sommer et classer les photons détectés à partir du décalage en temps de leur émission. Après un nombre important de sommations, on obtient un histogramme (**Figure II.12**) qui correspond au déclin de l'état excité. La constante de temps

calculée à partir de cet histogramme donne la durée de vie de l'état excité, ou encore durée de vie de luminescence. Le comptage de photons est une sommation d'événements quantiques ; la statistique qui décrit la distribution de ces événements suit une loi de Poisson.

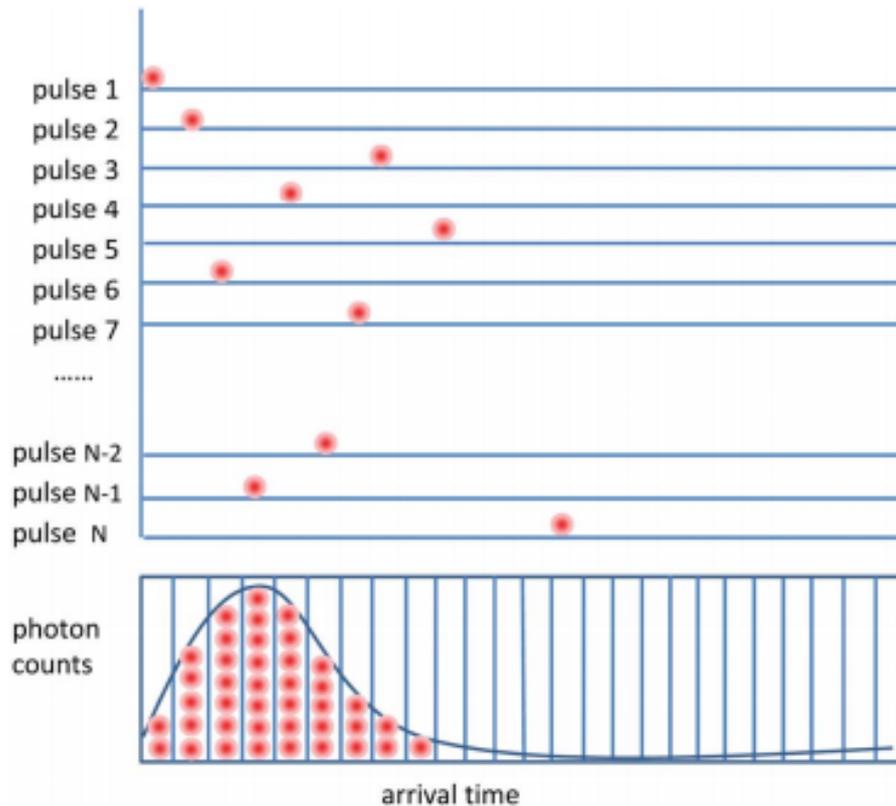


Figure II.12: Histogramme des retards de photons uniques comptés.⁹

Le temps de vie d'un exciton notée τ peut être interprété comme la durée moyenne pendant laquelle un matériau luminescent reste à l'état excité. Ce mécanisme fournit donc des informations sur la dynamique de l'émission et la quantification des processus radiatifs et non-radiatifs mis en jeu lors de l'émission. En effet, selon la nature de l'état excité, état singlet ou état triplet, la durée de vie peut être extrêmement différente variant de ps à ms. La durée de vie de l'exciton peut être extraite à partir de la courbe PL résolue en temps illustrée sur la **Figure II.13**.

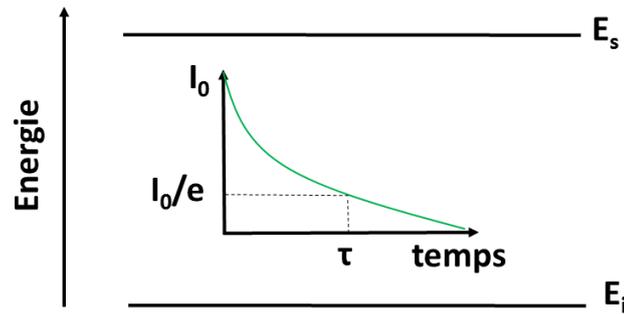


Figure II.13 : Désactivation des excitons du niveaux excités E_s vers le niveau fondamental E_i . I_0 est l'intensité de PL à $t = 0s$. τ est le temps de vie d'un exciton.

La désexcitation de l'état excité vers l'état fondamental est donnée par la formule suivante:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} n(t) = -kn(t) \quad \text{Equation II.6}$$

On définit n est la population de l'état excité responsable de l'émission. $k = 1/\tau$ est le taux de désactivation de l'état de l'excitation. En effet, l'intensité de PL(I) est proportionnelle à la population (n) de l'état excité, c'est à dire $I \propto n$. Nous aurons donc :

$$\frac{dI(t)}{dt} \propto -k I(t) \quad \text{Equation II.7}$$

d'où
$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad \text{Equation II.8}$$

La valeur τ sera extraite à partir de l'ajustement de la courbe PL résolue en temps à l'aide d'une fonction exponentielle.

Dans le cas où il y a plusieurs processus radiatif et non raditifs, il faudra une courbe multi-exponentielle pour ajuster correctement la courbe. La désexcitation de l'état excité vers l'état fondamental est donnée dans ce cas par la formule suivante :

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\sum_i k_i n_i(t) \quad \text{Equation II.9}$$

d'où
$$I(t) = \sum_i I_{0,i} e^{-t/\tau_i} \quad \text{Equation II.10}$$

La durée de vie moyenne est donnée dans ce cas par la formule suivante:

$$\tau_{average} = \frac{\sum I_{0,i} \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i} \quad \text{Equation II.11}$$

La durée de vie τ ne reflète pas seulement les propriétés radiatives du matériau excité, mais elle reflète aussi tous les processus de désactivation non-radiatifs. Ceci est exprimé dans l'équation suivante:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} \quad \text{Equation II.12}$$

τ_{rad} est la durée de vie radiative (en l'absence d'un processus non-radiatifs). τ_{nrad} est la durée de vie non-radiative (prend en compte toutes les voies de désactivation non radiatives tels que la conversion interne, la conversion inter-système...).

Le rendement quantique (Quantum Yield : PLQY) ϕ est défini comme le rapport entre le nombre total de photons émis et le nombre de photons absorbés :

$$\phi = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} \quad \text{Equation II.13}$$

La durée de vie radiative ne peut pas être mesurée directement, mais peut être évalué à partir de la durée de vie τ et du rendement quantique ϕ :

$$\tau_{rad} = \frac{\tau}{\phi} \quad \text{Equation II.14}$$

II.7.2. Appareillage

Les mesures de la photoluminescence résolue en temps (PLRT) ont été effectuées dans notre laboratoire à l'aide d'un appareil EasyLife-Horiba équipé d'un laser ayant 375 nm comme longueur d'onde pour exciter les échantillons (**Figure II.14**). Sa résolution temporelle est de 1,5 ns et il peut mesurer des temps de vie allant de 100 ps jusqu'à 3 μ s. Le domaine spectral mesurable va de 200 à 650 nm.

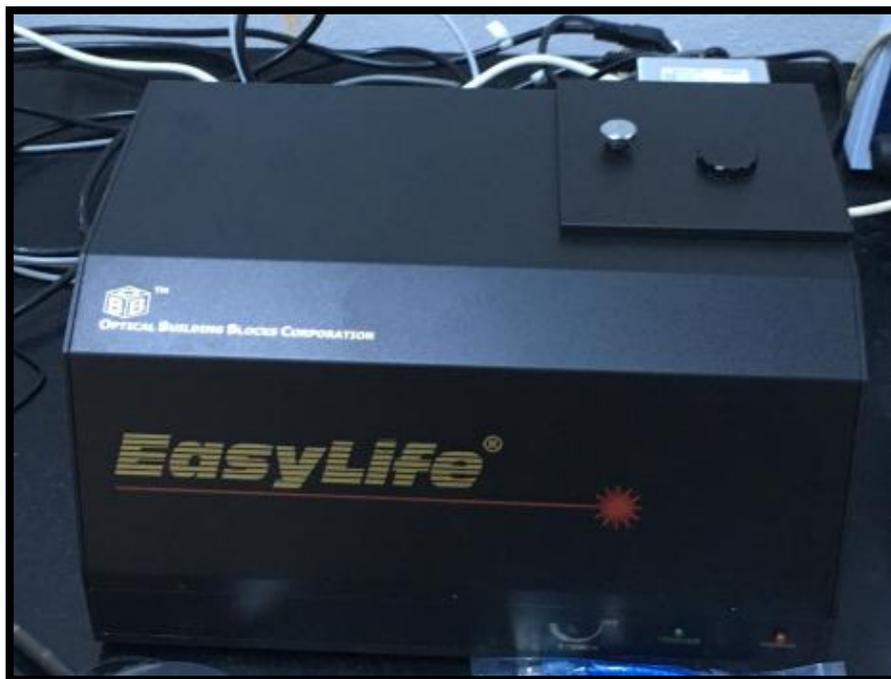


Figure II.14 : La spectroscopie de photoluminescence résolue en temps EasyLife-Horiba.

II.8. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

II.8.1. Équation de Schrödinger

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad \text{Equation II.15}$$

où E est l'énergie totale du système, Ψ est la fonction d'onde et H est l'Hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant M noyaux et N électrons, l'Hamiltonien s'écrit comme suit:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \widehat{V}_{n-e} + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{n-n} \quad \text{Equation II.16}$$

où \hat{T}_e est l'énergie cinétique des électrons, \hat{T}_n est l'énergie cinétique des noyaux. \widehat{V}_{n-e} est l'énergie d'interaction noyaux-électrons, \widehat{V}_{e-e} est l'énergie d'interactions électrons-électrons, \widehat{V}_{n-n} est l'énergie d'interactions noyaux-noyaux. Vu le grand nombre de degré de liberté $3M+4N$ et d'interactions mises en jeu, il est évident qu'on ne peut pas obtenir une

solution à l'équation de Schrödinger. Le recours à des approximations simplificatrices s'est avéré indispensable.

II.8.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born- Oppenheimer consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques en s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau. De ce fait, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes, ce qui permet de mettre :

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \sum_{i=1}^N \widehat{V}_{\text{ext}} + \widehat{V}_{\text{e-e}} \quad \text{Equation.17}$$

Avec

$$\widehat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_{\vec{r}_i}$$

\widehat{T} est l'opérateur cinétique, m_e est la masse de l'électron, N est le nombre d'électron dans la structure et \vec{r}_i est la position de l'électron i .

$$\widehat{V}_{\text{ext}} = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{a=1}^{N_0} \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|}$$

\widehat{V}_{ext} est le potentiel d'attraction noyau-électron, e est la charge d'un électron, ϵ_0 est la permittivité du vide, N_0 est le nombre d'atomes dans la structure, Z_a est la charge du noyau atomique et \vec{R}_a est la position de l'atome a .

$$\widehat{V}_{\text{e-e}} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i,j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$\widehat{V}_{\text{e-e}}$ est le potentiel de répulsion électron-électron.

Grâce à cette première approximation, le traitement du problème multi-corps $(N + M)$ de départ possédant $4N+3M$ degrés de liberté est réduit à celui de N électrons avec $4N$ degrés de liberté. On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'**Equation II.17** reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.8.3. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. La densité DFT a été développée en deux temps, en 1964 par Hohenberg-Kohn et en 1965 par « Sham ».

- **Théorème de Hohenberg-Kohn** : Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn :

- Théorème 1 : « L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules (r) pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné. » Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{ext}[\rho] && \text{Equation II.18} \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} dr \end{aligned}$$

avec $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho]$. F_{HK} est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn.

- Théorème 2 : « La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. » La densité de particules de l'état fondamental est donnée par:

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad \text{Equation II.19}$$

Avec ρ_0 est la densité à l'état fondamental.

-**Les équations de Kohn et Sham** : L'expression de l'énergie contient une nouvelle fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$. Toute la difficulté réside maintenant de trouver la fonctionnelle de densité (ρ). L'approche de Kohn et Sham remplace le système d'électrons réels en interaction par un système fictif équivalent à des électrons indépendants. Ces deux systèmes possèdent la même densité $\rho(r)$ comme à l'état fondamental. Afin de trouver une expression connue de l'énergie, la fonctionnelle $T[\rho]$ est remplacé par $T_{KS}[\rho]$ avec $T[\rho] \sim T_{KS}[\rho]$. L'énergie potentielle $V_{e-e}[\rho]$ est approchée par les potentiels $V_{Hartree}[\rho]$ et $V_{xc}[\rho]$.

$$V_{\text{Hartree}}[\vec{r}] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{Equation II.20}$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad \text{Equation II.21}$$

V_{xc} est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité totale (ρ). Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger mono-électronique appelés équations de Kohn- Sham, avec $i=1, \dots, N$:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \text{Equation II.22}$$

II.8.4. La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré par l'organigramme dans la **Figure II.15**. En introduisant une densité de départ, le potentiel total est déterminé. Une nouvelle densité est calculée en utilisant l'**Equation II.22**. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

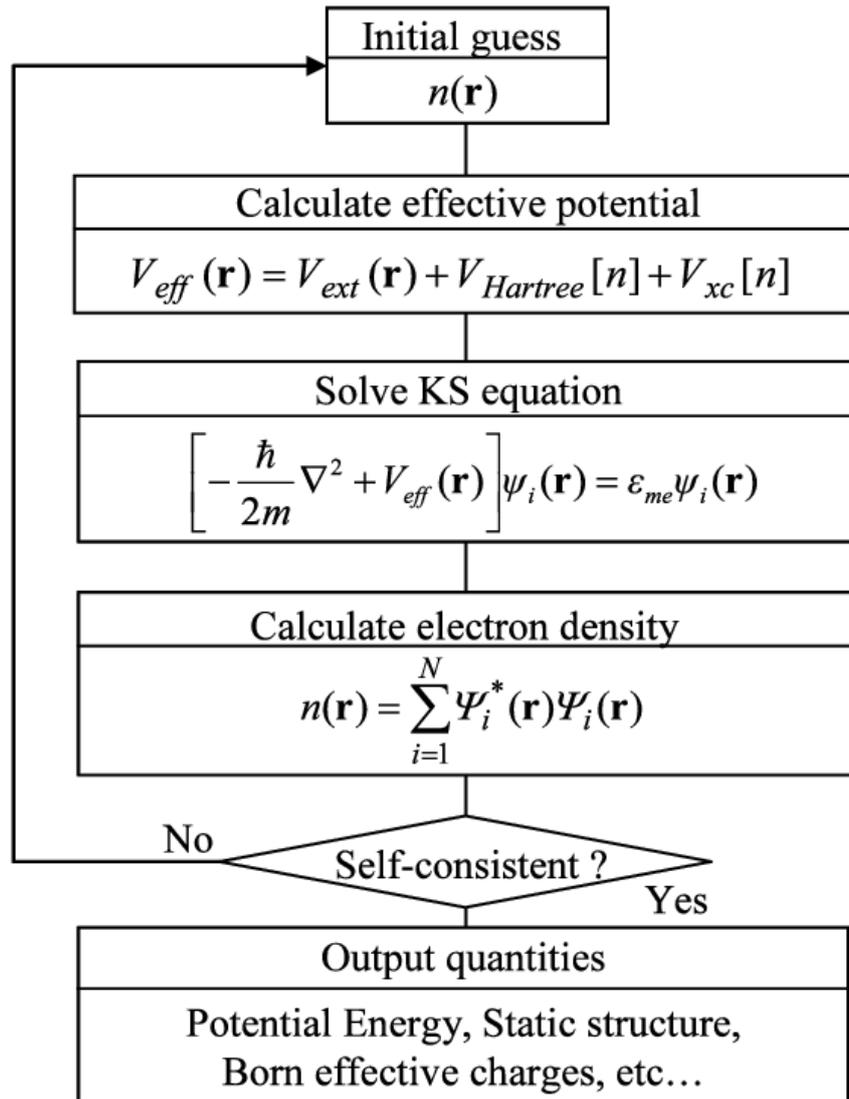


Figure II.15: Cycle auto-cohérent dans la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.⁷

II.8.5. La méthode FP-LAPW

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité constitue une puissante approche pour le traitement des problèmes à plusieurs corps. Mais, il faut choisir la forme du potentiel convenable ainsi bien que la base des fonctions d'ondes pour la résolution des équations de Khon-Sham.

Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles (LDA, MBJ, GGA, LDA+U...). Dans l'approximation de la densité locale LDA, la densité électronique est supposée localement uniforme ce qui permet de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un

point et dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point. Par conséquent, le système inhomogène est traité comme étant localement homogène. Cette approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Pour des systèmes où la densité varie brusquement le calcul de l'échange et de corrélation n'est pas adéquat. Dans la méthode de gradient généralisé GGA, l'énergie d'échange-corrélation n'est plus uniquement une fonction locale de la densité mais dépend également de l'amplitude de son gradient. Par conséquent, La GGA permet de tenir compte de la non-homogénéité du gaz en tenant compte de la variation locale de la densité. Elle a permis d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la LDA. Les calculs de la structure électronique sur les solides périodiques sont souvent réalisés avec la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham. Bien que la méthode de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité soit une méthode rapide et fiable pour calculer la structure électronique, les propriétés de l'état excité comme la bande interdite sont fortement sous-estimées pour de nombreux semi-conducteurs et isolants. Récemment, Tran et Blaha ont proposé un système alternatif pour améliorer le calcul de la bande interdite dans la DFT en modifiant le potentiel de Becke-Johnson (mBJ) qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

La base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Les trois méthodes (bases) les plus utilisées pour le calcul théorique sont LMTO, FP-LAPW et PW/PP. La méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves) est fondamentalement la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée de la méthode dite des ondes planes augmentées APW (augmented plane wave) élaborée par Slater.

La méthode APW se base sur l'utilisation d'un potentiel de forme « *Muffin-tin* » (MT) c'est-à-dire possédant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_s , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. L'espace est alors divisé en deux régions : l'une autour de chaque noyau est à l'intérieure des sphères *S*. L'autre région est l'espace restant appelé région interstitielle (**Figure II.16**).

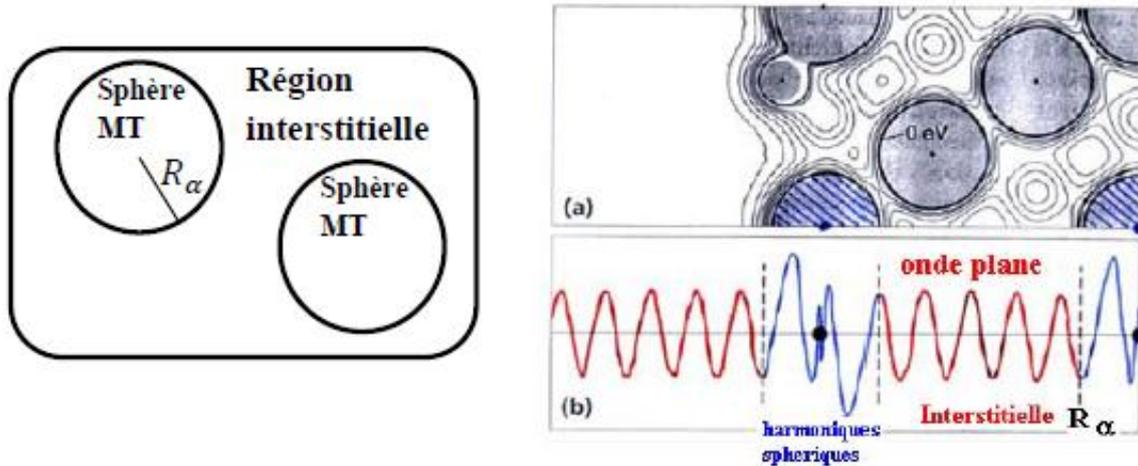


Figure II.16 : Répartition de la maille unitaire en sphères muffin-tin de rayon R et en région interstitielle.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: des fonctions radiales $u_{lm}(r)$ à l'intérieur de la sphère MT et des harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$ dans la région interstitielle. La fonction u_{lm} est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad \text{Equation II.23}$$

avec $V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation.

Cette méthode présente un inconvénient qui réside dans la fonction $u_l(R\alpha)$. La valeur de cette fonction peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling et Andersen. Elles consistent à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW. Ainsi, les fonctions LAPW restent des ondes planes dans les régions interstitielles comme dans la méthode APW, mais à l'intérieur de la sphère MT, ses ondes deviennent augmentées et linéarisées donnant plus de flexibilité pour la base LAPW. Par conséquent, La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde sur la surface de la sphère muffin-tin de sorte que le découplage n'apparaisse pas. Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW (**Equation**

II.23). La méthode FP-LAPW, LAPW dans sa version potentiel complet, va au-delà de l'approximation « Muffin-tin »: le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale.

II.8.6. Le code Wien2k

Le code Wien2k est un logiciel informatique qui permet d'effectuer des calculs DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Le code Wien2k utilisé dans ce travail repose sur la méthode FP-LAPW. Ce code est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par un Cshell Script. L'organisation de ces programmes est présentée dans la **Figure II.17** On distingue des programmes nécessaires pour l'initialisation du calcul et d'autres pour lancer le calcul SCF (Self-Consistency Cycle) c-à-d auto-cohérent.

- **Initialisation du calcul**

L'initialisation, qui fait appel à la commande *init_lapw*, fait intervenir six programmes pour faire le calcul auto-cohérent :

- NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins. Il aide à déterminer les rayons atomiques des sphères : rayons muffin-tin.
- S-GROUP : il détermine le groupe d'espace de la structure d'entrée définie dans le fichier xxx.struct
- SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe d'espace.
- LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes.
- KGEN : Il génère une maille de points k dans la zone de Brillouin. On spécifie le nombre de points k.
- DSTART : Il génère une densité initiale pour le cycle de calcul SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

- **Calcul SCF**

Le calcul SCF est lancé par la commande *run_lapw* en utilisant les données fournies par l'étape de l'initialisation et répété jusqu'à les critères de convergences soient remplis. Le cycle d'auto-cohérence est constitué de cinq sous-programmes :

- LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.
- LAPW1 : Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- LAPW2 : Calcule les densités de valence.
- LCORE : Calcule les états du cœur et les densités du cœur.
- MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

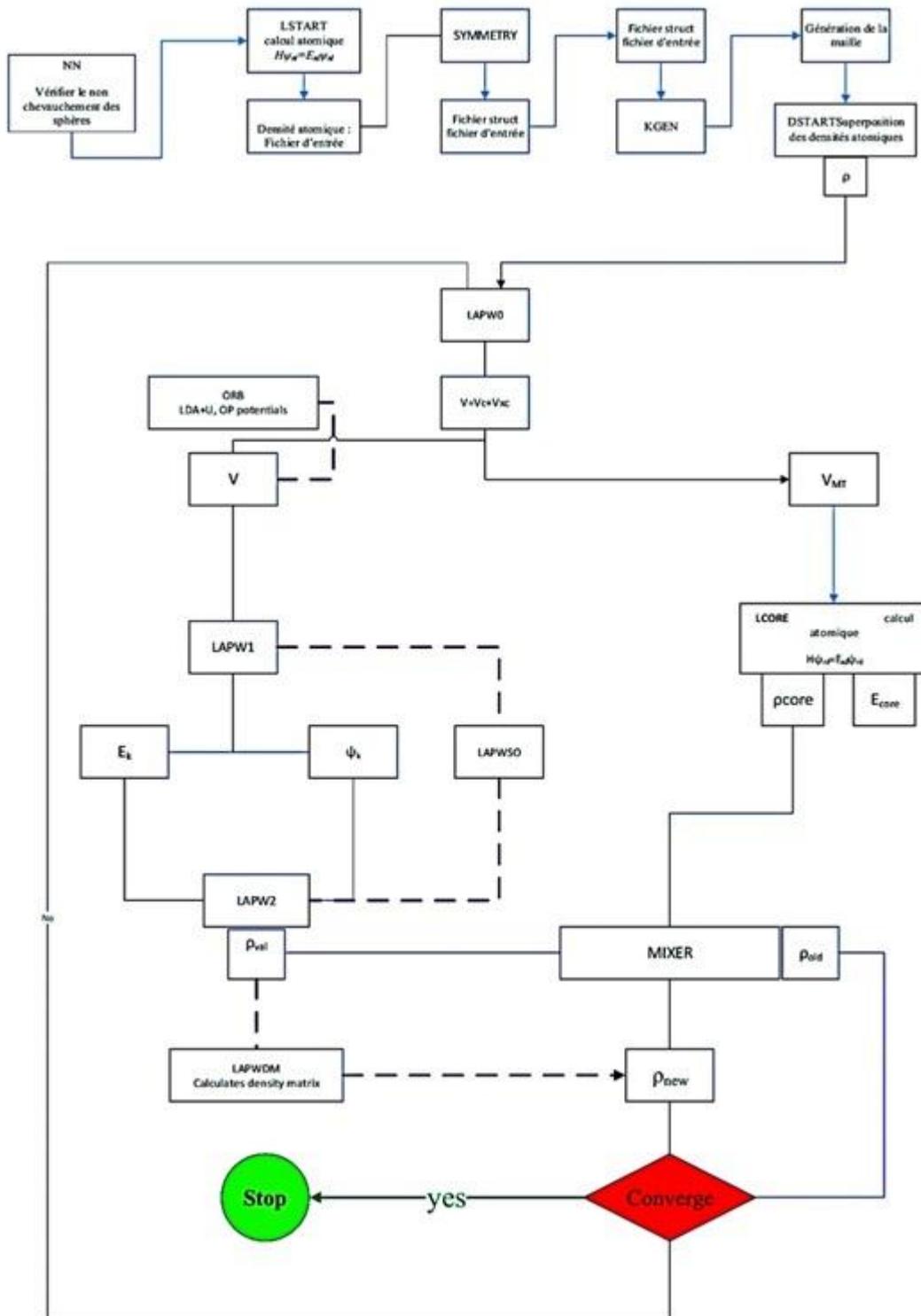


Figure II.17 : Organisation des programmes dans wien2k.⁸

II.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les techniques expérimentales et théoriques utilisées au cours de cette étude afin de dégager les propriétés structurales, optiques et les structures de bandes électroniques des matériaux hybrides que nous avons synthétisés. L'aspect expérimental réside dans la synthèse des monocristaux par la technique d'évaporation lente du solvant à température ambiante, les mesures de l'absorption à température ambiante, les mesures de la photoluminescence et les mesures de photoluminescence résolue en temps. Vue la complexité des résultats expérimentales qui réside dans le caractère hybride des matériaux synthétisés, des calculs théoriques de la structure électronique s'avèrent d'un grand intérêt pour l'interprétation des spectres expérimentaux. L'aspect théorique réside dans la simulation des densités d'états électroniques par la méthode DFT périodique. Le code de calculs qui a été utilisé au cours de ces travaux est le code Wien2k basé sur la méthode FP-LAPW des ondes planes linéarisées (Fullpotential Linearized Augmented Plane Wave). Les deux fonctionnelles (GGA - Generalized Gradient Approximation) et MBJ (Becke-Johnson) sont utilisées pour obtenir un gap énergétique plus proche de l'expérimental.

II.10. Références

¹ A.E.H. Tutton, *Nature* **95**, 198 (1915).

² J. Epp, in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (Elsevier, 2016), pp. 81–124.

³ *Oxford Diffraction (2006). Xcalibur CCD/RED CrysAlis Software System. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England* (n.d.).

⁴ A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, and R. Spagna, *J Appl Crystallogr* **32**, 115 (1999).

⁵ G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr C Struct Chem* **71**, 3 (2015).

⁶ <https://www.deboecksuperieur.com/ouvrage/9782804145972-invitation-la-fluorescence-moleculaire>.

⁷ E. Nakamachi, H. Hwang, Y. Uetsuji, and H. Kuramae, in 2010 2nd International Conference on Computer Technology and Development (IEEE, Cairo, Egypt, 2010), pp. 206–210.

⁸https://www.researchgate.net/publication/331330677_Etude_des_proprietes_structurales_electroniques_et_thermodynamiques_des_alliages_semi_Conducteurs_ternaires_et_quaternaires.

⁹ Y. Yang, J. Shi, F. Cao, J. Peng and G. Zeng, *Appl. Opt.*, , **54**, 9277. (2015)

Chapitre III

Emission bleuâtre induite par les excitons de transfert de charge dans un matériau hybride organique-inorganique unidimensionnel: ABTPbCl₃

III.1. Introduction

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques (HOI) possèdent des propriétés optoélectroniques très intéressantes, telles que une bande d'émission étroite,¹ une bande d'émission large et une émission de lumière blanche,^{2,3} la variation du domaine d'existence d'émission en fonction des métaux et halogènes⁴ et sa grande mobilité électrique.⁵ De plus, ces matériaux sont faciles à élaborer à travers des techniques simples et moins coûteuses. Ces exceptionnelles propriétés exhibées par les matériaux hybrides organiques-inorganiques leur confèrent un grand intérêt dans une large gamme d'applications optoélectroniques telles que les cellules solaires photovoltaïques,^{6,7} les transistors électroluminescents (LET)^{8,9} et les diodes électroluminescentes (LED).^{10,11} Récemment, les diodes électroluminescentes à base de pérovskite (PeLED) ont montré des progrès impulsifs avec une évolution extrêmement rapide de leur rendement quantique de photoluminescence (PLQE) de 0,76% à plus de 20%, et deviennent un avenir prometteur dans les applications d'affichage et d'éclairage.¹² Malgré la progression limitée observés dans les PeLED bleues, l'émission de lumière bleue a été observée très récemment, en utilisant un mélange de chlorure et de bromure, dont la composition d'halogénures peut être ajustée pour obtenir l'émission bleue souhaitée.¹

Par ailleurs, Liu et *al.*¹³ ont montré que l'interface entre les deux composants organiques et inorganiques dans le matériau hybride peut être modulée en modifiant l'halogène, ce qui permet de choisir entre les deux différents alignements de niveaux d'énergie de types I et II. Dans la littérature, il existe de nombreux rapports sur les excitons dans les matériaux OIH de type I, en particulier pour les puits quantiques,¹⁴ mais aussi pour les fils quantiques^{15,16} et les boîtes quantiques.¹⁷ Cependant, il existe peu d'études sur les excitons dans les matériaux OIH de type II, noté excitons de transfert de charge (CT).¹⁸⁻²⁰ Malgré les nombreuses propriétés intéressantes des excitons de transfert de charge, qui sont fondamentalement différentes des excitons de type I, leurs propriétés optiques n'ont pas été clairement comprises en raison des difficultés de détection des matériaux luminescents de type-II.²¹ Jusqu'à présent, les excitons de transfert de charge ont été principalement étudiés dans des systèmes désordonnés tels que les cellules solaires organiques,²²⁻²⁴ où les mesures sont moyennées sur de nombreux types d'interfaces, ce qui rend difficile l'obtention des propriétés exactes. Pour surmonter cette difficulté, nous avons introduit une molécule

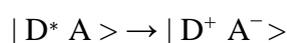
organique optiquement active dans un matériau OIH, formant des interfaces 1D organiques-inorganiques.

Nous rapportons dans ce chapitre l'observation des excitons de transfert de charge pour un matériau hybride unidimensionnel, provenant d'alignement des niveaux d'énergies de type-II entre la molécule organique luminescente 2-aminobenzothiazole (ABT) et les chaînes inorganiques PbCl_3 . La structure de ABTPbCl_3 a été déterminée par diffraction des rayons X. Grâce à la structure de bande électronique et à la détermination de la densité partielle, nous avons pu établir un diagramme d'énergie et prouver le processus des excitons CT. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de spectroscopies de luminescence.

III.2. Etat de transfert de charge CT

Un exciton typique de type-I se compose d'une paire électron-trou située dans le même composant. La situation est très différente lorsqu'il y a une interface. L'électron et le trou formés par l'attraction coulombienne peuvent être situés dans des régions spatialement séparées à travers l'interface. Le résultat est un exciton de type-II, noté excitons de transfert de charge (CT). Les excitons jouent un rôle fondamental dans la détermination des propriétés optiques des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Ainsi, comprendre les excitons de CT est indispensable au développement de ces matériaux.

Le transfert de charge est un phénomène qui se produit entre deux molécules, l'une que l'on désigne comme le donneur d'électron D et l'autre comme l'accepteur d'électron A (**Figure III.1**).^{25,26} Lorsqu'un donneur et un accepteur sont en contact, il en résulte une hétérojonction de type-II, c'est-à-dire que les niveaux d'énergies HOMO-LUMO du donneur sont tous les deux plus élevés que les niveaux d'énergies HOMO-LUMO de l'accepteur. Lors du transfert de charge, l'exciton sur le donneur se scinde à l'interface et l'électron excité saute sur l'accepteur tandis que le trou reste sur le donneur, ce que l'on peut représenter ainsi:



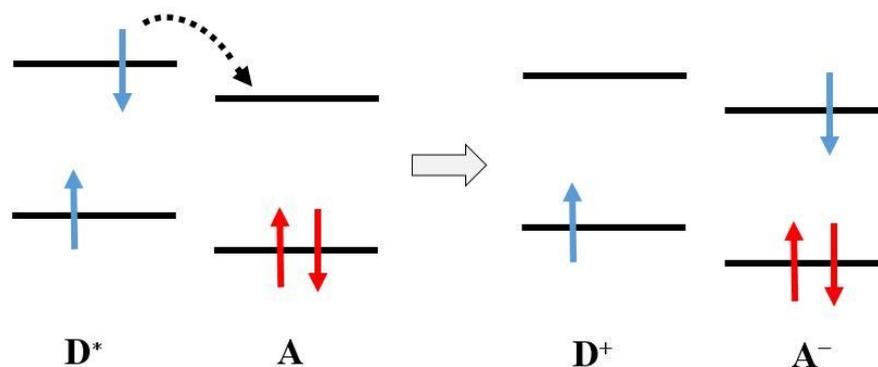


Figure III.1 : Illustration du phénomène de transfert de charge.

L'absorption optique dans un semi-conducteur inorganique conventionnel entraîne la création immédiate de porteurs de charge libres. Au contraire, la faible constante diélectrique des semi-conducteurs organiques, ne permet pas d'écranter l'électron et le trou qui restent liés par une force coulombienne (Etat CT) malgré qu'ils soient situés sur des molécules différentes. Une hétérojonction de type-II déstabilise l'exciton, puisque ce dernier possède une énergie plus grande que l'énergie des deux charges séparées. Comme illustré sur la **Figure III.2**, un exciton généré par l'absorption de photon est diffusé vers l'interface où CT donne naissance à des excitons CT intermédiaires.²⁵ Le destin de cet état CT peut prendre deux scénarios différents :²⁶⁻²⁸ soit il se dissocie complètement en porteurs de charges libres (dissociation), soit il relaxe vers l'état fondamental (recombinaison).

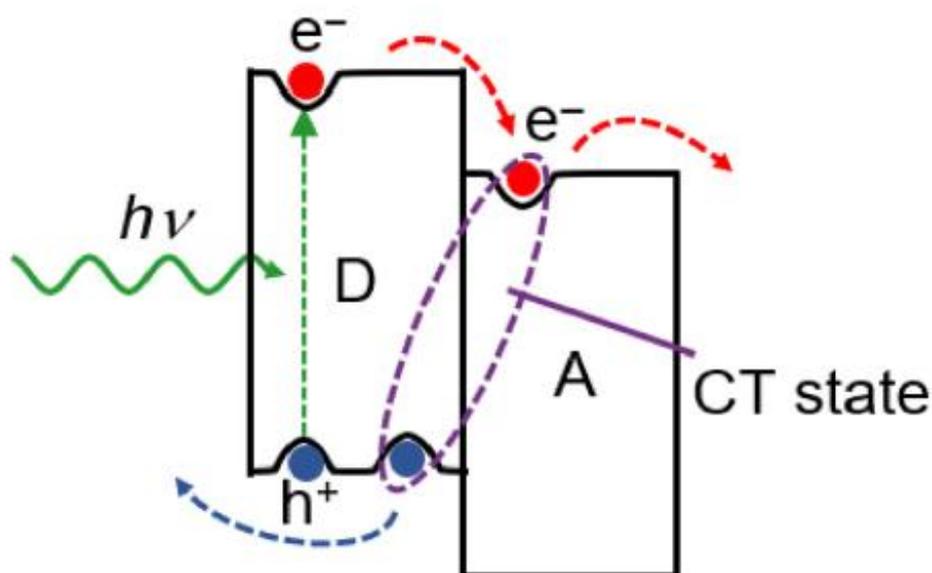


Figure III.2 : Schéma des processus de photogénération dans une HJ organique de type-II.²⁵

Le recouvrement réduit entre les fonctions d'onde des électrons et des trous de deux molécules accepteur et donneur voisines se traduit par une faible énergie de liaison, une faible absorption, une émission décalée vers le rouge par rapport à l'émission des molécules séparées, une durée de vie plus longue que celle des excitons de deux composantes. En plus, les excitons CT sont sensibles aux changements de la structure moléculaire, d'orientation et de morphologie des HJ organiques. Par conséquent, la structure et la dynamique énergétiques (par exemple, la dissociation et la recombinaison) des états CT peuvent être facilement élaborées via le choix des molécules donneuses et accepteuses et des méthodes de traitement des films.

La **Figure III.3** illustre le diagramme de Jablonski qui montre les processus de génération, de recombinaison et de dissociation des porteurs de charges via les états CT dans une hétérojonction.²⁵ Les états CT à haute énergie (CT_n) peuvent être accessibles sur le plan énergétique et se dissocier directement ou subir une conversion interne vers l'état CT le plus bas (CT_1). L'état CT_1 relaxé peut être également se dissocier et produire des porteurs libres [états à charge séparée (CS)] d'une part ou se recombiner d'une manière nongéminal vers un état CT_1 , où se produit une recombinaison radiative ou non radiative. Les états CS sont des états où l'électron et le trou sont à peine liés de façon coulombienne ou libérés les uns des autres. La présence d'états triplets sur le donneur ou l'accepteur permet un retour de transfert d'énergie (BET), conduisant à des pertes supplémentaires.^{29,30} En fait, en fonction du temps relatifs de la conversion (k_{IC}) et le temps relatifs de dissociation (k_{CS}), deux scénarios pour la recombinaison ou dissociation de l'exciton peuvent être discutée.

- **Dissociation d'exciton de transfert de charge**

Si $k_{IC} \ll k_{CS}$, la dissociation de l'exciton peut avoir lieu via des niveaux excité CT_n . Cette voie est similaire au processus d'auto-ionisation³¹ qui décrit la photogénération intrinsèque des porteur de charge à partir de plus haut niveau d'états excités dans les semi-conducteurs organiques. La séparation des électrons et des trous photo-excités rend ce type de matériaux adaptés pour les applications photovoltaïques,^{32,33} dans lesquelles l'un des photoprotecteurs contribue directement au courant photoinduit avant la recombinaison.

- **Recombinaison d'exciton de transfert de charge**

Si $k_{IC} \gg k_{CS}$, l'exciton à l'interface D/A subit une relaxation rapide à son état électronique /vibrationnel le plus bas. L'état le plus bas D^+/A^- (CT_1) correspond à la situation où le trou se trouve au niveau HOMO d'une molécule D et l'électron au niveau LUMO d'une molécule A adjacente et les charges sont toujours fortement liées de manière coulombienne. La recombinaison radiative des excitons CT est connue sous le nom d'émission d'exciplexe. Cette émission contribue à une longue longueur d'onde et un large spectre d'émission puisqu'il y a une petite différence d'énergie entre HOMO de D et le LUMO de A. Pour se dissocier l'exciton, l'électron et le trou doivent surmonter la barrière de l'attraction coulombienne. L'émission d'exciplexe dans les hétérojonctions bicouches a également été exploitée avec succès dans les LED à base de polymères conjugués.³⁴ En plus, les HJ de type-II ont été exploités avec succès en tant que sources de lumière proche de l'infrarouge pour l'imagerie biomédicale dans les cellules vivantes.³⁵

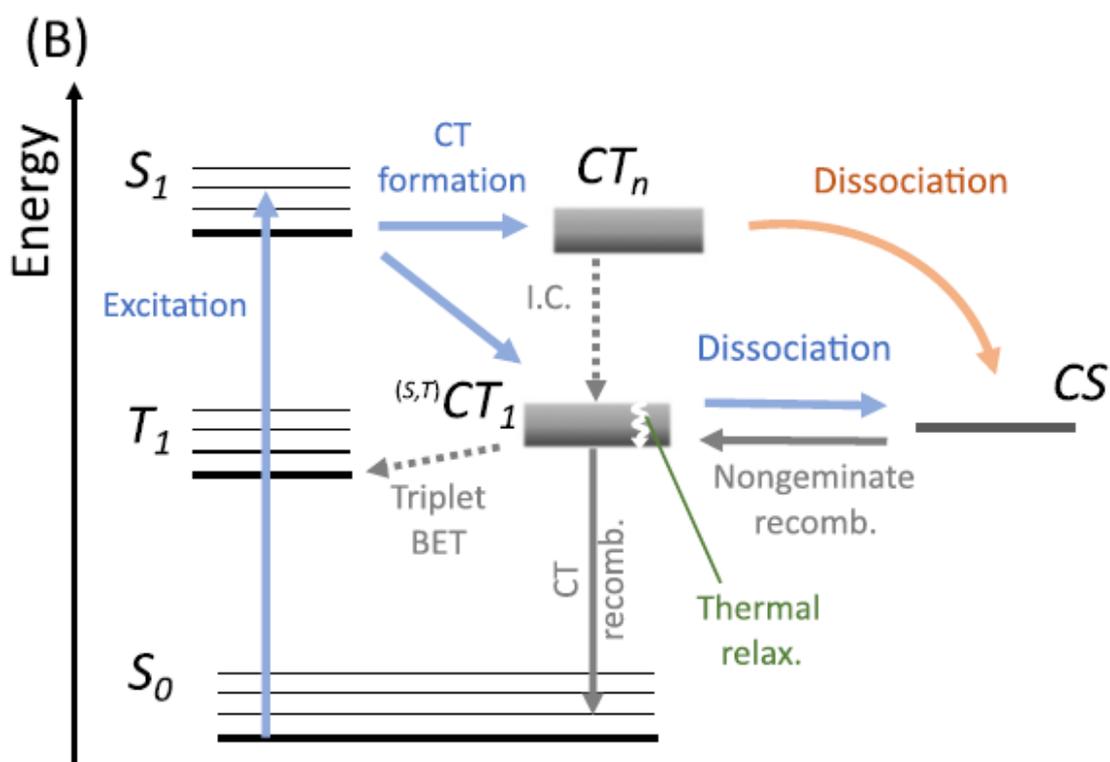


Figure III.3 : Le diagramme de Jablonski illustre la formation des états de transfert de charge.²⁵

III.3. Synthèse des cristaux de ABTPbCl₃

Dans le présent travail, nous avons synthétisé des monocristaux de formule (C₇H₇N₂S)PbCl₃ par la technique d'évaporation lente du solvant à température ambiante. Les produits de départ utilisés dans la synthèse sont le chlorure de plomb (PbCl₂, 99.99 %, Aldrich), la 2-aminobenzothiazole (C₇H₆N₂S, 97 %, Aldrich) et l'acide chloridrique (HCl, 37 % dans l'eau, Alfa Aesar).

La première étape de la synthèse consiste à protoner l'amine (C₇H₆N₂S) par un acide HCl, permettant d'obtenir un sel d'ammonium. La solution a été préparée sous une agitation magnétique durant quelque minute. La deuxième étape de la synthèse des monocristaux consiste à mettre en solution, selon les quantités stoechiométriques, le sel d'ammonium et le sel inorganique PbCl₂ et mettre la solution sous agitation magnétique durant quelque minute, afin de solubiliser les précurseurs et d'avoir une solution limpide. Ensuite la solution est conservée à température ambiante pour qu'elle s'évapore lentement. Trois jours plus tard, des plaquettes blanches se sont formées.

La **Figure III.4** montre la molécule organique 2-aminobenzothiazole utilisée dans la synthèse des monocristaux de formule (C₇H₇N₂S)[PbCl₃] qui nécessitent les deux étapes suivantes :

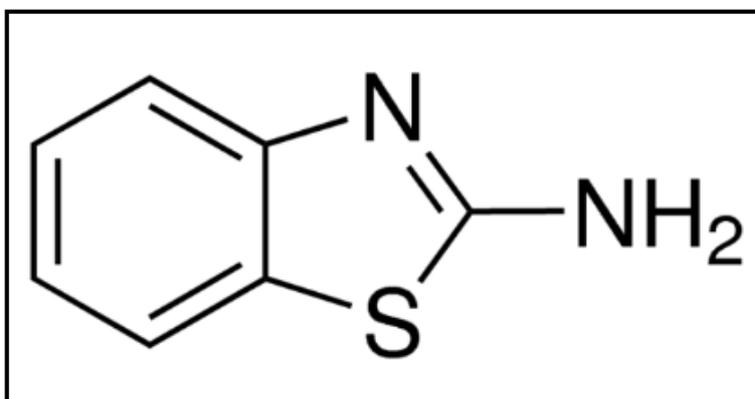
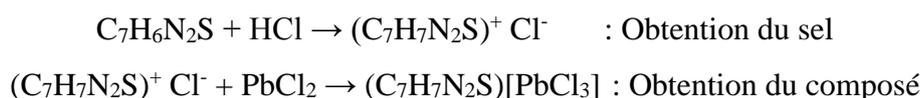


Figure III.4 : Schéma de la molécule organique 2-aminobenzothiazole.

III.4. Caractérisation structurale

ABTPbCl₃ cristallise en un matériau hybride organique-inorganique dans le groupe d'espace monoclinique (P2₁/n) avec une maille élémentaire de paramètres : $a = 11,4693 \text{ \AA}$, $b = 4,35001 \text{ \AA}$, $c = 24,0723 \text{ \AA}$ et $Z = 4$ à 180 K. La **Figure III.5** représente la projection de la structure du matériau hybride organique-inorganique selon l'axe cristallin b . Nous avons obtenu une structure unidimensionnelle (1D) constituée de doubles chaînes quantiques [PbCl₃]_nⁿ⁻ entourées par des cations organiques (ABT⁺). Les paramètres cristallographiques détaillés sont résumés dans le **Tableau III.1**

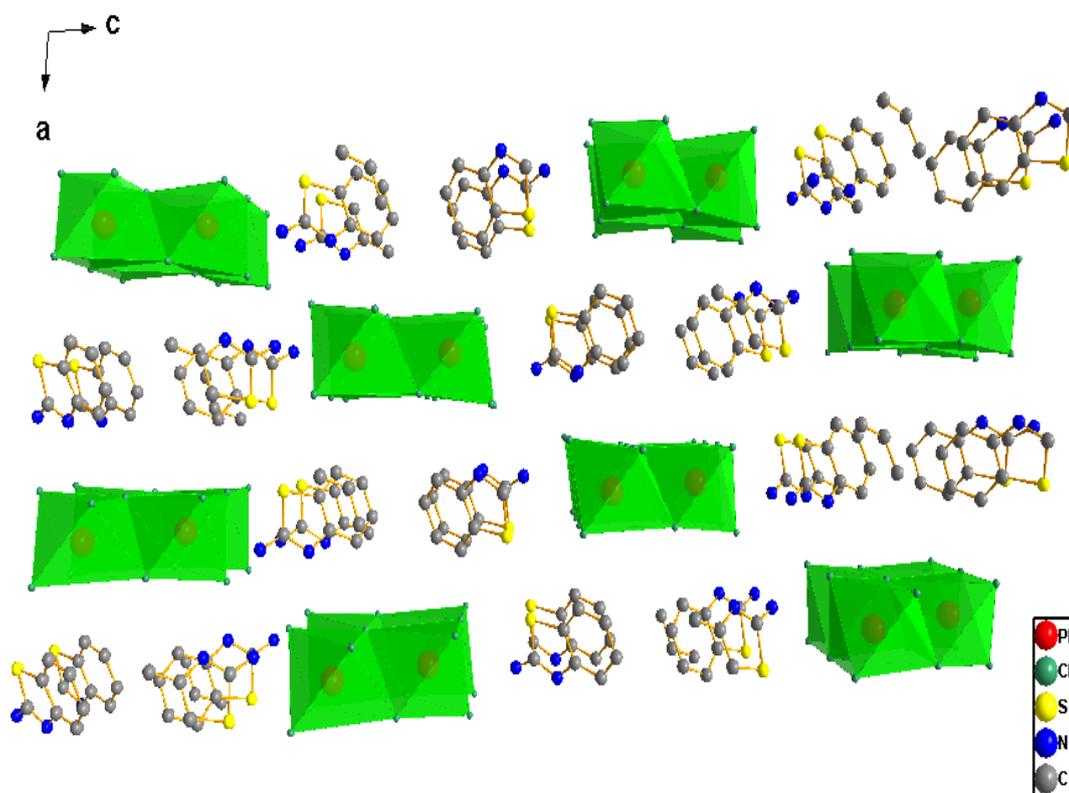


Figure III.5: Structure cristalline du matériau hybride ABTPbCl₃ projeté selon l'axe cristallographique b .

Tableau III.1: Données cristallographiques des cristaux de ABTPbCl₃.

	Température (K)		
	100	180	220
Formule empirique	C ₇ H ₇ Cl ₃ N ₂ SPb	C ₇ H ₇ Cl ₃ N ₂ SPb	C ₇ H ₇ Cl ₃ N ₂ SPb
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	464.75	464.75	464.75
Groupe d'espace	P21/n	P21/n	P21/n
a (Å)	11.4398(9)	11.4693(2)	11.4949(2)
b (Å)	4.3445(3)	4.35001(9)	4.35479(8)
c (Å)	24.0300(18)	24.0723(5)	24.1198(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	99.311(2)	99.515(2)	99.5773(17)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	1178.56(15)	1184.48(4)	1190.56(4)
Z	4	4	4
Ref. mesurée	33973	11121	27019
Θ _{max}	36.493	30.506	32.960
R _{int}	0.0395	0.0298	0.0479
μ/mm ⁻¹	15.134	15.058	14.981
Ref. independent [F ² >2s(F ²)]	5744 [5272]	3628 [3354]	4283 [3897]
wR2 [F ² >2s(F ²)]	0.0689 [0.0676]	0.0805 [0.0696]	0.0712 [0.0590]
R1[F ² >2s(F ²)]	0.0429 [0.0375]	0.0252 [0.0214]	0.0260 [0.0219]
G.o.F	1.338	1.267	1.206
Δρ min/Δρ max	2.836/ -4.794	0.973/ -2.174	0.664 / -1.662

Chaque atome de plomb est lié à six atomes de chlores formant des octaèdres PbCl_6 . La distance Pb-Cl varie de 2,66626 Å à 3,1355 Å. Les octaèdres adjacents se partagent les bords formant des doubles chaînes infinies 1D $[\text{PbCl}_3]_n^{n-}$ le long de l'axe b (**Figure III.6**). Les angles de liaisons entre l'atome du Pb et ces six atomes de Cl adjacents varient entre 96.41 ° et 100.42 °. Les données géométriques des groupements octaédriques inorganiques PbCl_6 sont résumées dans le **Tableau III.2**. La liaison entre les fractions organiques et inorganiques est assurée par des contacts de liaison hydrogène intermoléculaires faibles N-H \cdots Cl et C-H \cdots Cl (**Figure III.7**). La liaison entre les cations organiques est fournie par les interactions de Van der Waals. La distance centroïde-centroïde entre deux molécules organiques adjacentes est égale à 3.460 Å (**Figure III.8**). Les longueurs et les angles des liaisons hydrogène de ABTPbCl_3 à 180 K sont rassemblé dans le **Tableau III.3**.

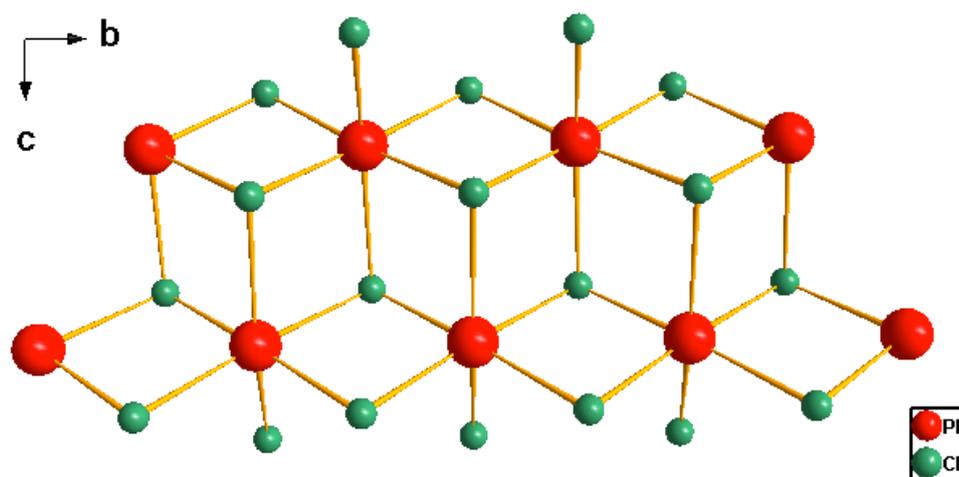


Figure III.6: Double chaîne infinie 1D de ABTPbCl_3 formée par des octaèdres PbCl_6 .

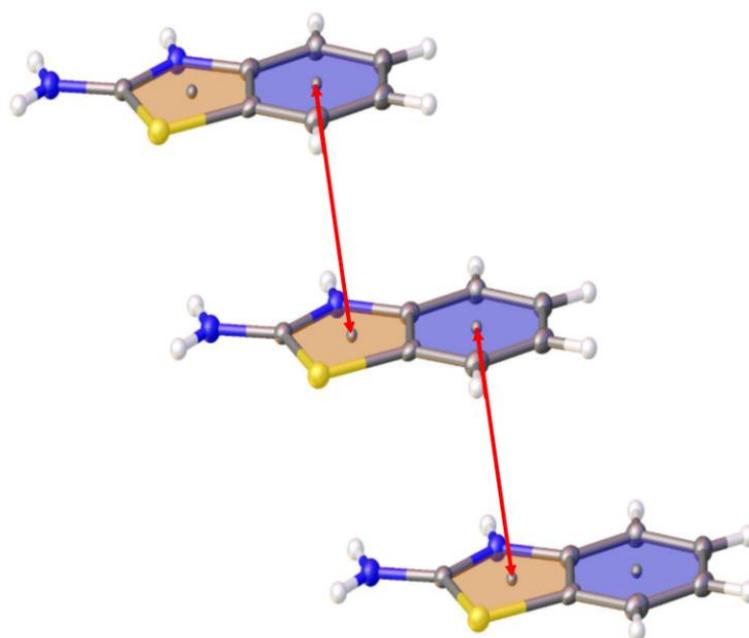
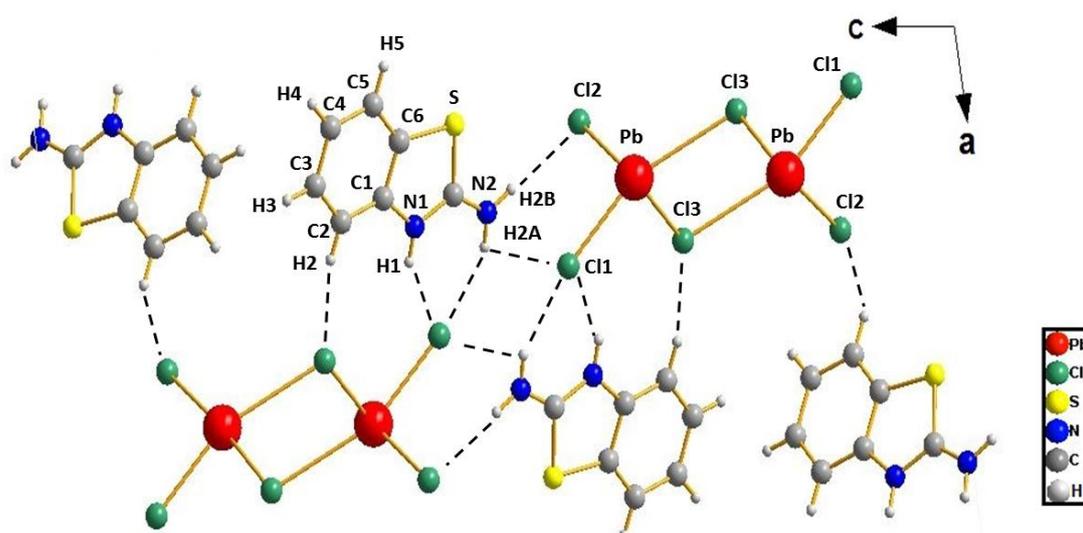


Figure III.8: Interaction π - π des cations organiques dans le matériau hybride ABTPbCl₃.

Tableau III.2: Principales distances et angles de liaisons dans un octaèdre PbCl₆.

	Température (K)		
	100	180	220
Distance (Å)			
Pb-Cl1	2.667(9)	2.6625(10)	2.6653(8)
Pb-Cl2	2.934(1)	2.9369(10)	2.9407(8)
Pb-Cl2	2.897(1)	2.8979(10)	2.8991(9)
Pb-Cl3	2.861(1)	2.8657(10)	2.8688(9)
Pb-Cl3	2.965(1)	2.9669(11)	2.9698(9)
Pb-Cl3	3.136(1)	3.1358(12)	3.1392(10)
d Pb ...Pb	4.345	4.350	4.355
d' Pb ...Pb	4.615	4.615	4.617
Angles (°)			
Pb-Cl2-Pb	84.67(3)	96.41(3)	96.44(3)
Pb-Cl3-Pb	85.99(3)	96.44(3)	96.45(3)
Pb-Cl3-Pb	96.43(3)	100.42(3)	100.34(3)
Pb-Cl3-Pb	81.34(3)	98.21(4)	98.15(3)
d Centroid-centroid (Å)	3.448	3.460	3.469

Tableau III.3: Distances et angles des liaisons hydrogène de ABTPbCl₃ à 180 K.

D-H	A	d (D-H)	d (H...A)	< DHA	(D...A)
N ₂ -H _{2A}	Cl ₁	0.860	2.425	153.91	3.220
N ₂ -H _{2B}	Cl ₂	0.859	4.422	156.70	3.228
N ₁ -H ₁	Cl ₁	0.861	2.709	139.49	3.410
C ₂ -H ₂	Cl ₃	0.930	2.725	121.94	3.590
C ₅ -H ₅	Cl ₂	0.930	2.881	111.94	3.597

III.5. Calculs DFT

Pour comprendre et analyser les propriétés optiques du matériau hybride ABTPbCl₃, la structure de bande électronique et la densité d'états (DOS) ont été déterminées en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) dans une large gamme [-2 eV, 5 eV]. Afin d'assurer la convergence des valeurs propres d'énergie, le nombre de fonctions de base FLAPW dans les régions interstitielles (IR) a été considéré jusqu'à une valeur limite $R_{MT} \times K_{max} = 3,0$ où R_{MT} est le rayon minimum des sphères Muffin-tin (MT) et K_{max} est la grandeur du plus grand vecteur k dans la base des ondes planes. Nous avons choisi les rayons muffin-tin $R_{MT}(\text{Pb}) = 2.5$, $R_{MT}(\text{Cl}) = 2.6$, $R_{MT}(\text{N}) = 1.16$, $R_{MT}(\text{C}) = 1.25$ et $R_{MT}(\text{H}) = 0.54$ en unités de Bohr. Les critères de convergence pour le calcul autocohérent ont été pris comme étant 10^{-3} Ry par unité de formule pour les valeurs d'énergie totales et de charge.

III.5.1. Structure de bandes

La structure de bande électronique du composé ABTPbCl₃ calculée le long de certains points de haute symétrie dans la zone de Brillouin (ZB) du système monoclinique dans l'approximation GGA est illustrée à la **Figure III.9**. L'énergie zéro est placée en haut de la bande de valence indiquant le niveau de Fermi. Le maximum de la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) conduit à un gap de 3,51 eV. Cette valeur est en bon accord avec l'absorption optique expérimentale, comme on le verra par la suite.

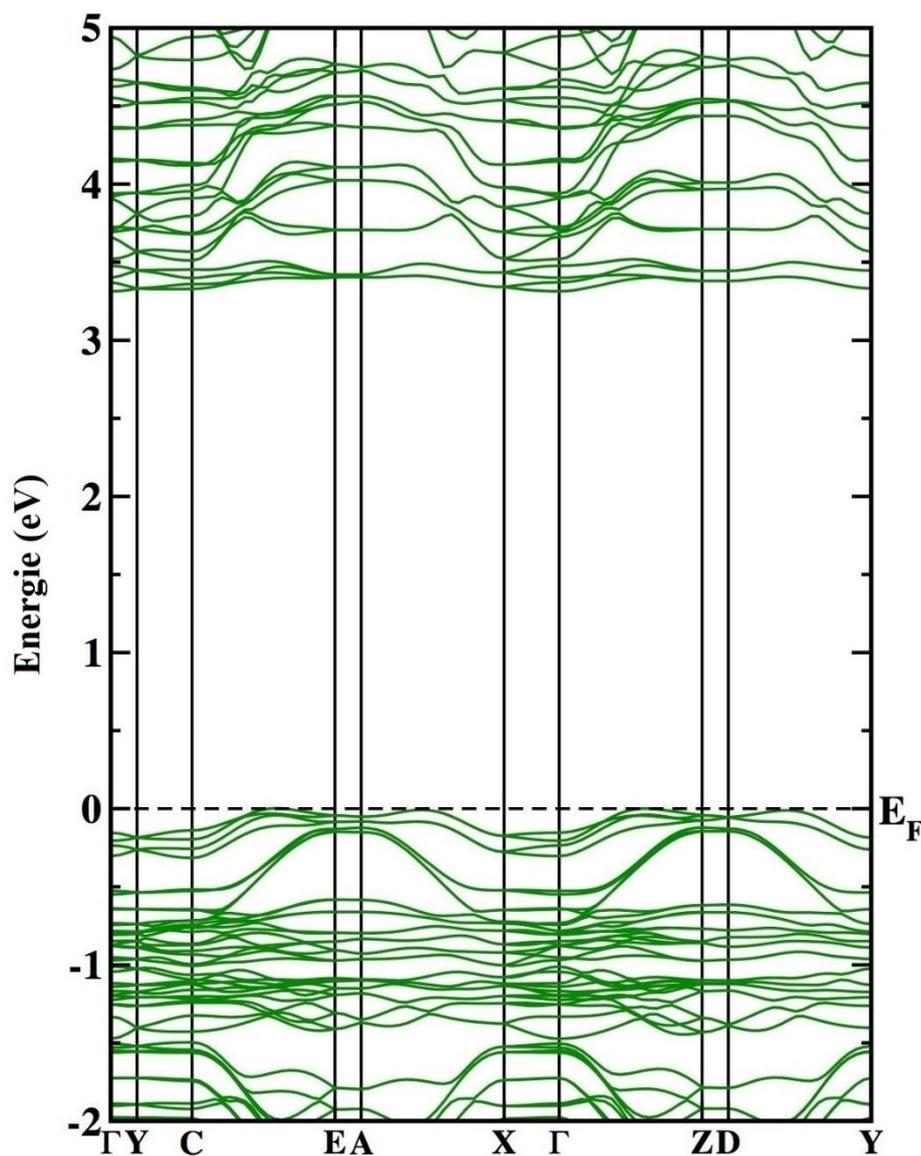


Figure III.9 : Structure de bandes du matériau hybride ABTPbCl₃.

III.5.2. Densités d'états partielles

Pour comprendre la nature de la bande interdite, la densité d'état partielle (P-DOS) du matériau hybride ABTPbCl₃ est illustrée à la **Figure III.10**. Nous remarquons que la bande de valence (BV) de ABTPbCl₃ provient de la partie inorganique alors que la bande de conduction (BC) provient de la partie organique. En d'autres termes, les niveaux d'énergies HOMO et LUMO de l'anion inorganique sont supérieurs aux niveaux d'énergies HOMO et LUMO du cation organique, respectivement. Ce résultat montre clairement que le matériau ABTPbCl₃ a un alignement des niveaux électroniques assimilable à celui d'une

hétérostructure de type-II, où la bande de valence et la bande de conduction des chaînes inorganiques sont supérieures à celles du cation organique, respectivement. Nous montrerons ensuite dans l'étude optique que cette structure de bande est en bon accord avec les mesures spectroscopiques, ce qui nous permettra de dresser un diagramme d'énergie expliquant les propriétés optiques et le mécanisme impliqué dans le processus d'émission. Un comportement similaire a déjà été soutenu par des travaux antérieurs effectués sur certains matériaux hybrides organiques-inorganiques,^{13,36,37} dans lesquels l'alignement de bande de type-II met en évidence la possibilité de formation d'excitons de transfert de charge (TC).

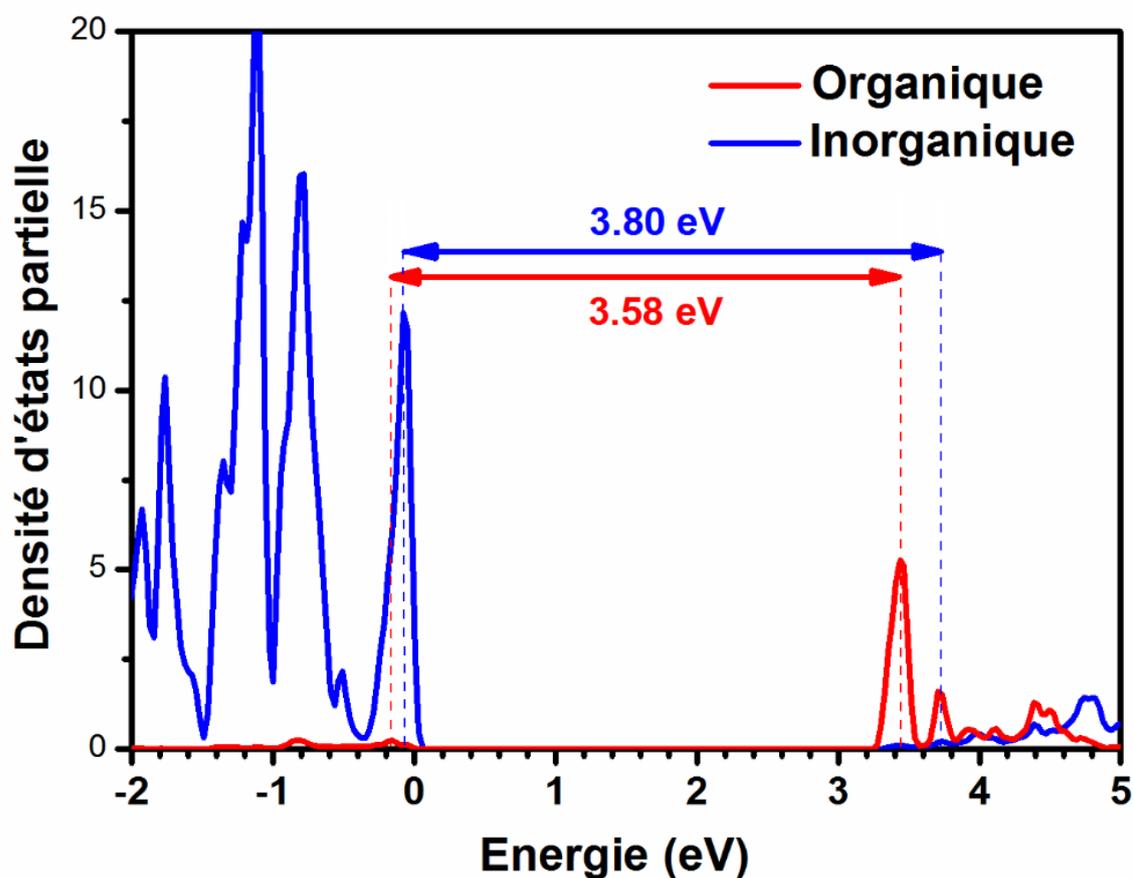


Figure III.10: Densité d'état du composé ABTPbCl₃.

III.6. Caractérisation optique

III.6.1. Photoluminescence à température ambiante

Afin d'étudier l'interaction entre les deux composants luminophores organiques et inorganiques au sein de notre matériau et pour dresser le diagramme énergétique décrivant les propriétés optiques et le mécanisme d'émission, nous avons effectué des mesures de photoluminescence (PL) du matériau hybride ABTPbCl_3 et du sel organique $\text{ABT}(\text{HCl})$. Sous une excitation UV à 340 nm (d'une lampe à Xénon), notre matériau hybride présente une luminescence intense que l'on peut observer même à l'œil nu, caractérisée par une bande large à 483 nm (**Figure III.11**). Les coordonnées de chromaticité CIE du matériau OIH calculées à partir du spectre PL sont présentées à la **Figure III.12**. Le matériau présente une émission de lumière bleuâtre avec des coordonnées de chromaticité CIE de (0.16, 0.3).

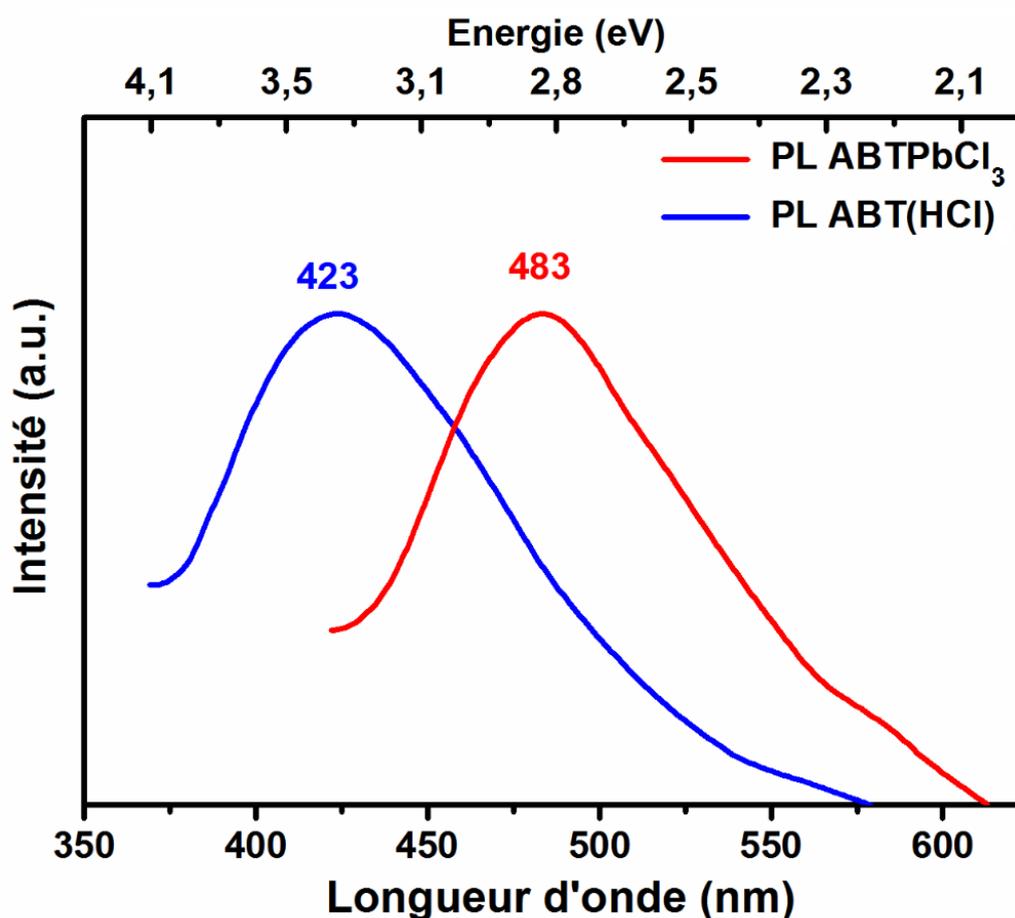


Figure III.11: Spectre de photoluminescence, sous une excitation UV à 340 nm, du matériau hybride ABTPbCl_3 (trait rouge) et du sel $\text{ABT}(\text{HCl})$ (trait bleue).

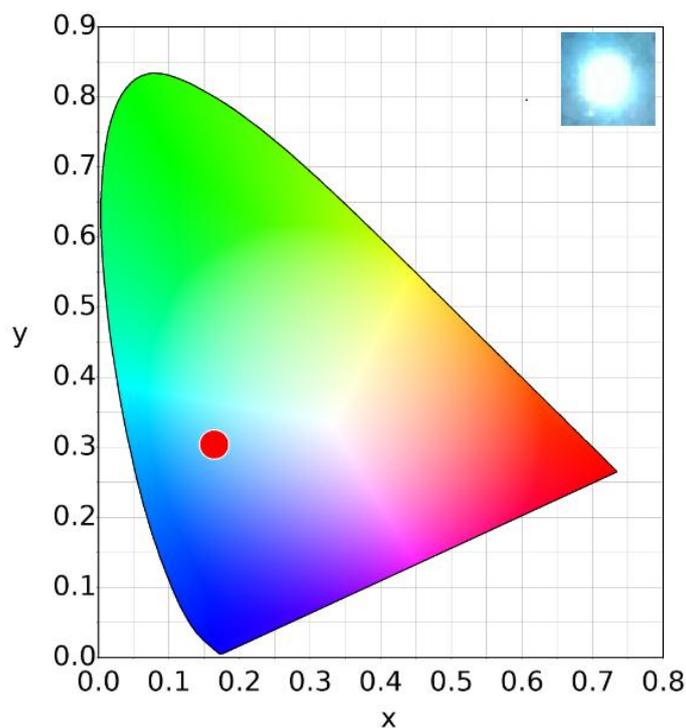


Figure III.12 : Coordonnées CIE du composé ABTPbCl₃. Image insérée : émission de lumière bleuâtre du matériau hybride sous une excitation de laser à 375 nm.

Etant donné que les composantes organiques et inorganiques sont optiquement actives et afin de comprendre l'origine de cette émission, nous avons effectué une étude comparative basée sur les résultats de la structure de bande d'une part et sur la comparaison avec des matériaux hybrides d'autre part. Comme nous avons montré par le calcul de structure de bande, l'empilement des cations organiques (ABT) et des anions inorganiques PbCl₃ forme une hétérostructure de type-II, dans laquelle les niveaux HOMO et LUMO de la partie inorganique sont supérieures à celles de la partie organique, respectivement. De plus, étant donné le caractère ionique et la faible distance qui sépare les deux composants, cet empilement constitue un système favorable pour les processus de transfert de charge et la formation d'excitons de transfert de charge. Dans une hétérostructure de type-II, les électrons et les trous sont localisés sur deux composants séparés. Les électrons et les trous photo-excités confinés à l'interface organique-inorganique créent un champ électrique interne par la suite la bande de conduction et la bande de valence commencent à se plier et à modifier le recouvrement des fonctions d'onde d'électrons et de trous.^{38,39}

Des études antérieures ont révélé des caractéristiques uniques pour les hétérostructures de type-II: (i) Ces matériaux permet d'accéder à des longueurs d'onde d'absorption et d'émission qui ne seront pas disponibles dans une seule composante, (ii) leur émission implique des états excitoniques de transfert de charge avec une énergie inférieure à la bande interdite de chaque composante, (iii) La durée de vie de l'exciton de transfert de charge est beaucoup plus longue que celle des excitons organiques et inorganiques, (iv) Les excitons de transfert de charge sont caractérisées par une énergie de liaison plus faible et un décalage de Stokes plus important par rapport à d'autres types excitons.⁴⁰⁻⁴² Nous montrerons par la suite que ces caractéristiques décrivent parfaitement les propriétés optiques de notre matériau hybride ABTPbCl₃.

III.6.2. Spectres de photoluminescence excitonique

Le spectre de photoluminescence excitonique (PLE) du ABT(HCl), enregistré à 423 nm (pic d'émission du sel organique), est caractérisé par un seul pic à 361 nm (3,43 eV) correspondant à la transition HOMO-LUMO de la partie organique (**Figure III.13**). En revanche, le spectre PLE du ABTPbCl₃, enregistrée à 483 nm (pic d'émission du matériau hybride), est caractérisé par deux pics, l'un à 335 nm (3,70 eV) et l'autre à 388 nm (3,19 eV). Le premier pic à 3,70 eV est une signature des excitons de type Wannier confinés dans les chaînes inorganiques PbCl₃,^{16,43,44} alors que le second pic à 3,19 eV est associé à un état excitonique hybride caractéristique de l'hétérostructure de type-II, c'est l'exciton de transfert de charge.

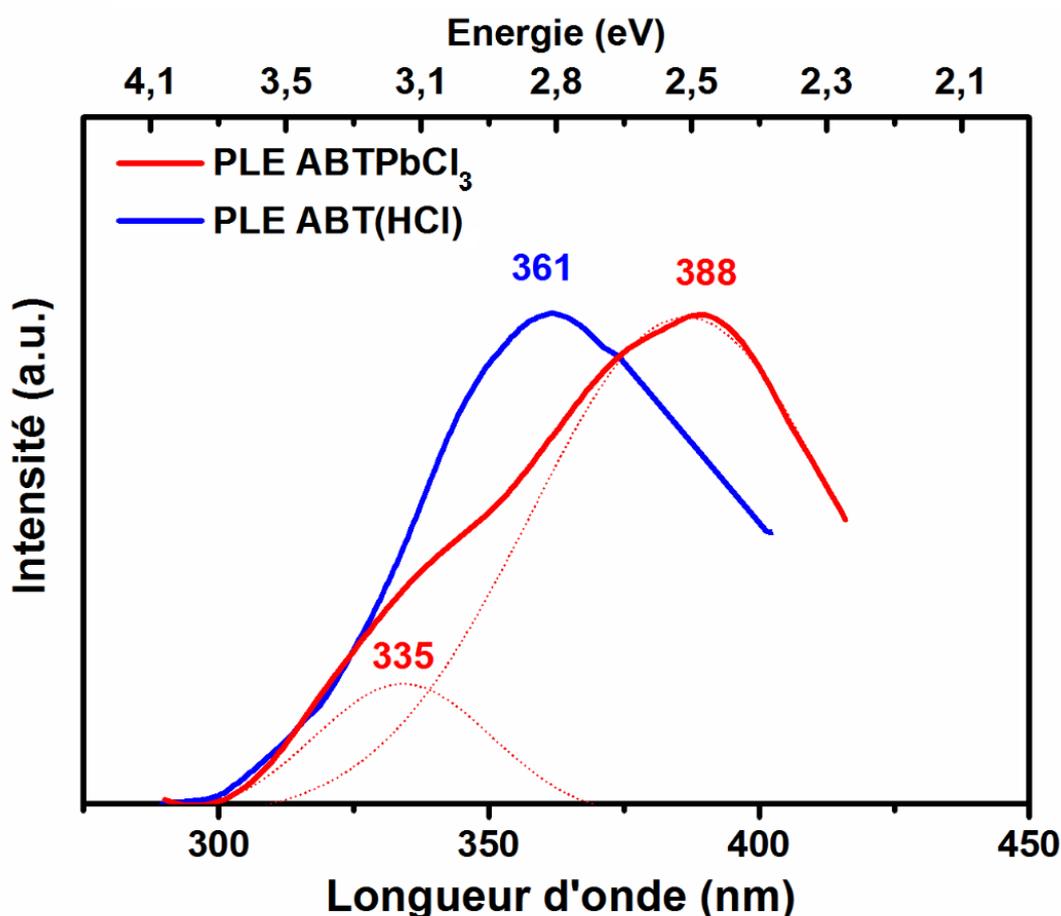


Figure III.13: Spectre PLE de ABTPbCl₃ enregistré à 483 nm (trait rouge) et spectre PLE de ABT(HCl) enregistré à 423 nm (trait bleu).

III.6.3. Effet de l'excitatrice

L'exciton de transfert de charge (TC) peut également être caractérisé par l'effet de l'énergie d'excitation sur la position du pic et l'intensité de PL. Dans ce contexte, des mesures de PL ont été effectuées sous différentes énergie d'excitation couvrant une large gamme du spectre UV-bleu (**Figure III.14**). Comme prévu, nous avons constaté que le maximum de l'intensité de PL n'est atteint ni en résonance avec le gap HOMO-LUMO du cation organique (360 nm), ni en résonance avec le gap HOMO-LUMO de la chaîne inorganique (320 nm), mais il est plutôt atteint sous une excitation résonante avec le niveau d'exciton de transfert de charge autour de 380 nm. Ce résultat caractérise généralement le comportement de l'exciton de transfert de charge dans les hétérostructures de type-II.

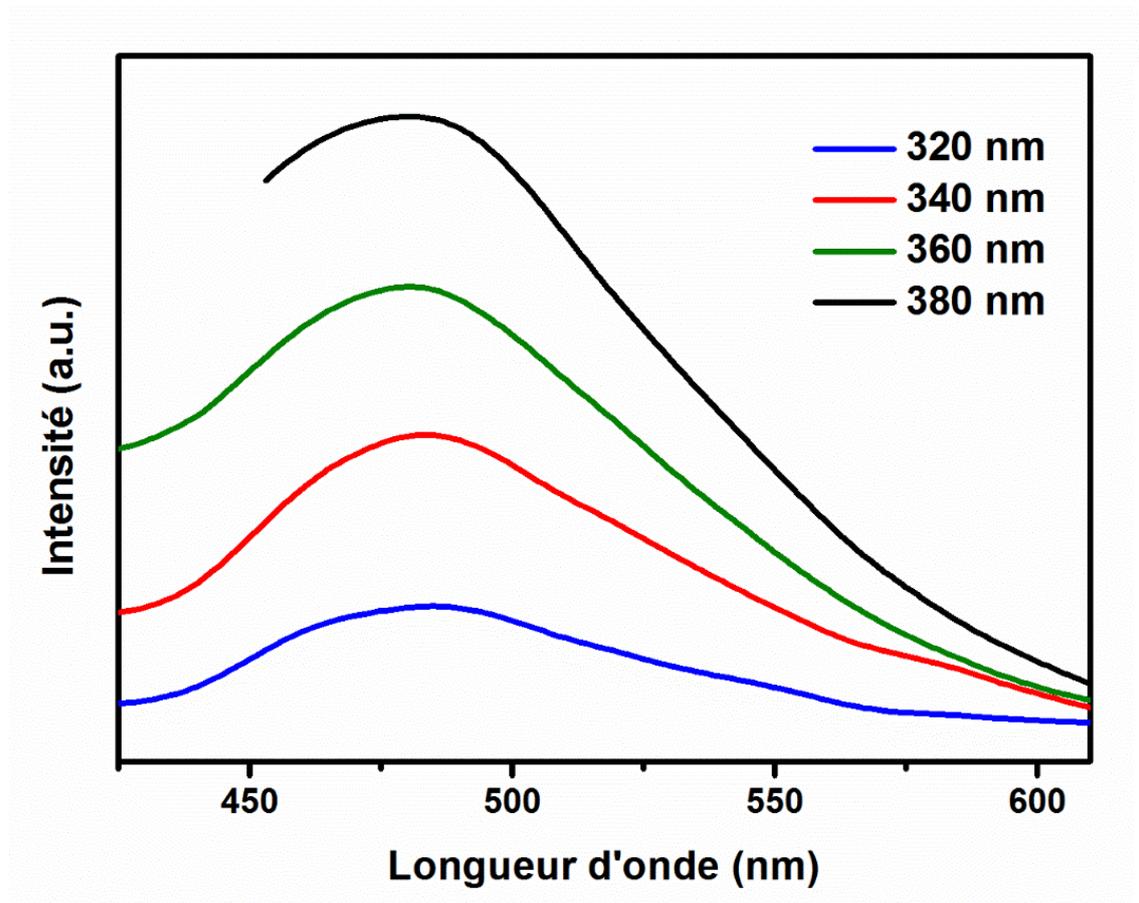


Figure III.14: Spectre d'émission de ABTPbCl₃ en fonction de l'énergie d'excitation avec une lampe UV.

III.6.4. Mesure de photoluminescence résolue en temps

Pour obtenir plus d'informations sur le comportement de PL du matériau hybride, nous avons analysé la durée de vie des excitons dans ABTPbCl₃ et dans sel organique ABT(HCl) sous une excitation laser UV à 375 nm, enregistrée à leur maximum 483 nm et 423 nm, respectivement (**Figure III.15**). Les paramètres de durée de vie sont présentés dans le **Tableau III.4**. La durée de vie a été ajustée par une fonction bi-exponentielle en utilisant l'équation suivante: ^{45,46}

$$I(t) = A_1 \times \exp(-t/\tau_1) + A_2 \times \exp(-t/\tau_2) \quad \text{Equation III.1}$$

Le paramètre τ_i désigne la durée de vie et A_i désigne l'amplitude. La durée de vie moyenne est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\tau_{average} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad \text{Equation III.1}$$

La durée de vie du composé ABTPbCl_3 et $\text{ABT}(\text{HCl})$ a été estimée à 5.64 ns et 3.81 ns, respectivement. Dans la littérature, il a été démontré que la durée de vie de l'exciton libre de PbCl_3 a été estimée à 0,6 ns.^{47,48} Évidemment, l'émission bleue du composé hybride présente une durée de vie beaucoup plus longue que les composantes organique et inorganique lorsqu'elles sont évaluées séparément. Ce comportement est déjà rapporté dans des travaux antérieurs effectués sur des systèmes hybrides similaires et considéré comme l'une des caractéristiques des excitons de transfert de charge dans les hétérostructures de type-II.^{40,41}

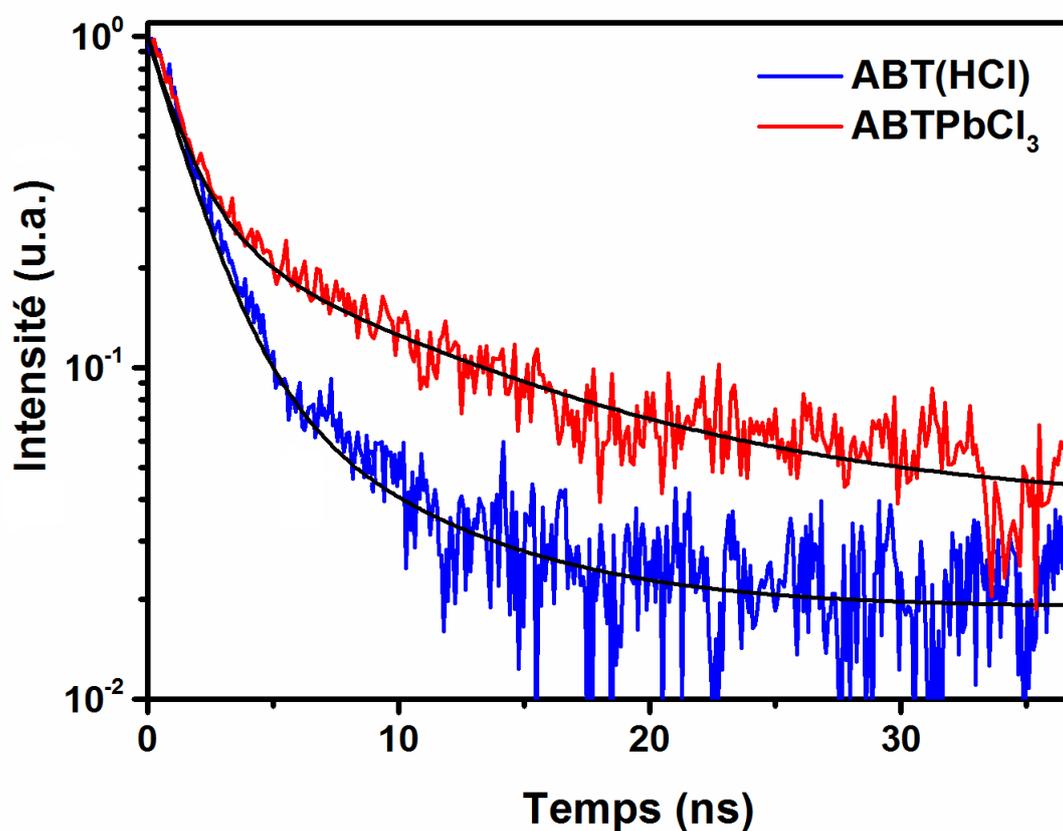


Figure III.15: Durée de vie du composé ABTPbCl_3 et du sel organique $\text{ABT}(\text{HCl})$ obtenus sous une excitation de laser à 375 nm.

Tableau III.4: Les paramètres d'ajustement de la courbe de décroissance du PL du sel organique ABT(HCl) et du composé hybride ABTPbCl₃ en utilisant une fonction bi-exponentielle $I(t) = A_1 \times \exp(-t/\tau_1) + A_2 \times \exp(-t/\tau_2)$.

Energie d'excitation = 375 nm		
ABT(HCl)	Emission Enregistrement à Durée de vie	423 nm 450 nm 3.81 ns
Les paramètres d'ajustement de la courbe	A ₁	21.16
	τ ₁	6.072
	A ₂	181.70
	τ ₂	1.5510
	Chi ²	1.325
ABTPbCl ₃	Emission Enregistrement à Durée de vie	483 nm 480 nm 5.64 ns
Les paramètres d'ajustement de la courbe	A ₁	5027
	τ ₁	1.3570
	A ₂	28.46
	τ ₂	9.928
	Chi ²	1.492

III.6.5. Etude de la photoluminescence en température

Pour étudier la dynamique des porteurs de charges et déterminer l'énergie de liaison de l'exciton de transfert de charge dans le matériau hybride, nous avons mesuré, dans la gamme de température 30-300K, les spectres PL de ABTPbCl₃ en utilisant une irradiation de laser à 375 nm. Les spectres de PL enregistrés entre 30-300 K ont été déconvolués en utilisant une fonction gaussienne pour déduire l'intensité intégrée, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la position du pic (**Figure III.16**).

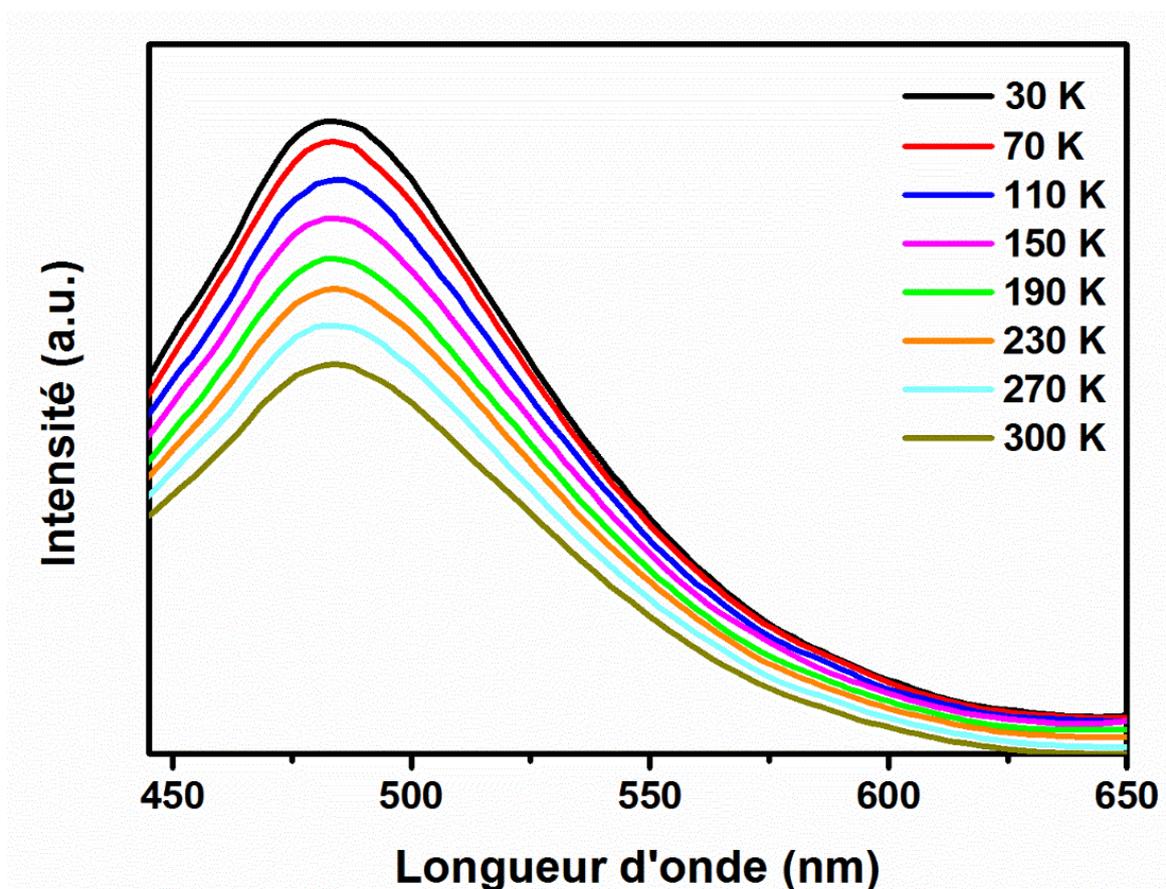


Figure III.16 : Dépendance en température des spectres PL du matériau hybride ABTPbCl₃ de 30 à 300 K sous une excitation de laser à 375 nm.

La variation de l'intensité intégrée de PL du composé hybride ABTPbCl₃ en fonction de l'inverse de l'énergie de Boltzmann $1/k_B T$ (k_B est la constante de Boltzmann) est illustré à la **Figure III.17**. Pour extraire l'énergie de liaison, nous supposons un modèle de type Arrhenius dans lequel les excitons se dissocient en paires d'électron-trou libres, via un processus non-radiatif thermiquement activé.^{49,50} La courbe en noire représente l'ajustement des données expérimentales avec la fonction suivante:

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + a \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right)} \quad \text{Equation III.2}$$

où $I_{PL}(T)$ représente l'intensité intégrée de PL à la température T . I_0 est l'intensité intégrée de PL à la température 0 K. E_B est l'énergie d'activation thermique. $a = \tau_R / \tau_{NR}$ est le rapport entre le taux de dissociation radiative et non radiative. La comparaison entre les données

expérimentale et théorique montre que le modèle est capable de reproduire l'allure de l'intensité intégrée. Les meilleurs paramètres d'ajustement aux données expérimentales sont : $I_0 = 98313$, $a = 33$ et $E_a = 20$ meV. L'énergie d'activation calculée est égale à $E_B = 20$ meV et qui représente alors l'énergie de liaison des excitons de transfert de charge impliqués dans le processus d'émission. Dans ce cas, nous pouvons déduire que l'atténuation thermique de l'intensité intégrée de PL est provoquée par un processus de recombinaison non radiative dû à la dissociation thermique des excitons. Il faut noter que pour notre composé, l'énergie de liaison obtenue est bien inférieure à celle trouvée pour des composés hybrides similaires à base de $PbCl_4$, par exemple $EDBEPbCl_4$ (412 meV)⁵¹ et $AQPbCl_4$ (109 meV).¹⁶ Néanmoins, nos résultats sont comparables à ceux rapportés dans certains semi-conducteurs de type-II tels que le $CdTe / CdSe$ QD (17,9 meV)⁵² et le $GaAsSb / GaAs$ QW (66 meV).³⁹ Les excitons dans les hétérostructures de type-II possèdent généralement des énergies de liaison inférieures à celles des structures de type-I.⁴² Il est donc révélé que l'estimation de l'énergie d'activation peut fournir un très bon moyen de prouver un alignement de bande de type-II.

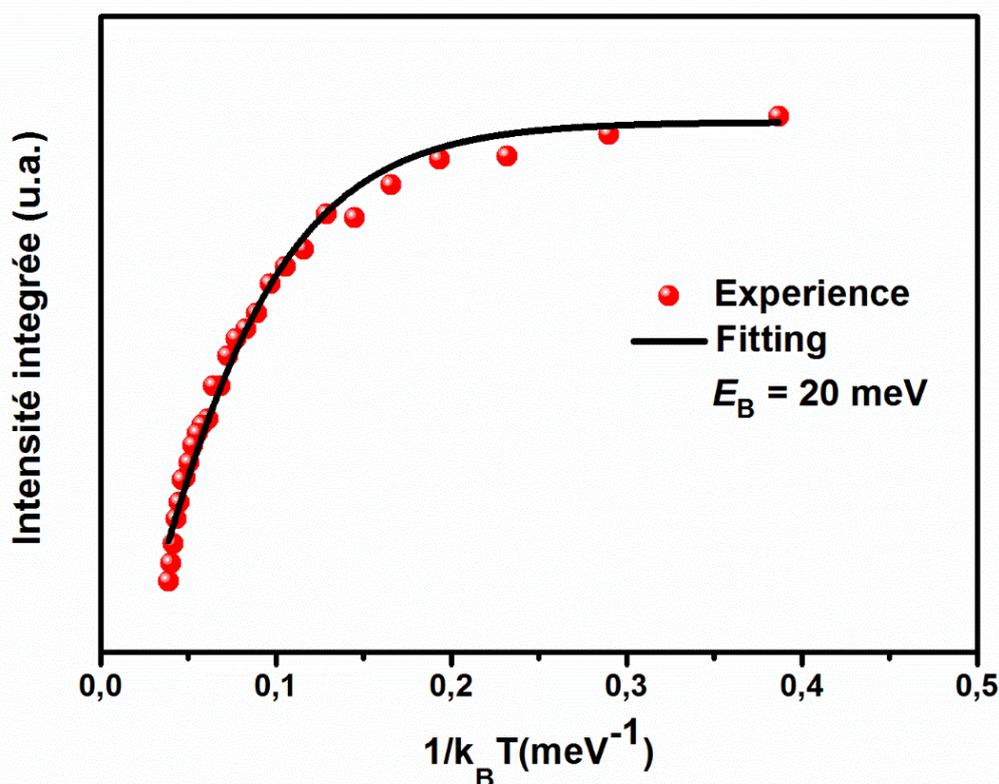


Figure III.17 : Dépendance en température de l'intensité intégrée de PL du matériau hybride $ABTPbCl_3$. Le trait noir correspond à l'affinement théorique extrait du modèle de type d'Arrhenius.

L'étude de la variation thermique de la position du pic du composé hybride ABTPbCl₃ est présentée dans la **Figure III.18.a**. Avant de discuter nos résultats, il est important de rappeler que dans les semi-conducteurs, l'énergie du pic de PL décroît avec la température, et ceci à cause du processus de recombinaison radiative des excitons libres. Cette variation est généralement décrite par la loi de Varshni.⁵³

$$E(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)}$$

E_0 est l'énergie de l'exciton à 0K, α est une constante liée au coefficient d'expansion thermique et β une constante proche de température de Debye. Dans notre cas, nous pouvons être tentés de dire qu'il existe deux évolutions différentes dans deux gammes de température I et II. Un décalage vers le rouge est observé à basses températures (dans l'intervalle [30-210 K]), tandis que le décalage vers le bleu est détecté à des températures plus élevées (dans l'intervalle [210-300K]). Cependant, l'amplitude de cette variation est très faible et la position du pic oscille entre 483 et 484 nm, ce qui est comparable à la résolution spectrale du spectrophotomètre. Néanmoins, la variation thermique de l'énergie des excitons est fortement déviée du comportement classique de Varshni. Ainsi, on peut exclure définitivement le processus de recombinaison radiative des excitons libres. Ce résultat constitue une preuve de la localisation des excitons CT à l'interface.

D'autre part, nous avons également étudié la dépendance de largeur à mi-hauteur (FWHM) du spectre PL de ABTPbCl₃ en fonction de la température (**Figure III.18.b**). Dans les hétérostructures classiques il est bien connu que le couplage électron-phonon est renforcé lorsque la température augmente, entraînant un élargissement de la largeur à mi-hauteur FWHM.⁵⁴ La variation de (FWHM) en fonction de la température suit le modèle théorique suivante:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + A_{ac} T + \frac{B_{op}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{op}}{kT}\right) - 1}$$

$\Gamma(T)$ est la variation de largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la température. Γ_0 est la largeur du pic à 0K. A_{ac} est un facteur lié à la contribution des phonons acoustiques. B_{op} est un paramètre décrivant l'interaction entre les phonons optiques d'énergie $\hbar \omega_{op}$ et les excitons. En revanche, pour les hybrides organiques inorganiques de composition moléculaire assez complexe et présentant des dizaines d'atomes par maille, les phonons mis en jeu sont des vibrations moléculaires non dispersives telles que les modes d'élongations

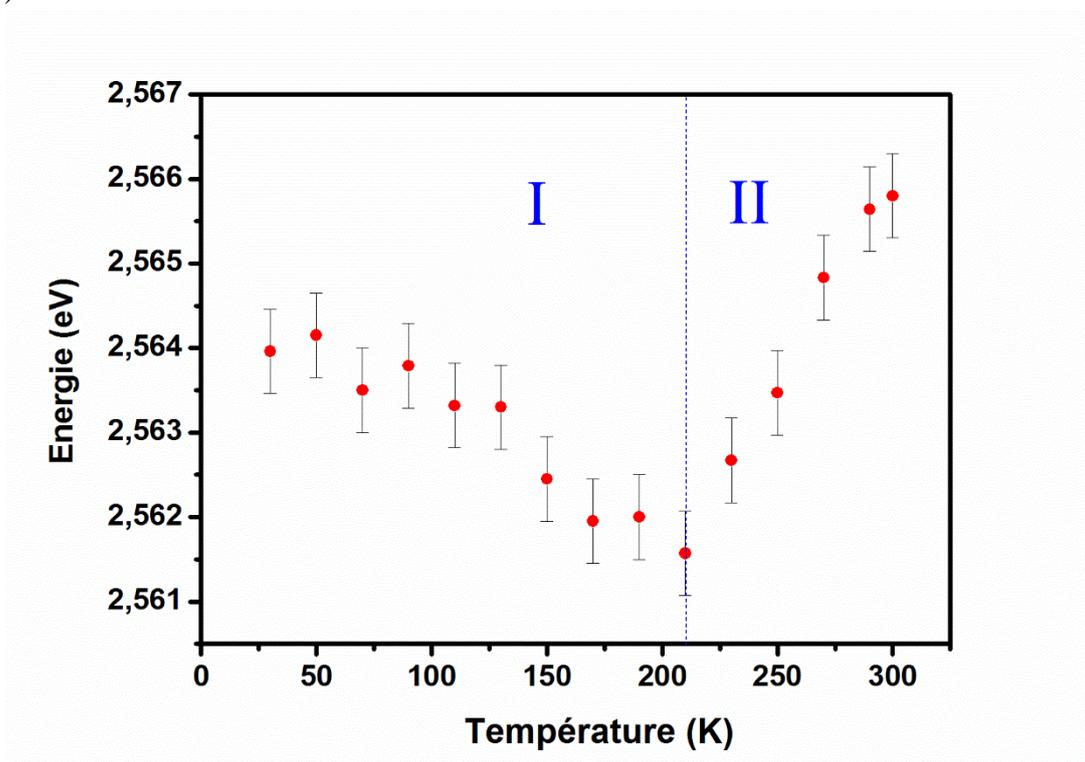
C-H, N-H, N-C, N-Cl et Pb-Cl, par conséquent, l'analyse l'interaction électrons phonon en terme de modes optique transverse ou longitudinale n'est pas évidente. Par ailleurs, vu que la cohésion cristalline est assurée par les liaisons ioniques $\text{NH}^+ - \text{Cl}^-$ à l'interface de l'hétérostructure organique inorganique, les modes de vibration les plus impliqués dans le processus de transfert de charge sont les modes d'élongation N-H et Pb-Cl. Pour notre composé hybride, la variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température n'est pas monotone, par contre elle présente un changement de pente autour de 210 K (18 meV). Cette valeur coïncide avec l'énergie d'activation obtenue à partir de l'affinement théorique de l'intensité intégrée qui est égal à 20 meV.

D'après ces résultats et d'après des travaux antérieurs, le mécanisme de recombinaison dans le composé hybride ABTPbCl_3 peut s'expliquer de la manière suivante.^{52,53,55-57}

-A basse température, Le couplage électron-phonon est relativement faible et augmente avec la température, entraînant un léger élargissement de la largeur à mi-hauteur FWHM. En plus, les excitons CT délocalisé se thermalisent plus efficacement vers le bord de la bande CT avec l'augmentation de la température, donnant lieu à un red shift de l'énergie émise.

-A haute température, le couplage électron-phonon est renforcé d'avantage, entraînant une augmentation de la largeur à mi-hauteur. Au dessus de 210 K, les excitons délocalisés sont progressivement dissociés en électrons et en trous. Après dissociation, les électrons et les trous résultants peuvent passer à des états non-radiatifs. Il en résulte une atténuation importante de l'intensité de PL. Le décalage vers le bleu « blue-shift » peut être interprété par une excitation thermique, dans laquelle les électrons absorbent l'énergie thermique pour passer à des niveaux plus haut de la bande conduction, compensant ainsi la perte d'énergie causée par la relaxation thermique vers des états à basse énergies.

(a)



(b)

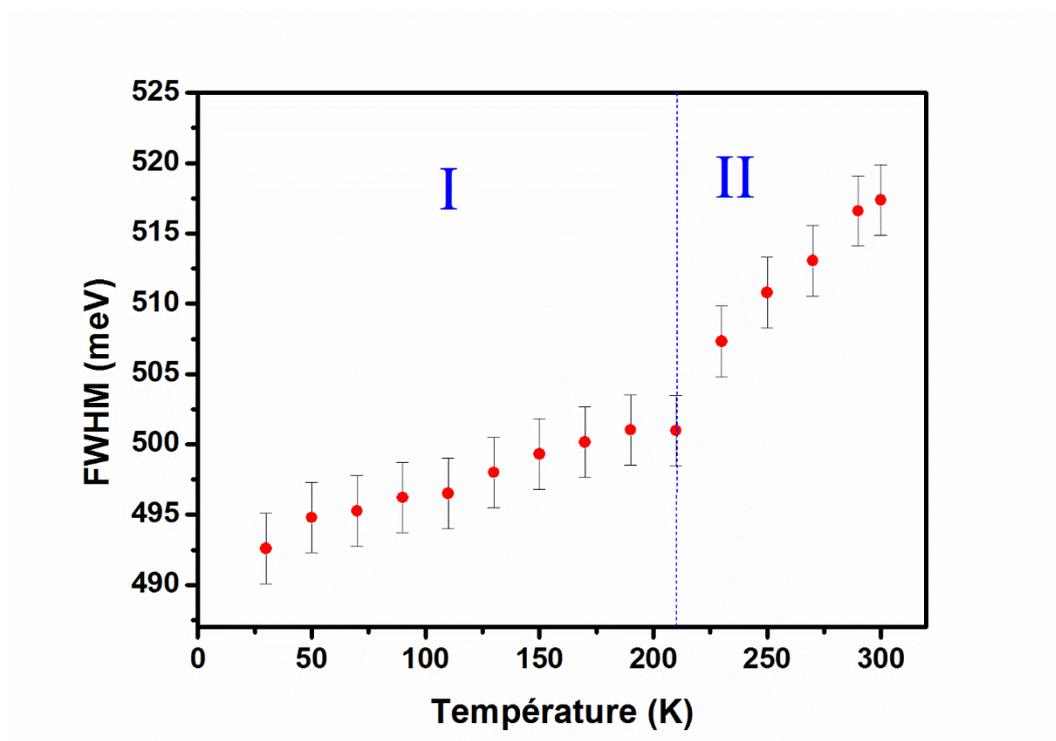


Figure III.18: (a) Dépendance de la position de pic de ABTPbCl₃ en fonction de la température (b) Dépendance à la température du FWHM de ABTPbCl₃.

III.7. Etude cristallographique en fonction de la température

Afin d'exclure une possible transition de phase structurale se produisant autour de 210 K, les propriétés structurales du matériau hybride ABTPbCl₃ ont été étudiées à 100, 180 et 220 K par diffraction des rayons X sur un monocristal. Les données cristallographiques de base et les détails des mesures sont déjà résumés dans le **Tableau III.1**. De 100 à 220 K, les paramètres de la maille élémentaire a, b et c ne présentent aucun changement significatif. En outre, le volume de la maille élémentaire augmente régulièrement de 1178,56 (15) à 1190,56 (4) Å³, en raison des effets de dilatation thermique. De plus, les trois structures possèdent le même groupe d'espace P21/n. Les chaînes inorganiques ne subissent ni un changement significatif dans les longueurs de liaison Pb-Cl ni dans les angles de liaison Cl-Pb-Cl. La distance centroïde-centroïde entre deux molécules organiques adjacentes varie de 3,448 à 3,469 Å et aucun changement significatif n'était présentée. Nous avons vérifié si une transition de phase structurale pouvait se produire dans cette gamme de température et nous n'avons détecté aucun comportement inhabituel. Nous pouvons donc exclure cette possibilité.

III.8. Diagramme énergétique de ABTPbCl₃

Nous pouvons établir un diagramme d'énergie décrivant la formation de l'exciton de transfert de charge impliqué dans l'émission bleuâtre à 483 nm (**Figure III.19**).

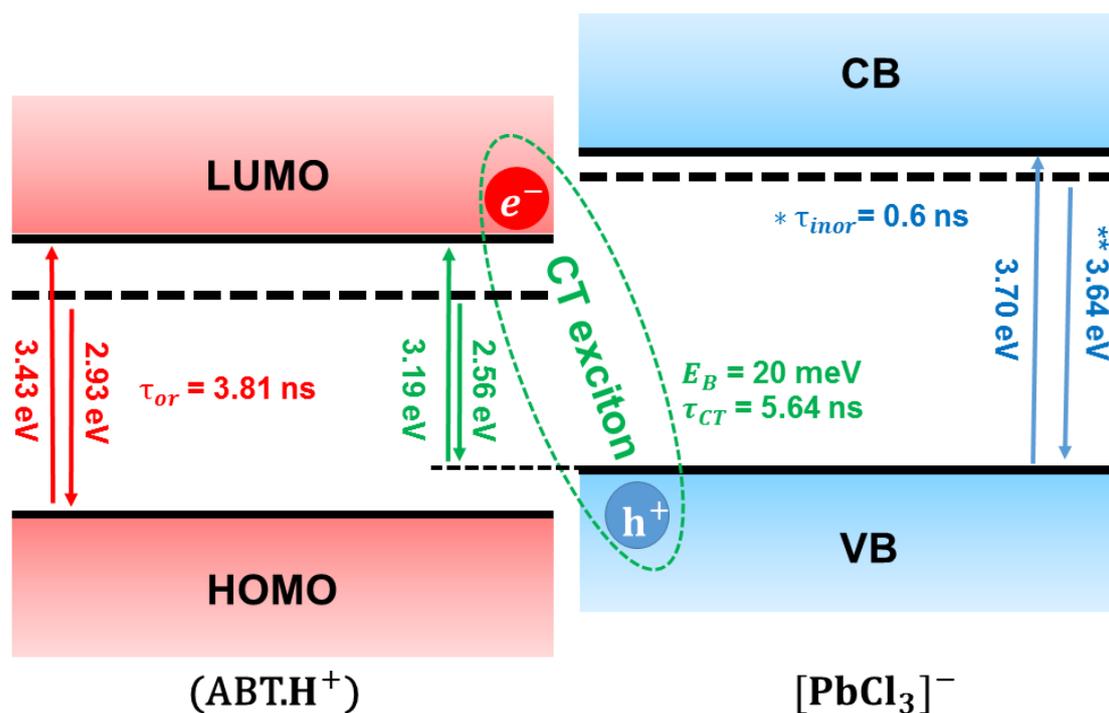


Figure III.19: Schéma de la formation des excitons à transfert de charge (CT) et de l'alignement des bandes de l'hétérostructure (ABT.H⁺) / PbCl₃⁻, montrant la formation d'une structure à fil quantique de type II.

III.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé un nouveau matériau hybride organique-inorganique unidimensionnel 1D ABTPbCl₃ construit à partir de la molécule organique luminescente 2-aminobenzothiazole (ABT) et des chaînes inorganiques PbCl₃. Grâce au calcul de structure de bande électronique, nous avons pu établir un diagramme énergétique pour le composé hybride et la formation des excitons de transfert de charge (CT) a été prédit. Les mesures optiques ont prouvé que ces excitons de transfert de charge sont à l'origine de l'émission bleue à 483 nm en raison des alignements des niveaux d'énergies de type-II. L'étude de la photoluminescence en fonction de la température a été réalisée afin de mieux comprendre le comportement de la recombinaison. Ainsi, nos résultats sont très utiles pour une meilleure compréhension des propriétés optiques du matériau HOI unidimensionnel de type-II et pour transformer ce matériau en un candidat potentiel pour les applications optoélectroniques.

III.10. Références

- ¹ N.K. Kumawat, X.-K. Liu, D. Kabra, and F. Gao, *Nanoscale* **11**, 2109 (2019).
- ² E.R. Dohner, A. Jaffe, L.R. Bradshaw, and H.I. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13154 (2014).
- ³ E.R. Dohner, E.T. Hoke, and H.I. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1718 (2014).
- ⁴ S. Wang, Y. Yao, Z. Wu, Y. Peng, L. Li, and J. Luo, *J. Mater. Chem. C* **6**, 12267 (2018).
- ⁵ D.B. Mitzi, K. Chondroudis, and C.R. Kagan, *Inorg. Chem.* **38**, 6246 (1999).
- ⁶ I.C. Smith, E.T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M.D. McGehee, and H.I. Karunadasa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 11232 (2014).
- ⁷ D.H. Cao, C.C. Stoumpos, O.K. Farha, J.T. Hupp, and M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7843 (2015).
- ⁸ X.Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, and C. Soci, *Nat Commun* **6**, 7383 (2015).
- ⁹ C.R. Kagan, *Science* **286**, 945 (1999).
- ¹⁰ M. Yuan, L.N. Quan, R. Comin, G. Walters, R. Sabatini, O. Voznyy, S. Hoogland, Y. Zhao, E.M. Beauregard, P. Kanjanaboos, Z. Lu, D.H. Kim, and E.H. Sargent, *Nature Nanotech* **11**, 872 (2016).
- ¹¹ J. Pan, L.N. Quan, Y. Zhao, W. Peng, B. Murali, S.P. Sarmah, M. Yuan, L. Sinatra, N.M. Alyami, J. Liu, E. Yassitepe, Z. Yang, O. Voznyy, R. Comin, M.N. Hedhili, O.F. Mohammed, Z.H. Lu, D.H. Kim, E.H. Sargent, and O.M. Bakr, *Adv. Mater.* **28**, 8718 (2016).
- ¹² Y.-H. Kim, H. Cho, and T.-W. Lee, *Proc Natl Acad Sci USA* **113**, 11694 (2016).
- ¹³ C. Liu, W. Huhn, K.-Z. Du, A. Vazquez-Mayagoitia, D. Dirkes, W. You, Y. Kanai, D.B. Mitzi, and V. Blum, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 146401 (2018).
- ¹⁴ A. Yangui, S. Pillet, E.-E. Bendeif, A. Lusson, S. Triki, Y. Abid, and K. Boukheddaden, *ACS Photonics* **5**, 1599 (2018).
- ¹⁵ A. Samet, S. Triki, and Y. Abid, *J. Phys. Chem. C* **123**, 6213 (2019).
- ¹⁶ H. Barkaoui, H. Abid, A. Yangui, S. Triki, K. Boukheddaden, and Y. Abid, *J. Phys. Chem. C* **122**, 24253 (2018).
- ¹⁷ H. Abid, A. Samet, A. Mlayah, H. Boughzala, and Y. Abid, *Optical Materials* **73**, 89 (2017).

- ¹⁸ P.B. Deotare, W. Chang, E. Hontz, D.N. Congreve, L. Shi, P.D. Reusswig, B. Modtland, M.E. Bahlke, C.K. Lee, A.P. Willard, V. Bulović, T. Van Voorhis, and M.A. Baldo, *Nature Mater* **14**, 1130 (2015).
- ¹⁹ A.A. Lutich, G. Jiang, A.S. Susha, A.L. Rogach, F.D. Stefani, and J. Feldmann, *Nano Lett.* **9**, 2636 (2009).
- ²⁰ S. Blumstengel, S. Sadofev, C. Xu, J. Puls, R.L. Johnson, H. Glowatzki, N. Koch, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **77**, 085323 (2008).
- ²¹ R. Schlesinger, F. Bianchi, S. Blumstengel, C. Christodoulou, R. Ovsyannikov, B. Kobin, K. Moudgil, S. Barlow, S. Hecht, S.R. Marder, F. Henneberger, and N. Koch, *Nat Commun* **6**, 6754 (2015).
- ²² A.E. Jailaubekov, A.P. Willard, J.R. Tritsch, W.-L. Chan, N. Sai, R. Gearba, L.G. Kaake, K.J. Williams, K. Leung, P.J. Rossky, and X.-Y. Zhu, *Nature Mater* **12**, 66 (2013).
- ²³ S. Athanasopoulos, S. Tscheuschner, H. Bässler, and A. Köhler, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2093 (2017).
- ²⁴ S.M. Falke, C.A. Rozzi, D. Brida, M. Maiuri, M. Amato, E. Sommer, A. De Sio, A. Rubio, G. Cerullo, E. Molinari, and C. Lienau, *Science* **344**, 1001 (2014).
- ²⁵ X. Liu, B.P. Rand, and S.R. Forrest, *Trends in Chemistry* **1**, 815 (2019).
- ²⁶ Z. Guan, H.-W. Li, J. Zhang, Y. Cheng, Q. Yang, M.-F. Lo, T.-W. Ng, S.-W. Tsang, and C.-S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 21798 (2016).
- ²⁷ M. Knapfer, *Appl. Phys. A* **77**, 623 (2003).
- ²⁸ S.-J. He and Z.-H. Lu, *J. Photon. Energy* **6**, 036001 (2016).
- ²⁹ Y.L. Lin, M.A. Fusella, and B.P. Rand, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702816 (2018).
- ³⁰ W. Chang, D.N. Congreve, E. Hontz, M.E. Bahlke, D.P. McMahon, S. Reineke, T.C. Wu, V. Bulović, T. Van Voorhis, and M.A. Baldo, *Nat Commun* **6**, 6415 (2015).
- ³¹ C.J. Eckhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2310 (1996).
- ³² J.-L. Brédas, J.E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1691 (2009).
- ³³ X.-Y. Zhu, Q. Yang, and M. Muntwiler, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1779 (2009).
- ³⁴ J.A. Osaheni and S.A. Jenekhe, *Macromolecules* **27**, 739 (1994).
- ³⁵ S. Kim, Y.T. Lim, E.G. Soltesz, A.M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J.A. Parker, T. Mihaljevic, R.G. Laurence, D.M. Dor, L.H. Cohn, M.G. Bawendi, and J.V. Frangioni, *Nat Biotechnol* **22**, 93 (2004).

- ³⁶ M. Era, T. Yasuda, K. Mori, N. Tomotsu, N. Kawano, M. Koshimizu, and K. Asai, *J Nanosci Nanotechnol* **16**, 3159 (2016).
- ³⁷ J. Fujisawa and G. Giorgi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17955 (2014).
- ³⁸ M. Larsson, A. Elfving, P.O. Holtz, G.V. Hansson, and W.-X. Ni, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4785 (2003).
- ³⁹ Y.S. Chiu, M.H. Ya, W.S. Su, and Y.F. Chen, *Journal of Applied Physics* **92**, 5810 (2002).
- ⁴⁰ S. Kim, B. Fisher, H.-J. Eisler, and M. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11466 (2003).
- ⁴¹ T. Zhu, L. Yuan, Y. Zhao, M. Zhou, Y. Wan, J. Mei, and L. Huang, *Sci. Adv.* **4**, eaao3104 (2018).
- ⁴² U.E.H. Laheld, F.B. Pedersen, and P.C. Hemmer, *Phys. Rev. B* **48**, 4659 (1993).
- ⁴³ K. Sakai, M. Takemura, and Y. Kawabe, *Journal of Luminescence* **130**, 2505 (2010).
- ⁴⁴ C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G.A. Mousdis, and G.C. Papavassiliou, *Zeitschrift Für Naturforschung B* **57**, 645 (2002).
- ⁴⁵ B. Park, B. Philippe, S.M. Jain, X. Zhang, T. Edvinsson, H. Rensmo, B. Zietz, and G. Boschloo, *J. Mater. Chem. A* **3**, 21760 (2015).
- ⁴⁶ H. Cho, J.S. Kim, C. Wolf, Y.-H. Kim, H.J. Yun, S.-H. Jeong, A. Sadhanala, V. Venugopalan, J.W. Choi, C.-L. Lee, R.H. Friend, and T.-W. Lee, *ACS Nano* **12**, 2883 (2018).
- ⁴⁷ K. POLAK, D. J. S. BIRCH and M. NIKL, *phys. stat. sol. (b)* **145**, 741 (1988).
- ⁴⁸ Nikl, M., K. Nitsch, and K. Polak. *physica status solidi (b)* 166.2 (1991)
- ⁴⁹ T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto, *Phys. Rev. B* **42**, 11099 (1990).
- ⁵⁰ J. Fujisawa and T. Ishihara, *Phys. Rev. B* **70**, 205330 (2004).
- ⁵¹ D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, S.-Z.A. Lo, G.G. Gurzadyan, S. Mhaisalkar, J.-L. Brédas, and C. Soci, *J. Mater. Chem. C* **5**, 2771 (2017).
- ⁵² C.H. Wang, T.T. Chen, K.W. Tan, Y.F. Chen, C.T. Cheng, and P.T. Chou, *Journal of Applied Physics* **99**, 123521 (2006).
- ⁵³ C. Cheng and H. Yan, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **41**, 828 (2009).
- ⁵⁴ J. Lee, E.S. Koteles, and M.O. Vassell, *Phys. Rev. B* **33**, 5512 (1986).
- ⁵⁵ C.H. Wang, T.T. Chen, Y.F. Chen, M.L. Ho, C.W. Lai, and P.T. Chou, *Nanotechnology* **19**, 115702 (2008).

⁵⁶ Y.-H. Cho, G.H. Gainer, A.J. Fischer, J.J. Song, S. Keller, U.K. Mishra, and S.P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1370 (1998).

⁵⁷ P.G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, and M. Osiński, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 569 (1997).

Chapitre IV

**Émission multiexcitonique à bande large renforcée par le mécanisme de transfert d'énergie résonant dans un matériau hybride bidimensionnel:
(Mélamine)PbCl₄**

IV.1. Introduction

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques (HOI) ont reçu une grande attention dû à leurs propriétés optiques et optoélectroniques compétitives et de leurs applications technologiques potentielles. Dans cette large classe de matériaux hybrides, des dispositifs électroluminescents bleus, verts et rouges ont été réalisés.^{1,2} Récemment, les HOI émettant de la lumière blanche (WLED) ont attiré beaucoup d'attention dans les applications d'éclairage à l'état solide, qui présentent l'avantage d'un traitement facile non couteux. L'émission de lumière blanche à bande large a été observée pour la première fois en 2014 par Dohner et *al.*^{3,4} dans des matériaux hybrides bidimensionnels: (N-MEDA) [PbBr_{4-x}Cl_x] et (EDBE) [PbX₄] avec X = Cl ou Br. Les auteurs ont attribué cette émission à des excitons auto-piégés due à un fort couplage électron-phonon dans un réseau déformés.⁵ L'observation d'une bande large d'émission peut aussi avoir pour origine d'un mécanisme de transfert d'énergie résonante (TER). Le mécanisme TER le plus étudié à ce jour est le type de Förster (FRET).⁶ Bien que le rôle important du mécanisme FRET dans la gouvernance des propriétés optiques des matériaux hybrides,^{7,8} le mécanisme de transfert d'énergie par échange d'électrons directs (type Dexter) se produisant dans ces matériaux hybrides ne doit pas être négligé.^{9,10} Le processus Dexter est très important pour l'interaction à l'échelle nanométrique dans un matériau hybride et implique le transfert de charge (CT) d'une molécule donneuse (D) vers une molécule accepteuse (A).¹¹

Dans ce présent chapitre, nous montrerons que la compétition de ces deux processus peut se produire dans le même matériau hybride bidimensionnel (2D): (C₃H₈N₆) PbCl₄ (abrégé en (Mélamine) PbCl₄). En effet, ce matériau a l'avantage d'inclure des feuillets inorganiques de PbCl₄ très déformés où des excitons auto-piégés (STE) peuvent se former et un cation organique (Mélamine.2H)²⁺ ayant des électrons π conjugués pouvant donner naissance à des excitons de Frenkel (π - π^*). De plus, nous montrerons par des calculs DFT de la structure de bande et par spectroscopie optique que ces deux sous-réseaux ayant des bandes HOMO-LUMO assez proches forment une hétérostructure de type II conduisant à la formation d'un mécanisme de transfert d'énergie résonant Förster / Dexter (RET).

IV.2. Notion d'auto-piégeage

La photoluminescence (PL) est une propriété importante dans les matériaux semi-conducteurs. Dans les matériaux solides, il existe deux types de transitions électroniques accompagnées par la photoluminescence: la photoluminescence intrinsèque et la photoluminescence extrinsèque. La photoluminescence intrinsèque peut être attribuée à une luminescence bande à bande ou luminescence par exciton libre. La luminescence extrinsèque met en jeu les impuretés présentes dans le semi-conducteur comme la luminescence donneur-accepteur ainsi que la luminescence des défauts.

Comme le montre la **Figure IV.1**, la luminescence bande à bande indique que les électrons dans la bande de conduction se recombinent avec les trous dans la bande de valence. L'émission des diodes électroluminescentes conventionnelles appartient à la luminescence bande à bande.¹² La luminescence d'un exciton signifie qu'un électron et un trou s'attirent par une interaction coulombienne puis se recombinent en émettant un photon. Pour les semi-conducteurs possédant une faible énergie de liaison de l'exciton, la luminescence des excitons ne peut être observée qu'à basse température car les excitons se convertissent en porteurs libres à l'aide de l'énergie thermique à température ambiante. L'énergie d'émission de l'exciton est légèrement inférieure à la bande interdite par l'énergie de liaison de l'exciton, mais il existe un type inhabituel d'exciton dont l'énergie d'émission est beaucoup plus petite que la bande interdite, appelé exciton auto-piéagé.¹³⁻¹⁵

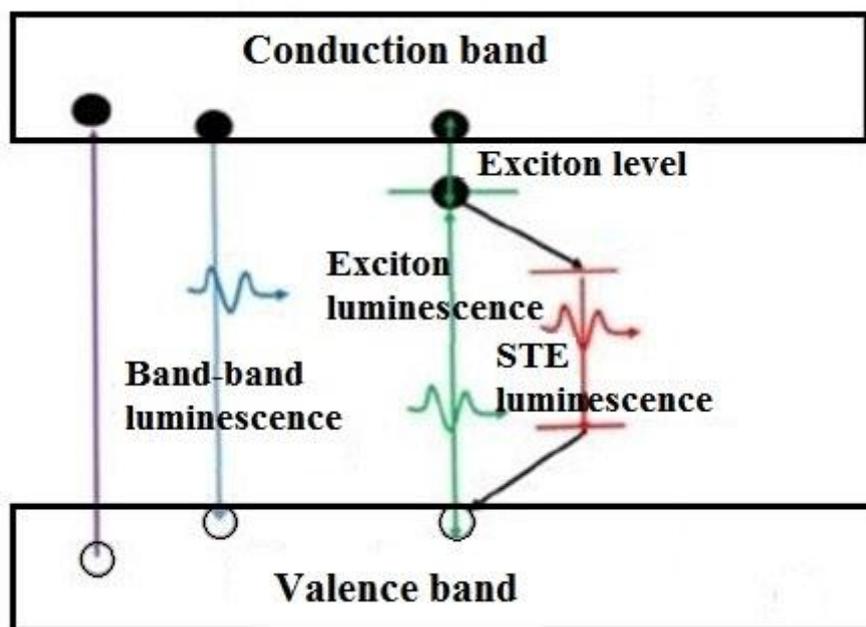


Figure IV.1 : Schéma de divers phénomènes intrinsèques de photoluminescence, y compris la luminescence bande à bande, la luminescence d'un exciton libre et la luminescence d'un exciton auto-piégé.¹⁴

Les excitons auto-piégés peuvent interagir avec le réseau cristallin de la même manière qu'un ballon de football frappé dans le but entraînant la déformation du filet. Lorsque le ballon est retiré, le filet revient à son état initial.¹⁶ De même, les excitations auto-piégées forment des déformations de réseau qui peuvent être considérées comme des défauts à l'état excité. Les excitons auto-piégés sont qualitativement similaires aux polarons (porteurs de charge et leur accompagnement de distorsion de réseau), bien que les excitons auto-piégés soient des paires électron-trou électrostatiquement neutres. L'auto-piégeage provoque des changements de liaison locale, ce qui induit à la distorsion structurale. En raison de la distorsion du réseau associée, la photoluminescence des excitons auto-piégés est large avec un grand décalage de Stokes.

Les excitons auto-piégés existent largement dans les semi-conducteur à base d'halogénure métallique, les gaz rares condensés et les semi-conducteurs organiques.^{13,17} Dans ces solides, les interactions électron-phonon sont suffisamment fortes pour que les électrons et les trous excités provoquent des distorsions élastiques dans le réseau. Ainsi, une fois que les électrons et les trous sont photogénérés, ils seront rapidement auto-piégés car

l'état auto-piégé est plus stable que celui dans lequel ils se déplacent, entraînant la distorsion du réseau cristallin. Comme indiqué dans la **Figure IV.2**, dans le processus d'auto-piégeage, l'exciton perdra de l'énergie, appelée énergie d'auto-piégeage E_{st} . En même temps, l'énergie de l'état fondamental augmentera en raison de la déformation du réseau cristallin, et cette énergie accrue est appelée énergie de déformation du réseau E_d . L'énergie d'émission peut être décrite par $E_{PL} = E_g - E_b - E_{st} - E_d$ qui est à l'origine du grand décalage de Stokes de l'émission d'exciton auto-piégé. Les émetteurs d'émission à bande large (FWHM > 100 nm, couvrant tout le spectre visible) sont extrêmement rares pour la plupart des luminescences intrinsèques. Il est encourageant de constater que l'émission des excitons auto-piégés présente généralement un spectre large.

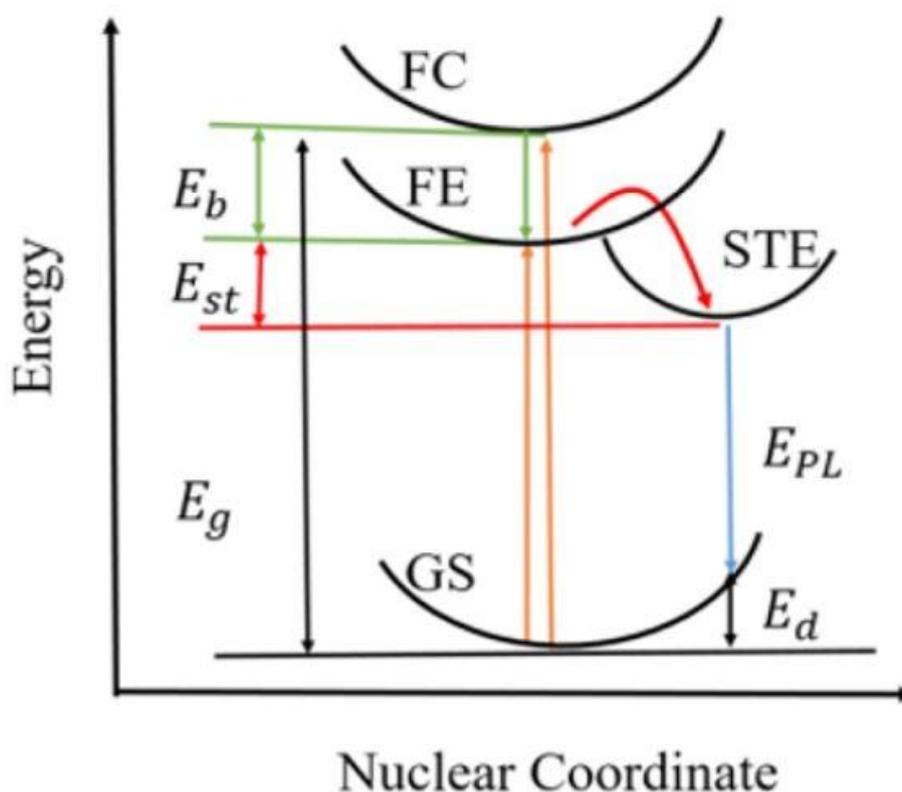


Figure IV.2 : Diagramme d'énergie d'un matériau présentant une émission à bande large liée aux états auto-piégés. GS : état fondamental, FE : état d'exciton libre, FC : état du porteur libre, STE : état d'exciton auto-piégé, E_g : énergie de la bande interdite, E_b : énergie de liaison de l'exciton, E_{st} : énergie d'auto-piégeage, E_d : énergie de déformation du réseau, E_{PL} : énergie d'émission.¹⁴

IV.3. Synthèse des cristaux de (Mélamine)PbCl₄

La synthèse et la caractérisation structurale des monocristaux étudiés dans ce chapitre ont été effectuées en collaboration avec l'équipe du Prof. Smail Triki du Laboratoire CEMCA (Université de Bretagne Occidentale, Brest).

Dans le présent travail, nous avons synthétisé des monocristaux de formule (C₃H₈N₆)[PbCl₄] par la technique d'évaporation lente du solvant à température ambiante.^{18,19} Les produits de départ utilisés dans la synthèse sont le chlorure de plomb (PbCl₂, 99,99%, Aldrich), la 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine (C₃H₆N₆, 99%, Aldrich) et l'acide chlorhydrique (HCl 37% dans l'eau, Alfa Aesar). La **Figure IV.3** montre la molécule organique utilisée dans la synthèse des monocristaux de formule (C₃H₈N₆)[PbCl₄].

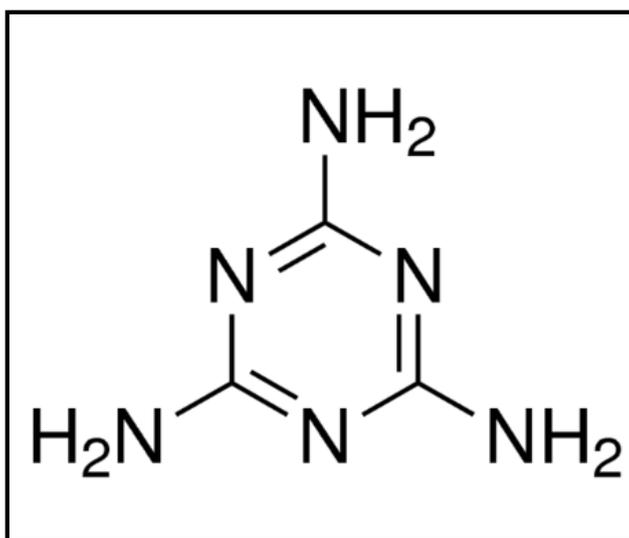


Figure IV.3 : Schéma de la molécule organique 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine (Mélamine).

La première étape de la synthèse consiste à protoner l'amine (C₃H₆N₆) par un acide HCl, permettant d'obtenir un sel de mélamine ammonium. La solution a été préparée sous une agitation magnétique durant quelque minute à 100 °C. La deuxième étape de la synthèse des monocristaux consiste à mettre en solution, selon les quantités stoechiométriques, le sel d'ammonium et le sel inorganique PbCl₂ et mettre la solution sous agitation magnétique durant quelque minute, afin de solubiliser les précurseurs et d'avoir une solution limpide.

Ensuite la solution est conservée à température ambiante pour qu'elle s'évapore lentement. Trois jours plus tard, des plaquettes blanches de (Mélamine)PbCl₄ se sont formées.

La synthèse de ces monocristaux nécessite les deux étapes suivantes:



IV.4. Caractérisation structurale

(Mélamine)PbCl₄ cristallise en un matériau hybride organique-inorganique dans le groupe d'espace monoclinique P2₁/c avec une maille élémentaire de paramètres : $a = 5.7491 \text{ \AA}$, $b = 20.4716 \text{ \AA}$, $c = 9.9465 \text{ \AA}$ et $Z = 4$. Les données cristallographiques sont rassemblées dans le **Tableau IV.1**. La **Figure IV.4** représente la projection de la structure du matériau hybride organique-inorganique (Mélamine)PbCl₄ selon les axes cristallins a et c . Nous avons obtenu une structure 2D, caractérisée par un empilement en alternance entre les couches formées par les cations organiques $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6]^{2+}$ et les feuillets inorganiques PbCl₄²⁻. Chaque atome de plomb est entouré de six atomes de chlore lui conférant un environnement octaédrique. Ces octaèdres forment des plans parallèles, orientés selon la direction cristallographique a et sont équidistants de 10.368 \AA , en mettant entre eux un sommet en commun. Les anions inorganiques sont liées aux cations organiques par des liaisons hydrogène N-H...Cl (de 2.26 \AA à 2.46 \AA) (**Figure IV.5**), tandis que la connexion entre les cations organiques est fournie par des interactions de type Van-De-Waals.

Tableau IV.1 : Données cristallographiques du composé (Mélamine)PbCl₄.

Formule empirique	(C ₃ H ₈ N ₆)PbCl ₄
Masse molaire (gmol ⁻¹)	477.14
Température (K)	297
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Taille du cristal (mm ³)	0.54 x 0.30 x 0.01
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
Paramètres de maille	a (Å)= 5.7491(2) ; α (°)=90 b (Å)=20.4716(7); β (°)=104.787(4) c (Å)=9.9465(3) ; γ (°)=90
Volume (Å ³)	1131.73(7)
Z	4
Densité _{calc}	2.8
Intervalle Θ/°	3.716 - 37.169
Indices h, k, l	-7 ≤ h ≤ 7, -25 ≤ k ≤ 22, -12 ≤ l ≤ 12
R _{int}	0.0576
^a R ₁ / wR ₂ indices	0.0434 / 0.101
^a R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0414 / 0.0981
Fiabilité du fit	1.074

^aR₁ = $\sum |F_o - F_c| / F_o$, wR₂ = $\{w(F_o^2 - F_c^2)^2 / wF_o^2\}^{1/2}$. ^bGoof = $\{w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{obs} - N_{var})\}^{1/2}$

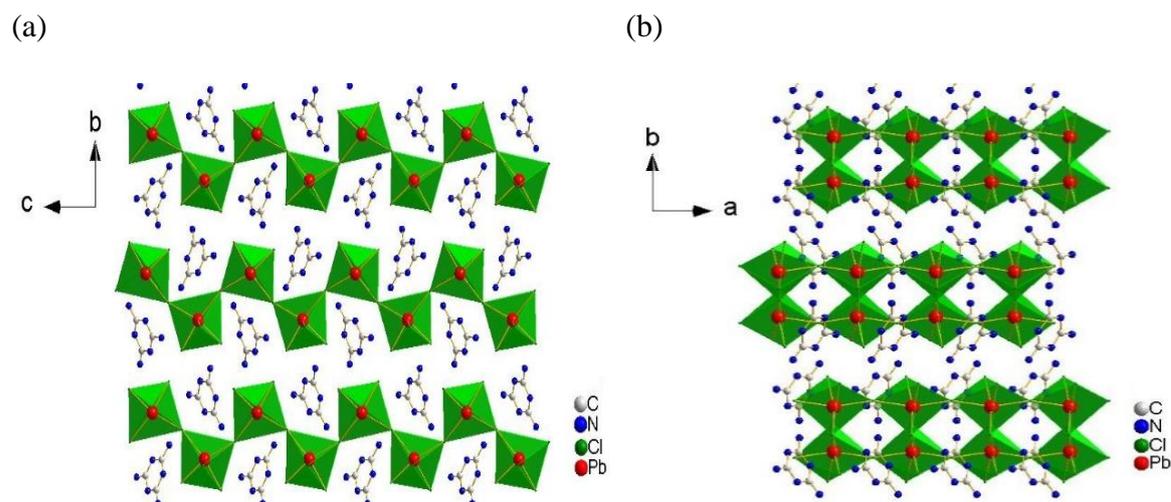


Figure IV.4 : Structure cristalline du matériau hybride (Mélamine) PbCl_4 projeté selon les axes cristallographiques (a) a et (b) c.

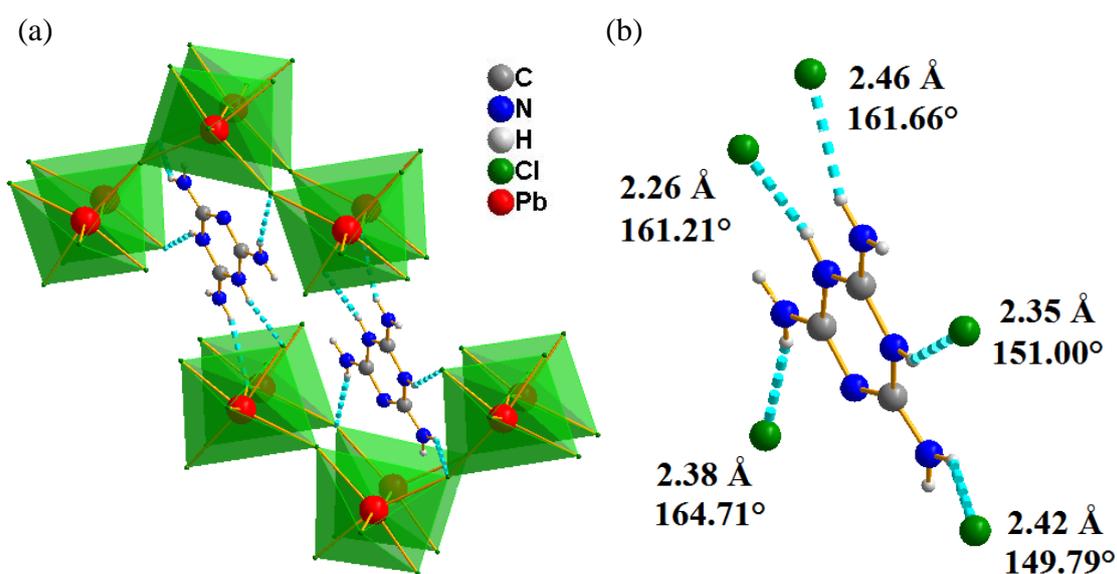


Figure IV.5: (a) Liaisons hydrogène (traits pointillés turquoise) entre les cations organiques $(\text{Mélamine})^{2+}$ et les couches inorganiques $\{[\text{PbCl}_4]^{2-}\}_\infty$ dans le composé $(\text{Mélamine})[\text{PbCl}_4]$. (b) Fragment de la structure, montrant les distances H-Cl et les angles N-H-Cl pour les atomes impliqués dans les liaisons hydrogène.

Les pérovskites bidimensionnelles peuvent être décrites comme des dérivés de la structure tridimensionnelle en les découpant le long des plans cristallographiques spécifiques (001) ou (110) en fonction de la taille du cation organique.²⁰⁻²² Généralement, lorsque la taille du cation organique est bien supérieure à la taille de la cavité des inter-octaèdres, le découpage se produit le long du plan (001), c'est le cas de la plupart des pérovskites 2D connues.²³⁻²⁵ Alors que, pour les cations organiques plus petits dont la dimension est de même ordre de grandeur que celles de la cavité inter-octaédrique, le découpage se fait selon le plan (110).^{3,4,26} Dans notre cas, la structure ondulée des feuillets inorganiques est dérivée de la structure tridimensionnelle de la pérovskite en le découpant le long du plan cristallographique (110). Cela peut s'expliquer par le fait que la taille moyenne du cation organique est de même ordre de grandeur que la taille de la cavité inter-octaèdres d'une pérovskite tridimensionnelle (3D) (**Figure IV.6**)

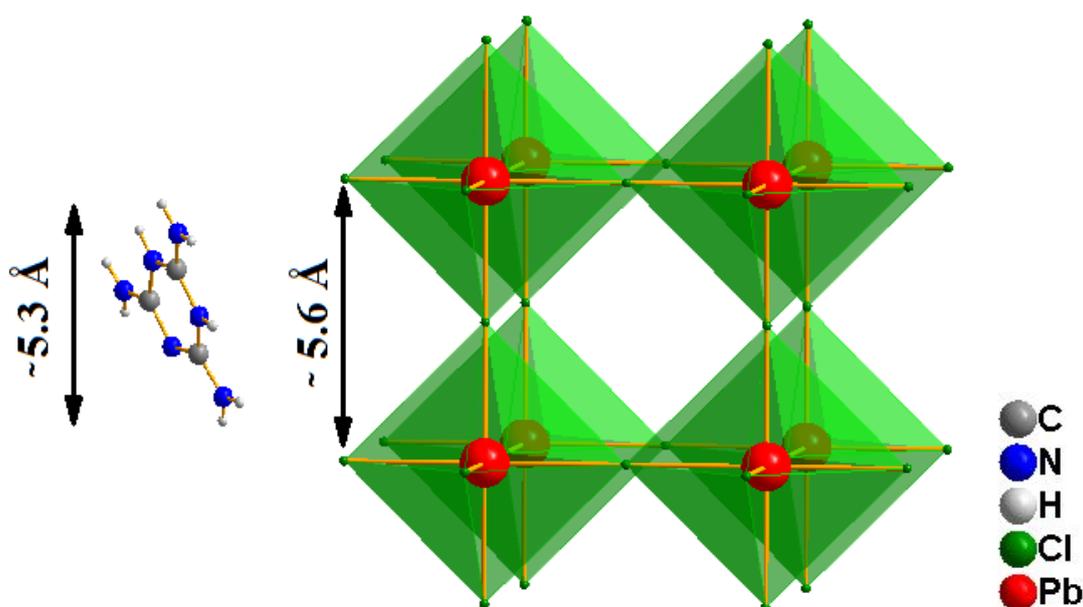


Figure IV.6 : Une comparaison géométrique entre la longueur de la molécule organique mélamine et la cavité d'une pérovskite tridimensionnelle $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{PbCl}_3]$.

La **Figure IV.7** montre un fragment de la structure moléculaire des feuillets inorganiques montrant une inhomogénéité de distances Pb-Cl et angles Cl-Pb-Cl. Nous avons rassemblé toutes les distances et les angles des liaisons décrivant les groupements octaédriques inorganiques dans le **Tableau IV.2**. La caractérisation structurale révèle que les distances Pb-Cl et les angles Cl-Pb-Cl présentent un grand écart par rapport aux octaèdres

réguliers PbCl_6 conduisant à des feuillets inorganiques ondulés par rapport à un plan contenant des atomes de Pb ((plan ab)).

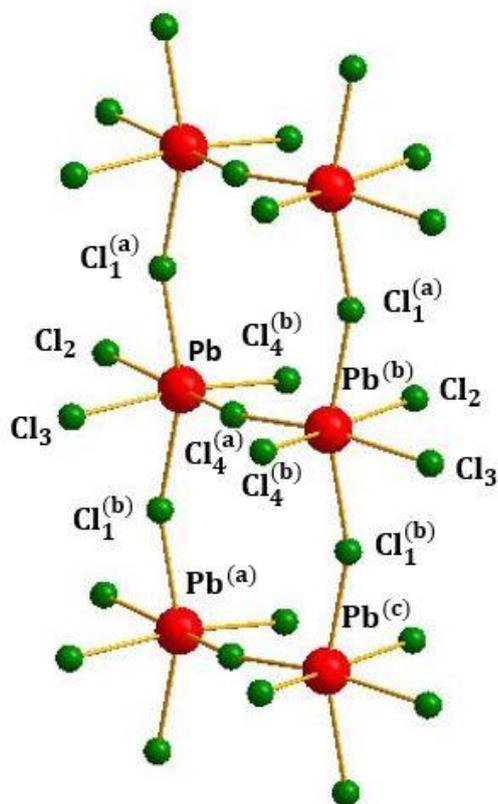


Figure IV.7: Fragment de la structure moléculaire des feuillets inorganiques montrant une inhomogénéité de distances Pb-Cl et angles Cl-Pb-Cl.

Tableau IV.2 : Principales distances et angles de liaisons dans un octaèdre PbCl_6 .

Distance (Å)		Angle (°)			
Pb-Cl ₁ ^(a)	2.980(1)	Pb-Cl ₄ ^(a) -Pb ^(b)	158.92(6)	Cl ₁ ^(b) -Pb-Cl ₄ ^(a)	106.36 (4)
Pb-Cl ₁ ^(b)	2.843(1)	Pb-Cl ₁ ^(b) -Pb ^(a)	161.65(6)	Cl ₁ ^(b) -Pb-Cl ₄ ^(b)	85.21 (4)
Pb-Cl ₂	2.737(1)	Cl ₁ ^(a) -Pb-Cl ₁ ^(b)	161.65 (4)	Cl ₁ ^(b) -Pb-Cl ₂	85.40 (5)
Pb-Cl ₃	2.759(1)	Cl ₄ ^(a) -Pb-Cl ₂	163.43 (4)	Cl ₁ ^(b) -Pb-Cl ₃	84.26 (4)
Pb-Cl ₄ ^(a)	3.052(2)	Cl ₄ ^(b) -Pb-Cl ₃	163.19 (4)	Cl ₄ ^(a) -Pb-Cl ₄ ^(b)	84.93 (4)
Pb-Cl ₄ ^(b)	3.093(2)	Cl ₁ ^(a) -Pb-Cl ₄ ^(a)	82.73(4)	Cl ₄ ^(a) -Pb-Cl ₃	110.62 (4)
d Pb ...Pb ^(a)	5.749(4)	Cl ₁ ^(a) -Pb-Cl ₄ ^(b)	79.67(4)	Cl ₄ ^(b) -Pb-Cl ₂	84.46 (4)
d Pb ...Pb ^(b)	6.041(3)	Cl ₁ ^(a) -Pb-Cl ₂	82.87(4)	Cl ₂ -Pb-Cl ₃	81.67 (4)
d Pb ...Pb ^(c)	7.413(4)	Cl ₁ ^(a) -Pb-Cl ₃	107.83(4)	Cl ₁ ^(b) -Pb-Cl ₂	85.40 (5)

La distorsion de la structure inorganique peut être révélée par la distorsion entre les octaèdres PbCl_6 adjacents. Les angles Pb-Cl-Pb présentent un écart angulaire important par rapport à l'octaèdre régulier $161,65\text{-}163,43^\circ$ au lieu de 180° et $82,87\text{-}110,62^\circ$ au lieu de 90° et un écart de distance $2,737\text{-}3,093 \text{ \AA}$ au lieu de $2,8 \text{ \AA}$. Comme illustré à la **Figure IV.8**, la distorsion structurale se manifeste aussi par la distorsion des octaèdres inorganiques définie par les deux angles Θ_{in} et Θ_{out} . Θ_{in} est l'angle de distorsion dans le plan alors que Θ_{out} est l'angle de distorsion hors du plan. Le plan est défini par trois atomes de Pb adjacents qui sont parallèles aux feuillets inorganiques. Pour le matériau hybride (Mélamine) PbCl_4 , les angles Θ_{in} et Θ_{out} sont calculés pour être $10,61^\circ$ et $15,02^\circ$, respectivement, ce qui est comparable à celles du matériau hybride 2D $(2\text{mepH}_2)\text{PbBr}_4$ ³⁰ émettant de la lumière blanche à bande large récemment rapportée. Des travaux antérieurs ont révélé que la distorsion élevée des octaèdres inorganiques implique une structure plus malléable, plus susceptible de générer des états d'excitons auto-piégés lors d'une photo-excitation, ce qui donne naissance à une émission à bande large.^{3,4,31}

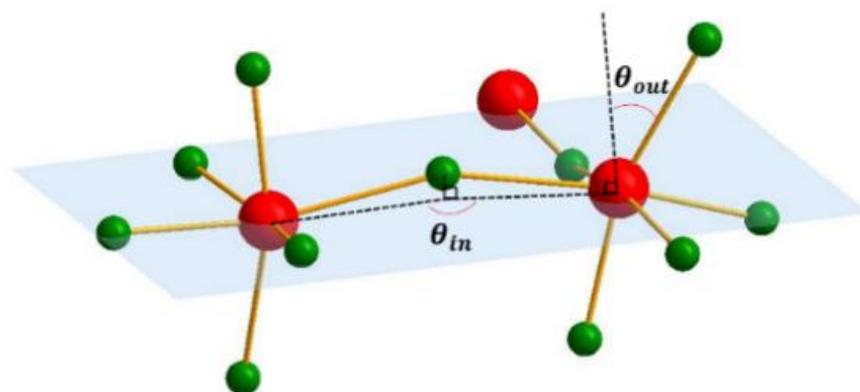


Figure IV.8 : Définition de l'angle de distorsion dans le plan (Θ_{in}) et de l'angle de distorsion hors du plan (Θ_{out}).

IV.5. Calculs DFT

En raison de la complexité de la structure et de la coexistence de deux espèces organique et inorganique optiquement actives dans ce matériau, l'analyse des spectres optiques et l'attribution des bandes d'absorption et d'émission n'est pas si évidente. Pour un tel système, le calcul DFT de la densité d'état et la détermination de la structure de bande électronique fournissent un outil très puissant pour établir un diagramme d'énergie et

analyser la contribution de chaque composant dans les processus d'absorption et d'émission. Dans ce contexte, nous avons effectué une simulation de structure de bande en termes de théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

IV.5.1. Structure de bandes

Dans la **Figure IV.9**, nous présentons la structure de bande électronique du composé hybride (Mélamine) PbCl_4 calculée le long de certains points de haute symétrie dans la zone de Brillouin dans l'approximation MBJ. Pour la comparaison, le même calcul a été effectué pour le sous-réseau organique et inorganique lorsque chaque partie est prise séparément. Le diagramme d'énergie du composé hybride peut être décrit comme l'assemblage de feuillets inorganiques PbCl_6 avec un large gap HOMO-LUMO de 3,8 eV et des couches organiques ayant un gap HOMO-LUMO plus petit qui a pour valeur 3,6 eV. De toute évidence, une forte interaction entre les entités organiques et inorganiques donne naissance à de nouvelles sous-bandes électroniques au sein du matériau hybride situé à 3,4-3,8 eV. De plus, il est évident de noter que les niveaux d'énergies HOMO et LUMO de l'anion inorganique sont plus élevés que les niveaux d'énergies HOMO et LUMO du cation organique, respectivement. Par conséquent, le matériau hybride a un alignement des niveaux électroniques assimilable à celui d'une hétérostructure de type-II. En raison du caractère ionique et de la faible distance séparant les deux composants organique (Mélamine.H^{2+}) et inorganique PbCl_4^{2-} , cet alignement met en évidence la possibilité de la présence d'un mécanisme de transfert d'énergie résonant entre les deux parties.

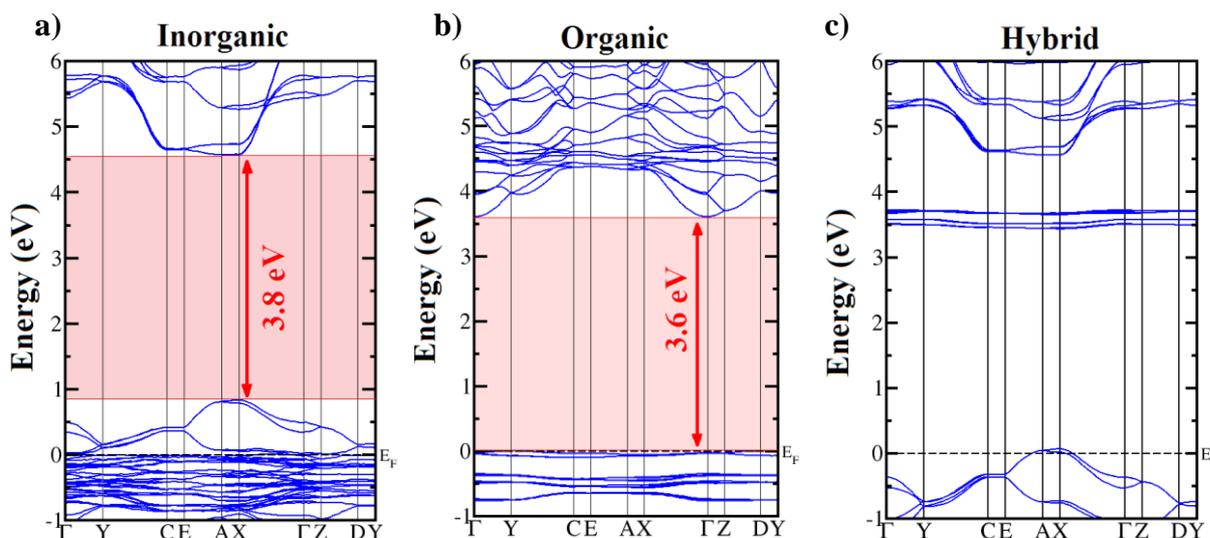


Figure IV.9: Structures de bandes électroniques (a) des anions inorganique PbCl_4^{2-} , (b) des cations organiques (Mélamine). H^{2+} et (c) du matériau hybride organique-inorganique (Mélamine) PbCl_4 .

IV.5.2. Densités d'états partielles

Afin de comprendre l'origine des sous-bandes électroniques supplémentaires au sein du matériau hybride (Mélamine) PbCl_4 , les densités d'états partielles (P-DOS) de la partie organique (atomes d'azote et de carbone) et de la partie inorganique (atomes de plomb et de chlore) au sein du composé hybride sont présentées à la **Figure IV.10**. Nous révélons que les niveaux d'énergies HOMO et LUMO du matériau hybride proviennent principalement de la partie inorganique avec une petite contribution de la partie organique. Les sous-bandes supplémentaires proviennent de la superposition (résonance) des orbitales atomiques inorganiques (Pb 6s, Pb 6p, Cl 3s et Cl 3p) et organiques (C 2p et N 2p). Des calculs théoriques de structure de bande antérieures effectués sur certains matériaux hybrides tels que AQPbCl_4 ,³² $(\text{ABT})_2[\text{PbBr}_3]$,³³ et $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})\text{Pb}_2\text{Cl}_6$,³⁴ ont montré que le mécanisme de transfert d'énergie résonant est caractérisé par l'apparition de bandes supplémentaires à l'intérieur de la bande interdite du matériau hybride. Nous montrerons dans l'étude optique que la structure de bande électronique est en bon accord avec les mesures spectroscopiques.

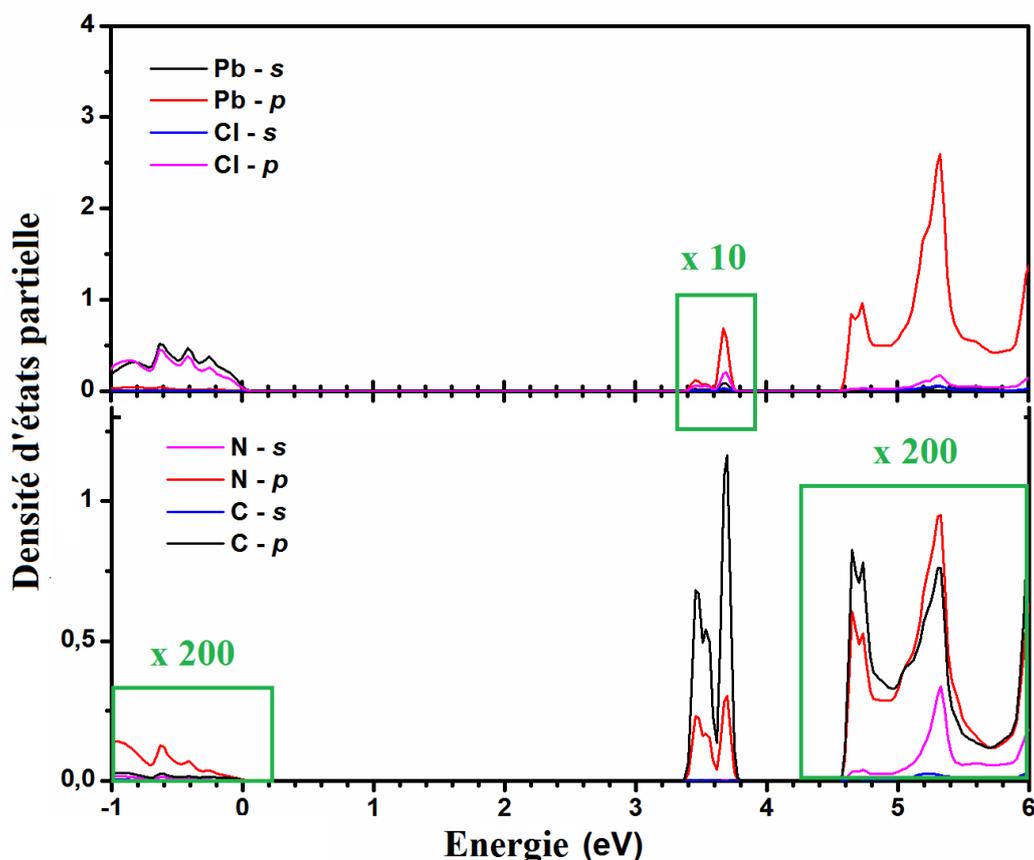


Figure IV.10 : Densités d'états partielles (P-DOS) du matériau hybride organique-inorganique (Mélamine) PbCl_4 .

IV.6. Caractérisation optique

Il est intéressant de rappeler que les concepts de la bande de conduction, la bande de valence et la bande interdite sont généralement utilisés pour la caractérisation des semi-conducteurs conventionnels. Ainsi, ces notions ne conviennent pas aux matériaux hybrides qui sont formés de deux entités organiques et inorganiques et qui ne sont pas liées entre eux par des liaisons covalentes. Il est donc plus favorable d'utiliser la notion HOMO-LUMO au lieu de la bande de valence et la bande de conduction d'une part et de remplacer la bande interdite par HOMO-LUMO gap d'autre part pour chaque entité. Comme mentionné ci-dessus, dans notre matériau hybride, les composants organique et inorganique sont optiquement actifs. Afin de caractériser la contribution de chaque composant dans les propriétés optiques et d'étudier leur interaction, nous avons effectué des mesures d'absorption optique (OA), de photoluminescence excitonique (PLE), de photoluminescence (PL), et de photoluminescence résolue en temps (PLRT).

IV.6.1. Mesure d'absorption

Le spectre d'absorption optique d'une couche mince de (Mélamine) PbCl_4 est présenté à la **Figure IV.11**. On peut observer un pic très fin autour de 317 nm (3.9 eV) associé à l'absorption de l'exciton inorganique de type Wannier confiné dans les octaèdres PbCl_6 . Ce pic est observé dans tous les matériaux hybrides homologues à base de PbCl_4 étudiés précédemment^{4,35} et considéré comme un exciton libre de sorte que l'énergie d'exciton coïncide avec le gap HOMO-LUMO. En revanche, la bande autour de 385 nm (3.22 eV) est associée à la transition π - π^* au sein de la molécule organique. De plus, des mesures de photoluminescence excitonique (PLE), enregistré à 457 nm (pic d'émission de la partie organique) ont été effectuées sur le sel organique (Mélamine)(HCl)₂ et ont révélé une bande couvrant la région UV-Bleue avec deux niveaux d'absorptions du cation organique autour de 320 nm et 382 nm, associés à la bande interdite gap HOMO-LUMO et à la transition π - π^* au sein de la molécule organique, respectivement. L'énergie de liaison est estimée 1 eV, ce qui est une caractéristique des exciton de type Frenkel.³⁶

Nous notons que les valeurs de mesure du gap HOMO-LUMO sont en accord avec des écarts moins de 5% avec celles calculées par DFT. De tels écarts ont également été rapportés dans des études antérieures menées sur de nombreux autres semi-conducteurs.³⁷ De toute évidence, les résultats expérimentaux sont en bon accord avec le calcul théorique de la DFT. Ces écarts ont été expliqués par les approximations adoptées dans le calcul DFT, comme la température théorique qui est différente de la température expérimentale.

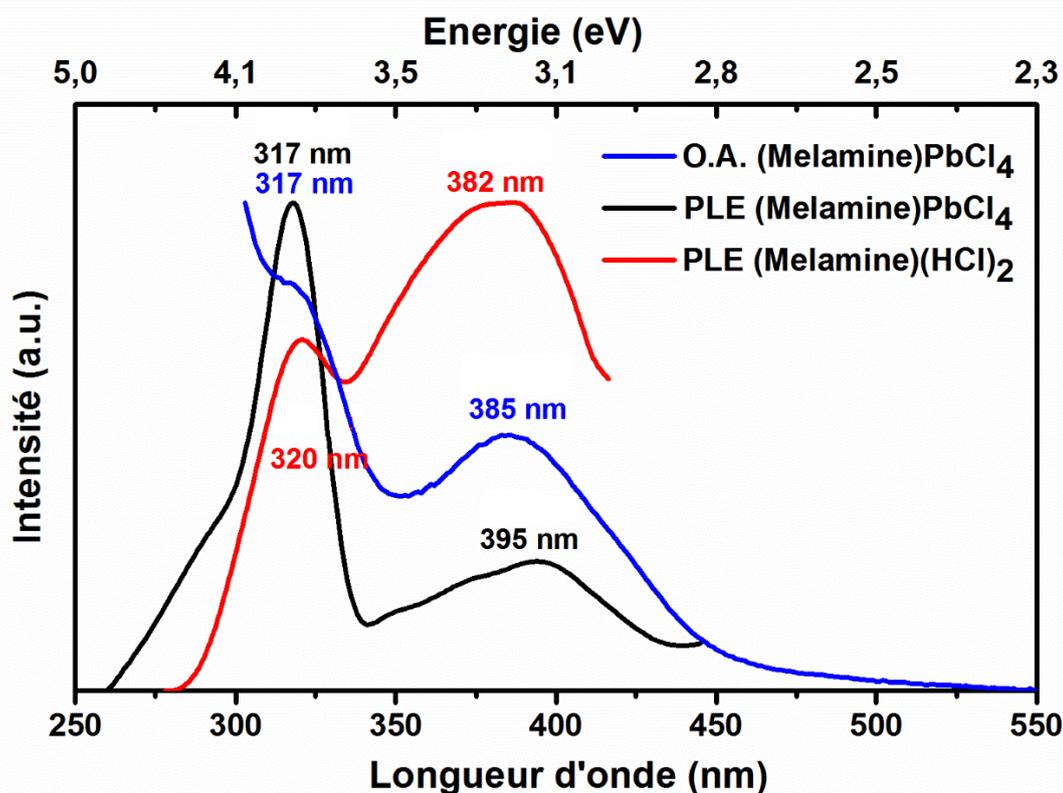


Figure IV.11 : Spectre d'absorption optique UV-visible de matériau hybride (Mélamine)PbCl₄ (trait bleu), spectre PLE du sel organique (Mélamine)(HCl)₂ enregistré à 457 nm (trait rouge) et spectre PLE de (Mélamine)PbCl₄ enregistré à 500 nm (trait noir).

IV.6.2. Mesure de l'émission

Les mesures de photoluminescence ont révélé des propriétés d'émission assez pertinentes qui dépendent de la longueur d'onde d'excitation (**Figure IV.12 et IV.13**). En effet, sous une excitation d'énergie supérieure à l'énergie HOMO-LUMO (E_{HL}) des feuillets inorganiques PbCl₆, le spectre PL montre un pic dans la région UV autour de 328 nm typiquement caractéristique des excitons de Wannier confinés dans les octaèdres PbCl₆^{4,38} et une large bande formée par le recouvrement de 4 pics bleu, vert, jaune et orange à 470 nm (B), 500 nm (V), 555 nm (J) et 595 nm (O) respectivement. Ce recouvrement forme une bande large et intense couvrant une large gamme du spectre visible. Pour une excitation d'énergie inférieure à l' E_{HL} des feuillets inorganiques PbCl₆, le spectre PL n'a que 3 pics B, J et O mentionnées ci-dessus mais ils deviennent plus résolus et moins intenses.

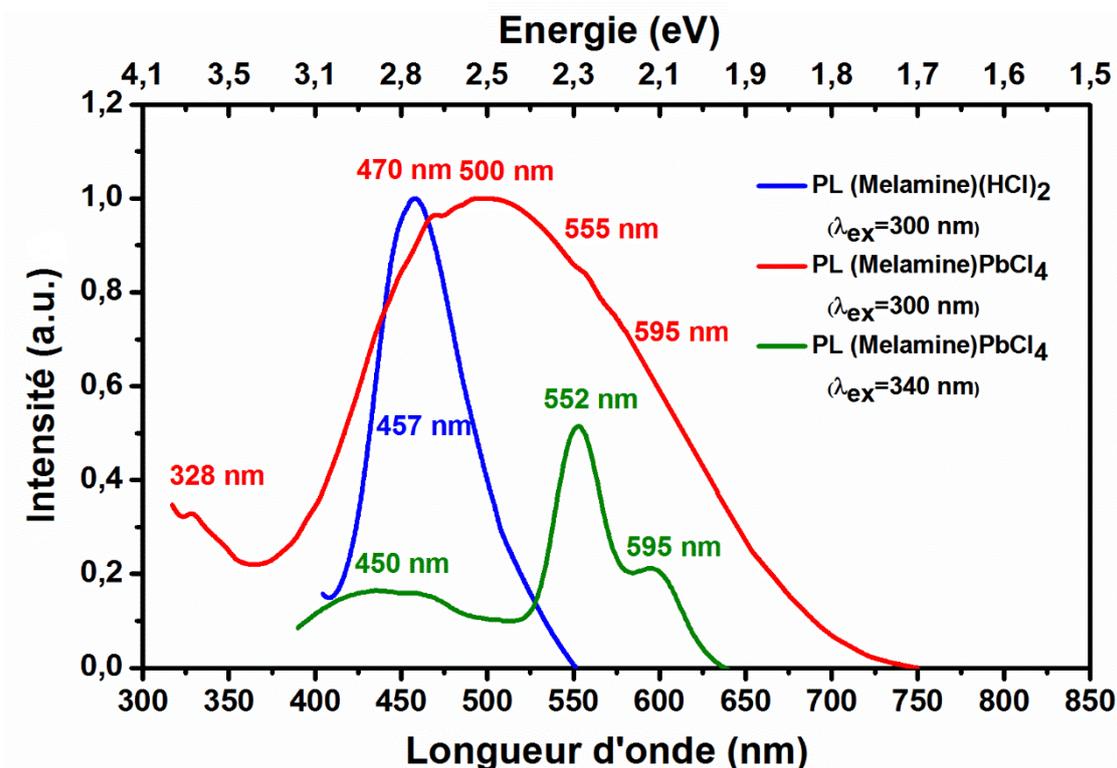


Figure IV.12 : Spectres PL du matériau hybride (Mélamine) PbCl_4 (trait rouge) et du sel organique (Mélamine) $(\text{HCl})_2$ (trait bleu) sous une excitation d'une lampe à Xénon à 300 nm, (b) Spectre PL de (Mélamine) PbCl_4 sous excitation d'une lampe à Xénon à 340 nm (trait vert).

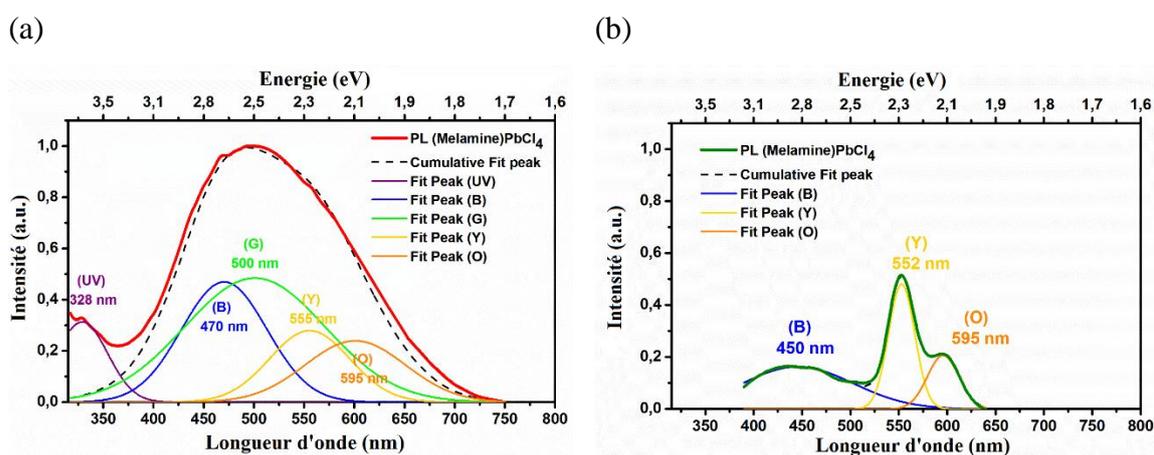


Figure IV.13: Spectres PL du matériau hybride (Mélamine) PbCl_4 sous une excitation d'une lampe à Xénon à (a) 300 nm et (b) 340 nm.

Les coordonnées de chromaticité CIE du composé hybride calculées à partir de ses spectres PL sont présentées à la **Figure IV.14**. Notons que, lors d'une excitation à 340 nm, les coordonnées CIE du composé (Mélamine) PbCl_4 sont de (0.32, 0.41), ce qui est assez proche de celles d'une émission de lumière blanche pure (0.33, 0.33).

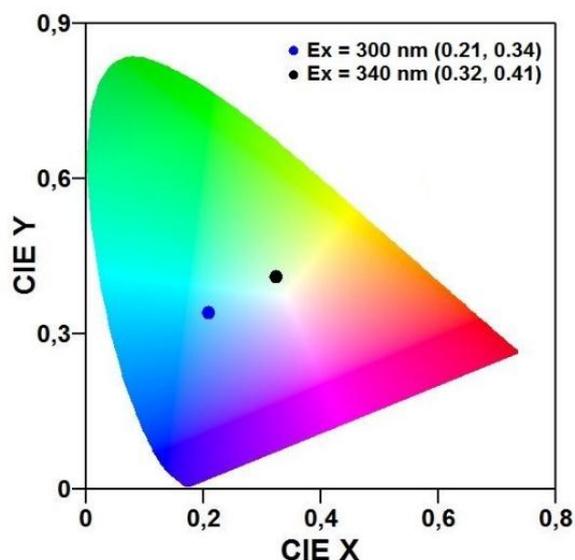


Figure IV.14: Coordonnées CIE du composé hybride (Mélamine) PbCl_4 sous une excitation d'une lampe à Xénon à 300 et 340 nm.

Dans la suite, l'analyse de ces spectres sera basée sur la comparaison avec le spectre du sel organique d'une part et avec les spectres des matériaux hybrides à base de PbCl d'autre part. En effet la comparaison avec le PL du sel organique montre que le pic bleu (B) à 470 nm est attribué à la transition π - π^* au sein du cation organique tandis que, la comparaison avec les matériaux hybrides à base de PbCl montre que le pic vert (V) autour de 500 nm est attribué aux excitons auto-piégés (STE) qui proviennent du fort couplage électron-phonon dans les octaèdres inorganiques PbCl_6 fortement déformés. Il est bien connu que le couplage exciton-phonon dans les matériaux d'halogénures métalliques est suffisamment fort pour que les électrons et les trous photo-générés puissent être auto-piégés.^{13,17} Ce ci est à l'origine de l'élargissement de la bande d'émission avec une largeur à mi-hauteur pouvant aller de 150 nm jusqu'à 230 nm^{13,17}. Concernant les pics jaunes (J) et oranges (O), ils ne sont observés ni dans le spectre du sel organique ni dans ceux d'autres matériaux à base de PbCl , nous pouvons par suite les attribuer à de nouveaux états excitoniques en raison de la coexistence et de l'interaction des deux espèces ioniques (Mélamine. 2H)²⁺ et PbCl_6^{2-} . Ces deux pics peuvent alors provenir de deux mécanismes

d'émission possibles : soit des états excitoniques de transfert de charge soit des états excitoniques triplets du cation organique. Cette dernière semble plus compatible avec la structure de bande révélée par le calcul DFT, d'autant plus qu'elle a été observée dans des matériaux similaires à base de PbCl.

IV.6.3. Mesure de photoluminescence résolue en temps (PLRT)

Pour renforcer notre hypothèse, pour mieux comprendre le mécanisme d'émission et pour déterminer l'origine des pics de photoluminescence, en particulier ceux autour de 555 et 595 nm, nous avons effectué des mesures de photoluminescence résolue en temps sur des cristaux du sel organique (Mélamine)(HCl)₂ et du composé hybride (Mélamine)PbCl₄ sous une excitation d'un laser à 375 nm (**Figure IV.15**). Les paramètres de durée de vie sont présentés dans le **Tableau IV.3** et les durées de vie des excitons ont été extraites en utilisant l'équation suivante:^{39,40}

$$I(t) = A_1 \times \exp(-t/\tau_1) + A_2 \times \exp(-t/\tau_2) \quad \text{Equation IV.2}$$

La durée de vie moyenne a été calculée en utilisant l'équation suivante:

$$\tau_{average} = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i} \quad \text{Equation IV.2}$$

Tableau IV.3 : Les paramètres d'ajustement de la courbe de décroissance de PL en utilisant une fonction bi-exponentielle $I(t) = A_1 \times \exp(-t/\tau_1) + A_2 \times \exp(-t/\tau_2)$

Energie d'excitation = 375 nm				
(Mélamine)PbCl ₄	Emission (nm)	450	552	595
	Enregistrement (nm)	450	560	600
	Durée de vie (ns)	3.28	119.56	123.47
Les paramètres d'ajustement de la courbe	A ₁	6.70 e ⁺⁹	49.36	509.90
	τ ₁	3.28	33.35	16.14
	A ₂	136.50	24.80	13.70
	τ ₂	56.66	193.20	475
	Chi ²	1.36	1.61	1.28
(Mélamine)(HCl) ₂	Emission (nm)	457		
	Enregistrement (nm)	450		
	Durée de vie (ns)	2.84		
Les paramètres d'ajustement de la courbe	A ₁	1.08 e ⁺¹¹		
	τ ₁	2.84		
	A ₂	78		
	τ ₂	84.07		
	Chi ²	1.97		

Les durée de vie des excitons dans (Mélamine)PbCl₄, enregistrées au maximum de ses trois pics d'émission, possèdent des caractéristiques de durée de vie différentes, affirmant leurs origines différentes. La durée de vie des excitons dans (Mélamine)PbCl₄, enregistrée à 450 nm, a pour valeur 3.28 ns, ce qui est comparable à celle du sel organique 2,84 ns. Par rapport aux excitons organiques libres qui ont généralement des durées de vie comprises entre 10⁻¹⁰ et 10⁻⁷ secondes,⁴¹ nous pouvons confirmer que l'excitation des excitons organiques singlets est responsable à la fluorescence à 450 nm dans le matériau hybride. En revanche, les durées de vie des excitons dans (Mélamine)PbCl₄, enregistrées à 552 nm et 595 nm ont été estimées à 119.56 ns et 123.47 ns, respectivement. Dans la littérature, il a été démontré que la durée de vie de l'exciton libre de PbCl₂ est estimée à 0,6 ns.^{42,43} De toute

évidence, les deux émissions situées à 555 et 595 nm présentent une durée de vie beaucoup plus longue que les composantes organique et inorganique lorsqu'elles sont évaluées séparément (avec un ordre de grandeur cent fois supérieur). Ce comportement caractérise généralement la phosphorescence impliquant les excitons triplets.

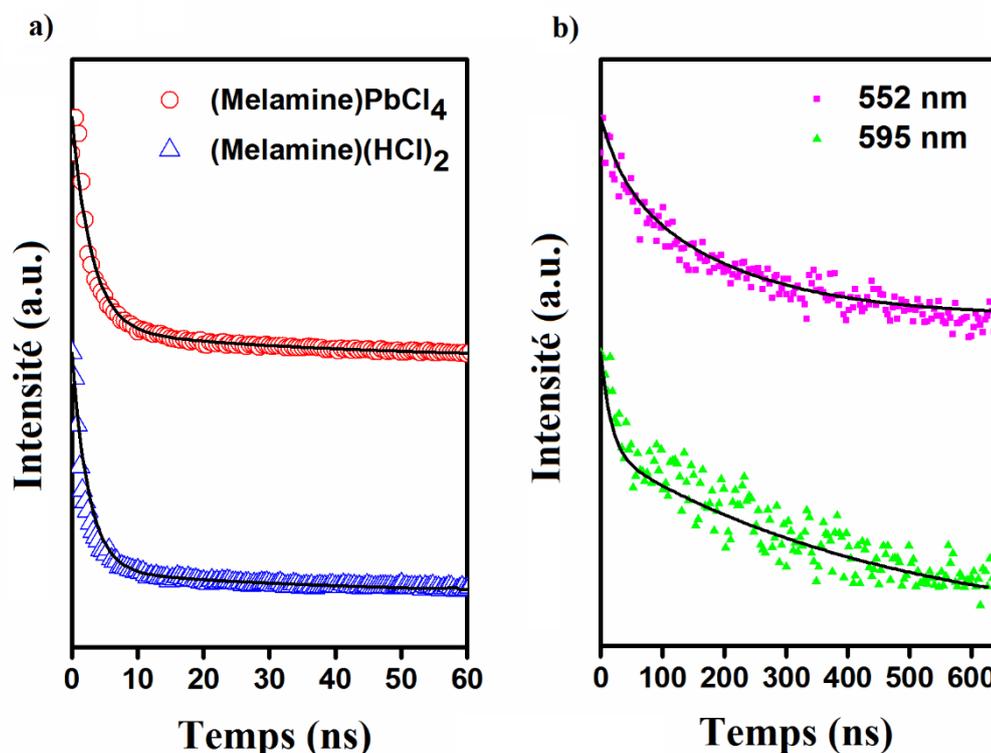


Figure IV.15: (a) Durée de vie du matériau hybride (Mélamine)PbCl₄ et du sel organique (Mélamine)(HCl)₂ sous une excitation d'un laser à 375 nm, enregistrée à 450 nm et 457 nm, respectivement. (b) Durée de vie du matériau hybride (Mélamine)PbCl₄ enregistrée à 552 nm et 595 nm sous une excitation d'un laser à 375 nm.

IV.6.4. Effet de l'excitatrice

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, les intensités des composantes (B, V, J et O) formant la large bande d'émission dépendent essentiellement de la longueur d'onde d'excitation. Comme le montre la **Figure IV.16**, pour des excitations énergétiques supérieures à l'énergie HOMO-LUMO (E_{HL}) des feuillets inorganiques de PbCl₆, ces composantes sont fortement améliorées en intensité et forment une large bande autour de 500 nm associée à l'exciton auto-piégé. Cependant, pour des excitations d'énergies inférieures à E_{HL} des feuillets inorganiques PbCl₆ toutes les intensités s'affaiblissent et le spectre PL devient bien résolu. Ce comportement a été observé précédemment dans de nombreux hybrides et caractérise généralement le mécanisme de transfert d'énergie résonant

de Förster / Dexter (RET)^{8,32} dans lequel les feuilles de PbCl₄ agissent comme donneurs et les cations organiques agissent comme accepteurs. Un tel mécanisme est principalement conditionné par deux critères:^{45,46} (i) la distance entre la molécule donneuse et accepteuse ne doit pas dépasser quelques nanomètres, et (ii) le spectre d'absorption de l'accepteur doit avoir un recouvrement significatif avec le spectre d'émission du donneur **Figure IV.17**. Dans notre cas, les deux critères sont satisfaits compte tenu de la mesure de diffraction des rayons X des paramètres cristallographiques et des positions atomiques ainsi que l'étude optique décrite ci-dessus. En outre, comme nous l'avons montré ci-dessus, ce mécanisme (RET) est caractérisé sans ambiguïté par l'apparition de bandes supplémentaires à l'intérieur de la bande interdite HOMO-LUMO du composé hybride.

Sous une excitation à 340 nm (la longueur d'onde d'absorption maximale de PbCl₄), les intensités des pics Y et O autour de 552 et 595 nm sont bien plus fortes que celle de la bande de fluorescence B centrée à 450 nm. Cependant, avec l'augmentation de l'énergie d'excitation, l'intensité des pics Y et O s'affaiblissent et disparaissent à une énergie d'excitation de 390 nm. A ce stade, on peut conclure que l'excitation de la partie inorganique favorise l'émission de phosphorescence. Le même comportement a été observé pour le matériau hybride PEPC-NIA à base de PbCl, où les auteurs ont prouvé la présence d'un mécanisme de transfert d'énergie des excitons de Wannier à l'état triplet de la partie organique.⁴⁷ Un autre résultat impressionnant a été rapporté par Ema et al.⁹ sur le matériau 2D N-CnPbBr₄, où les auteurs ont montré que le transfert d'énergie triplet-triplet de type Dexter à partir des excitons de Wannier à l'état triplet du cation organique est très efficace.

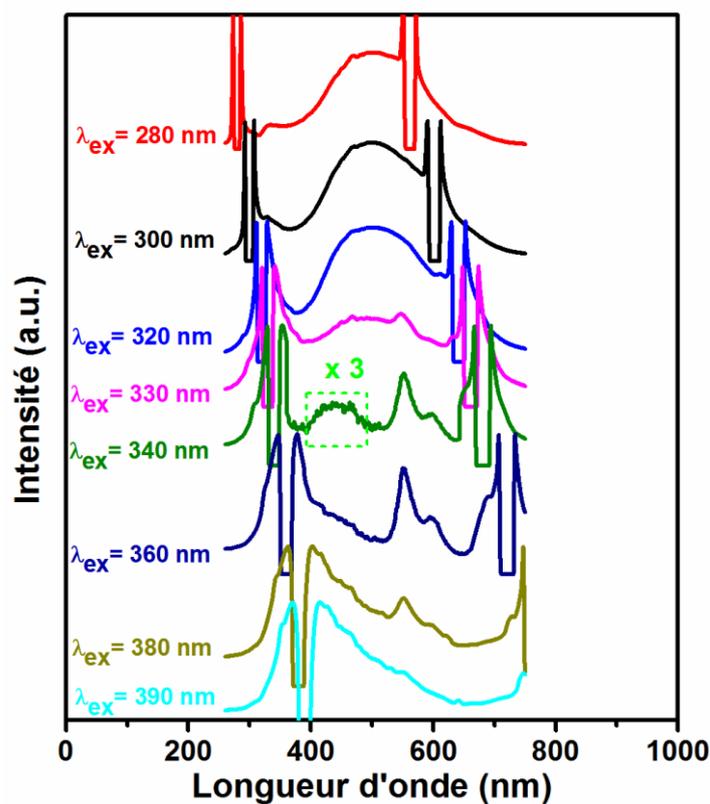


Figure IV.16: Spectres de photoluminescence du matériau hybride (Mélamine) PbCl_4 sous différentes énergies d'excitations d'une lampe à Xénon.

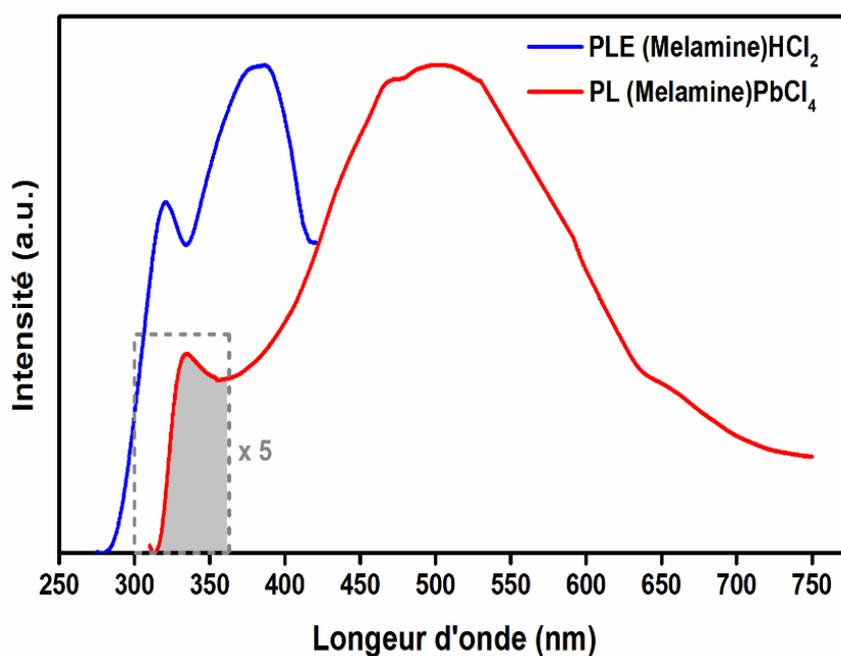
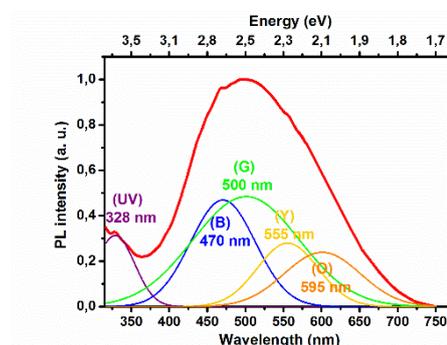
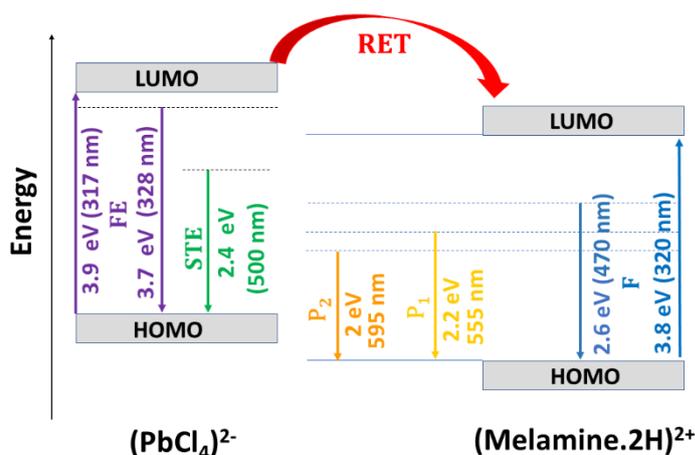


Figure IV.17 : Recouvrement spectral entre le spectre de photoluminescence excitonique (trait bleu) organique (accepteur) et le spectre d'émission (trait rouge) de la partie inorganique (donneur).

IV.6.5. Diagramme énergétique de (Mélamine) PbCl_4

En résumé, les diagrammes d'énergie décrivant les propriétés optiques et le mécanisme impliqué dans le processus d'émission sous des excitations énergétiques supérieures et inférieures à l'énergie HOMO-LUMO (E_{HL}) des feuillets inorganiques de PbCl_4 sont illustrés schématiquement sur la **Figure IV.18**. Sous excitation d'énergie supérieure à E_{HL} des feuillets inorganiques PbCl_6 , les électrons provenant des états $[\text{Pb}(6s) + \text{Cl}(3p)]$ de la bande de valence inorganique sont excités vers les états du plomb $[\text{Pb}(6s)]$ de la bande de conduction. Les porteurs de charges photo-générés forment d'abord des excitons libres de type Wannier (FE) qui se relaxent ensuite en excitons auto-piégés (STE) à 500 nm dans une structure déformée à cause du fort couplage électron-phonon. Simultanément, les électrons localisés sur la molécule organique dans le matériau hybride, sont excités du niveau HOMO au niveau LUMO, créant des excitons de type Frenkel. Un transfert d'énergie résonant (RET) se produisant entre les deux parties organiques et inorganiques entraîne la conversion des excitons de type Wannier en exciton de type Frenkel. Par conséquent, la recombinaison paire électron-trou se produit du niveau organique singlet vers l'état fondamental pour produire une émission à 470 nm, attribuée à la fluorescence (F) de la Mélamine et du niveau organique triplet vers l'état fondamental pour produire une émission de phosphorescence (P_1 et P_2) à 555 et 595 nm. Ainsi, l'état triplet de la mélamine est en compétition avec l'état auto-piégé et partage les excitons de Wannier à travers RET. Pour une excitation d'énergie inférieure à E_{HL} des feuillets inorganiques PbCl_6 , le spectre PL ne présente que 3 pics F, P_1 et P_2 mentionnées ci-dessus mais ils deviennent plus résolus et moins intenses. Ce comportement caractérise généralement le mécanisme RET dans lequel les feuillets inorganiques de PbCl_6 agissent comme donneurs et les cations organiques agissent comme accepteurs.

(a) Excitation above Donor HOMO-LUMO gap



(b) Excitation below Donor HOMO-LUMO gap

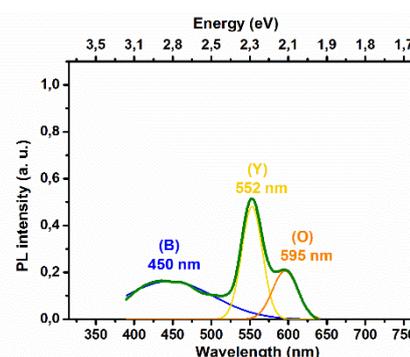
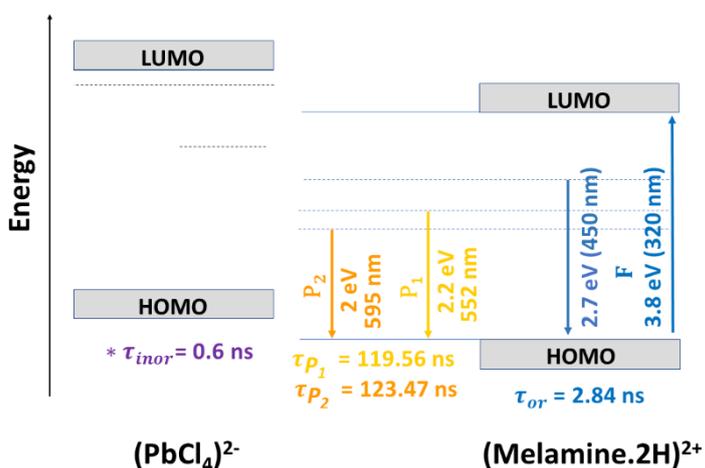


Figure IV.18: Diagramme énergétique de la structure électronique du matériau hybride (Mélamine) PbCl_4 sous une excitation d'une lampe à Xénon à (a) 300 nm et (b) 340 nm: exciton libre (FE), exciton auto-piégé (STE), fluorescence (F) et phosphorescence (P). La flèche rouge correspond au mécanisme de transfert d'énergie résonant (RET). Ref. ^{42,43}

IV.7. Conclusion

En conclusion, nous avons synthétisé un nouveau matériau hybride organique-inorganique bidimensionnel $(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6)[\text{PbCl}_4]$ avec des feuillets inorganiques déformés et ondulés. Sous une excitation UV, ce matériau présente une émission de lumière intense quasi blanche impliquant un processus multiexcitonique. La simulation de la structure de bande électronique par la théorie DFT et les études de spectroscopie optique ont montré que

l'empilement de composantes organiques et inorganiques peut être considéré comme une hétérostructure de type-II avec un diagramme d'énergie décrivant un processus d'émission multiexcitonique. Outre les excitons inorganiques de Wannier et les excitons organiques de Frenkel, le processus d'émission implique des excitons auto-piégés caractéristique des octaèdres PbCl_6 déformés. De plus, les mesures de photoluminescence sous diverses excitations ont clairement démontré l'amélioration de ces pics d'émission par le mécanisme de transfert d'énergie résonant Förster / Dexter dans lequel les feuilles inorganiques de PbCl_6 agissent comme donneurs et les cations organiques agissent comme accepteurs. Nos résultats enrichissent les connaissances sur les propriétés optiques des matériaux hybrides et devraient être très utiles pour leur meilleure compréhension afin d'améliorer leurs performances pour des applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques.

IV.8. Références

- ¹ X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, Y. Gu, J. Song, and H. Zeng, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2435 (2016).
- ² Y.-H. Kim, H. Cho, and T.-W. Lee, *Proc Natl Acad Sci USA* **113**, 11694 (2016).
- ³ E.R. Dohner, E.T. Hoke, and H.I. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1718 (2014).
- ⁴ E.R. Dohner, A. Jaffe, L.R. Bradshaw, and H.I. Karunadasa, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13154 (2014).
- ⁵ L. Mao, Y. Wu, C.C. Stoumpos, M.R. Wasielewski, and M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 5210 (2017).
- ⁶ Th. Förster, *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948).
- ⁷ G. Itskos, G. Heliotis, P.G. Lagoudakis, J. Lupton, N.P. Barradas, E. Alves, S. Pereira, I.M. Watson, M.D. Dawson, J. Feldmann, R. Murray, and D.D.C. Bradley, *Phys. Rev. B* **76**, 035344 (2007).
- ⁸ S. Blumstengel, S. Sadofev, C. Xu, J. Puls, and F. Henneberger, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 237401 (2006).
- ⁹ K. Ema, M. Inomata, Y. Kato, H. Kunugita, and M. Era, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 257401 (2008).
- ¹⁰ D.L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics* **21**, 836 (1953).

- ¹¹ O. Medhioub, H. Barkaoui, A. Samet, S. Pillet, S. Triki, and Y. Abid, *J. Phys. Chem. C* **123**, 26547 (2019).
- ¹² Schubert, E. F. *Light-Emitting Diodes; E. Fred Schubert: New York, 2018.* (n.d.).
- ¹³ K.S. Song and R.T. Williams, *Self-Trapped Excitons* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1993).
- ¹⁴ S. Li, J. Luo, J. Liu, and J. Tang, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 1999 (2019).
- ¹⁵ H. Barkaoui, H. Abid, S. Zelewski, J. Urban, M. Baranowski, A. Mlayah, S. Triki, P. Plochocka, and Y. Abid, *Adv. Optical Mater.* **7**, 1900763 (2019).
- ¹⁶ M.D. Smith, E.J. Crace, A. Jaffe, and H.I. Karunadasa, *Annu. Rev. Mater. Res.* **48**, 111 (2018).
- ¹⁷ M. Iwanaga, J. Azuma, M. Shirai, K. Tanaka, and T. Hayashi, *Phys. Rev. B* **65**, 214306 (2002).
- ¹⁸ A. Yangui, S. Pillet, D. Garrot, S. Triki, Y. Abid, and K. Boukheddaden, *Journal of Applied Physics* **117**, 115503 (2015).
- ¹⁹ C. Bellitto, E.M. Bauer, and G. Righini, *Coordination Chemistry Reviews* **289–290**, 123 (2015).
- ²⁰ F. Zhang, H. Lu, J. Tong, J.J. Berry, M.C. Beard, and K. Zhu, *Energy Environ. Sci.* **13**, 1154 (2020).
- ²¹ L. Mao, C.C. Stoumpos, and M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 1171 (2019).
- ²² B. Saparov and D.B. Mitzi, *Chem. Rev.* **116**, 4558 (2016).
- ²³ A. Yangui, D. Garrot, J.S. Lauret, A. Lusso, G. Bouchez, E. Deleporte, S. Pillet, E.E. Bendeif, M. Castro, S. Triki, Y. Abid, and K. Boukheddaden, *J. Phys. Chem. C* **119**, 23638 (2015).
- ²⁴ M.D. Smith, A. Jaffe, E.R. Dohner, A.M. Lindenberg, and H.I. Karunadasa, *Chem. Sci.* **8**, 4497 (2017).
- ²⁵ I. Neogi, A. Bruno, D. Bahulayan, T.W. Goh, B. Ghosh, R. Ganguly, D. Cortecchia, T.C. Sum, C. Soci, N. Mathews, and S.G. Mhaisalkar, *ChemSusChem* **10**, 3765 (2017).
- ²⁶ L. Mao, Y. Wu, C.C. Stoumpos, B. Traore, C. Katan, J. Even, M.R. Wasielewski, and M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 11956 (2017).
- ²⁷ J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, and M.T. Fernández-Díaz, *Inorg. Chem.* **39**, 917 (2000).

- ²⁸ K. Du, Q. Tu, X. Zhang, Q. Han, J. Liu, S. Zauscher, and D.B. Mitzi, *Inorg. Chem.* **56**, 9291 (2017).
- ²⁹ Y.Y. Li, C.K. Lin, G.L. Zheng, Z.Y. Cheng, H. You, W.D. Wang, and J. Lin, *Chem. Mater.* **18**, 3463 (2006).
- ³⁰ S. Wang, Y. Yao, J. Kong, S. Zhao, Z. Sun, Z. Wu, L. Li, and J. Luo, *Chem. Commun.* **54**, 4053 (2018).
- ³¹ L. Mao, P. Guo, M. Kepenekian, I. Hadar, C. Katan, J. Even, R.D. Schaller, C.C. Stoumpos, and M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 13078 (2018).
- ³² H. Barkaoui, H. Abid, A. Yangui, S. Triki, K. Boukheddaden, and Y. Abid, *J. Phys. Chem. C* **122**, 24253 (2018).
- ³³ A. Samet, S. Triki, and Y. Abid, *J. Phys. Chem. C* **123**, 6213 (2019).
- ³⁴ S. Krishnamurthy, R. Naphade, W.J. Mir, S. Gosavi, S. Chakraborty, R. Vaidhyathan, and S. Ogale, *Advanced Optical Materials* **6**, 1800751 (2018).
- ³⁵ S. Wang, Y. Yao, Z. Wu, Y. Peng, L. Li, and J. Luo, *J. Mater. Chem. C* **6**, 12267 (2018).
- ³⁶ J. Knoester and V.M. Agranovich, in *Thin Films and Nanostructures* (Elsevier, 2003), pp. 1–96.
- ³⁷ J.A. Camargo Martínez, L.J. Correa Higuera, and R. Baquero, *CD* **5**, (2015).
- ³⁸ P. Cai, X. Wang, H.J. Seo, and X. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 153901 (2018).
- ³⁹ B. Park, B. Philippe, S.M. Jain, X. Zhang, T. Edvinsson, H. Rensmo, B. Zietz, and G. Boschloo, *J. Mater. Chem. A* **3**, 21760 (2015).
- ⁴⁰ H. Cho, J.S. Kim, C. Wolf, Y.-H. Kim, H.J. Yun, S.-H. Jeong, A. Sadhanala, V. Venugopalan, J.W. Choi, C.-L. Lee, R.H. Friend, and T.-W. Lee, *ACS Nano* **12**, 2883 (2018).
- ⁴¹ C. Salas Redondo, P. Kleine, K. Roszeitis, T. Achenbach, M. Kroll, M. Thomschke, and S. Reineke, *J. Phys. Chem. C* **121**, 14946 (2017).
- ⁴² K. POLAK, D. J. S. BIRCH and M. NIKL, *phys. stat. sol. (b)* **145**, 741 (1988).
- ⁴³ Nikl, M., K. Nitsch, and K. Polak. *physica status solidi (b)* 166.2 (1991).
- ⁴⁴ A. Köhler and H. Bässler, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **66**, 71 (2009).
- ⁴⁵ D.M. Arias-Rotondo and J.K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 5803 (2016).
- ⁴⁶ T.J. Wax and J. Zhao, *J. Mater. Chem. C* **7**, 6512 (2019).
- ⁴⁷ S. Yang, D. Wu, W. Gong, Q. Huang, H. Zhen, Q. Ling, and Z. Lin, *Chem. Sci.* **9**, 8975 (2018).

⁴⁸ E. P. Booker, T. H. Thomas, C. Quarti, M. R. Stanton, C. D. Dashwood, A. J. Gillett, J. M. Richter, A. J. Pearson, N. J. L. K. Davis, H. Sirringhaus, M. B. Price, N. C. Greenham, D. Beljonne, S. E. Dutton and F. Deschler, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 18632–18639. (2017)

⁴⁹ Q. Zhang, Y. Ji, Z. Chen, D. Vella, X. Wang, Q.-H. Xu, Y. Li and G. Eda, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 2869–2873 (2019).

Conclusion et perspectives

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques ont gagné une grande importance grâce à leurs merveilleuses applications dans le photovoltaïque (PV), les diodes électroluminescentes (LED) et les lasers. Il est bien connu que les matériaux hybrides présentent une diversité structurale, et la variabilité des métaux, des halogénures et des cations organiques offrent de nombreuses façons de manipuler les propriétés optiques des matériaux hybrides.

En tant que technologie énergétique alternative aux systèmes d'éclairage traditionnels, l'éclairage à l'état solide a été largement exploré au cours des dernières décennies. Pour générer une émission de lumière blanche, une diode bleue à base de GaN revêtue de phosphore jaune YAG:Ce³⁺ est la méthode la plus courante. Cependant, en raison du manque de constituant de lumière rouge dans YAG: Ce³⁺, c'est un objectif difficile pour réaliser des LED blanches. Ainsi, une émission de lumière blanche à large bande couvrant tout le spectre visible présente un intérêt particulier et constitue l'objectif principal des LED blanches. Récemment, les émissions de lumière blanche à large bande sont intensément explorées dans les matériaux hybrides 2D, par exemple, (N-MEDA)[PbBr₄] et (DMEN)[PbBr₄]. Ces émetteurs de lumière blanche monophasés, possédant un faible coût, mettent en évidence le grand potentiel des matériaux hybrides en éclairage à l'état solide.

Au cours de cette thèse, nous avons synthétisé et caractérisé deux nouveaux matériaux hybrides qui émettent intrinsèquement des émissions de lumière à large bande. Des études théoriques et expérimentales révèlent que les émissions de lumière sont attribuées à différentes origines. L'aspect théorique réside dans la simulation des densités d'états électroniques par la méthode DFT périodique basée sur la méthode FP-LAPW en utilisant le code Wien2k. L'aspect expérimental réside dans la synthèse des monocristaux de formule (C₇H₇N₂S) PbCl₃ et (C₃H₈N₆)[PbCl₄] par la technique d'évaporation lente du solvant à température ambiante, les mesures de l'absorption à température ambiante, les mesures de la photoluminescence et les mesures de photoluminescence résolue en temps.

Le calcul DFT de la densité d'état et la détermination de la structure de bande électronique ont fourni un outil très puissant pour établir un diagramme d'énergie pour ces deux matériaux. Pour le composé ABTPbCl₃, le maximum de la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) ont conduit à un gap de 3,51 eV. Cette valeur est en bon accord avec l'absorption optique expérimentale. La BV est provenu de la partie inorganique alors que la BC est provenu de la partie organique. Ce résultat a montré clairement que le matériau ABTPbCl₃ a un alignement des niveaux électroniques assimilable à celui d'une hétérostructure de type-II. Ce type d'alignement de bande a mis en évidence la formation d'excitons de transfert de charge (CT). Pour le deuxième composé (Mélamine)PbCl₄, le diagramme d'énergie a été décrit comme l'assemblage de feuillets inorganiques PbCl₆ avec un large gap HOMO-LUMO de 3,8 eV et des couches organiques ayant un gap HOMO-LUMO plus petit qui a pour valeur 3,6 eV. Ces valeurs mesurées concordent à 5% près avec celles calculées par l'absorption optique expérimentale. La forte interaction entre les entités organiques et inorganiques a donné naissance à de nouvelles sous-bandes électroniques dans la bande interdite du matériau hybride située à 3,4-3,8 eV. Ces bandes sont des caractéristiques du mécanisme de transfert d'énergie résonant (RET) entre les deux composantes.

Après avoir présenté les résultats théoriques des composés ABTPbCl₃ et (Mélamine)PbCl₄, l'aspect expérimental sera consacré à l'étude des propriétés structurale et optiques de ces matériaux. Le premier matériau ABTPbCl₃ présente une structure unidimensionnelle (1D) constituée de doubles chaînes quantiques [PbCl₃]_nⁿ⁻ entourées par des cations organiques (ABT⁺). Le spectre de photoluminescence (PL), sous une excitation UV à 340 nm, a montré la présence d'une luminescence bleuâtre intense caractérisée par une bande large à 483 nm. Le spectre de photoluminescence excitonique (PLE) enregistrée à 483 nm, est caractérisé par deux pics, l'un à 335 nm (3,70 eV) et l'autre à 388 nm (3,19 eV). Le premier pic à 3,70 eV est une signature des excitons de type Wannier confinés dans les chaînes inorganiques PbCl₃, alors que le second pic à 3,19 eV est associé à un état excitonique hybride caractéristique de l'hétérostructure de type-II, c'est l'exciton de transfert de charge. Ces mesures ont montré que les excitons de transfert de charge sont responsables de l'émission bleue à 483 nm. Dans l'étape suivante, nous avons étudié l'effet de l'énergie d'excitation sur l'intensité de PL de notre matériau hybride. Nous avons montré que le

maximum de l'intensité de PL n'est atteint que sous une excitation résonante avec le niveau d'exciton de transfert de charge autour de 380 nm. Pour obtenir plus d'informations sur le comportement de PL du matériau hybride, nous avons effectué des mesures de PL résolues en temps. Nous avons montré que l'émission bleuâtre présente une durée de vie, qui a pour valeur 5.64 ns, beaucoup plus longue que les composantes organique et inorganique lorsqu'elles sont évaluées séparément. Dans l'étape d'après, nous avons étudié les changements des propriétés optiques de notre matériau en fonction de la température dans la gamme [30-300 K]. La variation de l'intensité intégrée de PL en fonction de l'inverse de l'énergie de Boltzmann $1/k_B T$ nous a permis d'extraire l'énergie d'activation calculée $E_B = 20$ meV. Cette valeur est attribuée à l'énergie de liaison des excitons de transfert de charge impliqués dans le processus d'émission. Les études de la variation thermique de la position du pic et de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température ont montré des changements au voisinage de 210 K que nous avons attribué à la dissociation des excitons délocalisés en électrons et en trous à cette température. Enfin, nous avons étudié les propriétés structurales du matériau hybride à 100, 180 et 220 K par diffraction des rayons X sur un monocristal afin d'exclure une possible transition de phase structurale se produisant autour de 210 K. Nous n'avons détecté aucun comportement inhabituel et nous avons exclu cette possibilité. Le deuxième composé hybride étudié au cours de cette thèse (Mélamine) $PbCl_4$ présente une structure bidimensionnelle (2D) caractérisée par un empilement en alternance entre les couches formées par les cations organiques $[C_3H_8N_6]^{2+}$ et les feuillets inorganiques $PbCl_4^{2-}$ déformés et ondulés. Le spectre d'absorption optique a montré un pic très fin autour de 317 nm associé à l'absorption de l'exciton inorganique de type Wannier confiné dans les octaèdres $PbCl_6$. En revanche, la bande autour de 385 nm est associée à la transition $\pi-\pi^*$ au sein de la molécule organique. En effet, le spectre de photoluminescence a montré la présence d'un pic dans la région UV autour de 328 nm typiquement caractéristique des excitons de Wannier confinés dans les octaèdres $PbCl_6$ et une large bande formée par le recouvrement de 4 pics bleu, vert, jaune et orange à 470 nm (B), 500 nm (V), 555 nm (J) et 595 nm (O) respectivement. Le pic bleu (B) à 457 nm est attribué à la transition $\pi-\pi^*$ au sein du cation organique tandis que le pic vert (V) autour de 500 nm est attribué aux excitons auto-piégés (STE) qui proviennent du fort couplage électron-phonon dans les octaèdres inorganiques $PbCl_6$ fortement déformés. Les pics J et O sont attribués aux excitons triplets de la molécule organique dans le matériau hybride. Dans

l'étape d'après, nous avons effectué des mesures de PL résolue en temps sous une excitation d'un laser à 375 nm. La durée de vie moyenne du composé hybride, enregistrée à 450 nm, a pour valeur 3.28 ns, ce qui est comparable à celle du sel organique. Ceci a confirmé que l'excitation des excitons organiques singlets a été responsable de l'émission de fluorescence à 450 nm dans le matériau OIH. La durée de vie du composé hybride enregistrée à 552 nm et 595 nm ont été estimées à 119.56 ns et 123.47 ns, respectivement. Ce comportement caractérise généralement la phosphorescence impliquant les excitons triplets. Nous avons montré aussi que les intensités des composantes (B, V, J et O) formant la large bande d'émission dépendent essentiellement des longueurs d'onde d'excitation. Ce comportement caractérise le mécanisme de transfert d'énergie résonant de Förster / Dexter (RET) dans lequel les feuillets de PbCl_6 agissent comme donneurs et les cations organiques agissent comme accepteurs.

Alors que nos études ont considérablement fait progresser la recherche sur les matériaux hybrides 1D et 2D, la connaissance et la compréhension de la relation structure-propriété au-delà de l'émission de lumière méritent d'être poursuivis par un certain nombre de travaux supplémentaires:

- Le rendement quantique est un facteur de mérite important pour la qualité optique d'un matériau luminescent. Vu l'originalité de l'émission bleuâtre dans le matériau hybride $\text{ABT}[\text{PbCl}_3]$, il est indispensable de mesurer le rendement quantique.
- Pour approfondir l'étude du mécanisme d'auto-piégeage dans le composé (Mélamine) PbCl_4 , les mesures de photoluminescence résolue en temps et de photoluminescence en fonction de la température peuvent être utilisées pour caractériser la dynamique des excitons.
- Pour résoudre le problème de toxicité du Plomb, il est important de synthétiser et étudier des matériaux hybrides contenant d'autres métaux ayant la même structure électronique que le Pb, y compris Sn, Sb et Bi.
- En termes d'applications, les matériaux hybrides ne sont pas encore suffisamment stables pour concurrencer les semi-conducteurs inorganiques ou même les semi-conducteurs organiques. Il est donc nécessaire d'augmenter encore la stabilité de ces matériaux en étudiant les mécanismes de dégradation et en étudiant l'impact de l'humidité, de la chaleur et d'autres facteurs.



Titre : Etude des propriétés structurales, optiques et de la structure de bandes électroniques dans des halogénures de Plomb organiques: ABTPbCl₃ et (Mélamine)PbCl₄

Mots clés : Matériaux hybrides organiques-inorganiques, photoluminescence, exciton de transfert de charge, auto-piégeage, transfert d'énergie résonant.

Résumé : Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude des propriétés structurales et optiques de deux matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb. Le premier matériau est de formule (C₇H₇N₂S)[PbCl₃]. Sa structure cristalline est constituée de doubles chaînes [PbCl₃]_nⁿ⁻, entourées par des cations organiques ABT.H⁺. La densité d'état partielle montre que le composé hybride a un alignement des niveaux électroniques de type-II. Sous une excitation UV, le composé présente une émission bleuâtre centrée à 483 nm attribuées aux excitons de transfert de charge, qui ont une durée de vie de 5.64 ns. La dynamique des porteurs est étudiée en mesurant les spectres de luminescence en fonction de la température. Le deuxième composé est de

formule (C₃H₈N₆)[PbCl₄]. Sa structure cristalline est caractérisée par un empilement en alternance entre les couches formées par les cations organiques (Mélamine.2H)²⁺ et les feuillets inorganiques PbCl₄²⁻. Des calculs de la structure de bande électronique montrent l'apparition de bandes supplémentaires à l'intérieur de la bande interdite du matériau hybride à cause d'un mécanisme de transfert d'énergie résonant. Sous excitation UV, le spectre de photoluminescence présente une émission très intense quasi blanche. En plus des excitons inorganiques de Wannier (328 nm) et des excitons organiques singlets (470 nm), le diagramme d'énergie implique des exciton auto-piégés (500 nm), ainsi que des excitons organiques triplets (555 et 595 nm).

Title : Structural, optical and electronic band structure study of organic lead halides: ABTPbCl₃ and (Melamine) PbCl₄

Keywords : Organic-inorganic hybrid materials, photoluminescence, charge transfer exciton, self-trapping, resonant energy transfer.

Abstract: The research presented in this manuscript focuses on the structural and optical properties of two organic-inorganic hybrid materials based on lead halide. The first hybrid is of formula (C₇H₇N₂S)[PbCl₃]. Its structure consists of double chains [PbCl₃]_nⁿ⁻, surrounded by organic cations of ABT.H⁺. The density of states calculations demonstrate that ABTPbCl₃ has a type-II band alignment. Under UV excitation, the photoluminescence spectrum of ABTPbCl₃ shows a band emission centered at 483 nm attributed to charge transfer excitons, which have a lifetime of 5.64 ns. The carrier dynamics is investigated by measuring the luminescence spectra as a function of temperature. The second compound is of formula (C₃H₈N₆)[PbCl₄].

Its crystal structure is characterized by an alternating stack between the layers formed by the organic (Mélamine.2H)²⁺ cations and the inorganic sheets PbCl₄²⁻. The density of states calculations shows the appearance of additional bands within the band gap of the hybrid material due to a resonant energy transfer. Under UV excitation, this material shows an intense quasi white light emission. In addition to the inorganic Wannier excitons (328 nm) and the singlet organic excitons (470 nm), the energy diagram describing the absorption and emission processes involves a self-trapped exciton characteristic of the highly distorted PbCl₆ octahedron layers (500 nm), as well as triplet organic excitons (555 and 595 nm).