



HAL
open science

Spectroscopie, photo-physique et dynamiques des excitons dans les nanostructures colloïdales de semi-conducteurs

Elsa Cassette

► **To cite this version:**

Elsa Cassette. Spectroscopie, photo-physique et dynamiques des excitons dans les nanostructures colloïdales de semi-conducteurs. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Saclay, 2024. tel-04929492

HAL Id: tel-04929492

<https://hal.science/tel-04929492v1>

Submitted on 4 Feb 2025

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.

Public Domain

Spectroscopie, photo-physique et
dynamiques des excitons dans les
nanostructures colloïdales de semi-
conducteurs

**Habilitation à diriger des recherches
de l'Université Paris-Saclay**

présentée et soutenue à Orsay, le 12 novembre 2024, par

Elsa CASSETTE

Composition du jury

Carole DIEDERICHS Professeure à Sorbonne, LPENS	Rapporteuse
Jérémie LEONARD Directeur de recherche CNRS, IPCMS	Rapporteur
Jean-Pierre HERMIER Professeur à l'UVSQ, GEMaC	Rapporteur
Xavier MARIE Professeur à l'INSA, LPCNO	Examineur
Minh-Huong Ha-Thi Maîtresse de conférence à Paris-Saclay, ISMO	Examinatrice

Spectroscopie, photo-physique et dynamiques des excitons dans les
nanostructures colloïdales de semi-conducteurs

Elsa Cassette, Chargée de recherche CNRS (Section 13)

13/11/24

Laboratoire Lumière, Matière et Interfaces, UMR 9024

Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, CNRS, CentraleSupélec

Introduction

Présentation générale

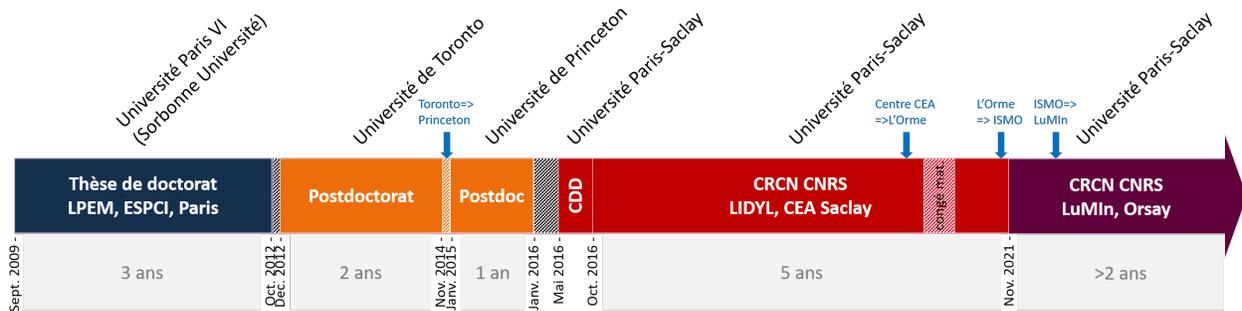


FIGURE 0.1 – Frise chronologique représentant les lieux et dates de mes différentes expériences de recherche depuis la thèse. LPEM : Laboratoire de Physique et d'Études des Matériaux ; LIDYL : Laboratoire Interactions, Dynamiques et Lasers ; CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives ; ISMO : Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (hébergement uniquement) ; LuMIn : laboratoire Lumière, Matière et Interfaces. Les déménagements que j'ai effectués au sein d'une expérience donnée sont indiqués par les flèches bleues.

Mes activités de recherche portent sur la photo-physique des excitons dans les nanostructures semi-conductrices, le plus souvent sous forme « colloïdales », c'est à dire stabilisées en solution par des longues chaînes carbonées appelées ligands. Depuis ma formation universitaire en chimie physique des matériaux, je m'intéresse aux interactions lumière-matière, qui se trouvent au cœur de nombreuses disciplines telles que la physique quantique, la physique du solide, la photochimie, les sciences de matériaux, etc... Ces interactions sont exaltées dans les matériaux semi-conducteurs photo-actifs réduits à des dimensions nanométriques (sous confinement quantique) et dont les états excités présentent un caractère excitonique (paire électron-trou liée par l'interaction coulombienne). Ces nanomatériaux suscitent une attention particulière pour de nombreuses applications telles que l'imagerie biomédicale, le photovoltaïque, la réalisation de dispositifs électroluminescents, les capteurs, etc... De mon point de vue, ils présentent avant tout un intérêt fondamental, avec les nombreuses voies de synthèse qui permettent d'accorder finement leurs propriétés avec un contrôle précis de leur taille, forme, état de surface, structure cristalline, etc... Je m'intéresse principalement aux nanostructures de semi-conducteurs inorganiques, qui présentent un grand ordre cristallin et des états excités délocalisés, contrairement à la plupart des systèmes moléculaires.

Mon parcours présente une forte mobilité thématique, principalement au niveau des systèmes étudiés. J'ai commencé par explorer la photo-physique (en stationnaire) des nanocristaux de semi-conducteurs de la classe des II-VI, où le chiffre romain indique le numéro de la colonne dans la classification périodique (typiquement CdSe). A partir de mon postdoctorat, depuis plus de 10 ans maintenant, j'ai choisi de concentrer

mes activités sur les dynamiques ultrarapides des excitons dans les systèmes bidimensionnels (2D), avec des techniques de spectroscopie optique résolue en temps ultrarapides, dans le domaine du visible, voire du proche ultraviolet (UV). J’ai travaillé sur les nanoplaquettes colloïdales de II-VI pendant mon postdoctorat et sur les nanoplaquettes de pérovskites halogénées à partir de mon recrutement au CNRS au LIDYL. L’avantage de ces nano-objets est de combiner des effets liés au régime de confinement quantique fort, à l’absence d’élargissement inhomogène (effet d’ensemble) qui est spécifique d’un contrôle de leur épaisseur avec une précision atomique. En rejoignant ensuite le LuMIn, j’ai pu également examiner la photo-physique dans les matériaux 2D mais lamellaires et organiques, les nanographènes. La frise Figure 0.1 retrace l’ensemble de ces expériences professionnelles, depuis ma thèse, en indiquant à chaque fois mes différentes mobilités géographiques.

Dans le domaine du photovoltaïque, un des enjeux majeurs est d’améliorer le rendement de conversion de l’énergie solaire en électricité des matériaux en limitant les pertes dues à la relaxation des porteurs de charge aux bords de bande. En effet, dans un matériau semi-conducteur, l’absorption d’un photon d’énergie supérieure à la largeur de bande interdite produit une paire électron/trou (ou exciton) avec un excès d’énergie qui est très rapidement perdu, principalement sous forme de chaleur (temps caractéristique : plusieurs centaines de femtosecondes à plusieurs picosecondes). Ainsi, pour une cellule solaire à jonction simple (c’est à dire à un seul matériau photo-actif), la largeur de la bande interdite (« gap », par anglicisme) doit être optimale par rapport au spectre solaire afin de maximiser l’absorption (photons d’énergie au moins égale au gap) et minimiser les pertes à hautes énergies. Je m’intéresse à différents processus capables de pallier ces pertes dues à la relaxation (voir Figure 0.2) :

- L’extraction des porteurs de charge (électron et trou) « chauds », c’est à dire avant relaxation. Les temps de transfert de charge sont typiquement de l’ordre de la picoseconde. Il s’agit donc soit d’étudier les mécanismes capables de retarder les processus de relaxation d’au moins un ordre de grandeur, soit de créer des hétéro-structures avec un fort couplage électronique donneur/accepteur afin d’accélérer le transfert de charge.
- La génération de multiples excitons. Dans le cas où le photon absorbé possède une énergie d’au moins deux fois la largeur de bande interdite E_g du matériau semi-conducteur, l’excès d’énergie peut engendrer la création d’une nouvelle paire électron-trou. La tension récupérée est alors la même que si la relaxation avait eu lieu mais un courant plus important est obtenu.

Les matériaux photo-actifs qui fonctionnent bien pour la conversion de photons en électricité peuvent être également intéressants dans l’autre sens, pour la conversion d’électricité en photons. C’est le cas des diodes électroluminescentes (LEDs) et lasers. Des relaxations rapides des excitons et porteurs de charge sont plutôt un avantage, pour la pureté spectrale de l’émission. Pour ces applications, les recombinaisons non radiatives de type Auger sont essentielles à contrôler et donc à comprendre, car elles limitent intrinsèquement la densité des états excités dans ces nanostructures. La recombinaison Auger est le processus inverse de la multiplication d’excitons (Figure 0.2c).

Ces trois processus, relaxation des excitons chauds, recombinaison Auger et génération de multiples excitons sont au cœur des activités de recherche décrites dans ce manuscrit.

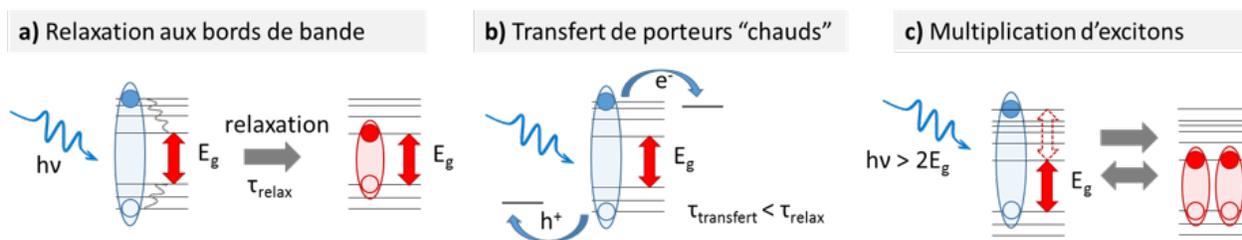


FIGURE 0.2 – Illustration de trois processus d'intérêt : la relaxation d'un exciton chaud aux bords de bande (« cooling » en anglais), le transfert de charge avant relaxation (« hot charge transfer ») et la multiplication d'excitons (« multiple exciton generation, MEG ». e^- : l'électron; h^+ : le trou; E_g : gap; $h\nu$: énergie du photon absorbé.

Plan du manuscrit

- Le premier chapitre consiste en mon curriculum vitae détaillé. Il récapitule mes différentes expériences professionnelles (dont d'encadrement), mes formations universitaires, les financements obtenus sur appels à projet, mes différentes activités scientifiques au sein du laboratoire/université et se termine avec la liste de mes productions scientifiques. Pour la suite du manuscrit, j'ai choisi de présenter mes activités de recherche par ordre chronologique :
- Dans le deuxième chapitre mes activités de recherche pré-recrutement seront résumées, de la thèse de doctorat au LPEM au postdoctorat dans le groupe de G. SCHOLÉS. Le lecteur pressé pourra survoler ces travaux pré-recrutement. Cependant, au début de ce chapitre, j'introduis quelques concepts fondamentaux qui pourront être utiles pour une meilleure compréhension de la suite du manuscrit.
- Dans le troisième chapitre, je décris mes activités de recherche au LIDYL, laboratoire que j'ai rejoint au printemps 2016, d'abord en tant que CDD CNRS, puis en tant que chargée de recherche (CR) CNRS (octobre 2016), et ce jusqu'à l'automne 2021. Mes projets de recherche au LIDYL portaient sur la relaxation des excitons et porteurs de charge chauds (« cooling » en anglais), les recombinaisons multiexcitoniques Auger et la génération de multiples excitons dans les nanostructures de pérovskite halogénée, en particulier les nanoplaquettes 2D colloïdales. Les résultats associés font l'objet de publications dans des revues scientifiques à comité de lecture et ont également été décrits dans le manuscrit de thèse de ma première doctorante, CAROLINA VILLAMIL FRANCO (thèse de 2017 à 2020).
- Dans le quatrième et dernier chapitre, je présente mes activités au LuMIn depuis mon installation au bâtiment 505 (avril 2022), ainsi que mes projets et perspectives de recherche. La première partie développe mes travaux de recherche sur les nanostructures de matériaux lamellaires, en particulier sur les dynamiques de relaxation dans les nanographènes, qui feront très prochainement l'objet d'une publications. J'ai profité de ce manuscrit pour faire une description plutôt détaillée de ces nouveaux matériaux organiques et de l'état de l'art dans la littérature associé, que je ne connaissais pas jusque là (systèmes moléculaires, donc assez différents des nanostructures inorganiques étudiées auparavant). Le chapitre continue avec une description de mes futurs projets au LuMIn avec la thèse de SÉBASTIEN QUISTREBERT et qui ont récemment été sélectionnés pour financement (ANR PRC DeXCTer). Cette dernière partie sera ôtée du manuscrit avant sa mise en ligne.

Il me semble légitime de préciser que ce manuscrit d'HDR n'a pas été rédigé par une intelligence artificielle et que seules quelques traductions d'auto-citations anglaises ont été utilisées. Le lecteur pourra remarquer que, même si pour la plupart des figures de ce manuscrit les légendes ont été traduites en français, certaines sont restées en anglais. Les incertitudes données dans ce manuscrit sont en général des incertitudes types.

Table des matières

Introduction	5
Table des matières	9
1 Curriculum vitae	11
2 Résumé des activités de recherche pré-recrutement : « de la synthèse colloïdale à la spectroscopie optique ultrarapide » (2009-2016)	19
2.1 Concepts généraux	19
2.1.1 Nanomatériaux semi-conducteurs colloïdaux	19
2.1.2 Techniques de spectroscopie optique résolues en temps	21
2.1.2.1 Photoluminescence résolue en temps	21
2.1.2.2 Spectroscopie non linéaire d'absorption transitoire femtoseconde	22
2.2 Thèse de doctorat (2009-2012)	27
2.2.1 Quantum dots à base de semi-conducteurs I-III-VI pour l'imagerie in vivo	27
2.2.2 Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI à coque plate	28
2.2.3 Bilan de la thèse de doctorat	32
2.3 Postdoctorat dans le groupe de G.D. Scholes (2013-2016)	34
2.3.1 Vers l'étude des dynamiques ultrarapides par spectroscopie femtoseconde	34
2.3.2 Cohérences électroniques dans les nanoplaquettes à température ambiante	34
2.3.3 Transfert de charge et délocalisation dans les hétéro-structures 2D	36
2.3.4 Bilan du postdoctorat	38
3 Travaux de recherche au LIDYL : “étude des dynamiques ultrarapides dans les nanostructures de pérovskite 2D” (2016-2021)	41
3.1 Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde	42
3.1.1 Principe général	42
3.1.2 Source accordable (NOPA) et doublage en fréquence	43
3.1.3 Absorption transitoire et détection	45
3.2 Nanostructures colloïdales de pérovskites halogénées	47
3.2.1 Pérovskites halogénées 3D et 2D : généralités	47
3.2.2 Pérovskites halogénées à confinement faible	48
3.2.3 Nanoplaquettes de pérovskite 2D à confinement fort	49
3.3 Motivations et état de l'art sur la relaxation	51
3.4 Relaxation et recombinaison Auger dans les nanocristaux de FAPbI ₃	55
3.4.1 Méthode classique d'analyse de relaxation : température des porteurs de charge	55
3.4.2 Méthode d'analyse globale	57

3.4.3	Décorrélation des processus de relaxation et de recombinaison	59
3.4.4	Conclusion	62
3.5	Relaxation des excitons dans les NPLs de pérovskite à confinement fort	63
3.5.1	Modèle de relaxation : effets Stark et blanchiment photo-induit	63
3.5.2	Evolution avec la puissance d'excitation (« hot phonon bottleneck effect »)	65
3.5.3	Effets de la composition et de l'épaisseur des nanoplaquettes sur le temps de relaxation	67
3.5.4	Conclusion et perspectives	71
3.6	Recombinaison Auger et multiplication d'excitons dans les NPLs de pérovskite	72
3.6.1	Motivation et contexte	72
3.6.2	Recombinaison Auger limitée par diffusion de excitons dans le plan	73
3.6.3	Constante de diffusion et recombinaison Auger intrinsèque	76
3.6.4	Multiplication d'excitons dans les NPLs $n=3$	78
3.6.5	Conclusion et perspectives	80
3.7	Bilan des activités au LIDYL	81
4	Activités et projets de recherche au LuMIn (projets en cours et futurs)	83
4.1	Vers des dynamiques sub-100 fs	85
4.2	Autres systèmes d'étude d'intérêt : nanostructures de matériaux lamellaires	87
4.2.1	« Nanoflakes » de graphène (collaboration : J.-S. Lauret, S. Campidelli)	87
4.2.1.1	Contexte et motivation	87
4.2.1.2	Structure électronique et propriétés optiques	88
4.2.1.3	Généralités sur la relaxation dans ces nanostructures	94
4.2.1.4	Mesure de la relaxation : dynamiques à temps courts	96
4.2.1.5	Dynamiques à temps longs et effet de la polarisation	100
4.2.1.6	Dynamiques de relaxation : effet de taille, d'énergie d'excitation et du solvant	102
4.2.1.7	Conclusion préliminaires et perspectives	106
4.2.2	« Nanoflakes » de TMD (collaboration : B. Mahler).	107
4.3	Vers l'étude des excitons indirects par spectroscopie Stark ultrarapide	109
	Conclusion générale	111
	Bibliographie	113

Chapitre 1

Curriculum vitae

Elsa CASSETTE

Née le 09/03/1986 (38 ans), séparée, 1 enfant (4 ans)
Adresse professionnelle : LuMIn, bâtiment 505, rue du Belvédère, 91400 Orsay.
Téléphone bureau : 01.69.35.21.39
E-mail : elsa.cassette@ens-paris-saclay.fr

Situation professionnelle actuelle

Chargée de recherche CNRS, Section 13 depuis 2016, affectée au laboratoire Lumière, Matière et Interfaces (LUMIN, UMR 9024).

<https://www.noos.universite-paris-saclay.fr/>
<https://www.lumin.universite-paris-saclay.fr/fr>

Parcours professionnel

Post-recrutement :

Depuis nov 2021 :	Chargée de recherche CNRS au Laboratoire Lumière, Matière et Interfaces (LuMIn, UMR 9024), Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, CNRS, CentraleSupélec
Oct 2016-oct 2021* :	Chargée de recherche CNRS au Laboratoire Interactions, Dynamiques et Lasers (LIDYL, UMR 9222 devenue ERL 9000), Université Paris-Saclay, CEA Saclay, CNRS

* congé maternité de mi-octobre 2020 à fin février 2021

Pré-recrutement :

Mai 2016-sept 2016 :	CDD chercheur CNRS au LIDYL, CEA Saclay, financé sur l'ANR CaMPUUS (PI : E. Cassette). Référent : THOMAS GUSTAVSSON (DR CNRS, actuellement émérite)
Jan 2015-jan 2016 :	Postdoctorat à l'Université de Princeton, États Unis. Prof. : GREGORY SCHOLES
Déc 2012-nov 2014 :	Postdoctorat à l'Université de Toronto, Canada. Prof. : GREGORY SCHOLES
Sept 2009-oct 2012 :	Thèse de doctorat au Laboratoire de Physique et d'Études des Matériaux (LPEM, UMR 8213), Sorbonne Université (anciennement Paris VI), ESPCI, CNRS. Encadrant : THOMAS PONS (CR INSERM, Pr. associé ESPCI), directeur de thèse : BENOÎT DUBERTRET (DR CNRS) https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00761685/

Parcours académique

Oct 2009-Oct 2012 :	Thèse de doctorat, Université Paris VI, ED 397 spécialité Physique et Chimie des Matériaux. Soutenue le 19/10/2012 à l'ESPCI à Paris.
2008-2009 :	Master 2 Recherche Physique, spécialité Méthodes Physiques et Physico-Chimie (MPPC), Université J. Fourier, Grenoble I
2007-2008 :	Master 1 Physique, Université J. Fourier, Grenoble I
2006-2007 :	Licence 3 de Chimie-Physique, Université J. Fourier, Grenoble I
2004-2006 :	DUT Mesures Physiques, option Matériaux et Contrôles Physico-Chimiques (MCPC), Orsay

Distinctions

2022 :	Médaille de bronze CNRS. https://www.cnrs.fr/fr/personne/elsa-cassette
Oct. 2014 :	1er prix Nature et prix L'Oréal de la meilleure présentation féminine au symposium « Bio-inspired Ideas for Sustainable Energy », Toronto, Canada

Projets de recherche financés

Projet financés en tant que coordinatrice :

Projet « DeXCTer » ANR PRC (Projet de Recherche Collaboratif) 2023	520 k€ (dont 166.4 k€ pour le LuMIn). Projet collaboratif avec l'iLM Lyon et ICB Dijon, à partir de 01/10/2023. Le projet a pour but d'étudier les excitons spatialement indirects (à transfert de charge) dans les hétéro-structures 2D de type II
Projet « TRePLiX » LabEx PALM AO 2022	45 k€ (équipement seul). Permet l'achat d'une caméra streak picoseconde à hauteur de 50% (co-financement avec l'équipe NOOS@LuMIn)
Projet « SNaPSHAT », Département de Chimie de Paris-Saclay 2017	6.7 k€ (équipement seul). A permis l'achat d'équipements pour la synthèse colloïdale en chimie (réinstallés aujourd'hui à LuMIn)
Projet « CaMPUUS » ANR ACHN (Accueil de Chercheurs de Haut Niveau) 2015	400 k€. Projet de mai 2016 à sept. 2019. A permis le développement de la thématique « spectroscopie ultrarapide des nanostructures de pérovskite », avec notamment le montage de l'absorption transitoire femtoseconde au LIDYL, réinstallé aujourd'hui au LuMIn

Participation à d'autres projets financés (non coordinatrice) :

Projet « Star trek » LabEx Charmmmat	25 k€ (équipement seul). A financé en partie l'achat du nouveau laser 4 kHz à LuMIn. Porteuse : E. DELEPORTE (Pr. ENS Paris-Saclay)
Projet « CSUPER2 » ANR PRC 2024	Projet collaboratif porté par CAROLE DIEDERICHS (LPENS, Paris), avec CÉDRIC MAYER, le responsable scientifique côté LuMIn. Il porte sur les effets collectifs de superfluorescence et les couplages en cavité de superstructures de nanocristaux de pérovskite

Activité d'encadrement

Depuis sept. 2023 :	Encadrement de la thèse de SÉBASTIEN QUISTREBERT (> 80 %, directeur de thèse JEAN-SÉBASTIEN LAURET), financée sur contrat doctoral spécifique normaliens (CDSN). École doctorale EDOM (Onde et Matière). Sujet : « Développement de la spectroscopie Stark résolue en temps pour l'étude des excitons indirects dans les nanostructures semiconductrices 2D »
Mars 2023- Juillet 2023 :	Encadrement du stage de Master 2 de SÉBASTIEN QUISTREBERT, étudiant normalien de Paris-Saclay. Sujet : « Dynamiques ultrarapides dans les nano-graphènes semi-conducteurs »
Oct 2017- sept 2020 :	Encadrement de la thèse de CAROLINA VILLAMIL FRANCO (> 80 %, directeur de thèse THOMAS GUSTAVSSON), étudiante colombienne qui a obtenu un contrat de l'Ecole doctorale 2MIB. Thèse soutenue le 30/09/2020. Titre : « Ultrafast dynamics of excitons and charge carriers in colloidal perovskite nanostructures studied by time-resolved optical spectroscopies ». http://www.theses.fr/2020UPASF012 . Cette thèse a mené à 3 publications (Villamil Franco et al., J. Phys. Chem Lett. 2022; ACS Applied Nano Mater. 2021; Nanomaterials 2020). Ces travaux ont été présentés par Carolina au niveau national (Journées du GDR HPERO, etc...), ont été sélectionnés pour une présentation orale au MRS Fall Meeting 2019 à Boston, Etats Unis et furent présentés en visioconférence au nanoGe Spring Meeting 2022. Carolina a ensuite continué en postdoctorat au KAUST dans le groupe de FRÉDÉRIC LAQUAI.
2017 :	6 jours de formation à l'encadrement des doctorants (Belpaeme Conseil)
2014-2015 :	Formation de 2 postdoctorants (JACOB DEAN et SHAHN RAFIQ) à la spectroscopie 2D électronique. Publication : J. Dean et al. J. Phys. Chem. A.
2013-2015 :	Encadrement très partiel d'un doctorant à l'Université de Toronto (YASSER HASSAN), conseils sur la synthèse et la caractérisation de nano-bâtonnets CdSe-TiO ₂ et sur l'échange de ligands avec des ferrocènes.
2011 :	Encadrement d'un étudiant de l'ESPCI (>80%, stage d'un mois) sur la synthèse et la caractérisation de quantum dots cœur/coquille de CdSe/ZnSe.

Activités d'enseignement

Juil. 2023 :	TP d'une $\frac{1}{2}$ journée en laboratoire pour l'École d'Été de Chimie Physique de Paris-Saclay (CPPS). Absorption transitoire des nanocristaux de pérovskite CsPbBr ₃
Sept. 2022 :	Cours invité à l'Ecole d'Été internationale Sound&Light (SEL 2022), 1h30, « Using femtosecond optical spectroscopy to study ultrafast dynamics in semiconductor nanostructures ». Ile d'Oléron ; France
2010-2011 :	45h de TP de Physique Quantique sur l'effet Zeeman à l'ESPCI

Comités de suivi de thèse

Depuis 2024	Comité de suivi de THOMAS MERIC, doctorant à l'IPCMS (thèse dirigée par JÉRÉMIE LÉONARD)
Depuis 2024	Comité de suivi de MATIAS FELDMAN, doctorant à l'INSP (thèse dirigée par JAMES UTTERBACK)
Depuis 2023	Comité de suivi d'OBREN MARKOVICH, doctorant à l'INSP (thèse dirigée par BRUNO GALLAS et MATHIEU MIVELLE)

Activités de revue et jurys

Sept. 2024 :	Membre jury (examinatrice) pour la thèse de CHARLIE KERSUZAN au LPEM
Déc. 2023 :	Membre jury (examinatrice) pour la thèse de CLARISSE FOURNIER au GEMaC
Fév. 2023 :	Membre jury (examinatrice) pour la thèse de MARIE LEGRAND à l'IPVF
Mai 2022 :	Membre jury externe au poste de MCF au Département de Chimie de l'ENS de Lyon
2021 :	Membre jury externe pour le poste d'IR CNRS au LASIR à Lille
2016-2023 :	Rapporteur pour Comm. Phys., Materials Horizon, Nano Lett., J. Phys. Chem. Lett., Phys. Chem. Chem. Phys., Opt. Express, ANR...

Organisation de colloques scientifiques

Mars 2023 :	Organisation de FOCUS#3 , co-chair avec THIERRY RUCHON (LIDYL), sur une journée, à l'ENS Paris-Saclay. 4 sessions, plus une conférence d'ouverture. Uniquement avec des intervenants locaux invités. Budget obtenu : 7.000 € (5.000 de l'ISL et 2.000 de PhOM). Nombre d'inscrits : 108
Nov. 2017 :	Organisation du Workshop « Advanced Optical Spectroscopies in Paris-Saclay » (AOSPS 2017), co-chair avec PASCALE CHANGENET (LOB). Sur 2 jours : 7 conférenciers internationaux invités, 8 conférenciers invités locaux. 91 inscrits, budget total : 16.500 € (financement par les départements SDV, Chimie, PHOM de Paris-Saclay)

Responsabilités collectives

- Membre du comité « FOCUS » : Forum de la Communauté Ultrarapide du plateau de Saclay (Université Paris-Saclay et Institut Polytechnique de Paris), depuis sa création en 2022. A vocation à organiser et animer des rencontres scientifiques annuelles sur le plateau de Saclay sur tout ce qui relève des dynamiques et spectroscopies résolues en temps. Trois journées scientifiques ont été organisées jusqu'à présent, **FOCUS#1** à l'Institut Pascal (février 2023), **FOCUS#2** à Polytechnique (juin 2023) et **FOCUS#3** à l'ENS Paris-Saclay (mars 2024).
- Membre du bureau d'évaluation de la thématique « Matière hors équilibre et dynamique ultrarapide » de l'Axe PHOM (Physique des Ondes et Matière) de la Graduate School de Physique de l'Université Paris-Saclay, depuis 2023. Évalue et classe les projets scientifiques locaux.

- Membre (suppléante) à la Commission Recherche (CR), et au Conseil Académique (CAc) de l'université Paris-Saclay depuis 2024.
- Référente violences sexistes et sexuelles (VSS) au LuMIn. Formations sensibilisation aux VSS suivies en octobre 2023 (CNRS, en présentiel), et en décembre 2023 (Université Paris-Saclay, en ligne).
- Sauveteur secouriste du travail, formations suivies en 2017 (CEA), 2021 et 2023 (CNRS).
- Chargée d'évacuation au bâtiment 505. Formation suivie en 2023 (CNRS).

Conférences invitées & séminaires invités

International :

Mai 2023 :	Conférence invitée. Colloque annuel du GDR international Low dimensional van der Waals heterostructures (GDR HOWDI 2023), Porquerolles, France
Octobre 2017 :	Séminaire invité donné dans le groupe du Pr. E. RIEDLE, groupe BMO, LMU, Munich, Allemagne

National :

Mai 2024	Séminaire invité au laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) à Polytechnique, Palaiseau.
Mars 2024	Séminaire invité à l'Institut Langevin, Paris. « Ultrafast exciton relaxation in size-controlled & well-dispersed graphene nanoflakes »
Fév. 2023 :	Conférence invitée. Workshop on « Colloidal Nanocrystals » organisé à l'INSP, Paris
Nov. 2022	Séminaire invité à la Graduate School de Chimie de Paris-Saclay, Orsay.
Juin 2022 :	Présentation de mon activité et résultats marquants au comité national du CNRS de la section 13, Paris.
Mars 2022 :	Conférence invitée. Workshop « Peroquium » organisé par les jeunes chercheurs via le GDR HPERO , Palaiseau
Nov. 2021 :	Conférence invitée. Journées plénières du GDR Ultrafast Phenomena (GDR UP 2021), Paris
Juin 2021 :	Séminaire invité à LuMIn, en visioconférence : « Time-resolved spectroscopy of strongly confined 2D perovskite nanoplatelets : Hot exciton relaxation and multiexciton recombinaison ».
Nov. 2019	Séminaire invité à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), Orsay : « Relaxation Dynamics in Colloidal Perovskite Nanostructures : Confinement and Surface Effects ».
Juin 2019	Séminaire invité à l'Institut Lumière Matière (iLM), Lyon : « Relaxation Dynamics in Colloidal Perovskite Nanostructures, confinement effect ».
Juin 2018 :	Conférence invitée. Journées de la Subdivision Photochimie, Photophysique et Photosciences (SP2P 2018), Bordeaux
Déc. 2017 :	Séminaire invité au LSI, Polytechnique, Palaiseau : « Ultrafast dynamics of excitons in semiconductor nanocrystals studied by femtosecond TA & 2D electronic spectroscopy ».
Fév. 2017	Séminaire invité au LPEM, ESPCI, Paris : « Ultrafast dynamics in colloidal semiconductor nanocrystals »

Conférences internationales

Avril 2024 :	Materials Research Society (MRS 2024), Spring Meeting, Seattle, Etats Unis. Présentation orale : « Ultrafast Exciton Dynamics in 2D van der Waals Nanostructures : Probing the Hot Exciton Relaxation of Size-Controlled & Well-Dispersed Graphene Nanoflakes »
Avril 2024 :	Advances in Ultrafast Condensed Phase Physics IV (SPIE 2024), Strasbourg. Présentation orale : « Ultrafast Exciton Dynamics in 2D van der Waals Nanostructures : Probing the Hot Exciton Relaxation of Size-Controlled & Well-Dispersed Graphene Nanoflakes »
Juil. 2021 :	30rd International conference on photochemistry (ICP 2021). Présentation orale en visioconférence : « Multiple exciton generation and Auger recombination in strongly confined colloidal 2D perovskite nanoplatelets »
Juil. 2018 :	12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON 2018), Nara, Japon. Présentation orale : « Ultrafast dynamics of excitons in colloidal semiconductor nanostructures studied by femtosecond pump-probe spectroscopy »
Juin 2018 :	9th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy (CMDS 2018), Séoul, Corée du Sud. Poster : « Exciton and Charge Carrier Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanostructures »
Juin 2017 :	28th International conference on photochemistry (ICP 2017), Strasbourg, France. Présentation orale : « Ultrafast dynamics of excitons and charge carriers in 2D colloidal semiconductor nanocrystals »
Juil. 2014 :	7th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy (CMDS 2014), Eugene, Etat Unis. Poster
Mai 2014 :	8th International Conference on Quantum Dots (QD 2014), Pise, Italie. Présentation orale : « Long lived Electronic Coherences of Strongly Coupled Excitons in Colloidal Nanoplatelets »
Mai 2012 :	7th International Conference on Quantum Dots (QD 2012), Santa Fe, Etats Unis. Poster : « CdSe/CdS dot-in-plate heterostructures with 2D-polarized emission induced by anisotropic pressure ». Prix du meilleur poster
Nov.-déc. 2011 :	Material Research Society (MRS 2011), Fall Meeting, Boston, Etats Unis. Présentation orale : « First Exciton Fine Structure Splitting in Colloidal CdSe/CdS Dot in Plate Heterostructures »

Activités de diffusion & vulgarisation (post-recrutement)

Juillet 2024	Encadrement partiel de deux lycéennes pour leur stage de 1ère, au LuMIn
Sept. 2023	Stand d'une 1/2 journée à l'espace Sciences de la Fête de l'Humanité, « Le labyrinthe optique »
Mai 2022 :	Vidéo réalisée par L. Arduin et la communication de la DR04 du CNRS. https://www.youtube.com/watch?v=EMyja1V8Vnc
Fev. 2020 :	« Dynamiques de relaxation ultrarapides dans les nanostructures colloïdales de pérovskite ». Fait marquant LIDYL https://iramis.cea.fr/lidyl/dico/2020/02/dynamiques-de-relaxation-ultrarapides-dans-les-nanostructures-colloïdales-de-perovskite
Avr. 2018 :	« Étude en temps réel de processus excitoniques ultrarapides dans les nanostructures colloïdales ». Publication interne CEA et web, dans les Brèves de l'IRAMIS, n°275.

Liste des publications & brevet

En tant que CR, activité au LIDYL :

- C. Villamil Franco, G. Trippé-Allard, B. Mahler, C. Cornaggia, J-S. Lauret, T. Gustavsson and E. Cassette. J. Phys. Chem. Lett. 2022, 13, 1, 393–399. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c03894>
- C. Villamil Franco, B. Mahler, C. Cornaggia, T. Gustavsson and E. Cassette. ACS Appl. Nano Mater. 2021, 4, 1, 558–567. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02868>
- C. Villamil Franco, B. Mahler, C. Cornaggia, T. Gustavsson and E. Cassette. Nanomaterials 2020, 10(10), 1897 (invited article). <https://doi.org/10.3390/nano10101897>
- V. Maffeis, H. Dogan, E. Cassette, B. Jousset and T. Gustavsson. J. Phys. Chem. Lett. 2019, 10, 17, 5076–5081. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01947>

En tant que post-doctorante :

- E. Cassette, S. Pedetti, B. Mahler, S. Ithurria, B. Dubertret and G.D. Scholes. Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19, 8373–8379. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/cp/c6cp08689f>
- E. Cassette, J.C. Dean and G.D. Scholes. Small 2016, 12 (16) 2234–2244 (Invited article). <https://doi.org/10.1002/sml1.201502733>
- J.C. Dean, S. Rafiq, D.G. Oblinsky, E. Cassette, C.C. Jumper and G.D. Scholes. J. Phys. Chem. A 2015, 119, 34, 9098–9108. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06126>
- E. Cassette, R.D. Pensack, B. Mahler and G.D. Scholes. Nature Communications 2015, 6 : 6086. <https://www.nature.com/articles/ncomms7086>
- E. Cassette, T. Mirkovic and G.D. Scholes. J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 2091–2093 (editorial). <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jz4010812>

En tant que doctorante au LPEM :

- F. Knittel, E. Gravel, E. Cassette, T. Pons, F. Pillon, B. Dubertret and E. Doris. Nano Lett. 2013, 13, 11, 5075–5078. <https://doi.org/10.1021/nl402192d>
- V.M. Dzhegagan, M.Y. Valakh, A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, D.R.T. Zahn, E. Cassette, T. Pons and B. Dubertret. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 35, 18225–18233. <https://doi.org/10.1021/jp4046808>
- E. Cassette, M. Helle, L. Bezdetnaya, F. Marchal, B. Dubertret and T. Pons. Advanced Drug Delivery Reviews 2013, 65, 5, 719–731. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.08.016>

- E. Gravel, C. Tanguy, E. Cassette, T. Pons, F. Knittel, N. Bernards, A. Garofalakis, F. Ducongé, B. Dubertret and E. Doris. *Chemical Science*. 2013, 4, 411-417. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/sc/c2sc21113k>
- E. Cassette, B. Mahler, J-M. Guigner, G. Patriarche, B. Dubertret and T. Pons. *ACS Nano* 2012, 6, 8, 6741–6750. <https://doi.org/10.1021/nm3024255>
- E. Cassette, T. Pons, C. Bouet, M. Helle, L. Bezdetnaya, F. Marchal and B. Dubertret. *Chem. Mater.* 2010, 22, 22, 6117–6124. <https://doi.org/10.1021/cm101881b>
- T. Pons, E. Pic, N. Lequeux, E. Cassette, L. Bezdetnaya, F. Guillemin, F. Marchal and B. Dubertret. *ACS Nano* 2010, 4, 5, 2531–2538. <https://doi.org/10.1021/nm901421v>
- Brevet : Light-emitting device containing flattened anisotropic colloidal semiconductor nanocrystals and processes for manufacturing such devices, B. Mahler, T. Pons, E. Cassette, US Patent 9,447,927

Chapitre 2

Résumé des activités de recherche pré-recrutement : « de la synthèse colloïdale à la spectroscopie optique ultrarapide » (2009-2016)

2.1 Concepts généraux

2.1.1 Nanomatériaux semi-conducteurs colloïdaux

Les matériaux semi-conducteurs sont à la base des nombreux dispositifs de l'électronique moderne. Nous nous intéressons ici à leur fort potentiel pour les développements dans le domaine de l'optoélectronique, dans le cas de nanostructures de semi-conducteurs inorganiques, mais également organiques et hybrides, « intrinsèques » (c'est à dire non dopés), de bande interdite (« gap ») de largeur de 1 à quelques électron-volts, accordable avec leur taille (entre autres). Le gap modéré et direct des semi conducteurs étudiés est responsable de l'activité de ces matériaux, nécessaire pour les applications en photovoltaïque, développement de diodes électroluminescentes (LEDs), photodétecteurs X, ultraviolet (UV) et infrarouges (IR), sources de photons pour l'imagerie biomédicale, etc... Les effets de confinement quantique apparaissent lorsque la réduction de la taille d'un matériau à des échelles nanométriques induit une modification des propriétés optiques et électroniques de ce matériau. Les conséquences d'un tel confinement sont particulièrement importantes dans les nanostructures de semi-conducteur inorganique où l'énergie de la bande interdite augmente quand la taille diminue.

Confinement quantique & diélectrique et effets excitoniques.

Après photo-excitation, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction. L'électron et trou, liés par l'attraction coulombienne créent un état excité électronique appelé « exciton ». Dans les semi-conducteurs inorganiques, l'exciton est de type Wannier-Mott, où l'électron et le trou sont séparés par une distance typiquement plus grande que la maille cristalline du matériau. Ceci est lié à la constante diélectrique du matériau qui est plus forte que celle des matériaux organiques et qui, de ce fait, écran plus efficacement les interactions coulombiennes entre l'électron et le trou. Les effets de confinement apparaissent dès lors qu'au moins une des dimensions du matériau devient comparable ou inférieure à la taille typique de la distance électron-trou. On parle de boîtes quantiques (« quantum dots » en anglais) pour les systèmes à « zéro-dimension » (0D), de nanofils/nanobâtonnets (1D) et de puits quantiques (2D) (Figure 2.1a). Pour l'ensemble de ces systèmes confinés, la contribution du confinement quantique pur induit une augmentation du gap électronique inversement proportionnelle au carré de la taille caractéristique du matériau confiné spatialement r : $E_g \propto 1/r^2$ [1]. La densité électronique est fortement liée à la dimensionnalité du système

(Figure 2.1b). Par exemple, proche du gap les états électroniques des quantum dots sont discrets. Lorsque l'énergie de liaison des excitons est plus grande que l'énergie thermique, des niveaux discrets excitoniques se superposent à la densité d'états dits du continuum (Figure 2.1c). Le premier état excitonique (celui de plus faible énergie) ayant une énergie plus faible, apparaît alors un gap optique en plus du gap électronique.

Lorsque qu'une nanostructure est en confinement très fort, la fonction d'onde de l'exciton « déborde » en dehors de la partie inorganique (Figure 2.1c). Il est alors essentiel de bien caractériser l'environnement diélectrique externe de la nanostructure car ce dernier induit des changements importants d'interactions coulombiennes entre les porteurs de charge et leurs « charges miroirs », qui augmentent d'avantage le gap électronique (confinement diélectrique) mais amplifie plus largement l'énergie de liaison de l'exciton, diminuant ainsi l'énergie du gap optique (celui-ci n'évolue alors plus en $1/r^2$). Ces effets ont notamment été montré et modélisés dans les nanoplaquettes 2D colloïdales de quelques monocouches d'épaisseur [2, 3].

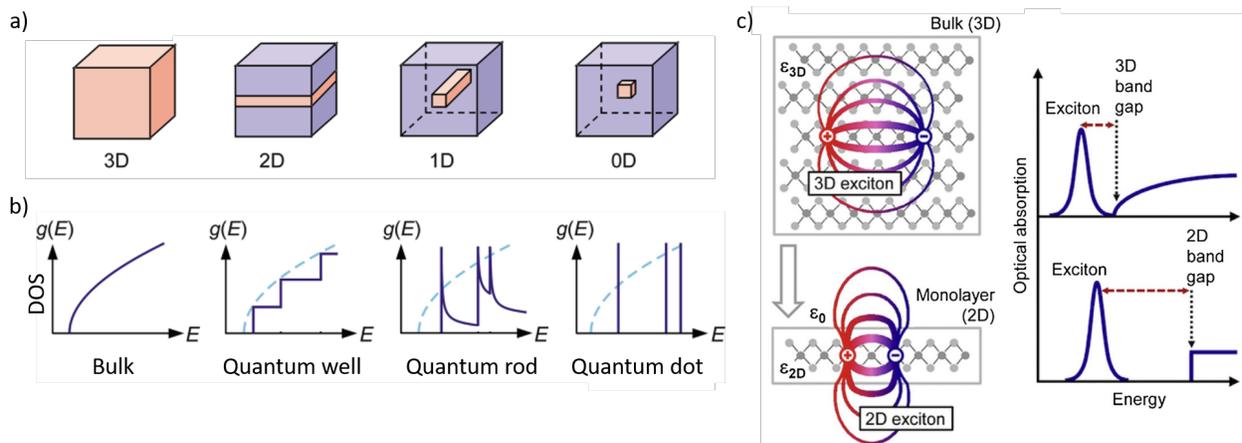


FIGURE 2.1 – Schéma des densités électroniques (b) en fonction de la dimensionnalité du système (a). Effet diélectrique pour les matériaux massifs (3D) et bidimensionnels (2D). D'après la référence [4].

Nanostructures colloïdales.

Le développement des méthodes de synthèse colloïdales offre une accordabilité exceptionnelle des propriétés optiques et électronique des quantum dots inorganiques par rapport à la fabrication des quantum dots par épitaxie. Lors de cette voie de synthèse par « bottom up », les précurseurs réagissent en solution pour former des premiers nucléii, et leur croissance cristalline dans le temps est maîtrisée notamment par les ligands organiques présents à la surface. Ces derniers ont trois rôles majeurs :

- ils permettent la stabilité colloïdale des nanocristaux en solution. Par répulsion stérique, ils empêchent l'agrégation,
- ils limitent la croissance cristalline voire bloquent certaines facettes afin d'obtenir des nanostructures dont la taille (et leur dispersion en taille) et la forme peuvent être très bien contrôlées,
- ils passivent la surface des nanocristaux, limitant au maximum les liaisons pendantes qui induisent des pièges de surface. Ceci est essentiel dans les nano-objets où le rapport du nombre d'atomes en surface sur ceux en volume est très important.

L'intérêt de ces nanocristaux colloïdaux est encore plus visible aujourd'hui avec le prix Nobel de Chimie de l'année dernière (2023) décerné à A. EKIMOV (pour ses travaux initiaux en matrice de verre), L. BRUS

(quantum dots synthétisés en solution) et M. BAWENDI (développement de la synthèse organo-métallique réduisant fortement la dispersion en taille et augmentant la cristallinité).

2.1.2 Spectroscopie optique résolue en temps : des détecteurs ultrarapides aux techniques « pompe-sonde »

Afin d'étudier des phénomènes photo-physiques qui ont lieu sur des échelles de temps ultrarapides (femto- et pico-secondes), il est essentiel de pouvoir examiner les populations d'états excités associées en temps réel, à l'aide de techniques de spectroscopie adaptées. Dans mon cas j'utilise des techniques optiques, dans le spectre visible. De nombreux processus dynamiques entrent en jeu dans l'efficacité globale des matériaux photo-actifs (rendement quantique de fluorescence, efficacité des transferts de charge et d'énergie...) et ils rivalisent entre eux en fonction de leur temps de vie caractéristique relatif.

Au vu des échelles de temps qui nous intéressent, l'utilisation de sources lasers pulsées est primordiale. Ensuite, la résolution temporelle de chaque technique sera donnée par la résolution des photodétecteurs, ou par la durée des impulsions dans le cas des techniques « pompe-sonde ». Je décris ci-dessous les dispositifs principaux utilisés pour sonder les dynamiques des nanostructures.

2.1.2.1 Photoluminescence résolue en temps

D'après la loi empirique de M. KASHA, les spectres de luminescence stationnaires (non résolus en temps) proviennent uniquement de désexcitations radiatives à partir des états excités « brillants » de plus basse énergie (population des niveaux au-dessus en fonction de l'énergie thermique). En effet, les processus de relaxation vers ces états excités de basse énergie ont typiquement lieu de quelques centaines de femtosecondes à quelques picosecondes et sont donc bien plus rapides que l'émission par recombinaison électron-trou (typiquement nanoseconde à la dizaine de nanosecondes à température ambiante).

La photoluminescence résolue en temps (TR-PL pour « time-resolved photoluminescence » en anglais) permet de suivre des dynamiques de population d'états excités avec la (dé)croissance d'intensité de population. La forme du déclin de PL (exponentiel ou correspondant à des réactions d'ordre plus élevé) et le taux de recombinaison caractéristique, nous renseignent sur la nature des états émissifs et sur la nature des processus dynamiques ayant lieu. Dans le cas de nanomatériaux semi-conducteurs, l'intensité de PL est proportionnelle à la population de paires électron-trou ou excitons.

Il existe de nombreuses méthodes pour mesurer le temps de vie de PL d'un échantillon. La photoluminescence résolue en temps par comptage de photons uniques corrélés en temps (TCSPC en anglais pour « time-correlated single photon counting ») est la méthode de spectroscopie optique linéaire la plus répandue. Elle est basée sur une source d'excitation pulsée et un détecteur et électronique associée ayant un temps de réponse rapide (typiquement de 50 à plusieurs centaines de picosecondes). Mais il existe aussi des techniques de spectroscopie non-linéaire, comme la fluorescence par somme de fréquence (up-conversion en anglais) ou par effet Kerr, qui permettent d'accéder à des dynamiques sub-picosecondes en s'affranchissant du temps de réponse des détecteurs. Ces dernières n'ont pas été utilisées pour les études présentées dans ce manuscrit. Pour la TR-PL, nous avons uniquement utilisé le comptage de photon, mais aussi plus récemment une caméra à balayage de fente (voir **Partie 4.3.1**), dont la résolution temporelle était limitée par les détecteurs.

2.1.2.2 Spectroscopie non linéaire d'absorption transitoire femtoseconde

Description macroscopique de l'absorption linéaire.

Dans un milieu absorbant homogène et non diffusant, l'intensité lumineuse I décroît suivant x suivant l'équation :

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (2.1)$$

avec α le coefficient d'absorption linéaire (en cm^{-1}) qui détermine l'efficacité d'absorption (indépendamment de sa taille).

En intégrant sur tout le chemin optique de $x=0$ à $x=l$, on obtient la loi de Beer-Lambert :

$$I(l) = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot l) \quad (2.2)$$

avec I_0 l'intensité incidente. α dépend de la longueur d'onde et est lié à la partie imaginaire de l'indice de réfraction.

La densité optique d'un échantillon, ou son absorbance (sans unité), à une longueur d'onde donnée λ , est donnée par :

$$A = -\log(I/I_0) \quad (2.3)$$

En solution, nous pouvons relier l'absorbance à la concentration molaire C des espèces absorbant (en mol.L^{-1}) avec leur coefficient d'absorption molaire ϵ (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) :

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) Cl \quad (2.4)$$

Pour les nanostructures semi-conductrices, nous utiliserons plutôt la section efficace d'absorption, σ (en cm^2), qui est relié à ϵ par la formule suivante :

$$\sigma(\lambda) = \frac{10^3 \cdot \ln(10)}{N_A} \epsilon(\lambda) \quad (2.5)$$

où N_A est la constante d'Avogadro ($6.02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Le facteur 10^3 permet de passer des litres aux cm^3 . σ dépend des caractéristiques de la nanostructure unique (taille, forme, etc...).

Principe de l'absorption transitoire.

L'absorption transitoire est une technique pompe-sonde qui repose sur l'utilisation d'impulsions ultrabrèves, et donc intenses, permettant la génération de signaux non linéaires (d'ordre 3) et donc l'étude de phénomènes transitoires extrêmement rapides. Cette technique dérive de la photolyse laser (G. PORTER et W. NORRISH, prix Nobel de Chimie en 1961), qui consiste à utiliser un flash laser intense de courte durée afin de perturber un milieu et de sonder ensuite la variation induite de transmission ce même milieu avec une source continue large bande. C'est avec le développement de sources lasers pulsées picosecondes et femtosecondes que l'absorption transitoire a pu être étendue au domaine (sub)picoseconde, en utilisant deux impulsions ultrabrèves synchronisées entre elles. L'impulsion pompe, énergétiquement intense, arrive en premier sur l'échantillon et met le système en population. Ensuite, après un temps défini Δt , arrive une seconde impulsion, bien moins énergétique, qui va sonder la population photo-créée. On mesure alors la différence d'absorption de l'échantillon, avec et sans pompe :

$$\Delta A(\lambda, \Delta t) = A^{pompeON} - A^{pompeOFF} = -\log \left[\frac{I_{sonde}^{pompeON}(\lambda, \Delta t)}{I_{ref}^{pompeON}(\lambda)} \right] + \log \left[\frac{I_{sonde}^{pompeOFF}(\lambda)}{I_{ref}^{pompeOFF}(\lambda)} \right] \quad (2.6)$$

où I_{sonde} est l'intensité de la sonde transmise après l'échantillon avec ou sans pompe à une longueur d'onde donnée λ , et Δt est le délai entre la pompe et la sonde. I_{ref} est l'intensité de la sonde initiale, à une longueur d'onde donnée λ (sans passer par l'échantillon), mesurée au moment où la pompe est ON ou OFF.

Même pour des sources laser robustes et stables, les variations d'intensité de la sonde seule au court du temps peuvent donner un signal de bruit bien plus important que le signal ΔA que l'on souhaite mesurer (c'est à dire uniquement dû à la l'impulsion pompe) si on intègre sur de nombreuses impulsions. C'est pourquoi il faut soit enregistrer ces fluctuations en même temps, soit se servir de la corrélation forte en intensité entre impulsions successives en procédant à une détection rapide tir-à-tir. Dans ce cas, on a pour une impulsion i et $i+1$, $I_{ref,i}^{pompeON} \approx I_{ref,i+1}^{pompeOFF}$. Le signal peut alors se réécrire :

$$\Delta A(\lambda, \Delta t) = -\log \left[\frac{I_{sonde}^{pompeON}(\lambda, \Delta t)}{I_{sonde}^{pompeOFF}(\lambda)} \right] \quad (2.7)$$

que l'on moyenne sur un grand nombre d'impulsions ON et OFF (typiquement plusieurs centaines).

On utilisera une excitation relativement fine spectralement, afin d'exciter l'échantillon au niveau d'une transition optique définie. La détection sera quant à-elle large bande, en utilisant un continuum blanc $I_{sonde}(\lambda)$ et une caméra CCD couplée à un spectrographe à réseau. Le délai pompe-sonde est contrôlé précisément à l'aide d'une ligne à retard où l'impulsion sonde est retardée par rapport à la pompe en allongeant son chemin optique. On cherchera typiquement à mesurer des différences d'absorption ΔA de quelques 10^{-3} à quelques 10^{-2} , avec une sensibilité de quelques 10^{-4} (en densité optique). La résolution temporelle de l'expérience est donnée par la convolution entre les impulsions « pompe » et « sonde », non plus par la réponse du détecteur. Elle est principalement donnée par la durée des impulsions pompe.

Les différents signaux d'absorption transitoire.

Les signaux observés en absorption transitoire sont décrits ci-dessous et pour certains illustrés Figure 2.2 :

- les signaux de blanchiment (« bleaching »). Ces signaux négatifs ($\Delta A < 0$) correspondent à une réduction de l'absorption de transition(s) optique(s) due(s), soit à une déplétion de la population de l'état fondamental (« ground state bleaching », GSB), soit de la saturation des niveaux excités (« photo-induced bleaching », PIB). Dans le premier cas, l'effet est prépondérant dans les systèmes organiques, où une molécule, une fois excitée par l'impulsion pompe, ne pourra pas à nouveau être excitée par l'impulsion sonde avant qu'elle ne revienne d'abord à l'état fondamental. Toutes les transitions optiques partageant le même état fondamental sont alors « bleachées ». Dans le deuxième cas, qui correspond plutôt aux systèmes inorganiques cristallins où de nombreux électrons peuvent être excités, la réduction de l'absorption est due au fait que les électrons (fermions) excités ne peuvent être mis dans le même état excité (principe d'exclusion de Pauli). Dans ce dernier cas la réduction de l'absorption touchera seulement les transitions optiques spécifiques faisant intervenir au moins un niveau excité peuplé de l'électron ou du trou. Les signaux de GSB et PIB apparaissent à la fréquence des transitions optiques visibles sur le spectre d'absorption linéaire (pas de décalage en énergie).
- l'émission photo-induite (« excited state emission », ESE). Il s'agit de l'émission stimulée induite par la sonde après que la pompe a mis le système en population à l'état excité. Ce signal est purement négatif également ($\Delta A < 0$), car il résulte de photons en plus détectés au niveau du détecteur.
- l'absorption photo-induite à partir de l'état excité (« excited state absorption », ESA), par exemple transition depuis état excitonique e vers état f , ou à partir de nouveaux photo-produits (photo-induced absorption, PIA). Ces signaux sont positifs car il s'agit d'une absorption supplémentaire (moins de photons sur le détecteur).
- les décalages spectraux de transition dus aux effets Stark, qui induisent à la fois du signal ΔA positif et négatif.

L'évolution de l'ensemble de ces signaux au court du temps nous renseigne sur la dynamique de population du système (relaxation, recombinaison, transfert de charge ou d'énergie. . .). Dus aux recouvrement spectraux des différents signaux et aux possibles décalages spectraux (effets Stark, solvatation), il est important de suivre l'évolution des spectres d'absorption transitoire en fonction de la longueur d'onde de détection (ici sonde blanche et spectrographe) et d'utiliser des méthodes d'analyse globale.

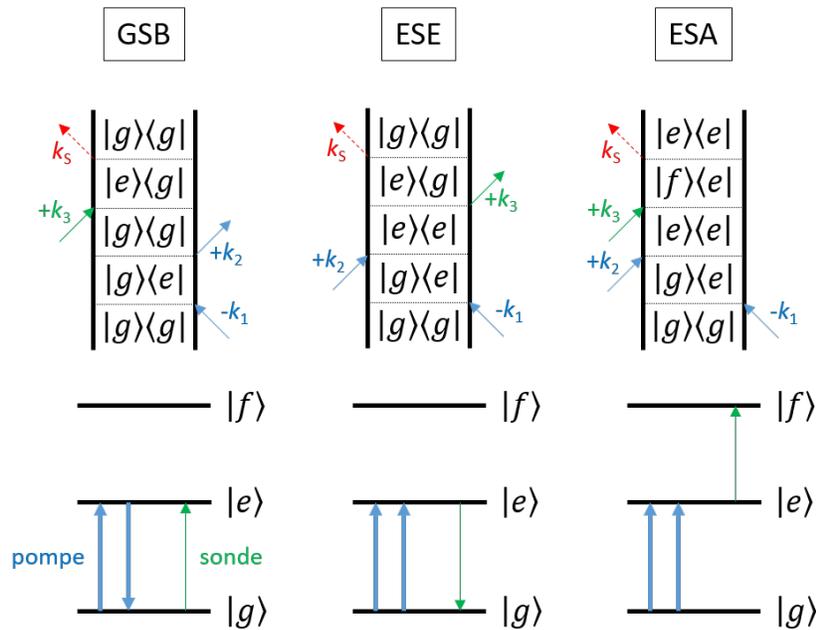


FIGURE 2.2 – Illustration des signaux de GSB, ESE et ESA (en bas) avec leur diagramme de Feynman double (en haut), pour système simplifié à 3 niveaux avec un état fondamental g , un état excité e et un état doublement excité (biexciton) f . Ces signaux d'ordre 3, correspondent à la réponse du système après les 2 interactions pompe, et l'interaction sonde. Les diagrammes de Feynman doubles se lisent de bas en haut, avec l'évolution temporelle des ket et bra des états successifs représentés par la matrice de densité (espace de Liouville). Les différentes interactions avec les impulsions pompe et sonde sont représentées par les flèches pleines (les deux premières en bleu viennent de la pompe, la 3ème en verte par la sonde). En TA, les deux premières interactions proviennent de la même impulsion pompe. Ne sont représentés ici que les diagrammes dont la première interaction commence sur la droite (« rephasing pathways ») et dont les 2 premières interactions font intervenir la même fréquence.

Impulsion ultrabrève et dispersion de vitesse de groupe.

Lorsqu'une impulsion brève se propage à travers un milieu dispersif, la vitesse à laquelle elle (son enveloppe) se propage est donnée par la vitesse de groupe :

$$V_g = \left(\frac{dk}{d\omega} \right)^{-1} = \frac{c}{n_g(\omega)} \quad (2.8)$$

où $\omega = 2\pi\nu$ est la pulsation ($\nu = c/\lambda$ étant la fréquence), $k = 2\pi/\lambda$ est le nombre d'onde (la fréquence spatiale), c est la célérité de la lumière dans le vide ($299.792.458 \text{ m.s}^{-1}$) et $n_g = n - \omega \frac{dn}{d\omega}$, où n est l'indice de réfraction du milieu.

n_g (et donc V_g) dépend de la longueur d'onde. Dans les milieux d'indice « normal », l'indice n_g augmente lorsque λ diminue. Ainsi, une impulsion brève, présentant une largeur spectrale relativement large (principe d'incertitude de HEINSENBERG), présentera une dérive de fréquence (étalement temporel), on dit qu'elle est « chirpée » ou qu'elle présente un « chirp », lorsqu'elle traversera un milieu dispersif : sa durée sera allongée car les longueurs d'onde les plus grandes arrivent avant les plus courtes. La dispersion de vitesse de groupe (GVD pour « group velocity dispersion » en anglais) est donnée par :

$$GVD = \frac{d}{d\omega} \left(\frac{1}{V_g} \right) \quad (2.9)$$

La GVD est à multiplier par la longueur traversée dans le matériau dispersif afin de donner la dispersion des retards de groupe, en fs^2 .

Les effets de chirp seront à limiter au maximum (optiques en réflexion plutôt qu'en transmission, ex : miroir sphérique plutôt que lentille) afin de garder une résolution temporelle la meilleure possible, ou à compenser à l'aide de compresseurs de différentes natures.

2.2 Thèse de doctorat (2009-2012)

C'est lors d'une présentation de PETER REISS (chercheur CEA, SyMMES) en L3 à l'université de Grenoble que j'ai été initiée aux nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs. Ces nano-objets combinent des propriétés optiques remarquables et sont des systèmes particulièrement intéressants pour l'étude des interactions lumière-matière. Ils permettent en plus d'observer directement des effets de physique quantique comme les excitons sous confinement. Ils représentent un domaine de recherche à la fois en physique et chimie des (nano)matériaux. Ma première expérience de laboratoire sur ces objets s'est faite à KTH à Kista (Stockholm, Suède), pendant le stage de Master 1. J'ai choisi ensuite de poursuivre dans le domaine avec le stage de Master 2 et ma thèse, pour lesquels j'ai rejoins l'équipe « quantum dots » du Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux (LPEM UMR 8213) à l'ESPCI à Paris. Cette équipe s'était spécialisée dans la synthèse et la spectroscopie optique de quantum dots colloïdaux autour des thématiques de BENOÎT DUBERTRET (DR CNRS), en particulier centrées autour de l'imagerie biologique. Ma thèse a été encadrée par THOMAS PONS (CR INSERM, maintenant professeur associé à l'ESPCI), sous la direction de BENOÎT DUBERTRET.

2.2.1 Quantum dots à base de semi-conducteurs I-III-VI pour l'imagerie *in vivo*

Mon sujet de thèse portait sur le développement de nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs pour des applications en imagerie *in vivo*. Les contraintes étaient de synthétiser des particules sans métaux lourds toxiques, émettant dans le proche infrarouge avec de bons rendements quantiques de fluorescence. Les nanocristaux colloïdaux de composition ternaire offraient une alternative intéressante aux semi-conducteurs II-VI (ex : CdTe), III-V (ex : GaAs) et IV-VI (ex : PbS) de part leur composition permettant de choisir des éléments à toxicité réduite et abondants dans la nature comme le cuivre, le zinc et le soufre. A noter que par ailleurs le développement de QDs de phosphore d'indium (InP, semi-conducteur III-V) était alors restreint par l'utilisation du phosphore dans la synthèse. Avant 2009, plusieurs synthèses de nanocristaux de semi-conducteurs CuInS_2 et CuInSe_2 ont été décrites dans la littérature mais les propriétés d'émission de ces nanomatériaux dans le proche infrarouge étaient alors limitées. Nous avons alors commencé à travailler sur un système cœur/coquille composé d'un cœur de semi-conducteur I-III-VI à bande interdite directe et d'une fine couche de sulfure de zinc : $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$. Ses propriétés d'émission étaient contrôlées par le cœur alors que la coquille de ZnS permettait d'augmenter significativement le rendement quantique de fluorescence en confinant l'électron et le trou dans le cœur (alignement de bande de type I, qui empêche le piégeage des porteurs de charge par des sites de surface, voir Figure 2.3a). Les difficultés portaient sur la réactivité des précurseurs formant la coque de ZnS, alors que le zinc diffuse facilement dans le cœur, induisant alors un décalage non souhaité dans le bleu des spectres d'absorption et d'émission. Nous avons pu recouvrir la surface des cœurs avec du ZnS en utilisant de l'éthylxanthate de zinc, à la fois source de soufre et de zinc, combiné à un précurseur de zinc (carboxylate de zinc), par une croissance de type SILAR (pour « single layer adsorption and reaction », soit une croissance couche par couche). Ces résultats ont été publiés dans ACS Nano en 2010 [5], après la publication par l'équipe de P. REISS à Grenoble [6], qui utilisait déjà ces précurseurs pour la synthèse de coque sur CdS et InP.

Afin d'atteindre des longueurs d'onde d'émission un peu plus élevées, nous avons ensuite développé une nouvelle synthèse, en remplaçant le soufre par du sélénium afin d'obtenir des nanocristaux $\text{CuInSe}_2/\text{ZnS}$. Jusqu'alors, les tailles de ces nanomatériaux décrits dans la littérature étaient peu contrôlées, sauf par une équipe du MIT dirigée par M. BAWENDI, aujourd'hui prix Nobel de Chimie pour ces travaux sur les QDs [7], mais leur synthèse impliquait l'utilisation de précurseurs chers et dangereux (le séléniure de bis trisméthylsilyle). Grâce notamment au travail de CÉCILE BOUET, stagiaire de Master 2, nous avons développé une nouvelle

synthèse de QDs coeur/coquille de $\text{CuInSe}_2/\text{ZnS}$ à partir de séléniure pour les coeurs, en nous inspirant des travaux de l'équipe de B. KORGEL [8]. Ces travaux ont été publiés dans *Chemistry of Materials* en 2010 [9].

Contrairement aux nanocristaux de semi-conducteur II-VI, les nanocristaux CuInS_2 et CuInSe_2 synthétisés ne présentaient pas de structure excitonique bien définie en absorption. Il en est de même pour tous les nanocristaux de la classe des I-III-VI rapportés dans la littérature. La dispersion en taille et en composition des nanocristaux I-III-VI était donc assez importante pour masquer les différentes transitions excitoniques. La largeur à mi-hauteur des spectres d'émission variait entre 110 et 150 nm et le décalage de Stokes était du même ordre de grandeur. Nous avons montré que l'émission de ces nanocristaux résultait de défauts internes : les spectres d'excitation de photoluminescence étaient identiques quelle que soit la longueur d'onde d'émission (pas de sélection de sous-population). De plus, la mesure du déclin de fluorescence dans ces matériaux donnait des temps caractéristiques de la centaine de nanosecondes et qui augmentaient avec la longueur d'onde. Des premiers essais de spectres d'émission de nanocristaux individuels présentant moins de photo-blanchiment ont montré une largeur à mi-hauteur d'environ 50 nm, plus faible que dans le cas d'une émission d'ensemble, mais cependant incompatible avec une émission excitonique directe. Néanmoins, ces états dus à des défauts sont proches des bandes de conduction et de valence car sensibles aux effets de confinement quantique. Il ne s'agit pas de défauts de surface car la passivation par une coque de ZnS ne change ni la largeur de l'émission, ni son temps de vie.

Grâce à la synthèse d'une coque de ZnS, nous avons montré que les propriétés d'émission étaient conservées après solubilisation en milieu aqueux par échange de ligands et encapsulation en micelles de phospholipides. En collaboration avec une équipe de biologistes à Nancy, nous avons testé avec succès ces nanoparticules *in vivo* chez le petit animal (souris). Ces nanoparticules semblent prometteuses pour remplacer les traceurs radioactifs et le colorant bleu utilisés pour la détection du ganglion sentinelle afin de procéder à son ablation dans le cadre du diagnostic du cancer du sein. Ces travaux ont fait l'objet de plusieurs publications (Pons et al. *ACS Nano* 2010 [5], Cassette et al. *Chem. Mater.* 2010 [9], Helle et al. *PLOS One* 2012 [10], Gravel et al. *Chemical Science* 2013 [11]) et d'une revue sur les nanoparticules pour des applications en imagerie biologique (Cassette et al. *Adv. Drug Deliv.* 2012 [12]). La toxicité réduite des éléments composant ces quantum dots à composition ternaire est encourageante pour leur utilisation dans de nombreuses autres applications biologiques ainsi que dans le domaine du photovoltaïque.

2.2.2 Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI à coque plate : éclatement de la structure fine du 1er exciton

Dans la deuxième partie de ma thèse, j'ai travaillé sur d'autres systèmes à base de matériaux semi-conducteurs II-VI. Malgré l'intérêt des nanocristaux I-III-VI pour les applications biologiques, j'enviais les échantillons très colorés et fluorescents (à la lumière ambiante!) de mes collègues travaillant sur les nanoplaquettes de CdSe ou système coeur/coquille CdSe/CdS à grosse coque, respectivement verts et rouges « flashys » par rapport aux solutions colloïdales marron/noires de mes échantillons de CuInS_2 et CuInSe_2 . J'étais également fortement attirée par les effets quantiques visibles directement sur les spectres des nanostructures II-VI. Dans le but de rester sur des échantillons les plus rouges possibles, afin d'être compatible avec l'imagerie biologique, j'ai testé la synthèse de systèmes coeur/coquille à l'alignement de bande de type II : un des porteur de charge (électron ou trou) est confiné dans le coeur, alors que l'autre est plutôt confiné dans la coque (schéma Figure 2.3b). Cette séparation spatiale de l'électron et du trou engendre un décalage important des spectres d'absorption et d'émission vers les grandes longueurs d'onde, le gap optique étant alors entre le premier état excité de l'électron (ou du trou) du coeur et le premier état excité du trou (ou de

l'électron) de la coque.

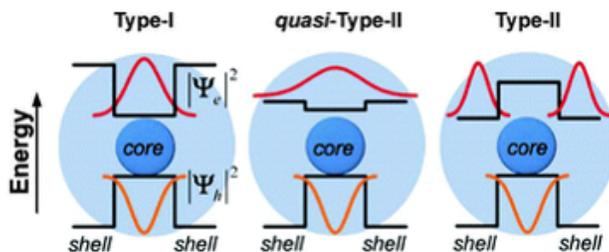


FIGURE 2.3 – Schéma de l'alignement de bande entre deux matériaux semi-conducteurs, de type I, de type II et quasi-type II (adaptation de [13]). Cet alignement de bande est représenté pour le matériau massif. En général pour les hétéro-structures isotropes (QDs coeur/coquille), l'alignement des niveaux excités de l'électron et de trou suit le même alignement. Ce n'est pas toujours le cas pour les structures anisotropes. Par exemple, les nanoplaquettes coeur-couronne CdSe-CdS présentent un alignement de type I (l'électron et le trou reste confinés dans CdSe) [14] et nanoplaquettes coeur-couronne CdTe-CdSe un alignement de type quasi-type I (électron délocalisé sur l'hétérostructure) [15].

J'ai commencé par des systèmes cœur/coquille déjà connus : CdTe/CdSe et CdSe/ZnSe. La synthèse du premier système était déjà bien décrite dans la littérature et maîtrisée dans l'équipe [16]. Le deuxième système était bien moins contrôlé, avec des épaisseurs très limitées en ZnSe, notamment par la réactivité du zinc. Avec un stagiaire d'un mois de l'ESPCI que j'encadrais, nous avons essayé d'obtenir des coques plus épaisses, en adaptant le protocole de croissance goutte à goutte de ZnS sur les QDs de I-III-VI. Ceci s'est fait sans grand succès, les précurseurs introduisant de la nucléation secondaire. J'ai ensuite essayé des structures sphériques dites « en oignon », composées de différentes couches de coque. Le but était d'obtenir des systèmes 2D, avec un cœur composé d'un matériau à grand gap, d'une première coque composée d'un matériau à gap plus faible et dont nous voulions contrôler précisément l'épaisseur qui serait alors la dimension confinée, et enfin d'une deuxième coque qui confinerait les porteurs de charge dans la première coque. C'est ainsi que je me suis tournée vers les protocoles « SILAR », pour « Successive Ion Layer Adsorption and Reaction », sensés éviter la nucléation secondaire : les précurseurs métalliques et anioniques sont introduits séparément, alternativement, en injectant uniquement la quantité calculée pour former une monocouche autour des QDs [17]. C'est avec cette synthèse lente que nous avons synthétisé, d'abord de manière fortuite, une première version d'hétéro-structures à géométrie nouvelle, les « dot-in-plate ».

Les dot-in-plate sont des nanostructures composées d'un cœur sphérique entouré d'une coque plate (forme oblate, aplatie). La croissance anisotrope repose sur la différence de réactivité des différentes facettes, dans le cas de structures cristallines anisotropes (wurtzite dans notre cas). Jusqu'alors, des nanostructures semi-conductrices de forme aplatie avaient été obtenues pour les chalcogénures de cuivre, mais avec des épaisseurs très importantes et donc présentant peu d'effets de confinement. Par ailleurs, le développement de nanostructures bidimensionnelles de nano-rubans et nanoplaquettes de seulement quelques monocouches d'épaisseurs était en plein essor [18, 19] (bien avant le « boom » des TMDs). Cependant, leurs applications étaient encore limitées par leur sensibilité aux modifications de surface, leurs hétéro-structures de type cœur/coque étant alors en cours de développement [20, 21].

Contrairement aux nanostructures 2D, la croissance chimique de systèmes 1D était déjà bien maîtrisée [22] : nano-bâtonnets (« nanorods » et « nanowires »), hétéro-structures « dot-in-rod » et « tetrapods » composées d'un cœur isotrope d'un matériau et d'une coque (ou branche) d'un autre matériau. Les cinétiques de croissance des différentes facettes dans les dot-in-plate sont à l'opposé de la croissance des dot-in-rod. Après

optimisation du protocole de synthèse, nous avons réussi à contrôler la croissance d'une coque de CdS sur des QDs sphériques de CdSe, afin que seulement quelques monocouches de CdS soient déposées suivant l'axe c de la structure cristallographique anisotrope wurtzite, alors que la croissance dans le plan (a, b) est de plusieurs nanomètres. Nous avons alors montré que cette croissance anisotrope induisait des effets importants sur les propriétés optiques des nanocristaux. En particulier, nous pouvons observer sur les spectres d'absorption et d'excitation à température ambiante que la première transition excitonique s'élargit lors de la croissance de CdS et éclate en deux (écart d'énergie jusqu'à 70 meV, voir Figure 2.4c). Ce dédoublement de la première transition excitonique a été interprété par l'effet de la pression anisotrope exercée par la coque sur le cœur, dû à la différence de paramètres de maille entre les deux matériaux, induisant une levée de dégénérescence importante dans la structure fine du premier exciton en exciton « trou lourd » et « trou léger ». Nous avons utilisé un modèle simple pour essayer d'évaluer les contraintes exercées par la coque. La dilatation de la maille dans le plan (a, b) du cristal visible sur les mesures d'analyse de phase géométrique (GPA, collaboration avec GILLES PATRIARCHES du C2N) renforce la validité du sens de la déformation de la maille proposé théoriquement (Figure 2.4b). Nous obtenons un terme positif pour le dédoublement dû à la pression anisotrope qui s'ajoute au terme dû à la structure cristalline asymétrique. Les valeurs calculées sont cohérentes avec le dédoublement du premier exciton visible en absorption.

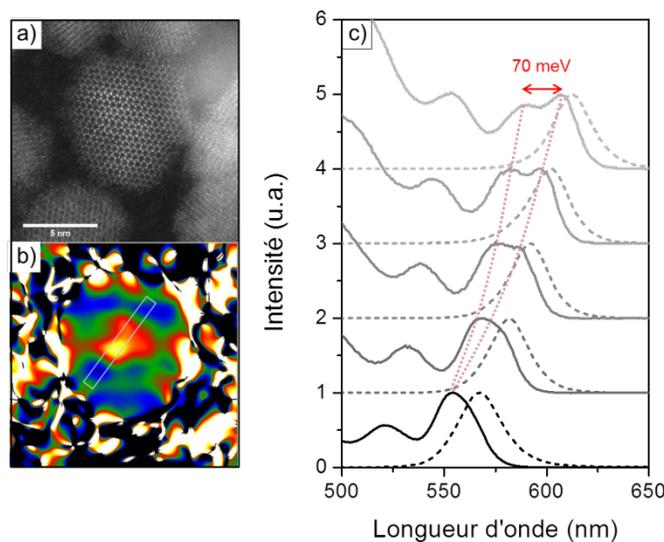


FIGURE 2.4 – Effet pression anisotrope sur la structure fine du premier exciton. a) Image STEM-HAADF d'un nanocristal CdSe/CdS à coque plate utilisé pour la mesure de GPA (collaboration avec G. Patriarche). b) Carte des déformations obtenue par GPA. c) Évolution des spectres d'excitation de photoluminescence (lignes pleines grises) et d'émission (lignes grises en pointillés) des nanocristaux CdSe/CdS à coque plate pendant la croissance de CdS. En noir : spectres des cœurs de CdSe correspondants (3,12 nm). [Ref ACS Nano]

Cet éclatement de la structure fine induit une polarisation de l'émission quasibidimensionnelle dans le plan (a, b) du cristal (Figure 2.5a). Celle-ci a été vérifiée expérimentalement, à l'échelle du nanocristal individuel et en ensemble, par des mesures d'anisotropie de fluorescence. Nous avons calculé le facteur d'anisotropie pour un dipôle de transition 2D à l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation et l'avons comparé au spectre expérimental (Figure 2.5b). Ces mesures expérimentales ont confirmé notre modèle de pression sur la structure fine et ont en plus révélé un effet de forme à l'interface entre la particule et son environnement, effet diélectrique, qui amplifie la polarisation de l'émission (mais aussi de l'excitation) dans le plan (a, b) du cristal.

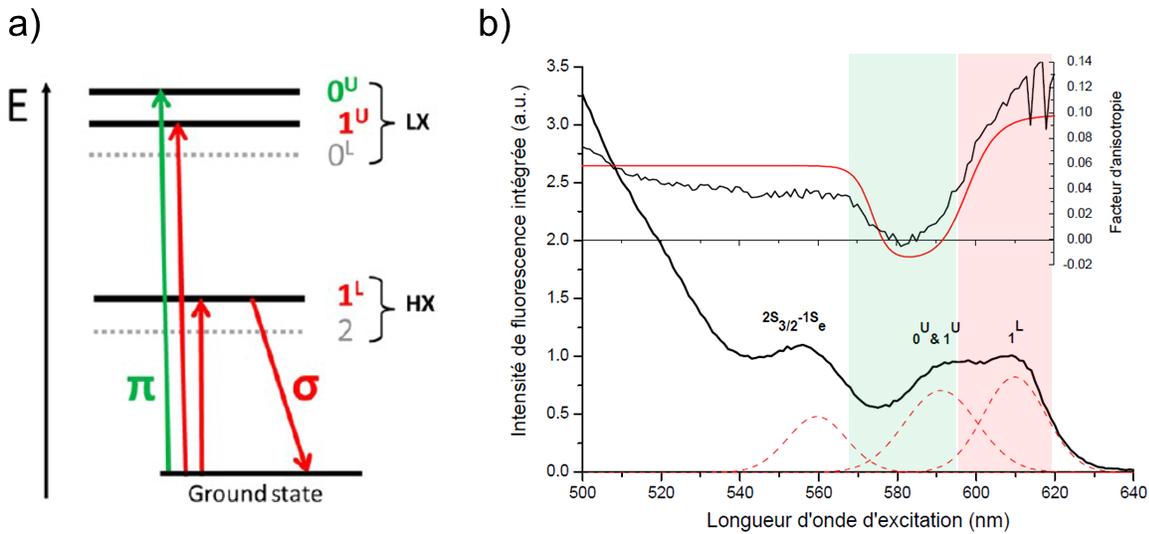


FIGURE 2.5 – Polarisation des transitions optiques. a) Schéma des transitions à l'excitation et à l'émission dans la structure fine du premier exciton. Les transitions polarisées dans le plan (a, b) du cristal, transitions σ , sont représentées en rouge alors que celles suivant l'axe c, transitions π , sont en vert. b) Le spectre d'anisotropie expérimental (en noir) et calculé (en rouge) est superposé au spectre d'excitation des dot-in-plate (en noir, au-dessous).

Afin de mesurer la différence d'énergie entre les deux transitions optiquement actives composant l'exciton « trou léger », nous avons réalisé des mesures de temps de vie de fluorescence en température. Cette différence est égale à la différence entre l'état brillant et l'état noir dans l'exciton « trou lourd » et a été déterminée avec LOUIS BIADALA (à l'époque postdoctorant chez MANFRED BAYER à Dortmund, Allemagne) grâce à un modèle théorique utilisant l'évolution de la composante longue du déclin de fluorescence en température. L'écart d'énergie était d'environ 4 meV, justifiant le fait d'avoir négligé l'interaction d'échange électron-trou (responsable principal de cet écart) par rapport au facteur de pression anisotrope responsable de l'éclatement exciton « trou lourd »-« trou léger ». De plus, l'absence de décalage de Stokes à basse température entre le premier exciton du spectre d'excitation et le pic d'émission a confirmé qu'une seule transition optiquement active compose l'exciton « trou lourd » ($\pm 1L$).

Grace à leur forme anisotrope, nous avons montré que la plupart des dot-in-plate se déposent spontanément à plat sur substrat. Leur axe c, qui définit l'orientation des dipôles à l'émission et à l'excitation, est alors perpendiculaire au plan du substrat. Cette connaissance de l'orientation d'un émetteur est très intéressante pour de nombreuses applications faisant intervenir des couplages du type dipôle-dipôle, dipôle-plasmon ou encore dipôle-champ électrique ou magnétique. L'effet de la pression anisotrope sur la structure fine du premier exciton avait été suggéré dans la littérature pour expliquer la polarisation linéaire de l'émission dans les nanostructures dot-in-rod (coque en forme de bâtonnet suivant l'axe c du cristal), en parallèle à l'effet diélectrique. Ici, et pour la première fois, nous avons montré expérimentalement et à température ambiante cet effet de pression qui peut induire un dédoublement du premier exciton d'environ 70 meV dans le cas des dot-in-plate. La compréhension des mécanismes de croissance de ces systèmes dot-in-plate devrait permettre de développer une nouvelle génération de nanostructures de forme aplatée. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication principale dans ACS Nano en 2012 [23], inspiré un brevet (Mahler, Pons, Cassette, US Patent 9,958,137) et ont été présentés lors de plusieurs conférences et récompensés par des prix. Les travaux sur ces objets sont décrits de façon approfondis dans mon manuscrit de thèse [24]. Nous noterons que ces matériaux originaux suscitent toujours un intérêt, faisant l'objet de publications relativement récentes [25, 26].

2.2.3 Bilan de la thèse de doctorat

Mes travaux de doctorat portaient sur la synthèse et les caractérisations structurales et optiques de nanostructures coeur/coquille de semi-conducteurs I-III-VI et II-VI. C'est pendant ces trois années que j'ai pris goût la spectroscopie optique pour sonder la photo-physique excitons et les effets de confinements quantiques, qui sont au centre de mes activités de recherche. J'ai commencé à m'intéresser aux nanostructures anisotropes, entraînant des modifications importantes dans la structure fine du premier exciton.

En parallèle de ma thèse, j'ai pu avoir une activité d'enseignement (TP de physique quantique à l'ESPCI), qui m'a alors donné des idées pour mes activités de recherche. J'ai également eu une première activité d'encadrement, même si elle a été très courte (stagiaire ESPCI pour un mois).

Liste des publications associées :

- T. Pons, E. Pic, N. Lequeux, E. Cassette, L. Bezdetnaya, F. Guillemin, F. Marchal and B. Dubertret. *ACS Nano* **2010**, 4, 5, 2531–2538. <https://doi.org/10.1021/mn901421v>
- E. Cassette, T. Pons, C. Bouet, M. Helle, L. Bezdetnaya, F. Marchal and B. Dubertret. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 22, 6117–6124. <https://doi.org/10.1021/cm101881b>
- E. Cassette, B. Mahler, J-M. Guigner, G. Patriarche, B. Dubertret and T. Pons. *ACS Nano* **2012**, 6, 8, 6741–6750. <https://doi.org/10.1021/mn3024255>
- E. Gravel, C. Tanguy, E. Cassette, T. Pons, F. Knittel, N. Bernards, A. Garofalakis, F. Ducongé, B. Dubertret and E. Doris. *Chemical Science* **2013**, 4, 411-417. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/sc/c2sc21113k>
- E. Cassette, M. Helle, L. Bezdetnaya, F. Marchal, B. Dubertret and T. Pons. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2013**, 65, 5, 719-731. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.08.016>
- V.M. Dzhagan, M.Y. Valakh, A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, D.R.T. Zahn, E. Cassette, T. Pons and B. Dubertret. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 35, 18225–18233. <https://doi.org/10.1021/jp4046808>
- F. Knittel, E. Gravel, E. Cassette, T. Pons, F. Pillon, B. Dubertret and E. Doris. *Nano Letters* **2013**, 13, 11, 5075–5078. <https://doi.org/10.1021/nl402192d>

Communications scientifiques associées (nationales et internationales) :

- Les Journées de la Matière Condensée (**JMC 2010**), Troyes, France 2010. Présentation orale.
- École d'été internationale HERODOT, Cargèse, France 2011. Poster.
- Journée de l'École Doctorale 397 Physique et Chimie des Matériaux, 2011, Paris, France. Prix de la meilleure présentation.
- Materials Research Society (**MRS 2011**), Fall Meeting, Boston, États Unis. Présentation orale : « First Exciton Fine Structure Splitting in Colloidal CdSe/CdS Dot in Plate Heterostructures ».
- 7th International Conference on Quantum Dots (**QD 2012**), Santa Fe, États Unis. Poster : « CdSe/CdS dot-in-plate heterostructures with 2D-polarized emission induced by anisotropic pressure ». Prix du meilleur poster.

Collaborations (nationales et internationales) :

- Pr. FRÉDÉRIC MARCHAL, Pr. FRANÇOIS GUILLEMIN et Dr. LINA BEZDETNYA-BOLOTINE (CRAN, Nancy) et doctorantes MARION HELLE et EMILIE PIC : imagerie in vivo chez la souris.

- Dr. ERIC DORIS et Dr. EDMOND GRAVEL (LMT, CEA Saclay) : dosage des ligands avec marquage au tritium.
- JEAN-MICHEL GUIGNER (IMPMC, Paris) : cryo-microscopie électronique.
- Dr. GILLES PATRIARCHE (C2N, Palaiseau) : microscopie électronique haute résolution (HAADF et GPA).
- LOUIS BIADALA (alors postdoctorant chez Manfred Bayer à l'université de Dortmund, Allemagne) : spectroscopie à températures cryogéniques et sous champ magnétique.
- Thèse financée sur projet ANR PNANO 2008 « EVALON », avec Pr. FRANÇOIS RIBOT (LCMCP, Paris), Dr. MYRTIL KAHN (LCC, Toulouse) et Dr. BENOÎT DUBERTRET (LPEM, Paris). Portait sur la caractérisation des ligands de surface par résonance magnétique nucléaire.

2.3 Postdoctorat dans le groupe de G.D. Scholes (2013-2016)

Je suis ensuite partie en postdoctorat en décembre 2012 dans l'équipe du Pr. GREGORY SCHOLES à l'université de Toronto (Département de Chimie) afin d'étudier les dynamiques ultrarapides des excitons dans les nanostructures colloïdales. Je me suis formée aux techniques pompe-sonde d'absorption transitoire (de la dizaine de femtosecondes à quelques nanosecondes) et de spectroscopie optique bidimensionnelle. Le groupe de G. SCHOLES fait partie des quelques groupes dans le monde à avoir implémenté la spectroscopie 2D dans le domaine du visible (nécessite une stabilité de phase accrue). Cette dernière technique, la spectroscopie 2D électronique, est particulièrement adaptée à l'étude des transferts de charges ou d'énergie ultrarapides (< 100 fs) et à l'observation de cohérences électroniques ou vibrationnelles : Le spectre d'impulsions femtosecondes étant intrinsèquement large, il peut couvrir de nombreuses transitions optiques ce qui conduit à une perte de sélectivité à l'excitation en absorption transitoire. La spectroscopie 2D consiste alors à utiliser deux impulsions pompe au lieu d'une, ce qui permet, en balayant le délai entre ces deux impulsions, de remonter à l'énergie d'excitation [27]. Le développement relativement récent de la spectroscopie 2D électronique a permis l'observation de cohérences (signaux oscillants) dans les protéines impliquées dans les mécanismes de photosynthèse et a suscité énormément de débats concernant leur origine (électronique versus vibrationnelle) et la possibilité que les transferts d'énergie puissent se faire de façon cohérente et non en suivant les mécanismes classiques, de type « FRET » (pour Förster Resonance Energy Transfer, en anglais) par exemple [28, 29].

2.3.1 Vers l'étude des dynamiques ultrarapides par spectroscopie femtoseconde

Durant mon séjour postdoctoral, j'ai étudié par spectroscopie 2D les dynamiques et cohérences dans les nanoplaquettes 2D de semi-conducteur II-VI, synthétisées par voie colloïdale. Dans un article invité de la revue *Small*, en 2016 [27], je présente l'intérêt des spectroscopies optiques cohérentes et multidimensionnelles pour l'étude des nanostructures colloïdales de semi-conducteurs inorganiques. En effet, jusqu'alors les objets étudiés en 2D électronique étaient plutôt des systèmes moléculaires (équipes de T BRINER [30], D. JONAS [31], G. CERULLO, J. OGILVIE, D. ZIGMANTAS, etc...) ou nanostructures épitaxiées (équipes de K. NELSON, STEVEN CUNDIFF [32], etc...). Le déménagement entre l'université de Toronto et celle de Princeton pendant mon postdoctorat a été l'occasion de remonter l'ensemble du dispositif de spectroscopie électronique 2D et donc de connaître aussi bien les aspects pratiques que fondamentaux associés. J'ai pu ensuite former mes nouveaux collègues postdoctorants ayant rejoint le groupe (JACOB DEAN et SHAN RAFIQ).

2.3.2 Cohérences électroniques dans les nanoplaquettes à température ambiante

En étudiant des nanoplaquettes de semi-conducteurs II-VI CdSe et CdSe/CdS en spectroscopie 2D, j'ai pu montrer que ces systèmes ne présentent pas d'élargissement inhomogène. En effet, les pics sur le spectre 2D correspondant à la séquence « rephasing » (photon écho) présentent une largeur sur la diagonale équivalente à l'antidiagonale (voir par exemple Figure 2.6a). Bien que ce résultat ait été attendu dans le cas de CdSe car ces nanoplaquettes ont une épaisseur définie à la monocouche atomique près (c'est uniquement l'épaisseur qui induit un confinement quantique), il est surprenant dans le cas des hétéro-structures CdSe/CdS dont l'épaisseur est bien moins contrôlée (fluctuations structurales). Nous avons interprété l'absence d'effet d'ensemble pour cet échantillon par la délocalisation importante de l'exciton dans le plan de la plaquette. Chaque exciton « voit » alors un potentiel de confinement moyen correspondant à l'épaisseur moyenne de la nanoplaquette.

Grâce à l'absence d'élargissement inhomogène, il a été possible d'observer dans ces systèmes de la cohérence électronique, à température ambiante, entre l'exciton « trou lourd » (HX) et « trou léger » (LX) (Figure 2.6d, e, f). En général les mécanismes de décohérence électronique sont très rapides et empêchent

toute observation de cohérence. En comparant le temps de déphasage de la superposition excitonique « trou lourd-trou léger » (T_2) avec les temps de déphasage des cohérences optiques correspondantes (superposition entre l'état fondamental et l'état excité « trou lourd », $T_{2,HX}$, ou « trou léger », $T_{2,LX}$, cohérences visibles Figure 2.6c pendant le temps entre les deux impulsions pompes), nous avons mis en évidence une corrélation partielle dans les mécanismes de décohérence : les fluctuations d'énergie des deux états excités ne sont pas aléatoires mais évoluent relativement dans le même sens. Nous avons [33] :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,HX}} + \frac{1}{T_{2,LX}} - 2\text{Re}[X] \quad (2.10)$$

où X rend compte des corrélations entre les fluctuations d'énergie entre les deux niveaux HX et LX.

En l'absence de corrélations, le temps de décohérence excitonique T_2 est plus rapide que les temps de décohérence optique $T_{2,HX}$ et $T_{2,LX}$. Cependant, si les fluctuations en énergie des deux niveaux électroniques sont identiques et dans le même sens, la cohérence électronique est maintenue beaucoup plus longtemps. En effet, nous pouvons réécrire la formule ci-dessus :

$$\frac{1}{T_2} = \sum_i \frac{1}{T_{2,HX}^{*(i)}} + \sum_e \frac{1}{2T_{1,HX \rightarrow e}} + \sum_e \frac{1}{T_{2,LX}^{*(i)}} + \sum_e \frac{1}{2T_{1,LX \rightarrow e}} - 2 \sum_i C_i \left(\frac{1}{T_{2,HX}^{*(i)}} + \frac{1}{T_{2,LX}^{*(i)}} \right) / 2 \quad (2.11)$$

où l'on a séparé pour les temps de déphasage des cohérences optiques, $T_{2,HX}$ et $T_{2,LX}$, la contribution de déphasage pure $T_{2,HX}^*$ et $T_{2,LX}^*$ due au couplage avec l'environnement (fluctuation de bain) et celle de la perte de population (relaxation et recombinaison) des deux états, $T_{1,HX}$ et $T_{1,LX}$. La somme sur i permet de prendre en compte l'ensemble des mécanismes de décohérence et la somme sur e , l'ensemble des mécanismes de relaxation/recombinaison de l'état HX (ou LX) vers l'état e . Le dernier terme correspond à la corrélation des fluctuations : $C=0$ correspond à des fluctuations aléatoires (indépendantes), $C=1$ à des fluctuations entièrement corrélées et dans ce cas la cohérence électronique est quasi-infiniment longue, $C=-1$ à des fluctuations anti-corrélées (par exemple si la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques provient d'un dédoublement).

Expérimentalement, nous trouvons que C est positive mais inférieure à 1. $T_{1,HX}$ (nanoseconde) et $T_{1,LX}$ (la relaxation entre LX et HX mesurée est entre 210 fs et 450 fs) sont bien plus grands que les temps de déphasage purs et donc leur inverse peut être négligée devant les taux $1/T_{2,HX}^*$ et $1/T_{2,LX}^*$. Nous avons alors interprété cette corrélation partielle par les couplages aux phonons optiques (et acoustiques) qui induisent des fluctuations dans le même sens, même si la constante de couplage devrait être différente pour les deux états. La différence notable entre $T_{2,HX}^*$ et $T_{2,LX}^*$ et la forme gaussienne de la transition optique LX (alors que la transition HX est Lorentzienne) nous a conduit à ajouter un mécanisme de décohérence propre à LX, réduisant les corrélations. Il pourrait notamment provenir d'un effet de couplage entre LX et le continuum d'état, se recouvrant énergétiquement (effet « Fano ») [34].

De telles mesures n'auraient pas été possibles dans des systèmes présentant de l'élargissement inhomogène, qui induit du désordre au niveau stationnaire (effet d'ensemble, voir par exemple réf. [35]). Ici, pour la première fois des cohérences à température ambiante sont clairement observées et attribuées de façon non équivoque à la superposition d'excitons avec une phase relative définie (cohérence de nature électronique et pas vibrationnelle). Ces travaux de recherche ont été publiés dans Nature Communications [36] et ont été récompensés par deux prix lors d'une conférence (1er prix Nature et prix L'Oréal).

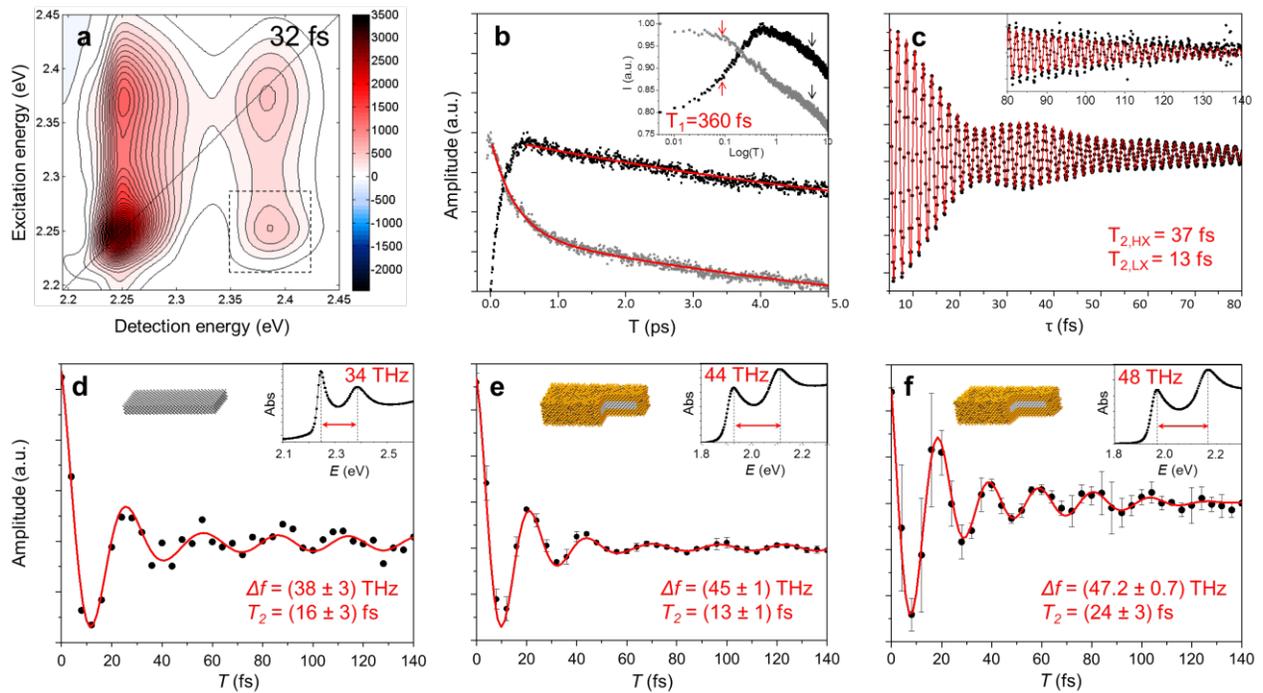


FIGURE 2.6 – Dynamiques de population et cohérences des excitons dans les nanoplaquettes. a) Spectre 2D de plaquettes CdSe à $T=32$ fs. b) Déclin de l’absorption transitoire au niveau de l’énergie de détection de HX (en noir) et de LX (en gris) mettant en évidence la relaxation $LX \Rightarrow HX$. c) Cohérences optiques correspondant à la superposition entre l’état fondamental et les états excités HX et LX. d-f) Cohérence électronique correspondant à la superposition entre les états excités HX et LX pour trois échantillons différents de nanoplaquettes (spectre d’absorption correspondant en encart). Les ajustements sont représentés en rouge afin d’en déduire les temps caractéristiques de relaxation (T_1) et de déphasage (T_2).

2.3.3 Transfert de charge et délocalisation dans les hétéro-structures 2D

Après le déménagement du groupe à l’université de Princeton aux États-Unis, j’ai étudié les transferts de charge dans les hétéro-structures de nanoplaquettes dans le plan. Les matériaux utilisés présentent un alignement de bande de type II en absence de confinement, permettant une séparation de la fonction d’onde de l’électron et de celle du trou après photo-excitation (Figure 2.3, droite). Ces hétéro-structures dites « cœur-couronne » (schéma Figure 2.7) ont été synthétisées alors par SILVIA PEDETTI, doctorante sous la direction de SANDRINE ITHURRIA et BENOÎT DUBERTRET au LPDM, en collaboration avec BENOÎT MAHLER. L’avantage de ces hétéro-structures planaires est que les transitions excitoniques correspondant aux deux matériaux sont clairement identifiables (premier exciton du CdSe vers 510 nm, premier exciton de CdTe vers 555 nm), et ne présentent pas d’élargissement inhomogène (plaquettes avec cœurs et couronnes de même épaisseur).

J’ai mesuré en spectroscopie 2D et absorption transitoire les dynamiques des excitons dans ces nanostructures 2D. Les résultats montrent un caractère délocalisé des excitons photo-crés :

- présence de pics croisés entre les énergies des transitions correspondant à CdSe et CdTe à $T=0$ sur les spectres 2D (résolution temporelle environ 15 fs).
- blanchissement photo-induit (PIB) instantané des transitions excitoniques HX et LX de CdSe après excitation dans CdTe et inversement (Figure 2.7). Ce large signal négatif ne peut pas être juste attribué à un déplacement spectral par effet Stark interne.

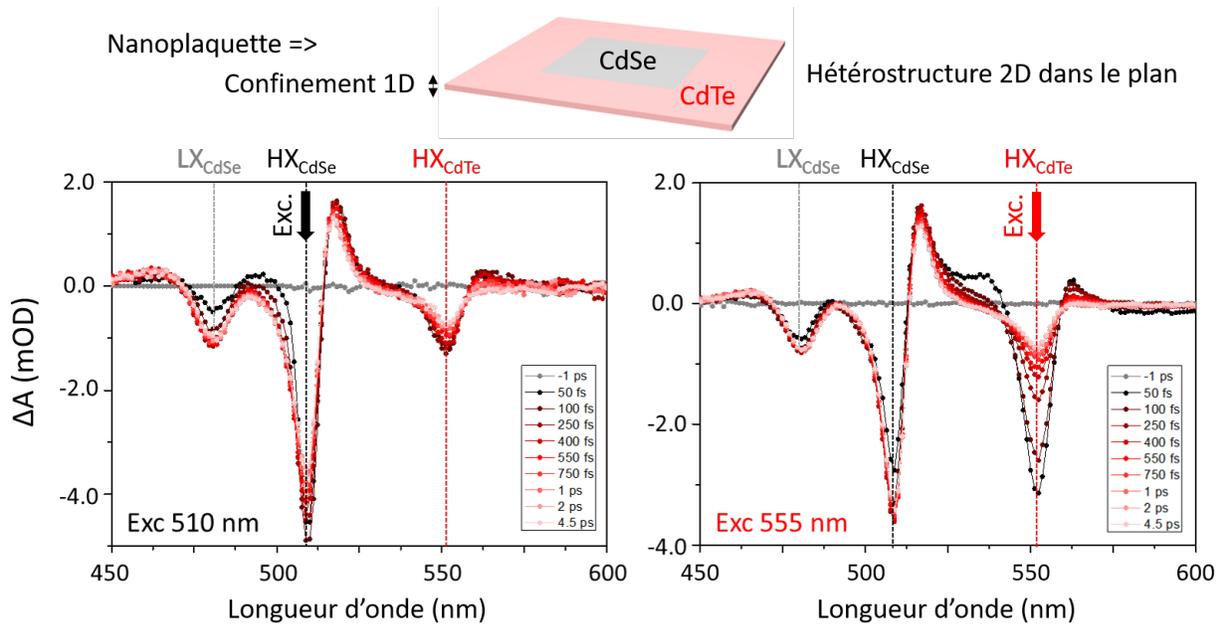


FIGURE 2.7 – Spectres d’absorption transitoire de nanoplaquettes cœur-couronne CdSe-CdTe (schématisées au-dessus) après excitation dans le cœur (CdSe), à gauche, et dans la couronne (CdTe), à droite. Les transitions excitoniques correspondant au trou lourd (HX) sont identifiées pour les deux matériaux.

Contrairement aux interprétations des mesures faites par le groupe de TIANQUAN LIAN (université d’Emory, États-Unis) [37], nous avons montré par nos mesures que la fonction d’onde de l’électron se délocalise instantanément dans les deux matériaux. Nous avons donc une hétéro-structure avec un alignement effectif de type quasi-type II. Ceci peut être expliqué par le fait que les bandes de conduction dans ces deux matériaux sont toutes deux construites à partir de la couche s du cadmium et que les fonctions d’onde de l’électron et du trou ne peuvent être considérées indépendantes comme dans les quantum dots dû à la très forte interaction électron-trou dans ces systèmes 2D à confinement fort. Néanmoins, comment alors expliquer que l’émission de ces hétéro-structures est clairement décalée dans le rouge par rapport à l’énergie des transitions HX de CdSe et CdTe? C’est en effet ce large déplacement de Stokes et le temps de vie long (micro-seconde) de l’émission qui avait poussé à proposer la nature indirecte de la photoluminescence dans ces hétéro-structures [38].

En comparant les dynamiques d’échantillons de différentes dimensions latérales de couronne de CdTe, ainsi que des nanoplaquettes cœur-couronne présentant un gradient d’indice à l’interface, nous avons pu mettre en évidence le piégeage ultrarapide (<200 fs) du trou dans ces systèmes, dans des états que nous avons associé à des défauts d’interface. En effet, ce piégeage disparaît dans le cas d’une couronne composée d’un alliage CdSeTe et à gradient d’interface (passage progressif de CdSe à CdTeSe), menant ainsi à une émission au niveau de l’énergie de la transition excitonique de la couronne (quasi-type II, transfert du trou mesuré : 350 fs). Le piégeage du trou pourrait également provenir d’états liés aux atomes de tellure, comme discuté ensuite par l’équipe de VOLKAN DEMIR (université de Bilkent, Turquie) [39].

Pour l’échantillon avec la croissance de couronne CdTe la plus grande, nous avons vu qu’en plus de la réponse instantanée du signal de bleach de HX_{CdSe} après excitation dans la couronne, nous voyons une augmentation de ce signal (+ environ 40% en amplitude) sur plusieurs centaines de femtosecondes. CdTe étant

bien plus sensible à l'oxydation que CdSe, mais aussi bien plus mou, nous avons suggéré que, statistiquement, certains excitons créés dans CdTe pouvaient avoir un caractère localisé et que donc la délocalisation de l'électron à toute l'hétéro-structure pouvait prendre plus de temps (limité par transfert incohérent, c'est à dire par diffusion). C'est aussi ce qui a été observé ensuite par l'équipe d'AKSHAY RAO (université de Cambridge, Royaume Unis) [40] et ce qui pourrait expliquer l'émission additionnelle de la couronne [41], dans le cas où la recombinaison excitonique viendrait concurrencer ce transfert électronique. Bien sûr, il semble plus attrayant de parler de transfert ultrarapide (pour l'équipe d'A. Rao, 70 fs, correspondant à peu près à la résolution temporelle) dans une hétéro-structure de type II plutôt que de délocalisation instantanée (observée <20 fs en spectroscopie 2D) dans un système quasi type II présentant des défauts. A noter que dans le cas d'hétéro-structures 1D de nano-bâtonnets CdSe-CdTe, un « transfert instantané » correspondant à un signal de bleach de 80 % par rapport au signal total avait déjà été observé [42].

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans *Physical Chemistry Chemical Physics* [15]. Bien que ces hétéro-structures colloïdales à géométrie planaire composées de semi-conducteurs II-VI présentent une géométrie particulièrement intéressante, à ce jour (soit 10 ans plus tard) un alignement de type II reste toujours difficile à établir sans ambiguïté dans ces systèmes. On citera les récents travaux de l'équipe de V. DEMIR, sur les alliages à base de CdS, CdSe et CdTe [43] ou le système CdS-ZnSe, qui est resté très peu exploré [44]. On notera également quelques travaux sur les hétéro-structures planaires à base de dichalcogénures de métaux de transition (TMD) de type II, mais dont les méthodes de croissances, à mon sens, peuvent difficilement conduire à un contrôle aussi précis de l'interface [45]. Plus globalement, ces résultats montrent qu'il est important de prendre en compte le confinement quantique (en tout cas la dimensionnalité 0D, 1D, 2D ou 3D) et diélectrique du système pour connaître l'alignement énergétique relatif entre deux matériaux confinés au sein d'une hétéro-structures. Par exemple, CdSe/CdS présente un alignement de type quasi-type II dans les cas des quantum dots (0D) et dans la direction du confinement dans les systèmes 2D (nanoplaquettes cœur/coque). Par contre, il présente un alignement de type I dans le plan pour les systèmes 2D (nanoplaquettes cœur-couronne CdSe-CdS) [14]. A noter que des effets de contraintes de forme (courbure) ou induite par les ligands, ainsi que la nature des ligands (effet diélectrique) peuvent également influencer de façon non négligeable les états électroniques. Ces effets seront notamment étudiés dans le projet de recherche présenté **Chapitre 4, Section 4.3**.

2.3.4 Bilan du postdoctorat

L'expérience de postdoctorat m'a permis de me former aux techniques de spectroscopie optique ultrarapide afin d'étudier les processus fondamentaux ayant un rôle majeur sur les propriétés finales de ces nano-objets. La génération d'impulsions ultracourtes avec leur compression est au cœur des techniques pompe-sonde dont la résolution temporelle n'est plus limitée par les photodétecteurs. J'ai formé mes nouveaux collègues postdoctorants à l'utilisation de la spectroscopie 2D électronique (JACOB DEAN, SHAN RAFIQ) et ai remonté avec un autre postdoctorant, RYAN PENSACK, l'ensemble de l'expérience de spectroscopie 2D. Pendant mes deux années à Toronto, j'ai également suivi les travaux de thèse de YASSER HASSAN, et l'ai conseillé notamment sur un projet sur la synthèse de quantum dots de CdSe fonctionnalisés avec des ligands électro-actifs, les ferrocènes [46].

Liste des publications associées :

- E. Cassette, T. Mirkovic and G.D. Scholes. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, 4, 2091-2093 (editorial). <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jz4010812>
- E. Cassette, R.D. Pensack, B. Mahler and G.D. Scholes. *Nature Communications* **2015**, 6 : 6086. <https://www.nature.com/articles/ncomms7086>
- J.C. Dean, S. Rafiq, D.G. Oblinsky, E. Cassette, C.C. Jumper and G.D. Scholes. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, 119, 34, 9098–9108. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06126>
- E. Cassette, J.C. Dean and G.D. Scholes. *Small* **2016**, 12 (16) 2234-2244 (Invited article). <https://doi.org/10.1002/smll.201502733>
- E. Cassette, S. Pedetti, B. Mahler, S. Ithurria, B. Dubertret and G.D. Scholes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19, 8373-8379. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/cp/c6cp08689f>

Communications scientifiques internationales associées :

- The Connaught Global Challenge : Bio-inspired Ideas for Sustainable Energy, 2014, Toronto, Canada, Poster. 1er prix Nature et prix L'Oréal de la meilleure présentation féminine.
- 7th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy (**CMDS 2014**), Eugene, État-Unis. Poster.
- 8th International Conference on Quantum Dots (**QD 2014**), Pise, Italie. Présentation orale : « Long lived Electronic Coherences of Strongly Coupled Excitons in Colloidal Nanoplatelets ».

Collaborations

- Dr. BENOÎT MAHLER (alors postdoctorant dans le groupe de GEOFFREY OZIN, Université de Toronto) : synthèse des nanoplaquettes de semi-conducteurs II-VI.
- SILVIA PEDETTI et Dr. SANDRINE ITHURRIA (LPEM, Paris) : synthèse de nanoplaquettes cœur-couronne.

Chapitre 3

Travaux de recherche au LIDYL : “étude des dynamiques ultrarapides dans les nanostructures de pérovskite 2D” (2016-2021)

Pendant mes années de recherche pré-recrutement, j’ai essentiellement travaillé sur les nanostructures colloïdales de semi-conducteurs II-VI et I-III-VI : nanocristaux durant ma thèse, nanoplaquettes durant mon postdoctorat. J’ai beaucoup apprécié l’étude des nanoplaquettes 2D avec leur forte propriété excitonique et l’absence d’élargissement inhomogène, permettant d’examiner en détail les effets de confinement quantiques et diélectriques. Plus généralement, la recherche internationale sur les matériaux 2D à confinement fort était en plein essor avec la spectroscopie avancée des matériaux lamellaires de type van der Waals (dichalcogénures de métaux de transition, TMD) et l’émergence des matériaux pérovskite halogénée 2D. J’ai de mon côté commencé à prêter beaucoup plus d’attention à ces matériaux pérovskite suite à la publication du groupe de WILLIAM TISDALE (MIT, Boston), qui décrivait les propriétés de nanoplaquettes colloïdales de pérovskites 2D de plusieurs épaisseurs contrôlées [47]. Les études des propriétés photophysiques de ces nouveaux objets étaient alors peu nombreuses dans la littérature, en particulier concernant les dynamiques à temps courts. Inspirée par ce sujet, j’ai répondu en 2015 à l’appel ANR Accueil de Chercheurs de Haut Niveau (ACHN) avec le projet « CaMPUUS » : Carrier Multiplication in Perovskite nanostructures studied by Ultrafast Ultraviolet/visible spectroscopy. Ce projet sélectionné pour financement m’a alors permis de développer une nouvelle plateforme de spectroscopie femtoseconde au LIDYL, pour l’étude des dynamiques ultrarapides dans les nanoplaquettes de pérovskite.

C’est ainsi que j’ai intégré le laboratoire Interaction, Dynamiques et Lasers (LIDYL, anciennement UMR 9222, CEA-CNRS-Université Paris-Saclay) dès mai 2016, d’abord sous contrat à durée déterminée (CDD) financé par le projet CaMPUUS, et ensuite en tant que chargée de recherche (CR) CNRS (à partir d’octobre 2016). J’ai alors rejoint l’équipe « Dynamique et Interactions en phase Condensée » (DICO) du LIDYL. Historiquement, les thématiques de recherche de l’équipe DICO étaient centrées sur les biomolécules telles que l’ADN avec l’étude des dynamiques des excitons (relaxation, transfert d’énergie, etc. . .), les processus d’ionisation et la formation de radicaux libres. Pour ces études, l’équipe utilisait notamment la fluorescence résolue en temps, avec deux expériences utilisant la même source laser (oscillateur de Ti :Sa) : le comptage de photons (TCSPC) et une technique de somme de fréquences, la « fluorescence upconversion », cette dernière permettant d’accéder à des dynamiques sub-picoseconde. Sur une autre plateforme laser, une expérience pompe-sonde nanoseconde permettait d’étudier les produits de réaction sous rayonnement jusqu’à la centaine de millisecondes. Depuis quelques années, l’équipe avait élargi ses thématiques de recherche avec notamment

la thèse de VALENTIN MAFFEIS dirigée par THOMAS GUSTAVSSON (DR CNRS, maintenant émérite) sur l'étude *in situ* de cellules photovoltaïques à colorant (molécules organiques).

Les résultats présentés dans ce chapitre ont en grande partie été obtenus durant la thèse de doctorat de CAROLINA VILLAMIL FRANCO, étudiante Colombienne que j'ai encadrée de septembre 2017 à septembre 2020. Carolina était financée sur un contrat doctoral de l'Ecole doctorale 2MIB de Paris-Saclay et THOMAS GUSTAVSSON était son directeur de thèse. L'ensemble de ces travaux porte sur l'étude des effets de confinement sur les processus dynamiques de relaxation et de recombinaison multiexcitoniques dans les nanostructures colloïdales de pérovskite halogénée 2D à iodure de plomb. Outre les études photophysiques, les travaux de ce chapitre portent également sur les développements substantiels obtenus au niveau de la synthèse de ces nanomatériaux de pérovskite et sur les techniques de spectroscopie optique permettant de sonder les processus dynamiques d'intérêt. Dans ce chapitre sont discutés les principaux résultats obtenus au LIDYL de 2016 à 2021 sur les dynamiques ultrarapides dans les nanostructures de pérovskite halogénée (**Sections 3.4, 3.5 et 3.6**), après la présentation de l'expérience d'absorption transitoire (**Section 3.1**) et une mise en contexte (**Section 3.3**). Les matériaux étudiés et leur synthèse sont présentés **Section 3.2**. Pour plus de détails, le lecteur est invité à lire la thèse de CAROLINA VILLAMIL FRANCO [48] et/ou les articles associés publiés dans *J. Phys. Chem. Lett* [49], *ACS Appl. Nano. Mater* [50] et *Nanomaterials* [51].

3.1 Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde

Grâce au financement du projet CaMPUUS, j'ai pu, à mon arrivée au LIDYL, monter entièrement (optique, électronique, programmation) une expérience d'absorption transitoire femtoseconde basée sur la source laser Ti :Sa amplifiée de CHRISTIAN CORNAGGIA (chercheur CEA du groupe ATTO). Cette technique permet de mesurer des dynamiques sur une grande plage temporelle, jusqu'à plusieurs nanosecondes, avec une résolution d'environ 100 fs.

3.1.1 Principe général

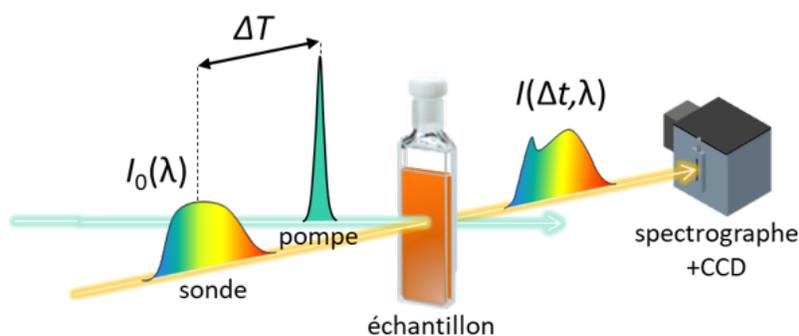


FIGURE 3.1 – Schéma illustratif d'une expérience d'absorption transitoire avec une impulsion pompe intense fine et une sonde large spectralement. Le délai pompe-sonde Δt est donné par la ligne à retard.

L'absorption transitoire est une technique pompe-sonde utilisant des impulsions ultrabrèves qui a été développée à fin du 20ème siècle [52]. L'impulsion pompe, énergétiquement intense, arrive en premier sur l'échantillon et met le système en population. Ensuite après un temps défini Δt , arrive une seconde impulsion, bien moins énergétique, qui va sonder la population photo-créeée (*cf* **Chapitre 2, Partie 2.1.3.2**). Le signal d'absorption transitoire correspond à un signal du 3ème ordre où l'impulsion pompe génère les deux premières

interactions pour mettre le système en population (à l'état excité ou à l'état fondamental) alors que l'impulsion sonde induit la 3ème interaction (*cf* Figure 2.2 du Chapitre 2). Dans notre cas nous utilisons une pompe relativement fine spectralement et une détection large bande grâce à une sonde blanche (continuum blanc) et une caméra CCD couplée à un spectrographe à réseau (schéma Figure 3.1).

3.1.2 Source accordable (NOPA) et doublage en fréquence

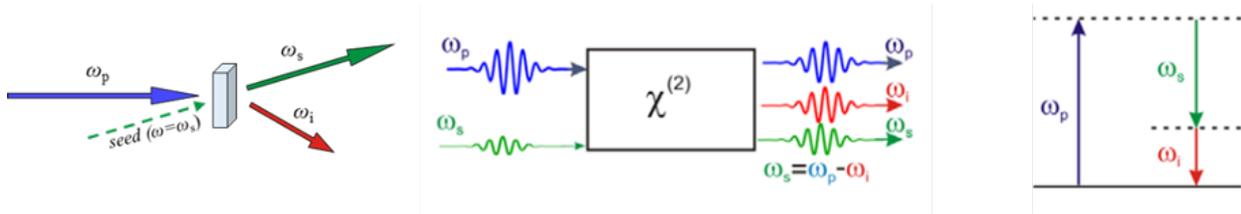


FIGURE 3.2 – Schéma de l'amplification paramétrique optique non linéaire. L'énergie du faisceau « pompe », de haute intensité et de haute fréquence ω_p , est transférée pour amplifier un faisceau « signal » de faible intensité. Pour la conservation du moment et de l'énergie, un troisième faisceau, appelé idler, de fréquence ω_i , est généré : Conservation du moment : $k_p = k_s + k_i$ (schéma à gauche). Conservation de l'énergie : $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ (schéma à droite).

Un des éléments clés de l'expérience d'absorption transitoire femtoseconde développée au LIDYL est la source accordable en longueur d'onde permettant de générer des impulsions courtes (≈ 100 fs) pour l'excitation pompe. J'ai pour cela monté un amplificateur paramétrique optique visible avec une géométrie non colinéaire (NOPA pour « Non colinear Optical Parametric Amplifier » en anglais), basé sur ma précédente expérience de postdoctorat. Le principe des amplificateurs paramétriques optiques repose sur la combinaison d'impulsions ultrabrèves dans des cristaux non linéaires (biréfringents) afin d'obtenir de nouvelles longueurs d'onde [53] (Figure 3.2). Le montage du NOPA est présenté Figure 3.3a. Il permet ici, à partir du faisceau à 800 nm, de générer des impulsions visibles accordables en longueur d'onde de 470 nm à plus de 750 nm. L'angle a entre le signal et la pompe à 400 nm, le délai entre la pompe et le continuum et l'angle interne entre le signal et le cristal de BBO coupé à $27,5^\circ$ sont ajustés en fonction du spectre souhaité (longueur d'onde centrale, largeur spectrale). La couleur du continuum blanc (WL, pour white light en anglais) est particulièrement travaillée en jouant sur le diaphragme D et la puissance du fondamental, ainsi que sa forme avec le miroir parabolique PM. Nous pouvons voir sur la Figure 3.3b, qu'avec un cristal coupé à $27,5^\circ$, nous pouvons obtenir une large amplification spectrale, de 540 à 700 nm environ, en gardant le BBO perpendiculaire au signal (c'est à dire sans changer l'angle d'accord de phase, tilt du BBO), pour un angle entre la pompe et le signal (à l'intérieur du BBO) $\alpha' = 3,7^\circ$. L'angle α expérimental externe (dans l'air) est alors initialement réglé à environ $6,2^\circ$ à l'aide des deux miroirs de la pompe situés avant le BBO.

Afin d'obtenir des impulsions pompe dans l'UV, le faisceau du NOPA est focalisé à l'aide d'une lentille dans un cristal non linéaire de BBO dont l'orientation a été ajustée (angle d'accord de phase) et dont la coupe correspond à un angle beaucoup plus grand (50° , épaisseur 3 mm). Le faisceau est ensuite recollimaté et filtré avec un polariseur et miroirs diélectriques spécifiques UV. A la base, la sortie du NOPA devait être doublée en fréquence en essayant de garder une certaine largeur spectrale par une technique de doublage achromatique [54]. Finalement la multiplication d'excitons sera étudiée de façon indirecte avec la recombinaison Auger ayant lieu sur des échelles de temps de quelques picosecondes et plus, et donc l'excitation UV ne nécessitera pas d'impulsions spectralement larges (doublage chromatique simple utilisé). Du verre peut d'ailleurs être introduit dans le trajet du continuum (WL, pour « white light ») du NOPA afin de réduire la largeur spectrale du signal de sortie, notamment afin de sélectionner finement des transitions optiques spécifiques.

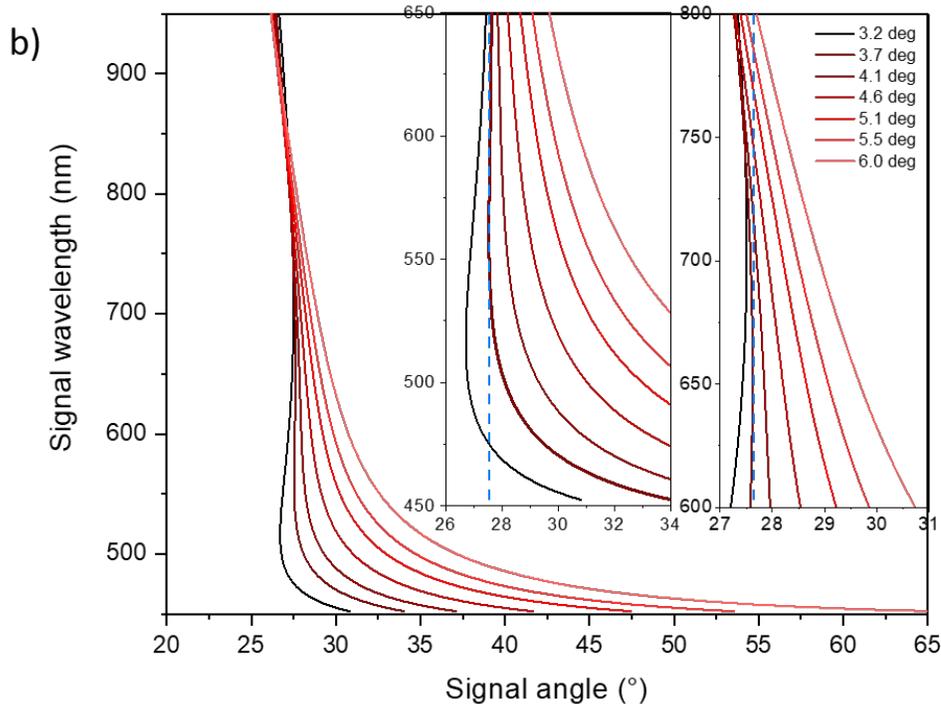
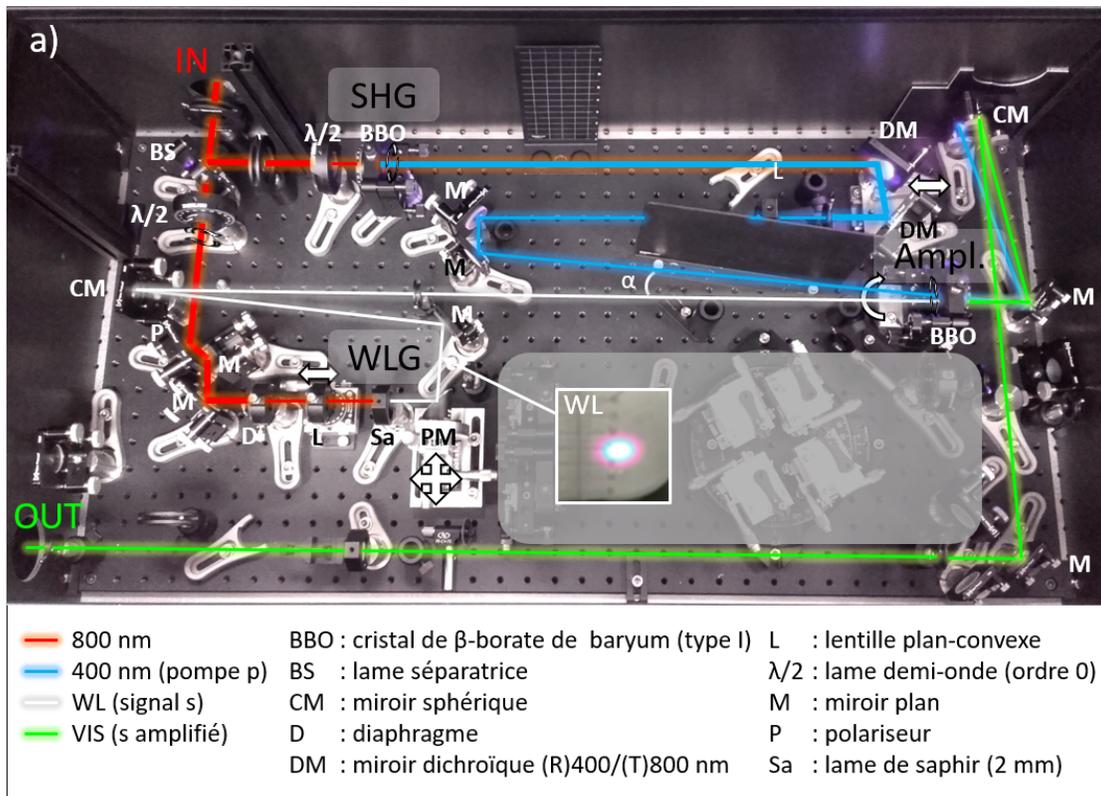


FIGURE 3.3 – a) Photographie du NOPA visible développé au LIDYL. Les différents faisceaux ont été tracés pour plus de visibilité. Une partie du continuum blanc (WL, signal) est amplifiée à l'aide d'une « pompe » à 400 nm obtenue par doublage de fréquence du fondamental à 800 nm (cristal doubleur de BBO coupé à 29°). La légende indique les différents éléments optiques utilisés. b) Courbes d'accord de phase obtenue à l'aide du programme libre SNLO (<https://as-photonics.com/products/snlo/>) pour différents angles internes α' (de $3,2$ à 6° à l'intérieur du BBO) entre le signal et la pompe du NOPA, en fonction de l'angle de coupe du cristal de BBO.

3.1.3 Absorption transitoire et détection

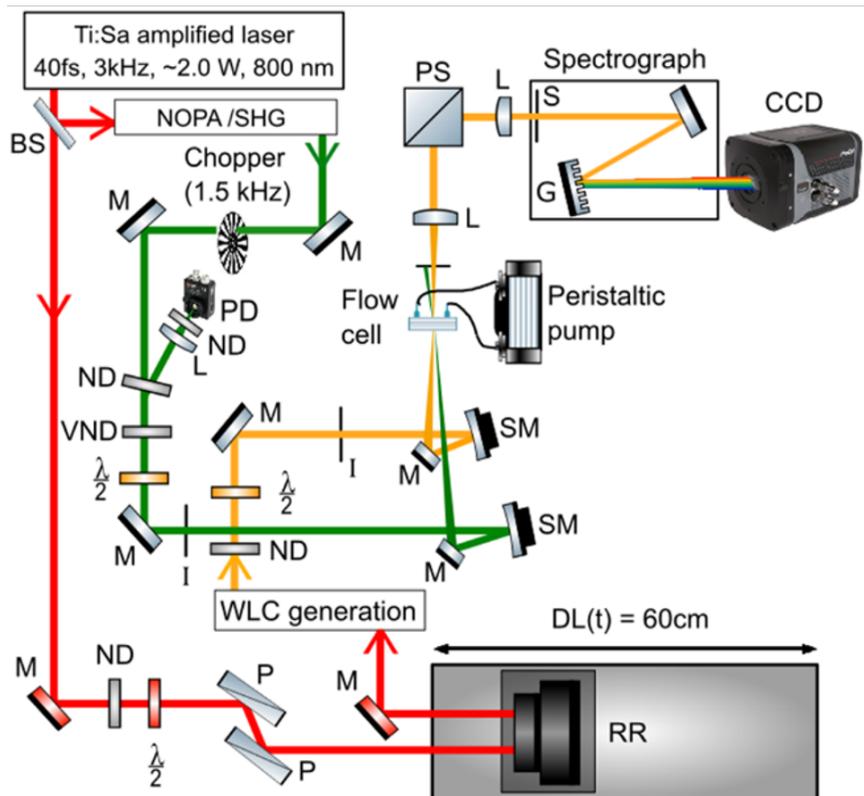


FIGURE 3.4 – Schéma du montage d’absorption transitoire femtoseconde initialement développé au LIDYL sur la source laser Sofockle. Légende : BS = lame séparatrice, (V)ND= densité neutre (variable), $\lambda/2$ =lame demi-onde (ordre zéro ou large bande), P=polariseur, SM=miroir sphérique, L=lentille, PS=périscope, S=fente, G=réseau, PD=photodiode, DL=ligne à retard, CCD=charge coupled devices (caméra).

Le schéma optique de l’expérience d’absorption transitoire telle que développée fin 2017 est présenté Figure 3.4. Dans le bras du faisceau sonde à 800 nm est installée une ligne à retard optique avec un rétro-rélecteur monté sur une platine motorisée de 60 cm (Newport, M-IMS600CCHA). Le pas minimum de la platine est de 200 nm, ce qui correspond à un décalage temporel de $\pm 1,3$ fs (aller-retour). La génération du continuum blanc pour la sonde se fait ensuite comme dans le NOPA, en focalisant le faisceau sur une lame de saphir de 2 mm d’épaisseur. Un chopper (Newport, 3502) permet de couper une impulsion sur deux de la pompe. Une photodiode avec un boxcar intégrateur (Stanford Research Systems, SR250) permet d’enregistrer avec une carte électronique rapide (National Instruments, USB-6211) les fluctuations tir à tir de la pompe, permettant de réduire le bruit du signal ΔA en régime linéaire (proportionnel à la puissance de la pompe). Nous utilisons une caméra CCD haute cadence (Princeton Instrument, ProEM1024) couplée à un spectrographe à réseau (Isoplan 160). Les impulsions sonde sont mesurées au tir-à-tir à 3 kHz en intégrant le spectre sur une petite zone d’intérêt (64 premiers pixels verticaux), où une mesure sur deux correspond à l’intensité transmise par l’échantillon avec la pompe ON. La forte corrélation en intensité des impulsions sonde successives nous permet de nous affranchir d’une référence mesurant les fluctuations de la sonde. Le chopper, le boxcar intégrateur, la carte NI, la caméra CCD sont tous synchronisés avec le signal TTL du laser à 3 kHz, en passant ou non par un retardateur (Stanford Research Systems, DG645).

Au niveau de l'échantillon, le faisceau sonde est focalisé environ deux fois plus que le faisceau pompe. Le recouvrement optique se fait à l'aide d'un trou d'aiguille de 50 μm . L'échantillon en solution est renouvelé en continu à l'aide d'une pompe péristaltique et tuyaux spécifiques pour solvants organiques. Ceci permet de mesurer des suspensions relativement peu stables sous excitation et d'éviter le photo-blanchiment et effets de charges photo-induites pouvant altérer fortement les dynamiques mesurées.

Nous avons estimé la résolution temporelle de notre expérience d'absorption transitoire en mesurant la durée du signal non résonant d'un solvant. Une compression des impulsions à la sortie du NOPA a été mise en place pendant la thèse de Carolina à l'aide d'un compresseur à prisme et d'une paire de miroirs chirpés (voir les tutoriels faits par R. TREBINO : <https://frog.gatech.edu/pulse-compression.html>). Ceci nous a permis d'obtenir une résolution d'environ 90-100 fs au lieu des 130 fs sans compression. La largeur temporelle des impulsions pompe ici limite la résolution de l'expérience d'absorption transitoire.

Pour le montage optique et l'électronique, j'ai pu bénéficier de l'aide de CHRISTIAN CORNAGGIA (chercheur CEA du groupe ATTO), qui a accepté de me mettre à disposition la source laser amplifiée 50% de l'année. J'ai pu également demander conseils à OLIVIER GOBERT (ingénieur CEA du groupe PHI) pour l'amplification paramétrique et THOMAS GUSTAVSSON (chercheur CNRS groupe DICO) pour le doublage du NOPA dans l'UV. Pour la programmation sous Labview permettant le pilotage des instruments et l'acquisition des données, j'ai pu échanger avec FABIEN LEPETIT (technicien CEA du groupe ATTO).

3.2 Nanostructures colloïdales de pérovskites halogénées

3.2.1 Pérovskites halogénées 3D et 2D : généralités

Les pérovskites sont des matériaux cristallins ayant pour formule chimique ABX_3 , où A et B sont deux cations différents et X un anion. Ils regroupent l'ensemble des matériaux dont la structure est la même ou dérive de celle de l'oxyde $CaTiO_3$, le titanate de calcium. Parmi cette classe de matériaux, les pérovskites halogénées suscitent un très fort engouement depuis 2012. Les halogènes (X = iodure, bromure, chlorure) remplacent les ions oxygène et, avec les deux type de cations (typiquement A = méthylammonium et B = plomb), ils assurent la structure cristalline pérovskite de part leur taille et leur degré d'oxydation. Dans le cas idéal la structure est cubique, comme présentée sur la Figure 3.5 avec le réseau d'octaèdres caractéristique (zoom à gauche), mais les pérovskites à halogénure de plomb peuvent aussi se présenter sous forme tétragonale, voir même orthorhombique, en fonction de la nature des ions et de la température [55].

L'essor des pérovskites halogénées fait suite à leur intégration dans des cellules solaires à colorant. D'abord initiée par les équipes de T. MYASAKA (Tokyo, Japon) et N. PARK (Corée), le développement des pérovskite pour le photovoltaïque a explosé suite aux travaux dans les groupes de M. GRÄTZEL (EPFL, Suisse) et de H. SNAITH (Oxford, Royaume Unis) [56]. En effet, ces matériaux photo-actifs ont permis rapidement d'obtenir des efficacités photovoltaïques de 10 % environ à maintenant plus de 25 % (et plus de 30% dans les cellules tandems pérovskite/silicium). Leurs caractéristiques est d'avoir une section efficace d'absorption importante (coefficient d'absorption linéaire de l'ordre de 10^5 cm^{-1}) avec un gap direct fortement accordable avec la nature de l'halogène et une grande longueur de diffusion des porteurs de charge dans le cas du matériau massif [57, 58]. Mais surtout, ce qui les rends particulièrement attractifs est qu'ils sont facilement synthétisables par des méthodes de précipitation, tout en présentant une forte tolérance aux défauts, les niveaux créés étant en dehors du gap. Ces matériaux pérovskite ont également montré un fort potentiel pour le développement de diodes électroluminescentes [59] et de lasers [60].

Les matériaux de pérovskite halogénée se présentent sous de nombreuses formes : films minces polycristallins, macrocristaux, nanocristaux colloïdaux dispersés dans des solvants organiques. De plus, il est possible d'obtenir des structures bidimensionnelles (2D) en incorporant dans la structure des cations A de grande taille, comme des ammoniums à longue chaîne alkyle (butylammonium, oleylammonium, etc...) ou des perylammoniums. Ces gros cations, que nous appellerons « ligands », permettent de couper la structure pérovskite suivant des plans cristallins bien définis. Nous obtenons alors des structures « pérovskite » 2D de type Ruddlesden-Popper (RP) ou Dion-Jacobson (DJ). Ces structures ont d'abord été développées sous forme de films (en général monocristallins) où la structure 2D se répète périodiquement [3, 61], puis sous forme de monocouches isolées en nanofeuillets sur substrat [62]. Depuis 2015, des nanoplaquettes colloïdales de pérovskite ont été obtenues [63, 47]. Le développement des méthodes de synthèse permet aujourd'hui d'obtenir des nanoplaquettes de pérovskite d'épaisseur contrôlée à la monocouche atomique près, pour un grand nombre de compositions.

Les pérovskites 2D ont largement été étudiées dès la fin des années 90, notamment par DAVID MITZI (IBM New York, États-Unis) et ses collaborateurs, avant l'emballement suscité par les pérovskites halogénée 3D pour le photovoltaïque [64, 61]. En France, leur photo-physique a été explorée dès 2005 par EMMANUELLE DELEPORTE et JEAN-SÉBASTIEN LAURET à l'ENS Cachan. Leur structure électronique est fortement modifiée par rapport à celle des pérovskites 3D. En effet, les plans cristallins « inorganiques » semi-conducteurs, d'une à quelques monocouches d'épaisseur, sont séparés par les ligands organiques isolants (Figure 3.5, droite).

Ils forment alors des puits quantiques à fort confinement 1D, et présentent donc une densité électronique propre aux systèmes 2D (c.-à-d. en marche d'escalier). Au confinement quantique, s'ajoute les effets du confinement diélectrique lié à la différence de constante diélectrique (permittivité) entre la partie inorganique (plan d'octaèdres) et organique (ligands) (voir **Chapitre 2, Section 2.1**). Il en résulte un gap électronique largement décalé vers les hautes énergies par rapport aux pérovskite à halogénure de plomb 3D et des excitons stables possédant une énergie de liaison de plusieurs centaines de milliélectron-volts [65]. En France, ces effets ont été largement étudiés et modélisés dans le groupe de JACKY EVEN (Pr. à Rennes).

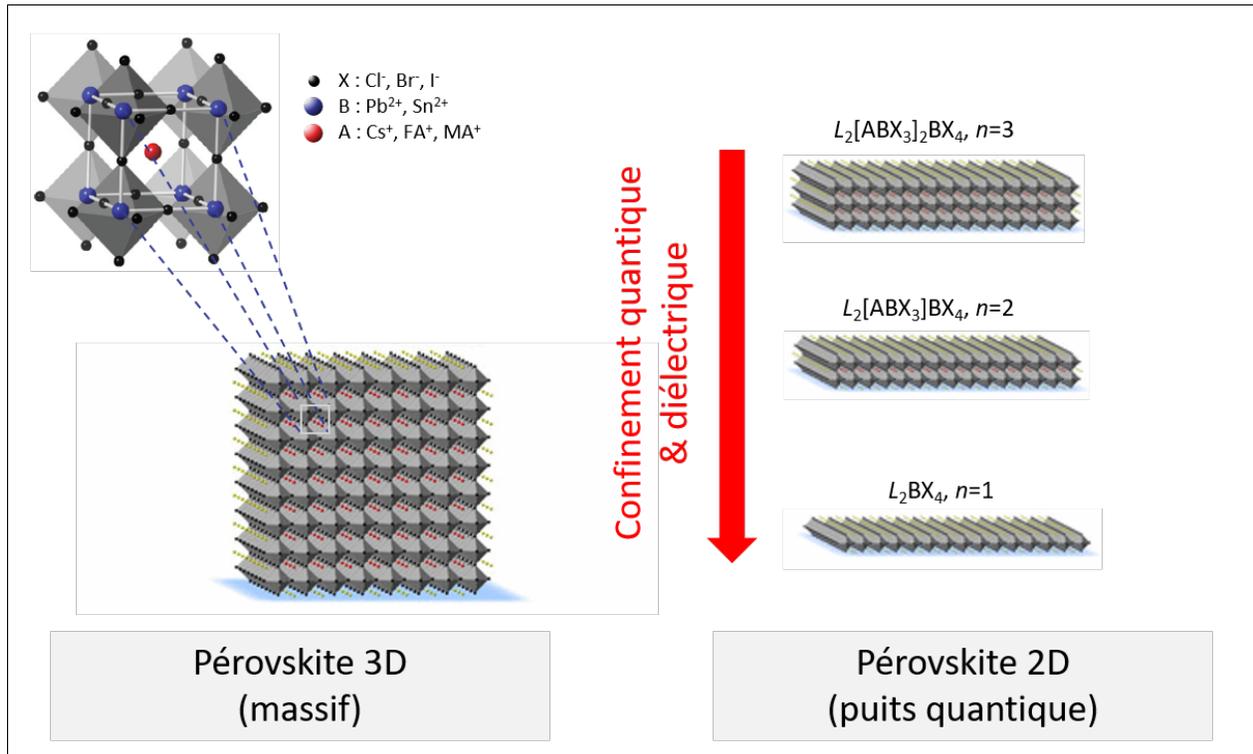


FIGURE 3.5 – Schéma de la structure cristalline pérovskite 3D, de formule ABX₃ et de la structure 2D pour $n = 1$ à 3 monocouches, de formule $L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, avec L les ligands ammoniums remplaçant en partie (ou totalement dans le cas $n=1$) les petits cations A.

3.2.2 Pérovskites halogénées à confinement faible

Avec CAROLINA VILLAMIL FRANCO, nous avons commencé à étudier des nanostructures de pérovskite de iodure de plomb formamidinium (FAPbI₃) à confinement faible. Nous avons choisi cette composition de pérovskite halogénée pour plusieurs raisons :

- le matériau est semi-conducteur avec un gap direct, dans le proche infrarouge. Ceci permet une comparaison des temps de relaxation avec les nanoplaquettes de pérovskite à confinement fort dont l'énergie du gap restera visible, contrairement aux pérovskites chlorées et bromées ;
- la composition est plus stable que les pérovskites au méthylammonium.

Nous avons deux types d'échantillons : d'une part des nanocristaux obtenus par cristallisation en « hot injection » [66] sous atmosphère contrôlée, par notre collaborateur de l'iLM BENOÎT MAHLER (CR CNRS), d'autre part des nanostructures synthétisées directement au LIDYL par re-précipitation par la méthode

« LARP » (ligand-assisted re-precipitation) [67] en conditions ambiantes (température, air). Nous pouvons remarquer que la synthèse par injection, développée initialement dans l'équipe de M. KOVALENKO [66], donne ici des nanocristaux à forme cubique, avec des tailles relativement bien contrôlées (12 ± 2 nm). D'un autre côté, la synthèse « LARP » réalisée conduit à de larges particules facettées, des « nanoplaques », d'épaisseurs équivalentes aux nanocristaux (environ 11 nm), mais dont les dimensions latérales observées sont de 70 ± 20 nm (Figure 3.6b).

Dans les deux cas, les spectres d'absorption de ces nanostructures ne présentent pas de structure excitonique définie et les spectres d'absorption et de photoluminescence sont peu décalés par rapport à ceux du matériau massif ($E_g = 1,48-1,51$ eV, correspondant à 820-840 nm) (Figure 3.6a). Ces nanostructures sont donc en régime de confinement faible, ce qui est cohérent avec la faible taille du rayon de Bohr de l'exciton dans ce matériau (≈ 5 nm). L'énergie de liaison des excitons dans ces structures devrait être relativement proche de celle dans le matériau massif, soit environ 10 meV [68]. Nous nous attendons alors à ce que les espèces excitées créées à température ambiante soient des porteurs de charge libres (électrons et trous) plutôt que des excitons.

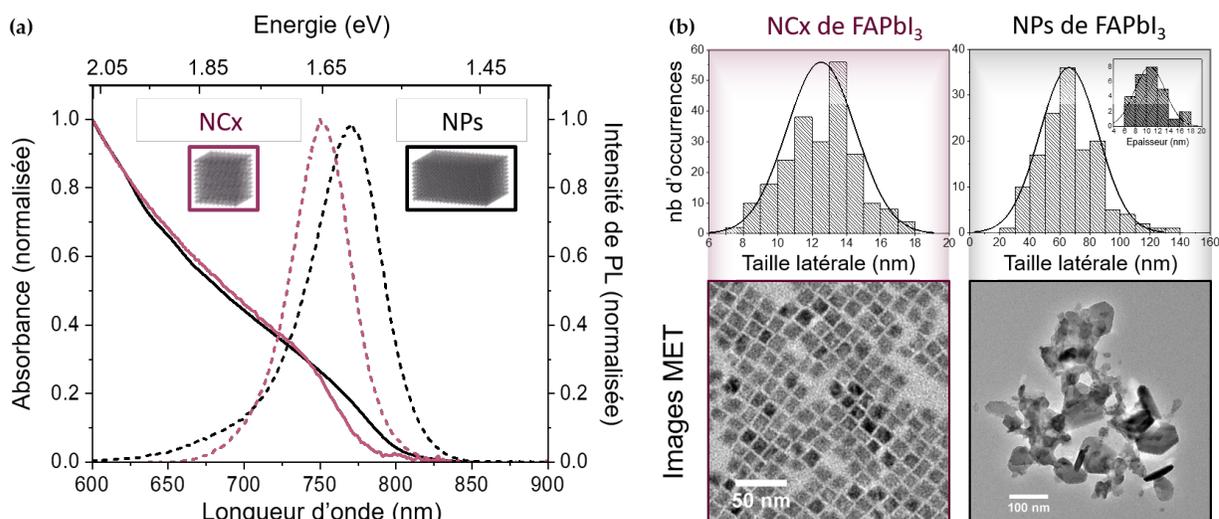


FIGURE 3.6 – a. Spectres d'absorption (courbes pleines) et de photoluminescence (courbes en pointillées) de nanostructures colloïdales de FAPbI₃ sous forme de nanocubes (lila) et de nanoplaques (noir). b. Images de microscopie électronique à transmission (MET) et histogrammes des tailles mesurées correspondant aux deux échantillons.

3.2.3 Nanoplaquettes de pérovskite 2D à confinement fort

L'épaisseur moyenne des nanoplaques de FAPbI₃ présentées ci-dessus correspond à environ 18 monocouches si l'on considère que la direction cristallographique correspondante est la $\langle 100 \rangle$ (0,6 nm par monocouche). En reproduisant la synthèse décrite par le groupe de W. TISDALE [47], puis en la modifiant (ratio entre précurseurs et les ammoniums à longue chaîne, longueur alkyle des ligands ammoniums et ajout de ligands « libres »), nous avons pu obtenir des nanostructures de pérovskite 2D, des « nanoplaquettes » (NPLs), à base d'iodure de plomb, de trois épaisseurs différentes et de différentes compositions (A = formamidinium, FA ; méthylammonium, MA et césium, Cs).

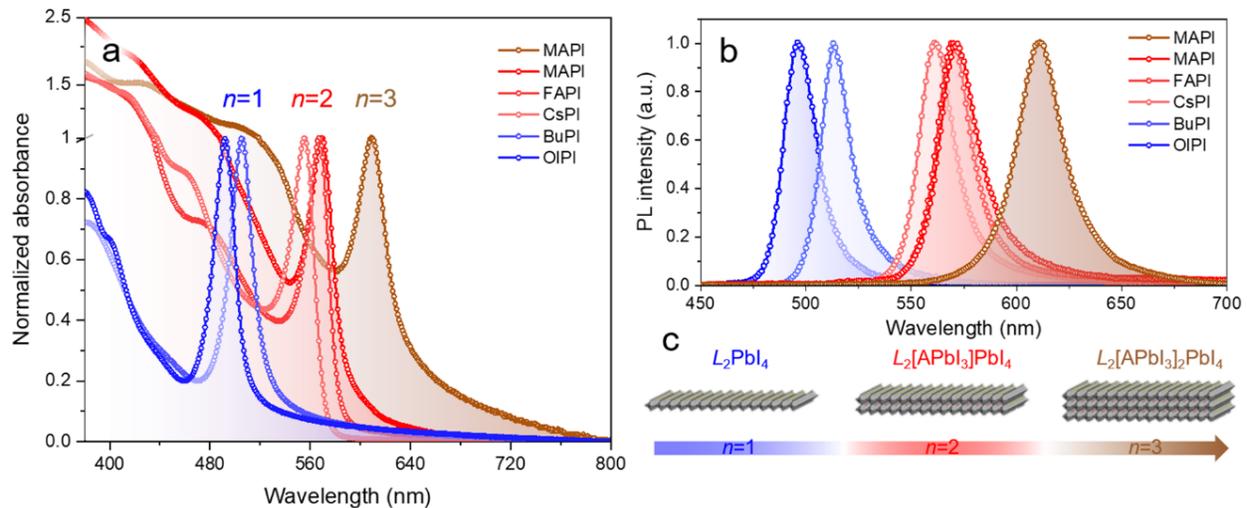


FIGURE 3.7 – Spectres d’absorption linéaire (a) et d’émission (b) des échantillons de NPLs colloïdales de pérovskite synthétisées, ainsi que leur schéma avec formule (c), avec L = ligand, A = FA, MA ou Cs).

Les spectres d’absorption et de photoluminescence sont présentés Figure 3.7. Pour les échantillons d’une monocouche ($n=1$, sans cation A), deux monocouches ($n=2$) et trois monocouches ($n=3$), les dimensions latérales sont typiquement de plusieurs centaines de nanomètres à $1\ \mu\text{m}$. Sur les spectres d’absorption, nous pouvons observer de larges transitions excitoniques, fines et bien définies en fonction de l’épaisseur des NPLs. Le gap optique est fortement décalé vers les hautes énergies par rapport à celui du matériau massif ($\approx 1,5\ \text{eV}$ pour FAPbI_3 , $\approx 1,55\ \text{eV}$ pour MAPbI_3 et $\approx 1,7\ \text{eV}$ pour CsPbI_3). Cela montre que ces nanostructures sont en confinement fort et que l’énergie de liaison des excitons est bien plus grande que l’énergie thermique à température ambiante. Dans la littérature, l’énergie de liaison rapportée dans les pérovskites 2D de 1 à 3 monocouches varie avec l’épaisseur et la nature des ligands ammoniums [65]. Elle est typiquement de plusieurs centaines de milliélectron-volts. Les spectres de photoluminescence présentent un seul pic bien défini, ce qui montre la pureté des populations de NPLs obtenues après optimisation des synthèses colloïdales (une seule épaisseur par échantillon). C’est la synthèse de NPLs $n=3$ qui a été la plus difficile à maîtriser et n’a été possible qu’au méthylammonium (voir thèse de Carolina [48]). Nous avons en particulier rencontré de nombreux problèmes de stabilité des échantillons étudiés, dans le temps en solution et sous le faisceau. L’augmentation de la longueur des chaînes alkyles des ligands de butyl- (4 carbones) à oylel- (18 carbones avec une double liaison) a fortement contribué à une meilleure stabilité des échantillons. Cependant, pour chaque mesure d’absorption transitoire, les NPLs étaient préparées la veille ou le matin même afin d’éviter un maximum d’agrégation (et donc de diffusion). Nous avons dû également mettre en place un système de circulation de l’échantillon avec pompe péristaltique et tubes résistants aux solvants organiques, pour les mesures de TA et de photoluminescence résolue en temps.

3.3 Motivations et état de l'art sur la relaxation

Pour l'utilisation de matériaux en photovoltaïque, il est essentiel de comprendre les mécanismes à l'origine de la perte d'excès d'énergie (cinétique) des porteurs de charge créés à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap du matériau ($h\nu > E_g$). Les pertes thermiques liées à la relaxation des porteurs de charge « chauds » (énergétiques) limitent intrinsèquement l'efficacité de conversion lumière-courant des cellules solaires simple jonction à théoriquement 33 % au lieu de 66 % si les porteurs de charge chauds pouvaient être collectés, dans le cas d'un gap optimal à 1.4 eV (limite de Shockley-Queisser). Il est alors nécessaire de mesurer les temps caractéristiques de ce processus de relaxation, ainsi que de pouvoir identifier des paramètres physiques sur lesquels il est possible de jouer pour concevoir et optimiser la structure et la composition de matériaux en vue d'améliorer leur efficacité.

Au moment où nous avons commencé cette étude fin 2017 avec Carolina, plusieurs équipes de recherche avaient exploré en détail le processus de relaxation des porteurs chauds (« cooling ») dans les matériaux massifs de pérovskite halogénée sous forme de films minces polycristallins, notamment avec des mesures d'absorption transitoire femtoseconde sur MAPbI₃ [69, 70, 71]. Le résultat principal de ces travaux est la mise en évidence du ralentissement de la relaxation des porteurs chauds au bord de bande à haute densité d'excitation, par un effet de « hot phonon bottleneck » et de réexcitation Auger, que je présente dans cette section.

Couplages électrons-phonons

Le premier effet est classiquement observé dans les matériaux semi-conducteurs inorganiques polaires, c'est à dire dont les liaisons sont de nature ionique, comme ici avec Pb-I, ou iono-covalente (ex : CdSe, PbS, GaAs). Dans ces matériaux, la relaxation après excitation au-dessus du gap repose principalement sur les couplages électrons-phonons [72] : Suite à l'absorption de photons, les porteurs de charge, électrons et trous, thermalisent, c'est à dire qu'ils s'équilibrent entre eux (interactions électrons-électrons) et peuvent être alors caractérisés par une distribution Fermi-Dirac, définie par une température moyenne, T_c , représentant l'excès d'énergie cinétique. Ensuite ces porteurs de charge chauds vont s'équilibrer avec le réseau cristallin, notamment avec l'émission de phonons longitudinaux optiques (LO) (schéma de gauche Figure 3.8), et ce jusqu'à ce que T_c atteigne la température ambiante. Nous avons l'équation suivante pour le taux de perte d'énergie (« energy loss rate » en anglais) [70] :

$$\frac{dU_c}{dt} \propto \frac{dT_c}{dt} \approx -\frac{\hbar\omega_{LO}}{\tau_c} \left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T_c}\right) - \exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T_L}\right) \right] \quad (3.1)$$

où $\hbar\omega_{LO}$ est le quantum d'énergie des phonons LO (typiquement quelques dizaines de meV), τ_c est le temps moyen de relaxation des porteurs de charge chauds (typiquement sub-picoseconde à plusieurs picosecondes), k_B est la constante de Boltzmann, T_c et T_L sont respectivement les températures moyenne des porteurs de charge (électrons et trous) et celle du réseau cristallin.

Même sans solution analytique, cette équation permet de modéliser la décroissance de la température T_c en fonction du temps t , pour des densités d'excitation petites ($< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), et ce pour différentes énergies d'excitation (change T_c initiale).

Les interactions électrons-phonons LO sont caractérisées par le couplage de Fröhlich (*cf* équation ci-dessus). Les phonons acoustiques (entres autres) interviennent pour dissiper l'énergie des phonons LO en

suivant le canal de désexcitation de Klemens (émission de phonons acoustiques longitudinaux, $LO \rightarrow LA+LA$). Le refroidissement de la température moyenne des porteurs de charge chauds repose donc sur une cascade de processus impliquant des modes différents de vibration du cristal (typiquement LO et LA, mais aussi des modes transverses). Ainsi, le temps de vie de ces différents phonons a un rôle majeur. Si l'un des processus est bloqué, par exemple l'émission de phonons LO et/ou la désexcitation des phonons LO en multiples phonons LA (Klemens), ou si des mécanismes impliquent des processus inverses tels que la réabsorption de phonons optiques par les porteurs de charge et/ou l'up-conversion de phonons LA en un phonon LO ($LA+LA \rightarrow LO$), la relaxation pourra être fortement retardée. Les effets les plus notables sont dus à la densité de porteurs de charge chauds photo-crésés, ainsi qu'à la discrétisation des niveaux d'énergie dans les systèmes confinés spatialement. Nous discutons ces deux effets ci-dessous.

Effet de la densité d'excitation : « hot phonon bottleneck » et réexcitation Auger

Lorsque la densité de porteurs de charge devient grande, c'est à dire autour de 10^{18} cm^{-3} ou plus, cela correspond à une distance moyenne entre deux paires électron-trou de moins de 10 nm. Cette proximité permet aux porteurs de charge qui sont en quasi-équilibre avec le réseau cristallin, d'être ré-excités par absorption d'un phonon LO émis par des porteurs de charge avoisinant. En fait, pour de telles densités d'excitation, la population de phonons LO est modifiée, elle se retrouve hors équilibre et l'équation précédente n'est plus valide [70]. On parle alors de phonons « chauds », car le nombre moyen d'occupation par état est modifié, ce qui affecte directement les taux d'émission et d'absorption de ces phonons LO par les porteurs de charge. Ainsi, si la désexcitation par canal de Klemens n'est pas beaucoup plus rapide que le processus de réabsorption de phonons LO, nous observerons un effet de « hot phonon bottleneck », avec une température des porteurs de charge qui refroidira plus lentement. Ces effets de hot phonon bottleneck ont clairement été observé dans MAPbI_3 par les équipes de FELIX DESCHLER [69], MATTHEW BEARD [70] et TZE CHIEN SUM [71]. Le temps de relaxation est retardé d'au moins un ordre de grandeur (typiquement τ_c varie sur plusieurs dizaines à centaines de femtosecondes, jusqu'à la picoseconde). Le mécanisme exact de cet effet n'est toujours pas clairement établi (voir par exemple réf. [72]) et le rôle des vibrations à haute énergie des cations organiques sur l'amplification [73] ou la diminution [74] de ces effets ne semble toujours pas bien défini.

A ce phénomène peut s'ajouter des effets de ré-excitation par processus de recombinaison Auger. C'est le cas à très forte densité d'excitation ($\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) dans les matériaux de pérovskite halogénée massifs, où la relaxation peut être retardée jusqu'à plusieurs centaines de picosecondes. Lors de ce processus, une paire électron trou va être annihilée en transférant son énergie à un porteur de charge à proximité, ce dernier étant ré-excité (mais pas ionisé, Figure 3.8, droite). Ces dynamiques plus lentes apparaissent typiquement à des temps caractéristiques de plusieurs picosecondes (au mieux), à plusieurs centaines de picosecondes. Il est important de noter que, bien que cette recombinaison Auger soit peu probable dans les matériaux massifs, ce processus de « Auger heating » a été mis en évidence par l'équipe de T.C. SUM dans les films de pérovskite MAPbI_3 , à haute densité d'excitations [71].

Effets du confinement quantique et effet « phonon bottleneck intrinsèque »

La modification du couplage entre les électrons et les phonons LO par le confinement spatial est une question centrale dans l'étude de la photo-physique des nanostructures semi-conductrices. En effet, ce couplage joue un rôle direct sur les propriétés optiques (largeur spectrale, répliques vibrationnelles, etc...) ainsi que sur les propriétés de transport électrique. Dans les matériaux de pérovskite halogénée, comme pour les semi-conducteurs inorganiques polaires, l'énergie des phonons LO est relativement peu modifiée avec la réduction de taille à l'échelle nanométrique. Cependant, de nouveaux modes optiques peuvent apparaître, comme les modes de

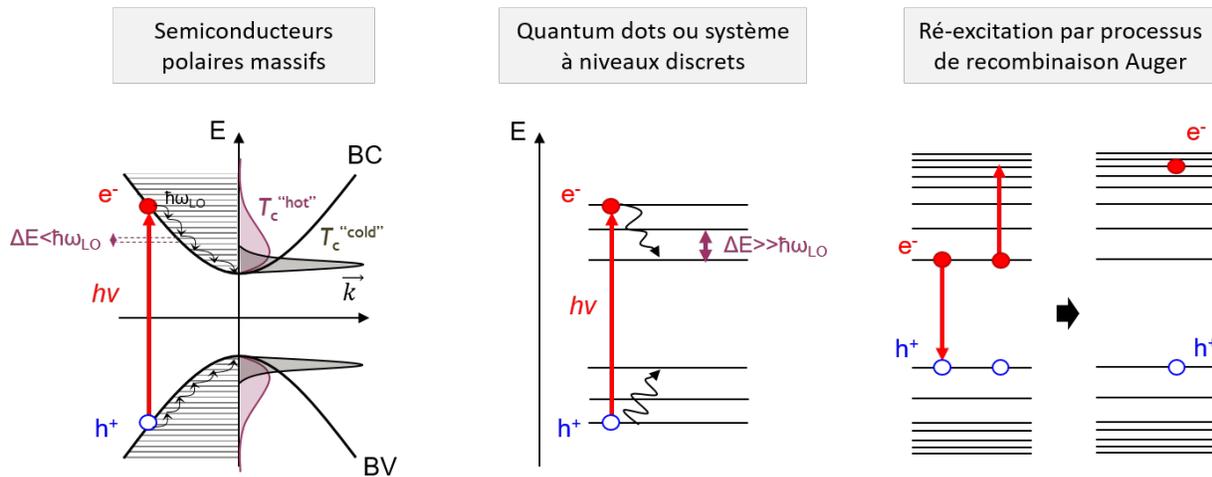


FIGURE 3.8 – Schéma de la relaxation, après photo-excitation au-dessus du gap, assistée par phonons optiques, dans les matériaux semi-conducteurs polaires. A gauche est représenté le cas pour les matériaux massifs, avec des niveaux d'énergie formant un continuum au sein des bandes de valence et conduction (BV et BC, respectivement). La distribution de population de ces niveaux d'énergie est définie avec la température moyenne des porteurs de charges, T_c . A droite est schématisé le cas pour les nanostructures présentant des niveaux d'énergie discrets. Dans ce cas, si l'espacement entre niveaux ΔE est grand devant l'énergie des phonons optiques ($\hbar\omega_{LO}$), le processus de relaxation devrait être fortement retardé. On parle d'effet « phonon bottleneck intrinsèque ».

surface (SO), et des effets de contraintes induites par les ligands de surface peuvent modifier d'avantage la fréquence des phonons optiques. L'évolution du couplage électron-phonon est quant à lui complexe. D'un côté, la nature des états excités (excitons versus porteurs de charge libres) est modifiée en fonction du régime de confinement (fort ou faible). En particulier, la densité d'états électroniques est fortement réduite, jusqu'à obtenir des niveaux d'énergie discrets qui peuvent être séparés de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de millielectron-volts pour les plus petites tailles. La distribution des fonction d'onde de l'électron et du trou est importante pour le couplage avec les phonons optiques (mouvement opposé des cations et anions). Ainsi, on pourrait s'attendre à ce que le couplage aux phonons LO diminue lors de la réduction de taille avec l'augmentation du recouvrement entre ces deux fonction d'onde. Mais, en même temps, les phonons vont également être confinés par les dimensions réduites de la nanostructure, ce qui augmente le recouvrement des fonctions d'onde des phonons avec celle de l'électron et du trou, et donc augmente les interactions électron-phonon.

Un ralentissement drastique des dynamiques de relaxation des porteurs de charge chauds dans les nanostructures semi-conductrices a été proposé dès 1980 par l'équipe d'ARTHUR NOZIK, et largement étudié pour les semi-conducteurs iono-covalents de la famille des III-V (ex : GaAs), II-VI (ex : CdSe) et IV-VI (ex : PbS) [75]. En effet, la séparation des niveaux d'énergie au-dessus du gap pouvant devenir bien plus grande que l'énergie typique des modes de phonon LO (Figure 3.8, centre), la relaxation des porteurs chauds nécessiterait de faire intervenir des processus d'émission multiphononiques, peu probables. On parle alors d'effet bottleneck « intrinsèque », se produisant même à faible densité d'excitation. Le ralentissement de la relaxation à des échelles de temps picosecondes ou plus est particulièrement intéressant pour le photovoltaïque avec la collection des porteurs chauds qui augmenterait drastiquement l'efficacité des dispositifs. On notera que le rayonnement solaire, en l'absence de forte concentration des photons, ne permettrait pas d'obtenir des densités de porteurs de charge qui conduiraient à de l'effet hot phonon bottleneck.

Plusieurs processus entrent cependant en compétition avec cet effet de phonon bottleneck intrinsèque, ce qui fait que le ralentissement de la relaxation est généralement pas ou peu observé dans les nanostructures colloïdales. Dans le cas des semi-conducteurs II-VI ayant une masse effective très différente pour l'électron et le trou, un transfert rapide de type Auger, exalté par les effets de confinement (relaxation de la conservation du moment et augmentation des interactions entre porteurs de charge [76]), va permettre à l'électron chaud de se relaxer en réexcitant un trou, qui lui-même pourra relaxer son excès d'énergie par couplage aux phonons LO, la densité d'états électroniques du trou étant plus importante [77]. Ce processus a notamment été étudié par absorption transitoire avec les travaux de VICTOR KLIMOV, avant les années 2000 [78, 79]. Cet effet n'est plus possible pour les semi-conducteurs IV-VI dont la masse effective du trou et de l'électron sont similaire (comme pour les pérovskites halogénées au plomb) [80], ou si le trou est transféré rapidement par fonctionnalisation de surface [81]. Pourtant, l'effet de phonon bottleneck intrinsèque dans les nanostructures semi-conductrices colloïdales sur le temps de vie de relaxation n'est toujours pas clairement visible, notamment à cause de processus de relaxation dits non-adiabatiques [80] et/ou faisant intervenir un couplage avec les modes de vibration des ligands de surface [82, 83].

Ces derniers effets seront discutés dans les cas des nanoplaquettes 2D de pérovskites halogénées, **Section 3.5**. En plus des effets du confinement quantique sur le temps de relaxation « intrinsèque », des changements à plus haute densité d'excitation seront étudiés : effet sur le « hot phonon bottleneck » et sur la ré-excitation Auger, bien plus importante dans les systèmes confinés [76]).

3.4 Relaxation et recombinaison Auger dans les nanocristaux de FAPbI₃

Les effets du confinement quantique sur la relaxation dans les pérovskites halogénées étaient alors un sujet « chaud », encore peu décrits dans la littérature dans le cas de nanocristaux colloïdaux de matériaux pérovskite halogénée [84, 85, 86]. Depuis, de nombreuses études ont été publiées [87, 88, 89]. Expérimentalement, nous avons commencé par mesurer la relaxation des porteurs de charge après excitation au-dessus de la bande interdite dans les nanoplaques colloïdales de pérovskite de formamidinium à iodure de plomb (FAPbI₃) présentant un confinement faible (spectres d'absorption et de photoluminescence Figure 3.6a). Les résultats obtenus sont décrits dans cette section, ce qui nous permet notamment de décrire la méthode d'analyse globale, qui sera ensuite réutilisée pour l'étude de la relaxation dans les nanostructures de pérovskite à confinement fort (**Section 3.5**).

3.4.1 Méthode classique d'analyse de relaxation : température des porteurs de charge

Les spectres d'absorption transitoire de nanoplaques de FAPbI₃ à faible confinement quantique (épaisseur moyenne : 11 nm) ont été mesurés à différentes puissances d'excitation pour un excès d'énergie d'environ 350 meV (excitation à 630 nm), Figure 3.9a. Ceux-ci ressemblent fortement aux spectres transitoires de films minces de pérovskite halogénée (matériau massif) : une bande négative (ici positive car nous avons représenté $-\Delta A$), relativement étroite, au niveau de la bande interdite (vers 1.7 eV) et qui possède une queue à haute énergie à temps court. Plus haut en énergie, ΔA devient positif (donc signal négatif sur la figure, de 1.95 à 2.5 eV), dû à des effets de renormalisation du gap [69]. Une autre bande négative (donc positive sur la figure) à plus haute énergie est aussi partiellement visible. Le signal de « photo-induced bleach » (PIB, réduction de l'absorption) au niveau de la bande interdite et au-dessus en énergie nous renseigne sur la population des niveaux électroniques associés et peut être décrit par une distribution de Fermi-Dirac (*cf* **Section 3.3**). Cette dernière peut être approximée par une distribution de Maxwell-Boltzmann [72]. Ceci est toujours vrai dans le cas de nos nanoplaques de pérovskite à confinement faible, pour lesquelles les niveaux électroniques au-dessus de la bande interdite forment un continuum d'énergie, tant que leur espacement reste inférieur à l'énergie thermique (Figure 3.8 gauche). Nous avons alors utilisé la fonction suivante pour ajuster le signal à haute énergie au-dessus du gap :

$$\Delta A(h\nu) = A_0 \exp\left(-\frac{h\nu - E_{eff}}{k_B T_c}\right) + PIA \quad (3.2)$$

où ΔA est le signal d'absorption transitoire mesuré en fonction de l'énergie de détection $h\nu$, A_0 est une constante libre, k_B la constante de Boltzmann et T_c la température effective des porteurs de charge (électrons et trous). PIA est une constante libre liée au signal large bande dû aux déplacements spectraux. Enfin E_{eff} correspond à l'énergie centrale du signal de PIB qui prend en compte l'énergie du gap et le décalage spectral Burstein-Mott [90, 70].

Il est important de noter que dans ce cas, nous ne pouvons distinguer la différence de relaxation entre les électrons chauds et les trous chauds. La température des porteurs extraite représente donc une température moyenne des électrons et trous. Nous avons extrait la température moyenne des porteurs de charge de 300 fs à 3 ns pour plusieurs puissances d'excitation et tracé son évolution au cours du temps (Figure 3.9b). Son évolution caractérise les dynamiques de relaxation du système (*cf* **Section 3.3**).

La densité moyenne d'excitons photocréés est estimée à $1,2 \cdot 10^{18}$ et $1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour une puissance d'excitation de 6 et 60 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, respectivement. Nous pouvons clairement observer l'effet Burstein-Mott à plus

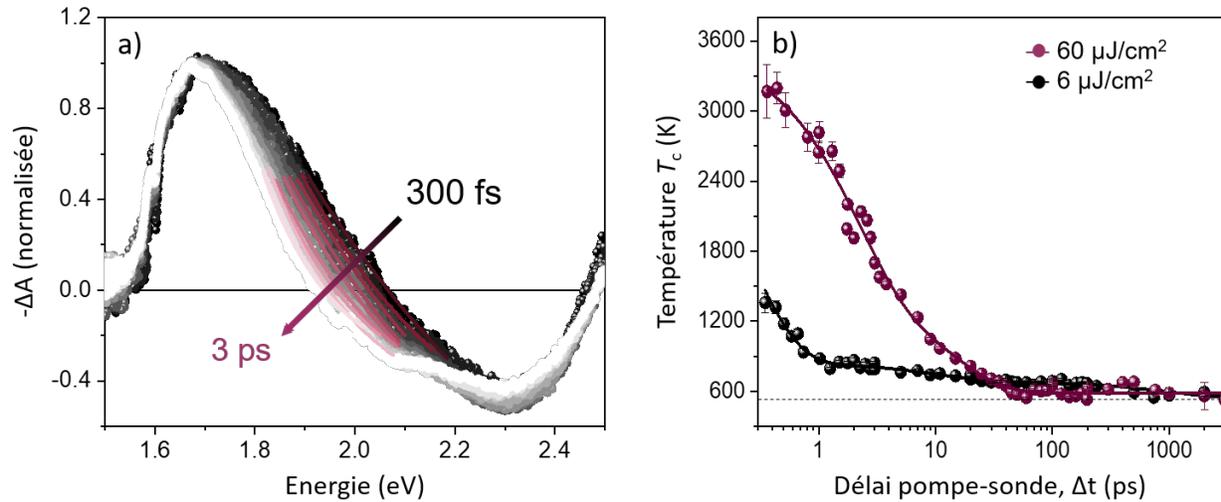


FIGURE 3.9 – Analyse de la relaxation par la méthode « classique » d'extraction de la température des porteurs de charge. a) Spectres d'absorption transitoire de nanoplaques de FAPbI₃ au cours du temps. Les spectres sont normalisés au maximum du PIB au niveau du gap si bien que les signaux négatifs apparaissent positifs et inversement. En couleur prune sont représentées les différentes courbes d'ajustement (équation 3.2) de l'étalement du signal à haute énergie, représentatif de la distribution des porteurs sur le continuum d'états d'énergie. b) Évolution de la température effective des porteur de charge en fonction du temps, pour deux puissance d'excitation différentes. L'ajustement bi- et tri-exponentiel est présenté ligne pleine.

haute puissance d'excitation qui induit une température effective initiale des porteurs de charge bien plus importante qu'à faible puissance d'excitation (Figure 3.9b, courbe pourpre). Les dynamiques peuvent être ajustées par une fonction bi- et tri-exponentielle avec un premier déclin de l'ordre de plusieurs centaines de femtosecondes à quelques picosecondes, un déclin à environ 10 ps et éventuellement un déclin encore plus long (plusieurs centaines de picosecondes à 1 ns). Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par le groupe de GRIGORIOS ITSKOS [85].

Le souci avec cette méthode classique est qu'elle peut prendre beaucoup de temps, puisque chaque spectre à temps pompe-sonde donné doit être ajusté. De plus, les températures des porteurs obtenues sont très dépendantes de la plage d'énergie utilisée pour l'ajustement se qui limite la fiabilité des routines programmées pour de tels ajustements. En effet, la présence du signal positif (appelé PIA) à proximité modifie l'allure du signal à haute énergie (vers 2.3 eV, Figure 3.9a). En toute rigueur, pour caractériser les vraies dynamiques de relaxation, il faudrait pouvoir décorrélérer ces effets de décalages spectraux importants des signaux de PIB. Enfin, une distribution importante de la taille des nanocristaux, en particulier du côté des petites tailles, induit une température finale des porteurs de charge bien plus haute que sa valeur réelle (ici environ 600 K au lieu des 300 K attendus à temps longs, Figure 3.9b). Ce dernier effet ne peut être négligé dans les matériaux pérovskite non massifs comme ici avec les nanoplaques de FAPbI₃, dont le spectre de fluorescence présente une large queue à haute énergie (Figure 3.6, courbe noire en pointillés).

3.4.2 Méthode d'analyse globale

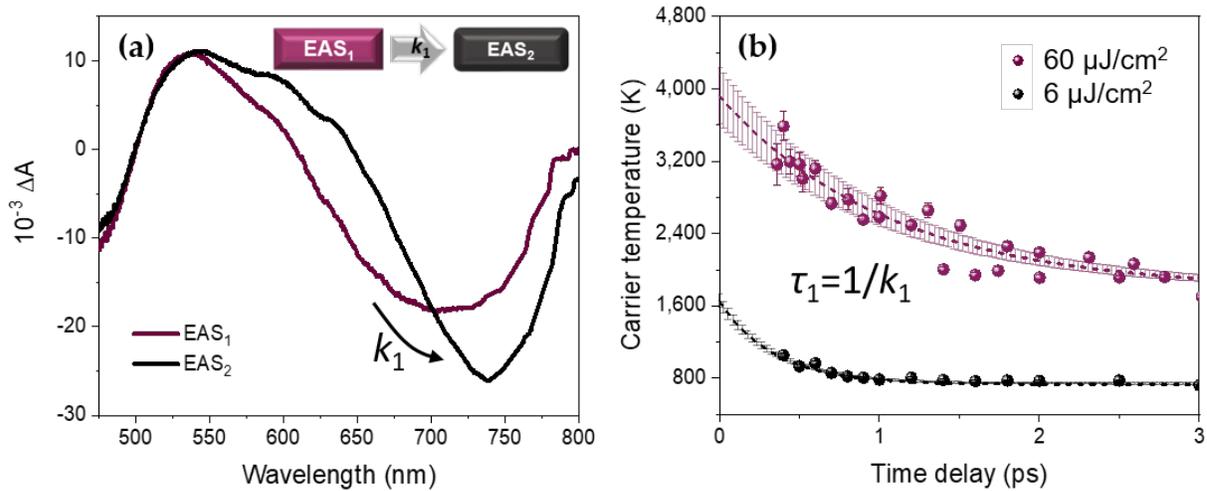


FIGURE 3.10 – Relaxation étudiée par la méthode d’analyse globale et comparaison avec la méthode classique. a) Spectre initial (EAS_1) et final (EAS_2) extrait par analyse globale pour une puissance d’excitation de $6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ et liés par la constante cinétique k_1 . b) Évolution de la température moyenne des porteurs de charge au cours du temps en utilisant les résultats de l’analyse globale (T_c de EAS_1 et EAS_2 et k_1) et ceux obtenus avec la méthode classique à temps courts (*cf* Figure 3.9b).

Nous avons alors voulu analyser la relaxation dans ces systèmes avec une méthode d’analyse globale, en utilisant le programme libre Glotaran (<https://glotaran.com/>) [91]. Cette méthode consiste à ajuster l’ensemble de la carte 2D d’absorption transitoire, $\Delta A(\lambda, t)$, en séparant les propriétés temporelles et spectrales avec les suppositions suivantes :

- les spectres des espèces mesurées (ou des états du système) sont constants et seule leur amplitude varie au cours du temps ;
- chaque dynamique peut être ajustée par un déclin (ou croissance) exponentielle.

Dans notre cas, nous utiliserons un modèle séquentiel correspondant à l’évolution du système d’un état discret vers un autre état discret dans les premières picosecondes. Ceci fonctionne dans le cas des nanocristaux de FAPbI_3 car, même si le système ici évolue suivant un continuum d’états, chacun caractérisé par une température T_c , le fort recouvrement des spectres correspondant à l’état initial « chaud » et à l’état final « relaxé » permet de décrire l’évolution spectrale complète du système par une combinaison linéaire des spectres de ces deux états. Le spectre transitoire associé à l’état « initial » (EAS_1) apparaît alors avec la pompe (son amplitude croît avec l’IRF) et décroît exponentiellement avec une constante k_1 . Le spectre transitoire correspondant à l’état « final » (EAS_2) croît lui exponentiellement avec la même constante k_1 puis décroît avec k_2 :

$$\Delta A(\lambda, t) = EAS_1(\lambda) \cdot M_1(t) - EAS_2(\lambda) \cdot M_1(t) + EAS_2(\lambda) \cdot M_2(t) \quad (3.3)$$

avec $EAS_i(\lambda)$ les composantes spectrales (EAS pour Evolution Associated Spectra en anglais) et $M_i(t)$ les composantes cinétiques (amplitudes dépendantes du temps) définies comme ci-dessous :

$$M_i(t) = \frac{1}{2} \exp(-k_i t) \cdot \exp \left[k_i \cdot \left(t_0 + \frac{k_i \tilde{\Delta}^2}{2} \right) \right] \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \left[\frac{t - (t_0 + k_i \tilde{\Delta}^2)}{\sqrt{2} \tilde{\Delta}} \right] \right] \quad (3.4)$$

qui sont la convolution entre un déclin monoexponentiel de constante k_i et l'IRF, cette dernière étant assumée gaussienne, avec une largeur à mi-hauteur Δ , centrée à t_0 :

$$IRF(t) = \frac{1}{\tilde{\Delta} \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(t - t_0)^2}{2\tilde{\Delta}^2} \right] \quad (3.5)$$

Dans ce cas, $\tilde{\Delta} = \Delta / (2\sqrt{\ln(2)})$ est l'écart type de la fonction gaussienne. Le dernier terme de l'équation $M_i(t)$, avec la fonction « erf », permet de générer le signal à partir de t_0 , de façon plus ou moins abrupte en fonction de la valeur de Δ .

Les composantes spectrales initiale (EAS_1) et finale (EAS_2) obtenues à basse puissance d'excitation sont présentées Figure 3.10a. De plus, nous pouvons, grâce à EAS_1 et EAS_2 , extraire la température initiale et finale avec l'équation 3.2 et alors tracer l'évolution en temps de cette température dans cette première plage temporelle. La Figure 3.10b montre que par cette méthode d'analyse globale simple et rapide, nous trouvons des résultats en adéquation avec ceux obtenus par la méthode d'analyse classique (*cf* Figure 3.9b). Cependant, avec la méthode d'analyse globale le taux de relaxation k_1 obtenu n'est pas effecté par le signal de PIA. Le bon accord obtenu entre les deux méthodes ici est dû au fait que pour la méthode classique nous avons ajusté manuellement la plage d'énergie sur laquelle l'ajustement est réalisé.

Les résultats en fonction de la puissance d'excitation sont présentés Figure 3.11. Comme dans le cas du matériau massif, le temps de relaxation, $\tau_1 = 1/k_1$ augmente avec la puissance d'excitation. Ici, la relaxation est retardée de 360 fs à 970 fs lorsque que la puissance d'excitation passe de $6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ à $60 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Nous pouvons noter que la température finale obtenue n'est pas la même pour toutes les puissances d'excitation. Ceci est dû à d'autres processus de relaxation ayant lieu à des puissances d'excitation importantes et qui seront discutés ensuite.

Cette première étape de relaxation peut être associée à un processus de relaxation via l'émission de phonons optiques. En effet, celle-ci est clairement retardée à forte puissance d'excitation par le phénomène de « hot phonon bottleneck », par lequel les porteurs de charge peuvent être réexcités à plus haute énergie par réabsorption de ces phonons (*cf* **Section 3.3**). Cette étape ne modifie pas le nombre de paires électron-trou et donc l'amplitude (l'aire) du signal de PIB varie peu (spectres EAS_1 et EAS_2 Figure 3.10a et Figure 3.12a). Cette étape correspond à des temps de plusieurs centaines de femtosecondes à quelques picosecondes maximum pour les plus hautes densités d'excitation, en accord avec les résultats obtenus dans le groupe de R. Schaller publiés en 2019 sur les nanocristaux de pérovskite halogénée [88].

Après avoir validé l'analyse globale pour l'étude de la relaxation des nanostructures de FAPbI_3 , nous avons ensuite pu comparer l'évolution des temps associés à cette première étape de relaxation, $\tau_1 = 1/k_1$, pour différentes énergies d'excitation initiales et pour les deux échantillons à géométries différentes (nanoplaques versus nanocristaux cubiques). En excitant l'échantillon avec des photons d'énergie plus grande, la température initiale des porteurs de charge augmente. A basse puissance d'excitation, le temps de relaxation est légèrement plus long pour les nanoplaques de FAPbI_3 , il est de 410 fs environ pour une excitation à 520 nm, alors qu'il était de 360 fs pour une pompe accordée à 630 nm : pour un excès d'énergie plus grand, le système met plus longtemps à relaxer. Cependant, si nous prenons en compte le taux global de perte

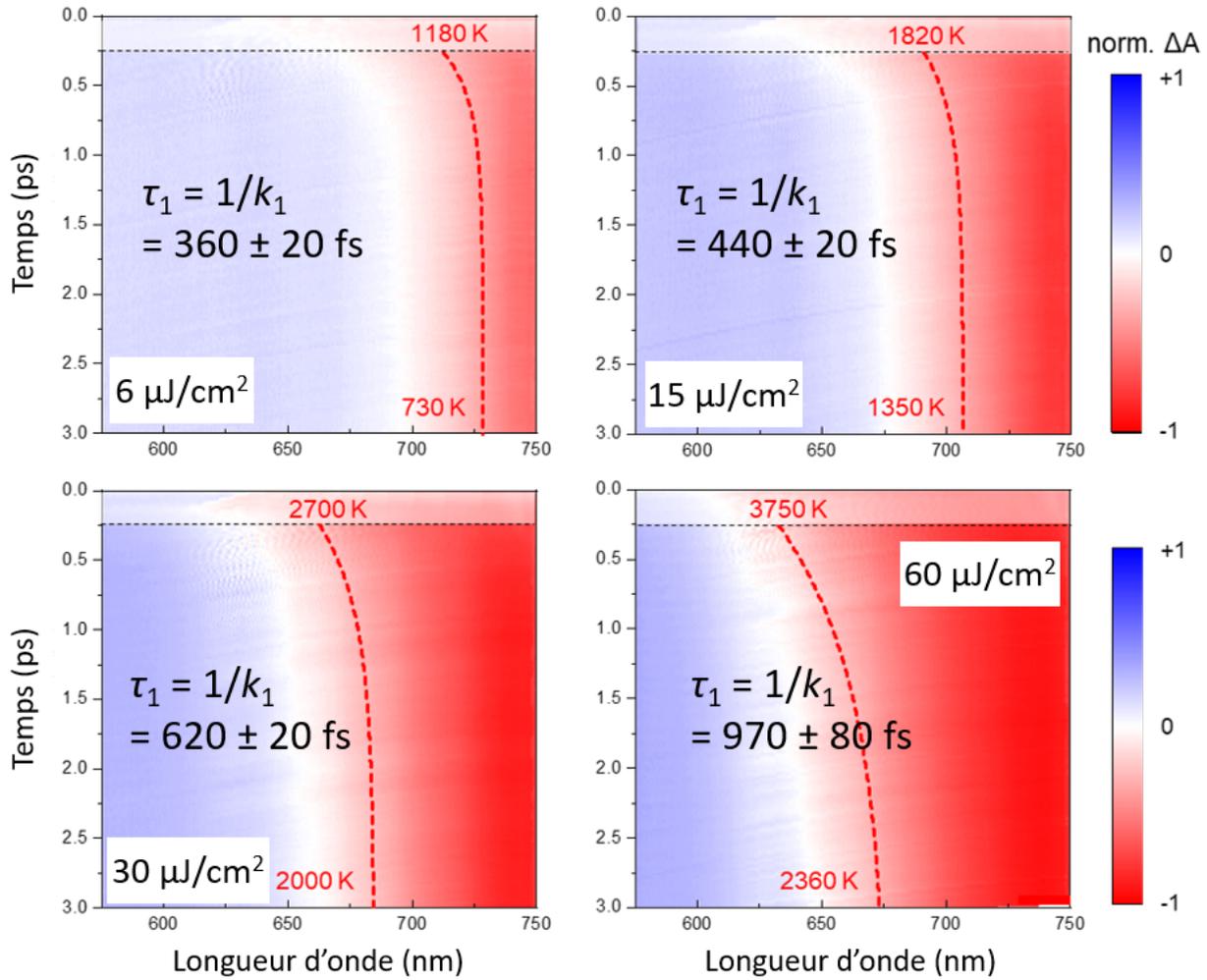


FIGURE 3.11 – Cartes 2D d’absorption transitoire à temps courts, mesurées pour les nanoplaques de FAPbI₃ à différentes puissances d’excitation à 630 nm. L’évolution de la température des porteurs de charge extraite par analyse globale avec la constante k_1 et la température initiale et finale obtenue à partir de EAS1 et EAS2, est représentée par la ligne en pointillés rouges correspondant à $k_B T_c + E_{\text{eff}}$.

d’énergie (« global energy loss rate » en anglais), défini par $(h\nu - E_g)/\tau_1$, en eV.ps⁻¹, il est quasiment deux fois plus grand pour une excitation à 520 nm (1.9 eV/ps, excès d’énergie 760 meV) qu’à 630 nm (1.0 eV/ps, excès d’énergie 350 meV). Ces résultats sont consistants avec ceux obtenus pour les film de pérovskite massifs [71]. Pour la plus haute puissance d’excitation, le taux global de perte d’énergie diminue jusqu’à 0.33 eV/ps.

Dans le cas de l’échantillon de nanocristaux de FAPbI₃ cubiques excités à 650 nm (excès d’énergie 240 meV), le temps de relaxation obtenu est de 240 fs environ, ce qui correspond à 0.99 eV/ps. Les résultats similaires des nanocristaux cubiques excités à 650 nm et ceux des nanoplaques excités à 630 nm tendent à montrer que la forme ne modifie pas drastiquement les propriétés de relaxation dans ce système à confinement faible.

3.4.3 Décorrélation des processus de relaxation et de recombinaison

Comme la température des porteurs de charge continue d’évoluer sur des échelles de temps plus longues (dizaines à plusieurs centaines de picosecondes, cf Figure 3.9b), des mesures ont également été réalisées sur

des temps plus longs, jusqu'à plusieurs nanosecondes, notamment afin de couvrir l'ensemble des dynamiques de relaxation retardées à plus haute puissance d'excitation. Nous avons utilisé l'analyse globale, toujours avec un modèle séquentiel, en utilisant cette fois-ci 3 composantes cinétiques et spectrales au lieu de deux pour un bon ajustement des données (Figure 3.12b).

Pour le modèle séquentiel d'analyse globale, l'équation est alors modifiée par la forme générale comme suit :

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n EAS_i(\lambda) \cdot M_i(t) - EAS_i(\lambda) \cdot M_{i-1}(t) \quad (3.6)$$

avec $M_0(t) = 0$ et $M_i(t)$ comme défini précédemment pour $i \geq 1$. Ici $n=3$.

Ces trois composantes dynamiques et spectrales ont permis de mettre en évidence plusieurs étapes dans le processus de relaxation total jusqu'aux bords de bande, qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de picosecondes. Une partie des résultats obtenus sur une plage temporelle de 200 ps est présentée Figure 3.12. Le tableau 3.1 récapitule l'ensemble des cinétiques obtenus par analyse globale pour des scans mesurés sur une plage de 200 ps, par pas de 1 ps et sur une plage de 3 ns, par pas de 20 ps.

Puissance d'excitation ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	Mesures sur 200 ps (moyen)			Mesures sur 3 ns (long)		
	$EAS_1 \Rightarrow EAS_2$ $\tau_{1,m}$ (ps)	$EAS_2 \Rightarrow EAS_3$ $\tau_{2,m}$ (ps)	$EAS_3 \Rightarrow 0$ $\tau_{3,m}$ (ps)	$EAS_1 \Rightarrow EAS_2$ $\tau_{1,l}$ (ps)	$EAS_2 \Rightarrow EAS_3$ $\tau_{2,l}$ (ps)	$EAS_3 \Rightarrow 0$ $\tau_{3,l}$ (ps)
6	$0,3 \pm 1$	$42,9 \pm 1$	(> 200 ps)	82 ± 20	597 ± 20	(> 3000 ps)
15	$4,9 \pm 1$	$34,5 \pm 1$	(> 200 ps)	63 ± 20	517 ± 20	(> 3000 ps)
30	$4,3 \pm 1$	$29,4 \pm 1$	(> 200 ps)	59 ± 20	635 ± 20	(> 3000 ps)
60	$3,6 \pm 1$	$25,1 \pm 1$	(> 200 ps)	59 ± 20	811 ± 20	(> 3000 ps)

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des composantes temporelles obtenues par analyse globale des dynamiques de nanoplaques de FAPbI₃ excitées à 630 nm.

Les temps associés à l'évolution de EAS_1 vers EAS_2 , τ_1 , sur la plage temporelle intermédiaire (200 ps) est sub-picoseconde pour la plus faible puissance d'excitation et de plusieurs picosecondes à partir de $15 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. La valeur est ici limitée par le pas utilisé pour la mesure. A faible puissance d'excitation, ce temps correspond plutôt bien à la première étape de relaxation discutée dans la partie précédente. Cependant, à plus haute puissance d'excitation, nous pouvons observer d'une part que τ_1 n'est plus sub-picoseconde et d'autre part que sa valeur diminue avec la puissance d'excitation. Cette diminution est corrélée à une accélération des temps τ_2 d'une dizaines de picosecondes. Lors de ces dynamiques picosecondes et dizaines de picosecondes, nous pouvons clairement observer un changement d'amplitude du signal de PIB en même temps qu'une perte de signal à haute énergie, caractéristique d'une diminution de la température globale des porteurs de charge. Cette seconde étape de relaxation fait donc intervenir un changement de population sur une gamme de plusieurs picosecondes à plusieurs dizaines de picosecondes, visible sur la Figure 3.12a (évolution de EAS_1 à EAS_2 et de EAS_2 à EAS_3). Pour la plage temporelle encore plus longue, de 3 ns, nous pouvons observer une réduction du signal de PIB sur plusieurs dizaines de picosecondes, sur plusieurs centaines de picosecondes et sur quelques nanosecondes (Figure 3.12c, à corrélérer aux temps du tableau 3.1 obtenus sur 3 ns). Cependant, en normalisant le signal ΔA à -1, nous pouvons voir que le changement de pente à haute énergie a lieu entre EAS_1 et EAS_2 , soit sur plusieurs dizaines de picosecondes uniquement (Figure 3.12, encart). Par ailleurs,

l'évolution des temps τ_2 sur la plage temporelle la plus longue est plutôt anti-corrélée avec l'évolution des temps τ_1 : ils ont tendance à augmenter avec la puissance d'excitation.

Les dynamiques sur quelques picosecondes à plusieurs dizaines de picosecondes (voir centaines de picosecondes) mesurées ont alors été associées au processus de recombinaison Auger qui intervient uniquement à des densités de porteurs de charge élevées : une paire électron-trou, en se recombinant, transfère son énergie à porteur de charge qu'elle rencontre. Ce dernier est alors réexcité à haute énergie. Le terme de réexcitation Auger (« Auger reheating ») est utilisé dans la littérature. Ce processus implique un retardement des dynamiques de relaxation sur plusieurs ordres de grandeurs par rapport à la première étape de relaxation via les phonons optiques. Comme la recombinaison Auger se produit à haute puissance d'excitation, il est intéressant de pouvoir décorrélérer ce phénomène de réexcitations avec les effets de « hot phonon bottleneck ». L'analyse globale, avec le changement d'amplitude du signal de PIB associé à un changement de population nous permet donc de séparer les temps caractéristiques de ces deux processus.

L'évolution de l'amplitude du signal de PIB sur plusieurs centaines de picosecondes à plusieurs nanosecondes est elle associée à la recombinaison des paires électron-trou. Etant donnée le faible confinement quantique dans les nanoplaques de FAPbI₃, cette recombinaison devrait être « non géminée », c'est à dire faisant intervenir un électron et un trou qui ne sont pas issus de la même paire (créés par l'absorption de différents photons). Dans ce cas, la recombinaison attendue est de type « bimoléculaire », donc non exponentielle, et les temps caractéristiques devraient être fortement dépendant de la puissance d'excitation [92]. Ici, le fait que les temps longs à quelques nanosecondes et plusieurs centaines de picosecondes augmentent avec la puissance d'excitation est contre intuitif. Cela montre la très forte relation entre les constantes k_i consécutives (i et $i+1$) obtenues pour chaque analyses. Ainsi, la composante à plusieurs centaines de picosecondes et celle nanoseconde, « compensent » les composantes pico- et centaines de picosecondes. En effet, la recombinaison non radiative Auger a une dépendance plus forte avec la densité de porteurs (et donc la puissance d'excitation) que la recombinaison radiative puisqu'il s'agit d'un processus faisant intervenir 3 corps (recombinaison tri-moléculaire).

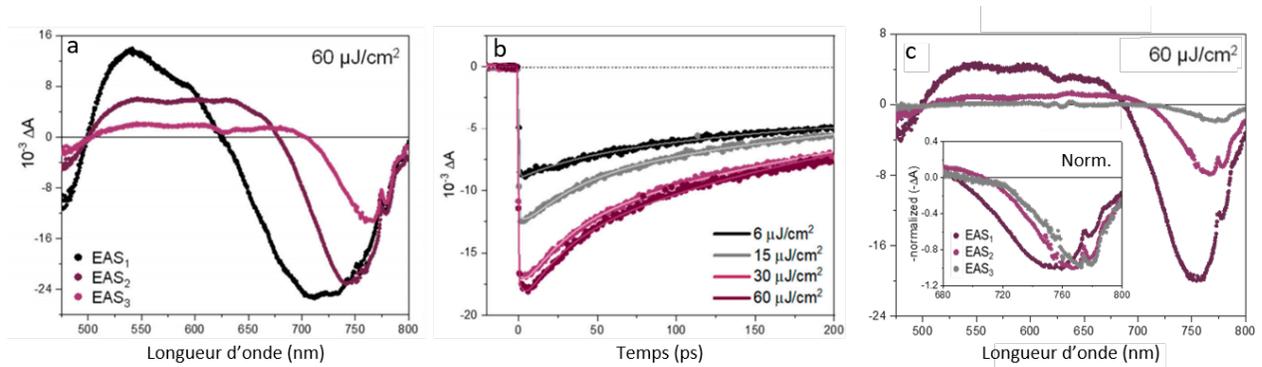


FIGURE 3.12 – Résultats de l'analyse globale sur les dynamiques des nanoplaques de FAPbI₃ aux temps longs. a) Spectres associés aux cinétiques de relaxation typiques, EAS₁, EAS₂ et EAS₃, obtenus par analyse globale pour la plus grande puissance d'excitation, sur 200 ps. Les décroissances temporelles expérimentales pour les différentes puissances d'excitation sont présentées en b), avec les courbes d'ajustement correspondantes (lignes pleines). c) EAS₁, EAS₂ et EAS₃, obtenus par analyse globale pour la plus grande puissance d'excitation, sur une plage de 3 ns. Encart : spectres normalisés à $\Delta A = -1$.

3.4.4 Conclusion

Les dynamiques de relaxation des porteurs chauds, après photo-excitation au-dessus du gap d'un matériau, sont classiquement étudiées avec l'évolution de la température moyenne des porteurs de charge, T_c , au cours du temps. Seulement, la détermination de cette température par ajustement des spectres d'absorption transitoire ou de photoluminescence résolue en temps n'est pas toujours évidente et peut s'avérer problématique. En particulier, la valeur obtenue sur les spectres transitoires de TA ou de TR-PL peut être fautive si l'échantillon présente de la dispersion inhomogène comme c'est le cas ici pour les nanoplaques de FAPbI₃. De plus, un élargissement symétrique du signal (de PIB ou PL) correspondant au bord de bande est classiquement observé à haute puissance d'excitation qui augmente le couplage entre porteurs de charge. Finalement, le recouvrement spectral de plusieurs types de signaux (PIB avec signaux dus au décalages Stark) modifie également la forme de la queue à haute énergie qui permet d'extraire T_c .

Dans ces conditions, l'analyse globale est un outil très pratique pour déterminer les changements spectraux (et d'amplitude) liés aux dynamiques de relaxation. Ici nous avons utilisé le programme libre Glotaran. Celui-ci impose des cinétiques exponentielles qui simulent très bien les données expérimentales, bien que les processus mis en jeu fassent intervenir des dynamiques plus compliquée (*cf* **Section 3.3**). Nous obtenons ainsi des constantes de temps de processus « physiques », mais dont la valeur exacte est à interpréter avec précaution. Là où cette analyse devient intéressante, c'est qu'elle permet de corrélérer dans les dynamiques des changements spectraux (avec la population des états au-dessus du gap) avec des changements ou non d'amplitude. Ainsi à haute puissance d'excitation, nous pouvons assez clairement séparer les effets de « hot phonon bottleneck » classiques sur le ralentissement de la relaxation, aux effets de ré-excitation Auger. Le premier effet modifie les dynamiques jusqu'à la picoseconde environ, en accord avec observations faites par l'équipe de RICHARD SCHALLER [88].

À faible puissance d'excitation, nous retrouvons des temps de relaxation similaires à ceux mesurés dans les matériaux pérovskite massifs (plusieurs centaines de femtosecondes). Nous n'observons donc pas d'effet phonon bottleneck intrinsèques. Ceci est dû au confinement faible dans ces nanoplaques, qui ne permet pas une discrétisation des niveaux d'énergie suffisante. L'ensemble de ces résultats ont été publiés dans un article invité dans *Nanomaterials* [51].

3.5 Relaxation des excitons dans les NPLs de pérovskite à confinement fort

Dans la section précédente nous avons vu que les résultats sur la relaxation des porteurs de charge chauds dans les nanostructures de FAPbI₃ à confinement faible ressemblent à ceux obtenus pour les matériaux massifs, films de FAPbI₃ et MAPbI₃. Dans la toute première publication sur la relaxation dans les nanocristaux de pérovskite halogénée de MAPbBr₃, l'équipe de T.C. SUM assurait voir de l'effet phonon bottleneck intrinsèque en comparant des nanocristaux de 5 à 11 nm de côté [84]. Cependant, l'énergie d'excitation utilisée pour ces mesures était toujours la même (3,1 eV, second harmonique du TiSa), alors que le gap des nanocristaux variait de 2,39 à 2,44 eV. Or nous avons vu dans la section précédente que la température initiale changeait les dynamiques de relaxation. Ainsi, le taux global de perte d'énergie reste très similaire dans cette étude. Par ailleurs, une autre équipe, celle de KAIFENG WU, n'a pas mis en évidence de différence de relaxation pour une grande gamme de tailles de nanocristaux de CsPbBr₃, notamment lorsqu'un confinement quantique bien plus importants était obtenu (tailles de 2,6 à 6,2 nm) [87].

D'un autre côté, quelques études sur la relaxation des excitons chauds existaient déjà dans la littérature sur les films de pérovskite 2D d'une monocouche ($n=1$, épaisseur 0,6 nm environ), soit en fort confinement quantique et diélectrique. Les résultats sur les valeurs de la relaxation étaient alors très diverses : moins de 150 fs pour l'équipe de JEAN-SÉBASTIEN LAURET (Univ. Paris-Saclay) [93] et 360-400 fs pour le groupe de XIAOYANG ZHU (Columbia Univ., Etats Unis) [94]. Dans les deux cas l'énergie d'excitation était assez différente, bien que toujours dans le continuum d'énergie, ce qui explique difficilement la si grande variation de temps caractéristiques rapportés. Au début de la thèse de Carolina, à notre connaissance un seul article seulement présentait des mesures de dynamiques ultrarapides (sub-picoseconde) dans les nanoplaquettes colloïdales de pérovskite 2D. Dans cette étude, le groupe de JOCHEN FELDMANN (LMU, Munich, Allemagne) a comparé les dynamiques de relaxation de nanoplaquettes de 3 monocouches ($n=3$) avec celles de nanoplaques de MAPbI₃ à confinement faible [95]. Au lieu de l'effet bottleneck intrinsèque attendu, les auteurs rapportent une relaxation plus rapide dans les NPLs à confinement fort et, qui plus est, indépendante de la puissance d'excitation (absence d'effet de hot phonon bottleneck). A noter que dans les films de pérovskite 2D, un groupe chinois (J. DING & co., Univ. de Jiangsu) semblait montrer qu'au contraire les effets de hot phonon bottleneck étaient exaltés dans les structures 2D de pérovskite halogénée [96].

Dans cette section nous présentons les résultats obtenus sur la relaxation des excitons chauds dans les nanoplaquettes de pérovskite 2D d'halogénure de plomb. Les effets du confinement et de la composition sont clairement observés, en étudiant des NPLs d'épaisseur contrôlée ($n=1$ à 3) et composées de cations et ligands différents, grâce aux développements de synthèse présentés **Partie 3.2.3**. Nous montrons que le choix de la méthode d'analyse est essentiel dans ces systèmes 2D à confinement fort présentant un large caractère excitonique et nous permet de rationaliser nos résultats par rapport aux divergences des travaux de la littérature.

3.5.1 Modèle de relaxation : effets Stark et blanchiment photo-induit

Les différentes NPLs d'iodure de plomb synthétisées au LIDYL ont été étudiées par absorption transitoire femtoseconde, avec excitation au-dessus de la bande interdite, afin de mesurer les temps de relaxation excitonique et de mettre en évidence les effets de confinement et de la composition. Nous avons commencé par les NPLs au formamidinium, FAPI, de 2 monocouches ($n=2$). Les résultats expérimentaux à basse puissance d'excitation sont présentés Figure 3.13a. En excitant à 400 nm, nous induisons un excès d'énergie par rapport au gap optique de près de 950 meV. Les spectres de TA sont dominés par un signal négatif de forte amplitude,

centré autour de 576 nm, ce qui correspond à l'énergie de la première transition excitonique. L'amplitude de ce dernier n'augmente pas au cours du temps, comme nous pourrions nous y attendre avec la relaxation au bord de bande, au contraire elle diminue. Deux signaux positifs entourent ce signal négatif. Ils apparaissent instantanément après l'apparition de la pompe et persistent bien après la durée du recouvrement pompe-sonde. A des temps plus longs (> 300 fs), le signal positif de faible énergie devient plus faible. Les spectres ne changent plus de forme après quelques picosecondes, mais seulement en amplitude (mesures jusqu'à plusieurs nanosecondes) et sont indépendants de l'énergie initiale de l'excitation (mesures après excitation à 400, 515 et 580 nm).

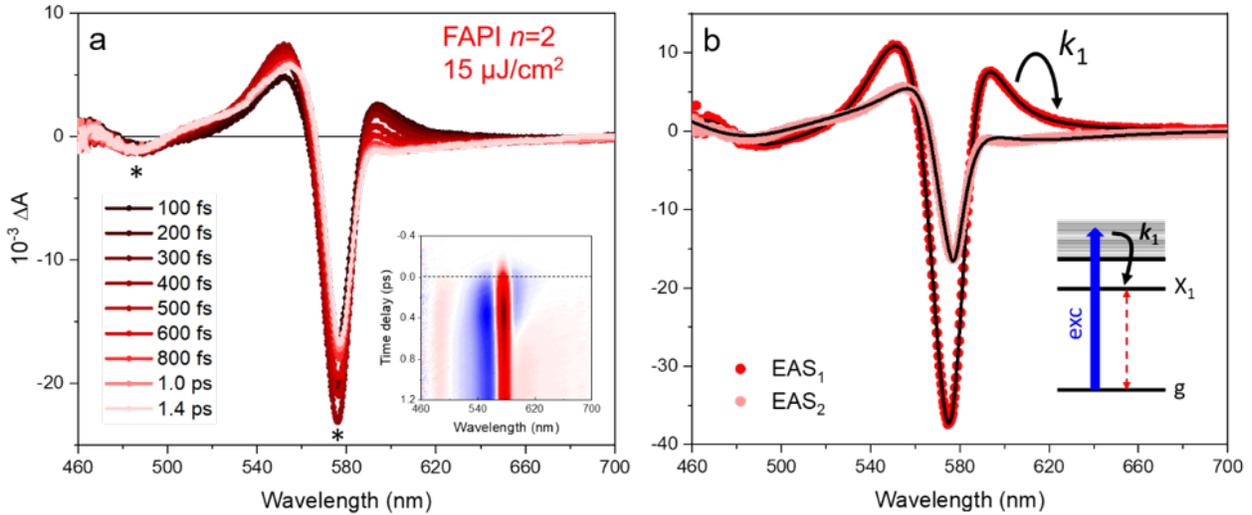


FIGURE 3.13 – (a) Evolution des spectres d'absorption transitoire de NPLs FAPI $n=2$ à faible puissance d'excitation pendant la relaxation de l'exciton (excitation pompe à 400 nm). La position des deux transitions excitoniques est marquée d'un astérisque (*). Encart : carte 2D de TA correspondante après correction du chirp. (b) Spectres associés (EAS, points rouges et roses) obtenus par analyse globale en utilisant un modèle séquentiel à 2 composantes. Le taux k_1 caractérise le processus de relaxation. Les EAS ont été ajustés (courbes noires) en modélisant le changement d'absorption en termes d'amplitude, énergie centrale et largeur des transitions excitoniques. Le schéma de la relaxation après excitation dans les états continue est illustré en encart.

Nous avons utilisé l'analyse globale afin d'ajuster nos données expérimentales. Nous utilisons un modèle séquentiel à deux composantes, qui pourrait correspondre à l'évolution d'un état chaud, vers l'état relaxé (X_1), comme illustré en encart Figure 3.13b. Nous obtenons les spectres initiaux EAS_1 et finaux EAS_2 Figure 3.13b. En observant le spectre initial EAS_1 (en rouge), nous pouvons voir que sa forme globale conduit à une dérivée seconde d'une fonction lorentzienne. Un ajustement (ligne noire), correspondant à une différence entre deux fonctions Lorentz nous montre que le spectre EAS_1 est dû essentiellement à un élargissement de plus de 30% de la largeur de la transition excitonique du bandedge, sans réduction de son amplitude (absence de blanchiment photo-induit). Il est donc caractéristique d'un effet Stark induisant un déplacement de la fréquence de transition à la fois vers le bleu et vers le rouge. Comme celui-ci est observé bien après la durée de l'impulsion pompe (environ 100 fs), il ne s'agit pas d'un effet Stark optique (c.à.d induit par la pompe), mais d'un effet Stark induit par le champ électrique d'une population d'état d'énergie plus élevé au sein du système.

La forme de dérivée seconde par rapport à un signal Stark classique induisant une dérivée première (décalage spectral dans un seul sens) peut être rationalisée ainsi : Le dipôle de la transition au niveau du bandedge est dans le plan [97]. Un champ électrique dans le plan (donc parallèle au dipôle) induit une légère séparation spatiale de la fonction d'onde de l'électron et du trou, réduisant l'énergie de liaison de l'exciton. Ceci déplace la transition vers les hautes énergies. D'un autre côté, un champ électrique dans la direction

perpendiculaire au plan, soit suivant l'épaisseur du puits quantique, est connu pour induire un décalage vers les basses énergies (effet QCSE, de l'anglais quantum confined Stark effect) [27-28]. Or, une excitation bien au-dessus du gap, dans le continuum d'états, n'induit pas de photo-sélection des NPLs à l'excitation (orientation aléatoire). Statistiquement, le champ interne ressenti est à la fois dans le plan pour certaines NPLs et hors plan pour d'autres, induisant ainsi cet effet d'élargissement d'ensemble.

Par analyse globale, nous trouvons que EAS_1 décroît exponentiellement au cours du temps alors que EAS_2 gagne de l'amplitude, avec un temps caractéristique de 270 fs. Contrairement à EAS_1 , la forme globale d' EAS_2 ressemble plus à une dérivé première correspondant à un décalage vers les hautes énergies, mais asymétrique car l'amplitude du signal négatif est bien plus important que celui du signal positif. Un ajustement montre que EAS_2 implique un changement d'amplitude comparable au décalage spectral. Etant associée au système relaxé (dans son premier état excité X_1), EAS_2 doit présenter du signal de blanchiment photoinduit (PIB), négatif, au niveau de la transition excitonique. Cependant, la population de l'état X_1 induit toujours un effet Stark, mais maintenant uniquement avec le champ dans le plan, soit parallèle au moment de dipôle de la première transition excitonique.

L'évolution de EAS_1 vers EAS_2 caractérise donc la dynamique de relaxation de l'exciton chaud. En excitant à 515 nm, nous obtenons le même temps de relaxation de 270 fs environ. Ceci montre que les dynamiques de l'exciton chaud sont limitées par l'étape de relaxation entre états discrets excitoniques ($X_2 \rightarrow X_1$), et non pas par la relaxation interne au sein du continuum d'états comme J. Feldmann et ses co-auteurs ont analysée, par la méthode classique de l'évolution temporelle de la queue à haute énergie au niveau de la deuxième transition excitonique [95].

Il est important de noter ici que la première transition excitonique est discrète et éloignée du continuum d'états par l'énergie de liaison de l'exciton qui est de plusieurs centaines de milliélectron-volts. Ainsi, aucune queue à haute énergie dans le signal de PIB ne peut être observée (ni ajustée) en raison de l'absence de niveaux d'énergie continus juste au-dessus de la bande interdite optique, contrairement à l'étude de Ding & co. [96]. Les signaux Stark étant très importants dans les spectres d'absorption transitoire des NPLs et pérovskites 2D en général, ils empêchent de suivre la croissance du signal de PIB au niveau du bord de bande. Ces derniers peuvent donc prêter à confusion, l'ensemble de ces signaux pourrait être mal interprété et indiquer à tort une relaxation ultrarapide de l'ordre de la résolution temporelle de l'expérience [93].

3.5.2 Evolution avec la puissance d'excitation (« hot phonon bottleneck effect »)

Nous avons vu dans la section précédente que les temps de relaxation pouvaient être fortement dépendants de la densité d'excitation, lorsque celle-ci permet de générer plus d'une excitation par nanostructure (effet hot phonon bottleneck et re-excitation Auger). Nous avons réalisé les mêmes mesures que précédemment en augmentant la puissance d'excitation de quelques microjoules/cm² à plusieurs centaines de microjoules/cm². Ces densités d'excitation peuvent être converties en nombre moyen d'excitons photo-créé par NPLs, N_{exc} (1 photon absorbé = 1 exciton créé) par la formule suivante :

$$N_{exc} = \sigma(\lambda_{exc}) j \quad (3.7)$$

où σ est la section efficace d'absorption d'une NPLs à la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} , en cm², et j est la densité de photons (nombre de photons/cm², soit la puissance d'excitation (en J/cm²) divisée par l'énergie d'un photon (hc/λ_{exc} , en Joules, avec h la constante de Planck et c la célérité de la lumière).

Pour déterminer la section efficace d'absorption, nous avons fait le produit du coefficient linéaire d'absorption donné dans la littérature (α en cm^{-1}) par le volume de la nanostructure (V , en cm^3), déterminé à partir des images de microscopie électronique à transmission. Enfin, afin de comparer nos différents résultats entre eux et par rapport à la littérature, nous avons renormalisé le nombre d'excitons photocréés par la section 2D de la nanostructure. Nous obtenons un nombre moyen d'excitons par unité de surface de l'ordre de 10^{12} à 10^{14} cm^{-2} , correspondant à une distance inter-excitonique moyenne de 10 à 1 nm.

Pour les NPLs FAPI $n=2$, les résultats à haute densité d'excitation sont présentés Figure 3.14. A haute puissance d'excitation, l'analyse globale donne un meilleur ajustement lorsque 3 composantes sont utilisées au lieu d'une, la première EAS_0 , ayant un temps de vie caractéristique $\tau_0=1/k_0$ de la durée de l'impulsion (typiquement 100 fs). Elle peut être dû à des effets Stark optique (induit par le champ de la pompe), ou à la réponse du solvant qui ne devient plus négligeable devant le signal des NPLs. Cependant, l'ajustement avec 2 ou 3 composantes ($2k$ ou $3k$) donne des dynamiques de relaxation similaires (Figure 3.14b), ainsi que des spectres quasi-identiques (Figure 3.14a, courbes pleines versus courbes en pointillés). Les traces temporelles au niveau du bandedge et du signal Stark à basse énergie sont présentées Figure 3.14c et d, respectivement, avec leur ajustement (courbes pleines). Nous pouvons apprécier un bon ajustement des données expérimentales.

L'effet de hot phonon bottleneck est clairement observé Figure 3.14b, avec le ralentissement de la relaxation dès plusieurs dizaines de microjoules/ cm^2 , passant de 270 fs à presque 1 ps. Nous verrons dans la **Section 3.6** que les recombinaisons multiexcitoniques de type Auger ont lieu sur plusieurs picosecondes pour les densités d'excitation les plus élevées. Ces résultats sont donc en contradiction avec ceux de Feldmann & co. [95] qui ne semblaient pas voir l'effet de l'augmentation de la puissance sur les dynamiques de relaxation des NPLs colloïdales.

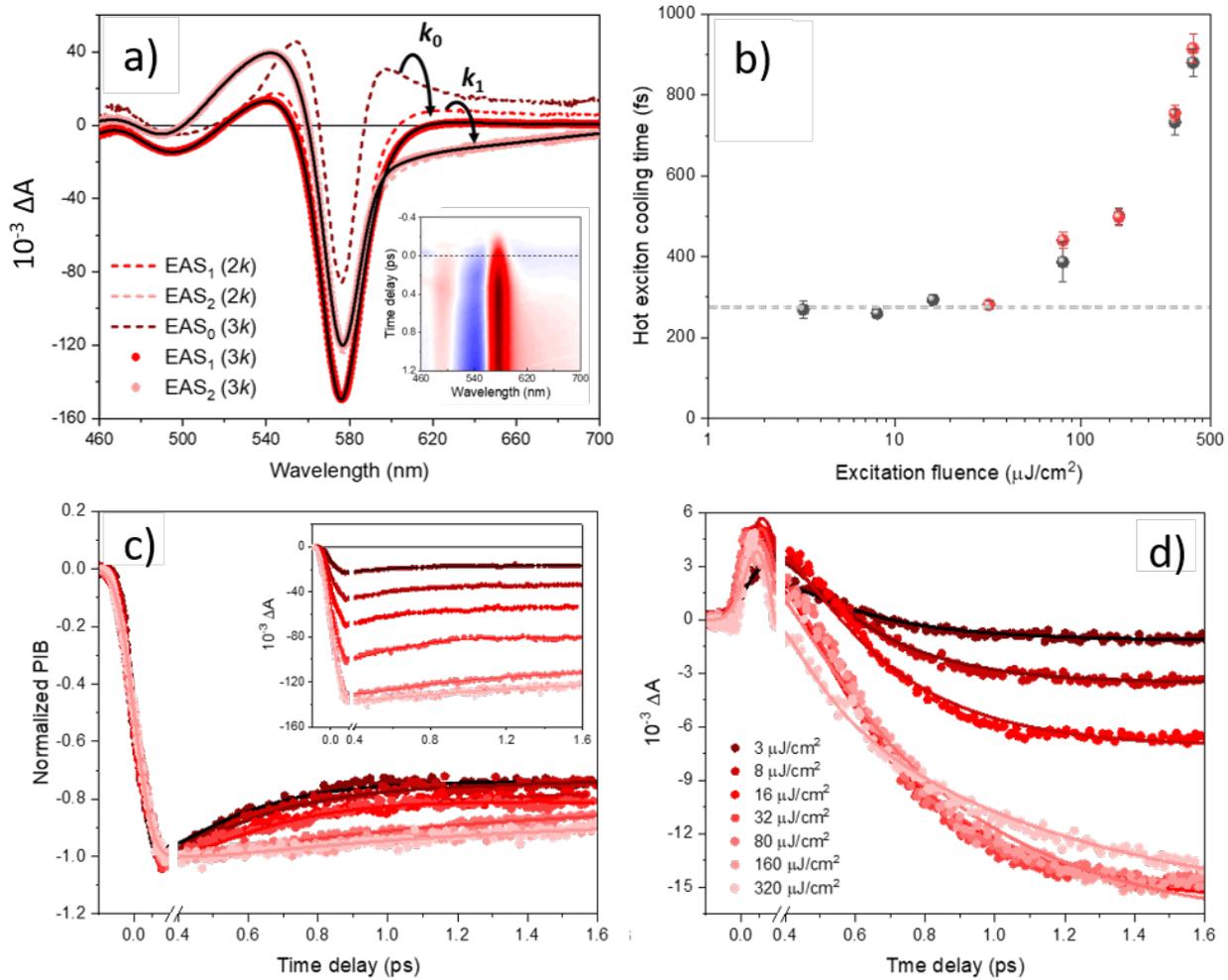


FIGURE 3.14 – Relaxation des excitons dans les NPLs FAPI $n=2$ à haute puissance d’excitation à 400 nm. a) EASs obtenu après analyse globale à 2 (points) ou 3 (courbes en pointillées) composantes pour une puissance d’excitation de $320 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. La carte 2D expérimentale est présentée en encart. La relaxation est donnée par le passage de EA_1 à EAS_2 (taux k_1). b) Temps de relaxation déterminés à partir de l’analyse globale des données expérimentales, avec 2 ou 3 composantes (points noirs et rouges, respectivement), pour plusieurs densité d’excitation. Le temps de relaxation intrinsèque (en absence d’effet de hot phonon bottleneck) est visible avec le trait horizontal en pointillés. c) et d) Traces temporelles (points) et courbes d’ajustement par analyse globale en fonction de la densité d’excitation, normalisées ou pas, au niveau du bandedge et du signal à faible énergie.

3.5.3 Effets de la composition et de l’épaisseur des nanoplaquettes sur le temps de relaxation

Alors que la séparation entre les niveaux d’énergie est bien plus importante que l’énergie typique des modes de vibration phononiques LO (11-17 meV [40]), nous n’observons pas d’effet « phonon bottleneck » intrinsèque pour les NPLs de FAPI, lorsque nous comparons le temps de relaxation intrinsèque reproduit sur plusieurs échantillons de synthèses différentes, à celui mesuré pour les nanoplaques FAPbI_3 : dans le cas des NPLs FAPI $n=2$, le taux global de perte d’énergie est de 3,5 eV/ps alors qu’il était de 1 à 1,9 eV/ps pour les nanoplaques épaisses. L’absence d’effet de phonon bottleneck intrinsèque pourrait s’expliquer par la présence d’autres chemins de relaxations ultrarapides que l’émission de phonons LO, par un couplage plus importants à ces phonons ou à de nouveaux modes de vibration. En revanche, les effets de « hot phonon bottleneck »

sont toujours présents dans les structures à confinement fort, avec l’augmentation importante des temps de relaxation à forte puissance d’excitation.

Afin d’étudier plus en détail le processus de relaxation dans ces systèmes 2D à confinement fort et d’essayer d’en comprendre le mécanisme, nous avons ensuite étudié des nanoplaquettes de compositions différentes à une épaisseur donnée ($n=2$, au FA^+ , MA^+ et Cs^+) et de différentes épaisseurs ($n=1$, $n=2$ et $n=3$).

Effet du confinement sur les dynamiques de relaxation.

Les spectres de TA à basse puissance pour les différentes épaisseurs sont présentés Figure 3.15, avec en encart le résultat de l’analyse globale. Les résultats des ajustements donnent des temps de relaxation reproductibles d’une expérience à une autre, sauf dans le cas de $n=1$ dont les échantillons sont moins stables dans le temps (présence de signaux de diffusion dus à l’agrégation), et ce malgré la circulation de l’échantillon pendant la mesure. Le temps de relaxation intrinsèque le plus court est obtenu pour ce dernier échantillon, $n=1$, avec 190 fs, alors que le temps le plus long est obtenu pour les NPLs MAPI $n=3$, avec 370 fs. Les résultats pour MAPI $n=2$ et FAPI $n=2$ sont similaires (270-280 fs). En terme de taux global de perte d’énergie, les NPLs $n=1$ et $n=2$ présentent des valeurs similaires (3,5 eV/ps), alors qu’il diminue jusqu’à un minimum de 2,9 eV/ps pour $n=3$. Pour les nanoplaques de MAPbI_3 en confinement très faible (épaisseur non déterminée mais $E_g=1,62$ eV) étudiées par Feldmann & co., le taux à plus basse puissance d’excitation était de 0,9 eV/ps après excitation à 400 nm (détermination par la méthode classique) [95]. Nos résultats confirment donc que la relaxation est plus efficace pour des épaisseurs les plus fines.

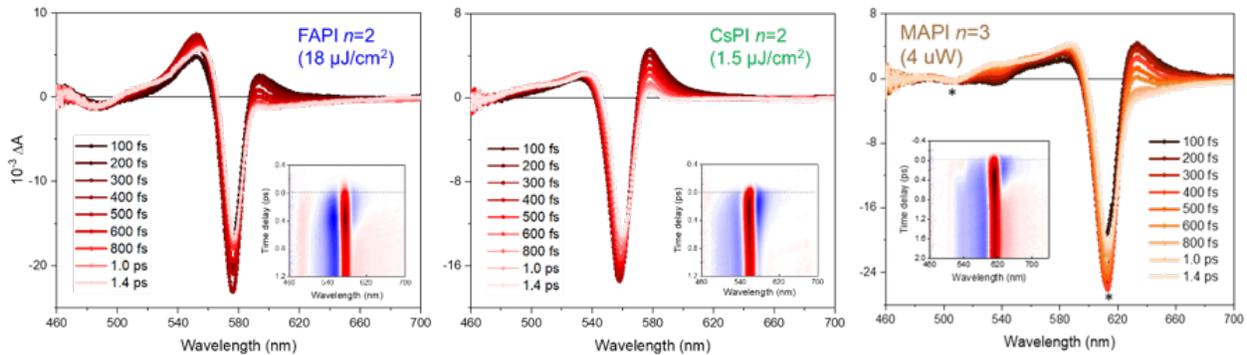


FIGURE 3.15 – Spectres transitoires femtoseconde après excitation à faible puissance à 400 nm de NPLs de pérovskite 2D de différentes compositions ($A^+ = \text{FA}^+$, Cs^+ ou MA^+) et de différentes épaisseurs ($n=2$ ou $n=3$). La carte 2D (longueur d’onde de détection/ délai pompe-sonde) est présentée en encart.

Effet de la composition avec les NPLs au Cs et rôle des ligands de surface.

Il y a un chemin de relaxation ultrarapide dans les NPLs de pérovskite qui est d’autant plus efficace que le confinement est important. Afin d’examiner le rôle de modes de vibration internes et externes dans le mécanisme de relaxation, nous pouvons comparer à la fois le temps de relaxation intrinsèque (c’est à dire à basse puissance d’excitation) et l’amplitude de l’effet de hot phonon bottleneck à haute puissance d’excitation.

Tout d’abord nous avons poursuivi notre étude en mesurant la relaxation dans les NPLs au césium : CsPI $n=2$. Théoriquement, il a été montré que le couplage aux phonons optiques pouvait être réduit avec les interactions limitées entre les cations Cs^+ et le réseau Pb-X par rapport aux interactions avec les cations organiques, FA^+ et MA^+ [98]. Par ailleurs, dans les matériaux de pérovskite halogénée massifs, le groupe de

ARTEM BAKULIN (Imperial College London, Royaume Unis) a mis en évidence expérimentalement le rôle des modes de vibration interne des cations A^+ dans la relaxation : les pérovskites dites « toutes inorganiques » au césium présentent un effet de hot phonon bottleneck amplifié à cause de leur densité de mode de vibration réduite [74]. Enfin, la nature des cations pourrait également influencer le processus de relaxation en modifiant le caractère polaronique du système (jouerait sur le temps de formation des polarons ainsi que sur leur taille) [74, 99] et/ou en modifiant la conductivité thermique du matériau ce qui alors pourrait impacter le processus d’up-conversion de phonons acoustiques [73].

Les résultats pour les NPLs CsPI $n=2$ sont présentés Figure 3.16a, avec ceux pour FAPI et MAPI de la même épaisseur. Le temps de relaxation intrinsèque pour CsPI est clairement plus long, de 350 à 370 fs. A noter que pour FAPI et MAPI $n=2$, nous pouvons comparer directement le temps de relaxation en fonction de la puissance d’excitation pour un nombre de monocouches donné car le coefficient d’absorption linéaire à 400 nm est similaire pour ces deux matériaux ($\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Ainsi, la densité d’excitons photocréés par unité surfacique est indépendante de la taille latérale de ces NPLs. Le coefficient α pour CsPbI₃ est un peu plus faible, $6,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, et l’énergie à dissipée plus petite pour CsPI $n=2$, ce qui accentue les différences déjà observées Figure 3.16a : la relaxation est toujours plus lente pour CsPI que MAPI et FAPI, quelque soit la densité d’excitation. Cependant, cet effet ne semble pas lié à la densité des modes de vibration dans les NPLs puisque la pente est la même dans les systèmes hybrides FAPI/MAPI (avec modes de vibration supplémentaires dus aux cations FA^+/MA^+) que dans les NPLs inorganiques aux Cs^+ .

Nous avons alors proposé que la relaxation ultrarapide dans les NPLs serait due à l’augmentation du couplage entre l’exciton et les modes de vibration des ligands de surface, par analogie avec plusieurs travaux obtenus dans la communauté des quantum dots de semiconducteurs de chalcogénures métalliques [82]. Ainsi, plus l’épaisseur de la structure est faible, plus la fonction d’onde de l’exciton est délocalisée en dehors de la partie inorganique, et peut donc plus facilement se coupler aux modes des ligands. Afin de tester la validité de cette hypothèse, il faudrait pouvoir changer la nature des ligands de surface (et donc les modes de vibration associés), comme ce qui a été tenté dans l’équipe de KAIFENG WU sur les petits nanocristaux de pérovskite halogénée [87]. Cependant, dans le cas des NPLs de pérovskite 2D, les ligands ammoniums font intégralement partie de la structure et ne peuvent donc pas être changés facilement par des carboxylates, phosphines ou autres. Nous avons alors essayé de faire varier la nature des ligands ammoniums dans les pérovskites 2D d’une monocouche ($n=1$) : NPLs colloïdales synthétisées avec des oleylammoniums (Ol-PI) ou butylammoniums (Bu-PI), ainsi qu’un film mince de pérovskite 2D $n=1$ synthétisé avec des phényléthylammoniums (PE-PI, collaboration avec GAËLLE TRIPPÉ-ALLARD, ingénieure de recherche CNRS au LuMIn). Les résultats sont présentés Figure 3.16b.

Malgré des temps de relaxation intrinsèques similaires (à faible puissance d’excitation), nous notons un effet « hot phonon bottleneck » plus prononcé pour l’échantillon sous forme de film mince (en turquoise). Ceci pourrait s’expliquer par le fait que, dans les systèmes colloïdaux, la dissipation de l’énergie au niveau des ligands peut ensuite se faire avec l’interaction avec l’environnement (solvant). Les ligands dans les films 2D étant quant à eux « figés », des phénomènes de réabsorption des vibrations par les excitons (ou de phonon up-conversion) sont plus susceptibles de se produire. L’absence de différence à faible puissance semble montrer que l’écart en énergie des modes de vibrations des ligands ammoniums impliqués a peu d’effet sur la relaxation.

Une autre interprétation serait que les interactions entre excitons ou polarons dans les pérovskites PE-PI

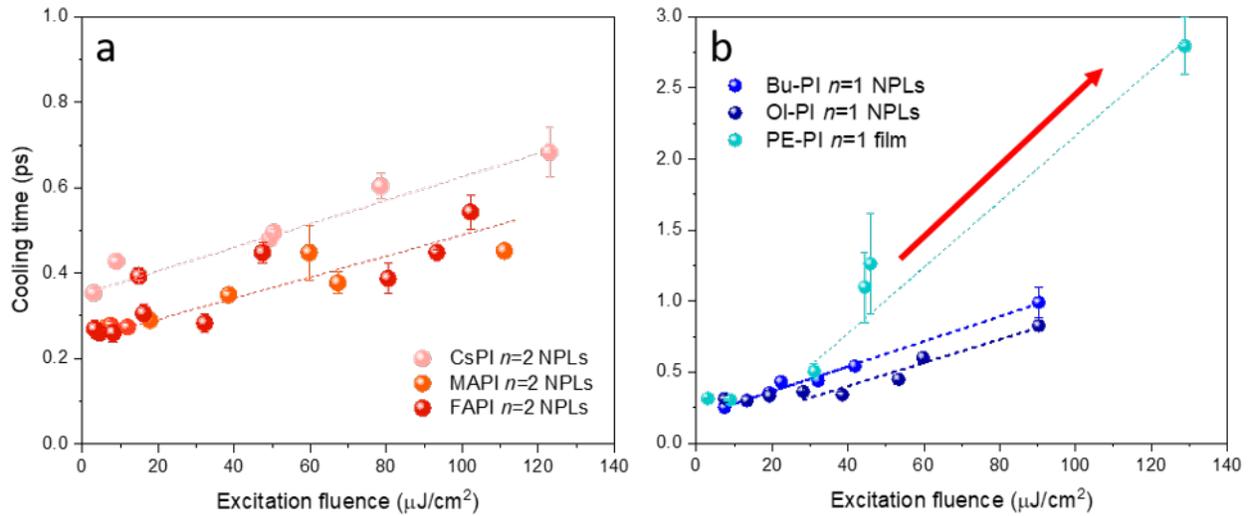


FIGURE 3.16 – Gauche : Evolution du temps de relaxation avec la densité d’excitation pour des NPLs $n=2$ dites « purement inorganiques » (CsPI) et hybrides (FAPI & MAPI). Droite : Evolution des temps de relaxation avec la densité d’excitation pour les échantillons de pérovskite 2D d’une monocouche, sous forme de NPLs colloïdales (Ol-PI et Bu-PI) et de film mince (PE-PI).

sont plus importantes si ces derniers sont plus délocalisés dans le plan 2D par rapport aux NPLs Bu-PI et Ol-PI. A noter que les NPLs colloïdaux synthétisés au PE-ammoniums n’étaient malheureusement pas stables pour être mesurées en absorption transitoire (ligands trop courts). D’autres mesures complémentaires, comme la relaxation dans les films de pérovskite $n=1$ synthétisés avec des butylammoniums, seraient intéressantes à mener afin de valider/infirmier l’une ou l’autre hypothèse.

3.5.4 Conclusion et perspectives

Nous avons mis en évidence du rôle des couplages entre les excitons et mode de vibration des ligands dans les nanoplaquettes de pérovskite à fort confinement quantique dans les mécanismes de relaxation. Ceci pourrait alors être un moyen de contrôler les taux correspondants pour des applications ciblées. Nos résultats sont également essentiels pour la reconnaissance de l'importance des effets Stark (ici dus à des champs intrinsèques) dans les systèmes confinés avec excitons délocalisés, à ne pas confondre avec des signaux de PIB qui eux indiquent une population d'un état excité. Je pense en particulier à la communauté scientifique ayant une forte expérience des matériaux moléculaires et qui travaille aujourd'hui sur les pérovskites dont la physique reste très proche des semiconducteurs inorganiques, avec des excitons délocalisés. Par ailleurs, nous avons clairement montré l'impossibilité d'utiliser les méthodes classiques d'analyse de la relaxation dans les nanostructures à confinement fort. Plus généralement, nous avons montré l'importance d'utiliser des méthodes d'analyse globale en spectroscopie résolue en temps et d'analyser les spectres transitoires avec la contribution des différents signaux.

Ces travaux ont été publiés dans *J. Phys. Chem. Lett.* en 2022 [49] (après une première soumission à *ACS Nano* en 2019, comparant uniquement les NPLs FAPI $n=2$ et les larges nanostructures FAPbI₃). Ils ont été présentés à la communauté nationale (GDR HPERO 2019, GDR Ultrafast Phenomena 2021, workshop perovskite du GDR HPERO 2022) et internationale (GDRI HOWDI 2023, Spring Meeting NanoGe 2022), sous forme de présentations orales, par Carolina et moi.

En perspectives, il serait intéressant de clairement mettre en évidence les effets de la longueur de cohérence des excitons dans les NPLs de pérovskite, et éventuellement les effets polaroniques qui induisent une déformation locale du réseau cristallin et localise l'exciton. Ces derniers effets pourraient notamment être étudiés en comparant les NPLs de pérovskite à l'iode avec celles au brome.

3.6 Recombinaison Auger et multiplication d'excitons dans les NPLs de pérovskite

3.6.1 Motivation et contexte

La recombinaison Auger est un processus non radiatif, classiquement d'ordre 3, où une paire électron-trou transfère son énergie (en s'annihilant) à un troisième porteur de charge dit « spectateur ». Ce dernier est alors excité à un niveau de plus haute énergie. Dans le cas où les espèces excitées sont de nature excitonique, la recombinaison Auger est un processus d'ordre 2, où un exciton perd son énergie afin de ré-exciter un autre exciton à proximité. Pour les matériaux étudiés dont un gap est dans le visible (énergie modérée), la ré-excitation du porteur de charge ou exciton spectateur se fait sur des niveaux à l'intérieur du matériau (différent du processus de ionisation Auger). Les processus Auger reposent donc sur les interactions inter-particules (excitons et porteurs de charge). Peu efficaces dans les matériaux massifs, ils deviennent très importants dans les nanostructures confinées, d'une part dus à l'augmentation des interactions inter-particules et du recouvrement des fonctions d'onde des porteurs de charge/excitons et d'autre part avec la relaxation des contraintes sur la conservation du moment cinétique (plus besoin d'activation thermique pour la conservation du vecteur d'onde total) [1]. Ainsi, à haute densité de porteurs de charge/excitons, les recombinaisons Auger dominent par rapport aux recombinaisons radiatives plus lentes. Ceci est un inconvénient majeur pour les processus d'amplification laser ou pour l'efficacité des LEDs.

Dans la **Section 3.4**, nous avons déjà discuté des effets des recombinaisons Auger dans les nanostructures de pérovskite halogénée à confinement faible. Dans cette section, nous étudierons les processus multiexcitoniques non radiatifs dans les NPLs à confinement fort ($n=2-3$). Ensuite nous examinerons le processus inverse, de multiplication d'excitons (MEG pour « multiple exciton generation » en anglais). Ce processus de MEG permet de générer plus d'une paire électron-trou après l'absorption d'un photon unique de grande énergie (plusieurs fois le gap du matériaux semiconducteur) et suscite donc un fort intérêt pour booster l'efficacité des cellules solaires au delà de la limite de Shockley-Queisser. C'est un processus analogue à la fission d'état singulet en états triplets dans structures macromoléculaires mais sans impliquer un changement de spin conduisant à des états noirs.

Plusieurs études depuis 2016 se sont penchées sur les recombinaisons Auger dans les nanostructures de pérovskite halogénée. Cependant, les temps de recombinaison correspondant rapportés varient de quelques picosecondes à quelques nanosecondes [100, 101, 102, 103, 104]! Par exemple, l'équipe de VICTOR KLIMOV (Los Alamos National lab, Etats Unis) a montré que le temps caractéristique de ce processus était plus rapide dans les nanocristaux plus petits (jusqu'à quelques picosecondes), dus à l'augmentation des interactions coulombiennes dans les systèmes confinés [101]. Plus tard, deux études dans des films de pérovskite 2D à confinement fort ont déterminé des taux de recombinaison Auger bimoléculaires de 10^{-4} à 10^{-3} cm^2/s , correspondant à des dynamiques de plusieurs centaines de picosecondes à quelques nanosecondes seulement [103, 105]. Finalement, les mesures dans des NPLs colloïdales CsPbBr_3 de 5 monocouches (confinement modéré) ont plutôt donné des temps de recombinaison de plusieurs dizaines de picosecondes [106].

Par ailleurs, la multiplication d'excitons est en général observée de manière indirecte puisque ce sont les recombinaisons Auger qui en découlent qui sont analysées : si des recombinaisons Auger sont observées après l'absorption d'un unique photon de haute énergie, alors c'est que un processus de fission a eu lieu avant ($X^* \rightarrow X+X$). Par conséquent, de nombreux résultats publiés dans la littérature sont parfois controversés car d'autres processus peuvent engendrer des déclins similaires à celles des recombinaison Auger (effet de

photocharges) et car il est souvent difficile de diminuer assez la densité d'excitation afin d'être sûr de n'absorber qu'un seul photon au plus par nanostructure, tout en gardant un signal correct. Jusqu'à présent, seuls quelques articles ont rapporté la multiplication d'excitons (ou de porteurs de charge) dans les pérovskites halogénées sous forme de nanocristaux à confinement faible ou modéré [107, 108, 109].

3.6.2 Recombinaison Auger limitée par diffusion de excitons dans le plan

La première partie de l'étude a consisté à caractériser les dynamiques de recombinaison Auger dans les nanoplaquettes colloïdales de pérovskite à fort confinement quantique après excitation dans le visible. Pour cela, nous avons d'abord utilisé la photoluminescence résolue en temps (TR-PL) par corrélation de comptage de photons (TCSPC) pour mesurer les déclin de PL des différentes NPLs. Nous avons utilisé un montage développé au LIDYL par THOMAS GUSTAVSSON (groupe DICO). L'intérêt de la PL ici est que l'intensité est directement proportionnelle à la population de l'état excité, contrairement au signal d'absorption transitoire ΔA , qui sature à haute puissance d'excitation. Nous utilisons une cuvette spéciale permettant de faire circuler l'échantillon au cours du temps avec une pompe péristaltique et dont l'ouverture au niveau de la collection permet de sélectionner la photoluminescence au niveau du point focal du faisceau exciteur, sur 3 mm. Etant en géométrie « L » (détection perpendiculaire à l'excitation), cette fenêtre permet de couper l'émission des NPLs en dehors de la zone de Rayleigh (divergence du faisceau négligeable) et donc d'obtenir une excitation plus homogène. Cependant, il faut noter que l'excitation au centre du faisceau exciteur est plus forte qu'en périphérie. Ceci implique des effets sur les déclin, notamment aux temps longs [110, 111].

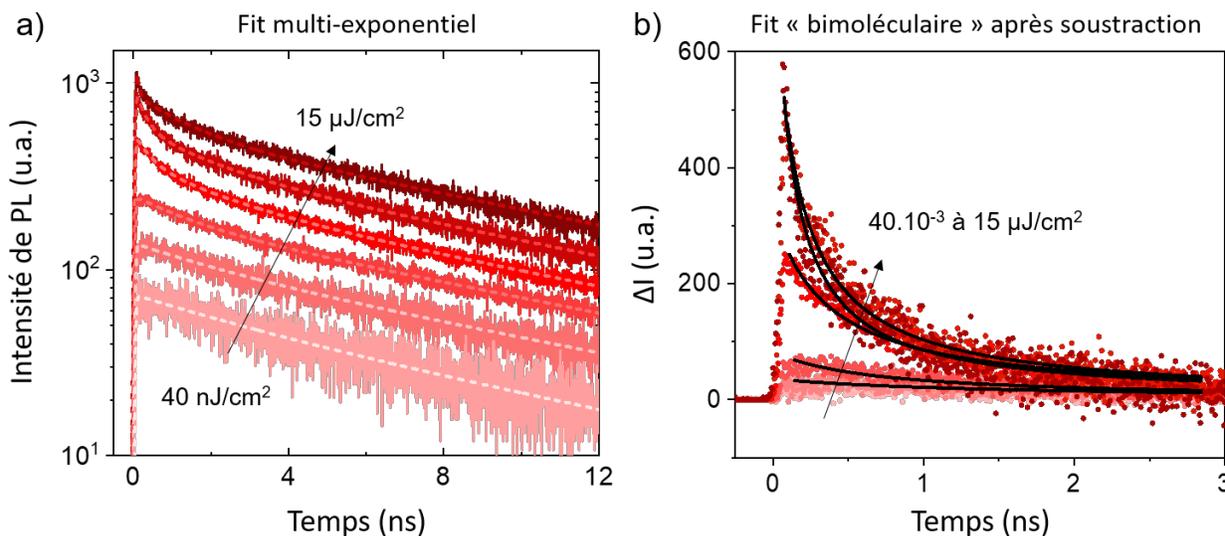


FIGURE 3.17 – a) Déclin de fluorescence de NPLs MAPI $n=3$ mesurés à différentes puissances d'excitation, présentés avec leur courbe d'ajustement multiexponentiel (courbes en pointillés). b) Déclin après normalisation à temps longs et soustraction du déclin monoexponentiel à basse puissance. Ces déclin peuvent alors être ajustés par des cinétiques purement bimoléculaires (courbes noires).

Nous avons commencé par faire varier la puissance d'excitation afin de créer en moyenne de 0.1 à plusieurs dizaines d'excitons par NPLs dans les échantillons de MAPI $n=3$ (excitation à 400 nm, solution en recirculation au cours du temps). A faible densité d'excitation, les déclin de PL sont quasi-monoexponentiels, caractéristiques d'une recombinaison monomoléculaire d'excitons (courbes roses Figure 3.17a). Le temps caractéristique est $\tau_3 = 10 \pm 1$ ns. Pour les plus grandes densités d'excitation, les déclin restent similaires à temps longs (courbes rouges à bordeaux). En réalité, l'ajustement est légèrement meilleur si deux compo-

santes sont utilisées au lieu d'une, la première τ_2 d'environ 3 ns et la seconde τ_3 à 11 ns. Cependant, à temps courts (plusieurs dizaines à plusieurs centaines de picosecondes), nous observons une composante supplémentaire, τ_1 , caractéristique des recombinaisons non radiatives multiexcitoniques Auger, $X+X \rightarrow X^*$, X^* étant un exciton réexcité à plus haute énergie et qui relaxera rapidement ($X^* \rightarrow X$).

Les dynamiques supplémentaires qui apparaissent à haute puissance d'excitation ($N_{\text{exc}} > 1$) peuvent être isolées après normalisation de l'ensemble des déclin à temps longs et soustraction du déclin monoexponentiel lié à τ_3 (Figure 3.17b). Dans le cas où les espèces excités sont des excitons, les dynamiques Auger devraient suivre une réaction « bimoléculaire » dont l'équation est la suivante :

$$\frac{d\tilde{n}}{dt} = -\beta\tilde{n}(t)^2 \quad (3.8)$$

où \tilde{n} est la densité d'excitons par unité de surface ($\tilde{n} = N_{\text{exc}}/S_{\text{NPL}}$, en cm^{-2}), directement proportionnelle à l'intensité de PL, et β est le taux de recombinaison bimoléculaire lié à la recombinaison Auger (en cm^2/s). En toute rigueur, un facteur 1/2 devrait être ajouté devant β car il ne s'agit pas d'une « annihilation » ($X+X \rightarrow 0$) de deux excitons X. Comme ce facteur n'est généralement pas pris en compte, nous ne le garderons pas, pour une meilleure comparaison avec la littérature.

Nous obtenons alors l'expression analytique suivante pour l'évolution de la densité d'exciton au cours du temps [92] :

$$\tilde{n}(t) = \frac{\tilde{n}_0}{1 + \tilde{n}_0\beta t} \quad (3.9)$$

Cette formule permet de bien ajuster des données expérimentales (Figure 3.17b). Ainsi, les taux de recombinaison Auger bimoléculaires β ont été déterminés en fonction de la densité initiale d'excitons n_0 pour les différents échantillons et sont de l'ordre de $10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Il est important de noter que lorsque les dynamiques complètes sont ajustées par une formule analytique correspondant à l'équation de recombinaisons mono- et bi- moléculaires ($\frac{d\tilde{n}}{dt} = -k_3\tilde{n}(t) - \beta\tilde{n}(t)^2$, avec k_3 le taux de recombinaison excitonique « monomoléculaire », $k_3 = 1/\tau_3$), les taux β sont de plusieurs ordres de grandeur plus petits (de $8 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) et les courbes d'ajustement ne modélisent pas correctement les composantes courtes correspondant au processus Auger : l'ajustement privilégie la composante longue qui n'est pas purement monoexponentielle (cf thèse de Carolina Villamil Franco [48]). Ceci peut notamment être dû à la présence de porteurs de charge libres (recombinaison électron-trou bimoléculaire), à des effets d'ensemble (environnement différent autour de chaque NPL) ou éventuellement à cause de l'excitation de l'échantillon qui n'est pas homogène. Ceci pourrait être la raison de la disparité des « constantes » β déterminées précédemment dans les films de pérovskite 2D [105, 103].

Dans les équations précédente, le taux de recombinaison Auger β est considéré indépendant du temps (et de \tilde{n}). Nous avons cependant montré que β diminue avec n_0 , bien que les dynamiques soient de plus en plus rapides. C'est comme si ces dernières avaient un caractère super-linéaire mais sous-quadratique avec \tilde{n} (réaction d'ordre entre 1 et 2). Ceci est illustré Figure 3.18-gauche, avec le taux de recombinaison « monomoléculaire » correspondant aux temps courts ($k_1 = 1/\tau_1$) qui augmente avec \tilde{n}_0 alors que β lui diminue.

Nous avons alors proposé que les recombinaisons Auger étaient limitées par la diffusion des excitons dans le plan 2D. La réaction de recombinaison Auger nécessite une densité d'excitons relativement élevée puisque qu'elle implique des interactions exciton-exciton à courte portée. Elle est typiquement décrite par des processus de collisions ou de transfert d'énergie de type Förster en $1/(d_{X-X})^D$, où d_{X-X} est la distance moyenne entre excitons et D un entier qui dépend de la dimensionnalité du système. Dans les systèmes macromoléculaires

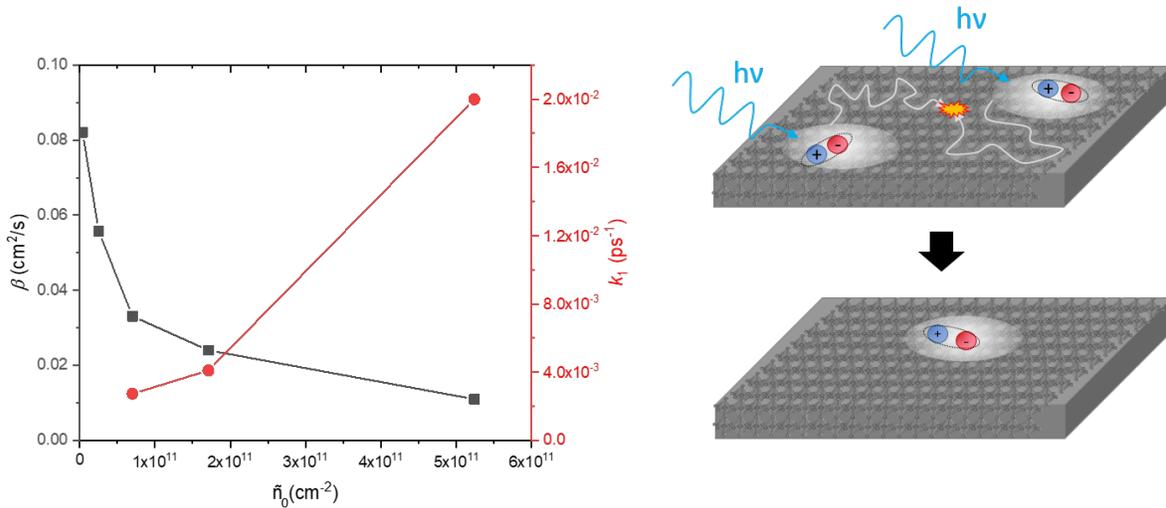


FIGURE 3.18 – Évolution des taux de recombinaison bimoléculaire β et monomoléculaire k_1 en fonction de la densité initiale d’excitons, pour les NPLs MAPI $n=3$ excitées à 400 nm, déterminés avec les données Figure 3.17b (sans composante longue).

dont l’étendue de la délocalisation des fonctions d’onde des excitons est limitée, il est assez classique que le processus de diffusion (transport incohérent) limite les recombinaisons Auger (ou annihilation exciton-exciton, EEA en anglais). Dans le cas des NPLs de pérovskite halogénée, des effets polaroniques, discutés à la section précédente peuvent réduire la longueur de cohérence des excitons, même s’ils peuvent rester mobiles. Ainsi, même si deux excitons sont initialement créés dans les NPLs à une distance bien plus importante que leur longueur de délocalisation, ils vont diffuser dans le plan 2D et éventuellement pouvoir se recombiner par processus Auger (illustration Figure 3.18-droite).

L’ordre de grandeur des taux de recombinaison Auger déterminés par comptage de photons est en bon accord avec la valeur du coefficient de diffusion $D=1,3 \cdot 10^{-2}$ cm²s⁻¹ obtenue par F. PRINS & co. dans les films pérovskites 2D au butylammonium par micro-TR-PL [112]. A noter que dans cette étude, les auteurs ont montré que D dépendait fortement de la nature des ligands (1 ordre de grandeur de plus pour les pérovskites au phényléthylammoniums).

Nous avons ensuite reproduit ces mesures sur les différents échantillons de NPLs de deux monocouches : MAPI, FAPI et CsPI (Figure 3.19a). Figure 3.19b, nous pouvons observer une assez bonne cohérence entre les temps de recombinaison Auger τ_1 (ronds colorés) obtenus par ajustement des déclinés par une triexponentielle décroissante et les temps de recombinaison effectifs τ_{eff} (carrés colorés) prenant en compte toute les dynamiques non-monoexitoniques : $\tau_{eff} = 1/[\beta \bar{n}_0]$, β étant le taux de recombinaison Auger associé à un ajustement par l’équation correspondant à une réaction bimoléculaire. Ces résultats soulignent l’importance de la géométrie des échantillons sur le processus de recombinaison Auger qui est limité par diffusion : Tout d’abord le temps de recombinaison est largement réduit pour les NPLs les plus épaisses, MAPI $n=3$ (en rouge). Les données semblent plutôt similaires pour FAPI $n=2$ et MAPI $n=2$. Cependant, une réaction (et donc une diffusion) plus rapide est observée pour CsPI $n=2$, ce dernier échantillon se présentant plutôt sous forme de nano-rubans (1D) que de nanodisques 2D. Il y a donc une forte dépendance de la dimensionnalité de l’échantillon. Nous savons également que le couplage aux phonons est moins important (caractère moins polaronique) dans cette dernière composition, ce qui peut également expliquer pourquoi la diffusion est plus rapide.

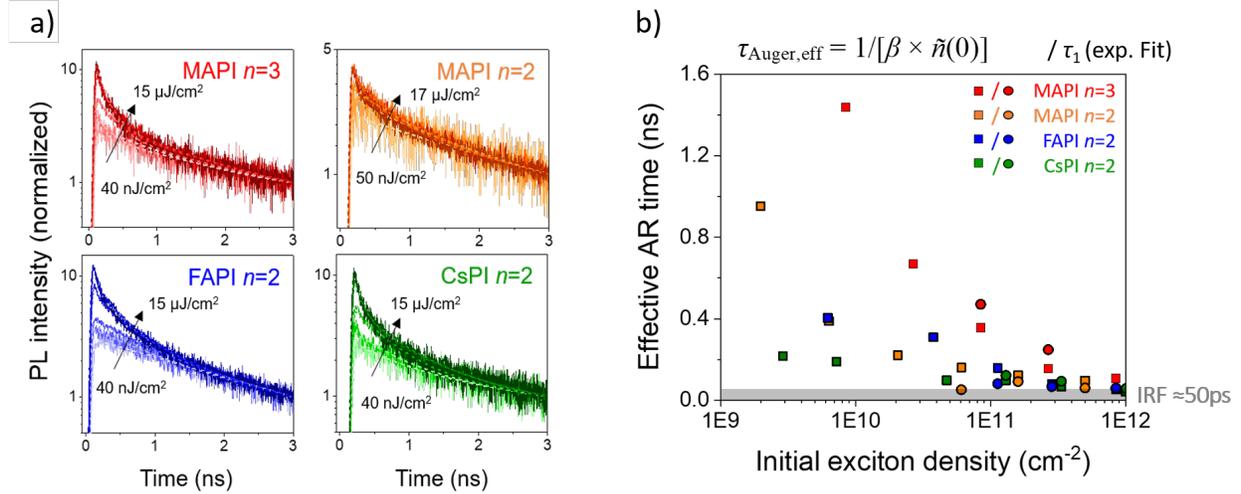


FIGURE 3.19 – a) Déclins de TR-PL en fonction de la densité d’excitation, normalisés à temps longs, pour les différents échantillons de NPLs mesurés. L’ajustement multiexponentiel est présenté en pointillés. b) Temps de recombinaison Auger effectif obtenu par un ajustement pour une cinétique bimoléculaire, $\tau_{Auger,eff} = 1/[\beta\tilde{n}(0)]$, et temps de déclin correspondant à la composante la plus courte, τ_1 , d’un ajustement multiexponentiel, en fonction de la densité initiale d’excitons photo-crésés.

3.6.3 Constante de diffusion et recombinaison Auger intrinsèque

Afin d’obtenir les temps de recombinaison Auger intrinsèques (c.à.d. non limités par diffusion), nous avons dû réaliser des mesures à très forte densité d’excitation, en absorption transitoire (excitation dans le visible, au niveau de la première transition excitonique). En effet, les temps mesurés en comptage de photons devenaient limités par la résolution temporelle de l’instrumentation (IRF=50-60 ps). Sur ces échelles de temps, la forme des spectres d’absorption transitoire ne change pas. Comme en TR-PL, nous obtenons des déclins du signal de PIB du bandedge, avec une composante courte qui apparaît à haute puissance d’excitation uniquement (Figure 3.20a). Figure 3.20b nous pouvons voir qu’à plus forte puissance d’excitation, le temps Auger sature autour d’une valeur inférieure à 10 ps, et ce pour l’ensemble des échantillons. Cette valeur est 2 ordres de grandeur supérieure à la résolution temporelle de la TA. Ce temps peut alors être associé au temps de recombinaison Auger intrinsèque, qui n’est plus limité par diffusion puisque les excitons interagissent dès qu’ils sont photo-générés. Ce temps de recombinaison Auger intrinsèque est bien plus court que celui mesuré dans les nanomatériaux de semi-conducteurs II-VI ou III-V (typiquement plusieurs centaines de picosecondes).

Pour MAPI $n=3$, le déclin devient non mono-exponentiel à partir de 1,3 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, ce qui correspond à une densité initiale d’excitons autour de $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Nous pouvons faire correspondre cette valeur à une distance moyenne entre exciton d’environ 57 nm, ce qui signifie que les excitons peuvent diffuser efficacement sur cette distance. De la même manière, nous pouvons estimer la distance moyenne entre excitons où le temps de recombinaison Auger devient intrinsèque : nous obtenons $d_{X-X} \approx 13 \text{ nm}$. La longueur de cohérence des excitons dans ce système est donc au maximum de 6-7 nm. Comparée à la délocalisation des excitons dans les NPLs de II-VI qui peut aller jusqu’à plusieurs dizaines de nanomètre, cette valeur reste relativement faible et peut s’expliquer par le caractère plus ionique de la structure cristalline.

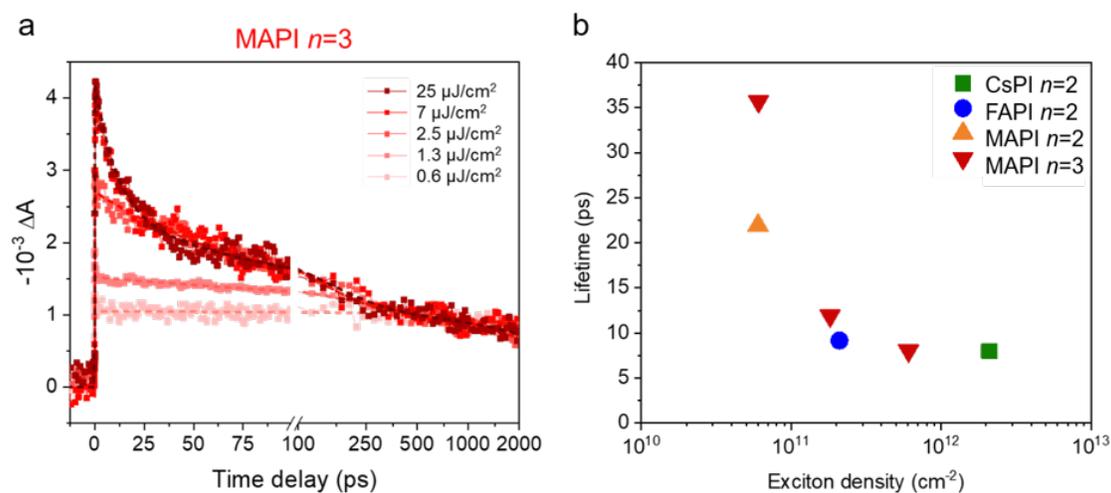


FIGURE 3.20 – a) Déclins de MAPI $n=3$ mesurés en absorption transitoire femtoseconde au niveau du signal de PIB correspondant à la première transition excitonique (le signe du signal ΔA est inversé pour ressembler aux déclins mesurés en TR-PL). Les déclins sont normalisés à temps longs et ajustés par une décroissance bi- ou tri-exponentielle. b) Composantes temporelles Auger les plus rapides mesurées (τ_1) pour les différents échantillons, en fonction de la densité initiale d'excitons générés.

3.6.4 Multiplication d'excitons dans les NPLs $n=3$.

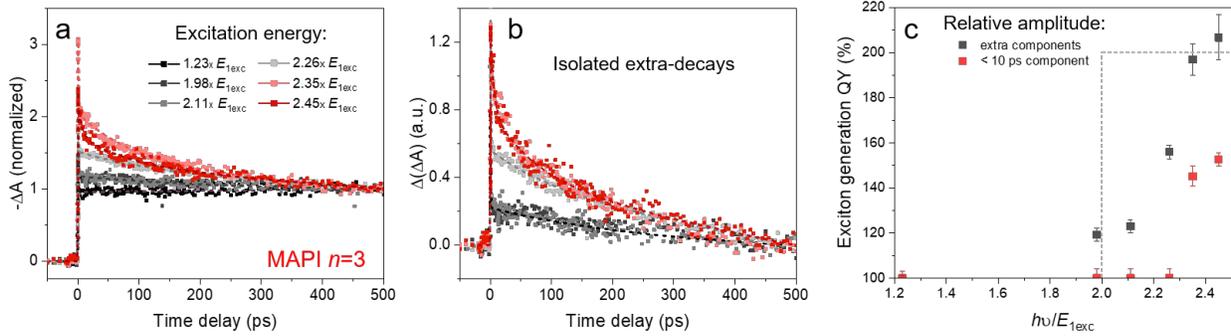


FIGURE 3.21 – a) Déclins de population mesurés au niveau de la première transition excitonique et obtenus pour une excitation visible (noir) ou dans l’UV (de gris 320 nm à rose 250 nm). b) Déclins correspondants après soustraction du déclin mesuré avec une excitation visible. c) Graphique représentant l’efficacité de la génération d’exciton : 1 photon donne 1 exciton conduit à 100% d’efficacité, 1 photon donne 2 excitons conduit à 200% d’efficacité (MEG, marche théorique en pointillés gris). Expérimentalement nous avons utilisé l’amplitude relative des déclins supplémentaires de la Figure b) (carrés noirs) ou uniquement l’amplitude des déclins de la composante inférieure à 10 ps (carrés rouges).

Les dynamiques de recombinaisons Auger dans nos échantillons de NPLs étant caractérisées, nous nous sommes ensuite intéressées au processus de multiplication d’excitons. Nous avons alors cherché à mesurer les déclins après excitation dans l’ultraviolet, jusqu’à 250 nm, ce qui correspond à environ 2,45 fois l’énergie du gap optique pour l’échantillon de NPLs MAPI $n=3$. Ces mesures ont été réalisées en diminuant la densité d’excitation au maximum afin de limiter la génération de plusieurs excitons suite à l’absorption de plusieurs photons. En augmentant l’énergie d’excitation à plus de 2 fois l’énergie du premier exciton, nous obtenons des déclins rapides supplémentaires, avec une composante d’une dizaine à quelques centaines de picosecondes et une composante de plusieurs picosecondes seulement (Figure 3.21a). Ces dynamiques isolées (soustraction du déclin obtenu pour une excitation visible) sont tracées Figure 3.21b.

Comme le processus MEG est étudié indirectement via les recombinaisons Auger qui en découlent, il est important d’être sûr que les dynamiques observées ne soient pas dues à une densité d’excitation trop importante (dans l’idéal $N_{exc} \leq 0,1$). Les densités d’excitation utilisées en TA sont plus importantes qu’en TR-PL et donc il y a statistiquement des chances que plusieurs photons soient absorbés par NPL. La puissance d’excitation utilisée nous donne une densité initiale d’excitons inférieure à 10^{11} cm^{-2} , soit une distance moyenne inter-excitons de plus de 30 nm. Nous avons alors montré que seules les dynamiques inférieures à 10 ps étaient liées à la recombinaison Auger résultant de la multiplication d’excitons :

- La multiplication d’excitons peut être vue comme le processus inverse de la recombinaison Auger. Ainsi, les excitons générés par fission suite à l’absorption d’un photon unique sont spatialement proches (recouvrement des fonctions d’onde). Le temps de recombinaison Auger étant lié à la distance inter-excitonique, celui-ci doit être particulièrement rapide après multiplication d’excitons (illustration Figure 3.22-droite).
- L’amplitude des dynamiques à temps plus longs (plusieurs dizaines à plusieurs centaines de picosecondes) est dépendante du solvant utilisé pour disperser les NPLs (toluène versus chloroforme).
- Dans le toluène, aucune dynamique sub-10 ps n’est observée pour l’échantillon de 2 monocouches,

MAPI $n=2$ après excitation à 250 nm, ni pour MAPI $n=3$ après excitation à énergie $<2E_g$.

Ainsi, en prenant uniquement en compte cette composante picoseconde comme le déclin de recombinaison Auger induit par la « fission » initiale d'un exciton d'énergie élevée en 2 excitons de faible énergie (bi-excitons géminés, car créés par le même photon), nous pouvons suivre le rendement de MEG en fonction de l'énergie d'excitation (Figure 3.21c, carrés rouges). A partir de 260 nm, soit 2,35 fois l'énergie du 1er exciton, nous obtenons en moyenne 1,5 excitons générés par photon absorbé!

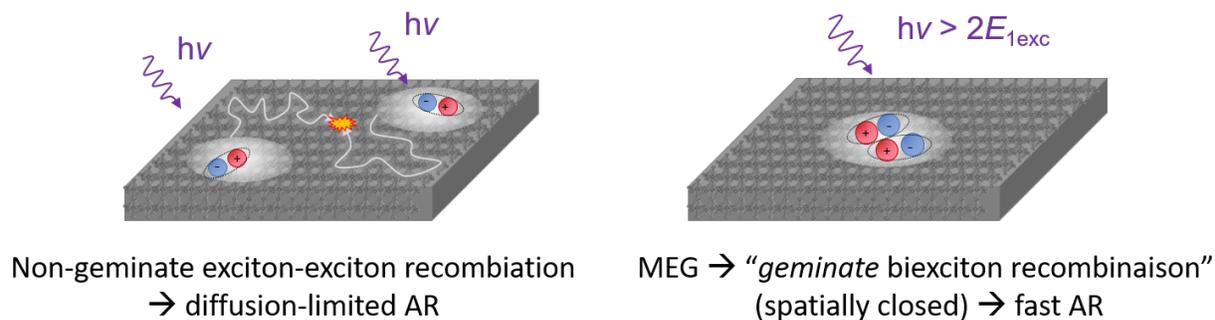


FIGURE 3.22 – Schémas d'une nanoplaquette avec génération de plusieurs excitons suite à l'absorption de plusieurs photons (gauche) et suite à la multiplication d'exciton après absorption d'un photon unique, et recombinaison Auger résultant.

3.6.5 Conclusion et perspectives

Dans la première partie de cette section, nous avons mis en évidence le rôle de la diffusion dans le processus de recombinaison Auger. Ainsi, les temps caractéristiques de l'annihilation exciton-exciton sont fortement dépendants de la distance moyenne initiale entre les excitons (inversement proportionnelle à la racine carrée de la densité d'excitons) et de la géométrie des échantillons (dimensionnalités des NPLs). Ils peuvent alors être de plusieurs centaines de picosecondes, voire de quelques nanosecondes pour les densités les plus faibles. Cependant, les temps de recombinaison Auger intrinsèques ont pu être mesurés à forte densité d'excitons ((quasi-)recouvrement spatial) et ne sont que de plusieurs picosecondes seulement. Ceci pourrait expliquer la difficulté à faire laser les échantillons de pérovskite 2D. Ces mesures permettent une estimation de la délocalisation de la fonction d'onde de l'exciton maximale dans le plan 2D (fonction d'onde du mouvement du centre de masse de l'exciton) et des longueurs de diffusion (mouvement incohérent de l'exciton). Ceci pourrait être utilisé afin de comparer des échantillons synthétisés avec des ligands différents pouvant jouer sur le caractère polaronique de l'exciton (piégeage par la structure cristalline).

Nous avons ensuite mis en évidence la possibilité de produire de la multiplication d'excitons après excitation à haute énergie, dans les nanoplaquettes colloïdales de 3 monocouches. A notre connaissance, c'est la première fois que ce processus est observé pour les pérovskites 2D. La multiplication d'excitons permettrait d'augmenter significativement le rendement des dispositifs opto-électroniques tels que les cellules solaires et photodétecteurs. Ces résultats originaux ont fait l'objet d'un article dans ACS Applied Nano Materials, publié en 2021 [50].

3.7 Bilan des activités au LIDYL

Pour mes activités de recherche post-recrutement j'ai choisi de me focaliser sur l'étude de la photo-physique des pérovskites hybrides organiques/inorganiques pour lesquels les dispositifs photovoltaïques avaient dépassé 20 % d'efficacité en seulement quelques années semblaient également très prometteurs pour la réalisation de dispositifs LED. La première étape a consisté à caractériser les processus de relaxation dans ces matériaux d'intérêt pour la conversion d'énergie. Avec Carolina (doctorante d'octobre 2017 à 2020), nous avons étudié l'effet du confinement quantique et de la densité d'excitation sur le temps de relaxation dans deux sortes de nanostructures : les nanocristaux et les nanoplaquettes 2D. Nous avons ensuite étudié les processus de recombinaison multiexcitoniques Auger à forte puissance d'excitation et la multiplication d'exciton à basse puissance mais haute énergie.

Pour cela, il a d'abord fallu monter une expérience d'absorption transitoire femtoseconde. J'ai ainsi développé toute la partie optique (NOPA pour la pompe, absorption transitoire et détection) et électronique (synchronisation et déclenchement de la caméra CCD, de la photodiode et des cartes d'acquisition), ainsi que la programmation sous Labview pour le contrôle des instruments (platine de translation motorisée, hacheur optique, obturateurs, interface avec le détecteur CCD...). Cette expérience est devenue entièrement opérationnelle au printemps 2018. Ceci n'aurait pas été possible sans l'accès à la source laser TiSa amplifiée de CHRISTIAN CORNAGGIA du groupe ATTO et sans le financement du projet ANR ACHN CaMPUUS (2016-2019).

Le travail conséquent de Carolina sur le développement de protocoles de synthèse de NPLs de pérovskite à base d'iodure de plomb d'épaisseurs et compositions bien définies a été un atout majeur pour le projet. Je souhaite également saluer sa motivation et sa détermination tout au long de sa thèse pour l'étude des dynamiques ultrarapides dans ces nanostructures de pérovskite. Les détails techniques et tous les résultats complémentaires de ces études sont accessibles dans la thèse de Carolina [48] et dans publications associées (voir ci-dessous).

Liste des publications associées :

- C. Villamil Franco, G. Trippé-Allard, B. Mahler, C. Cornaggia, J-S. Lauret, T. Gustavsson and E. Cassette. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, 13, 1, 393–399. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c03894>
- C. Villamil Franco, B. Mahler, C. Cornaggia, T. Gustavsson and E. Cassette. *ACS Applied Nano Materials* **2021**, 4, 1, 558–567. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02868>
- C. Villamil Franco, B. Mahler, C. Cornaggia, T. Gustavsson and E. Cassette. *Nanomaterials* **2020**, 10(10), 1897 (invited article). <https://doi.org/10.3390/nano10101897>
- V. Maffei, H. Dogan, E. Cassette, B. Jousset and T. Gustavsson. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, 10, 17, 5076–5081. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01947>

Communications scientifiques internationales associées :

- 28th International Conference on Photochemistry (**ICP 2017**), Strasbourg, France, présentation orale.
- 9th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy (**CMDS 2018**), Séoul, Corée du Sud. Poster : « Exciton and Charge Carrier Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanostructures ».

- 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (**EXCON 2018**), Nara, Japon. Présentation orale : « Ultrafast dynamics of excitons in colloidal semiconductor nanostructures studied by femtosecond pump-probe spectroscopy ».
- 30rd International conference on photochemistry (**ICP 2021**). Présentation orale en visioconférence : « Multiple exciton generation and Auger recombination in strongly confined colloidal 2D perovskite nanoplatelets ».

Collaborations :

- Dr. BENOÎT MAHLER (CR CNRS, iLM, Lyon) : synthèse initiale de nanoplaquettes de pérovskite par la méthode de « hot injection » et « LARP ». Carolina est partie une semaine à l'iLM pour se former auprès de Benoît à la synthèse colloïdale. Elle a ensuite reproduit et développé ses propres NPLs de pérovskite, d'épaisseurs et de tailles différentes. Avec Benoît et ses collègues JULIEN HOUEL (MCF UCBL) et JÉRÉMIE MARGUERITAT (CR CNRS), nous avons également un projet de recherche sur les matériaux hybrides composés de QDs de II-VI incorporés dans une matrice de pérovskite halogénée. Grâce au soutien à mobilité du GDR HPERO, Benoît et sa doctorante JUSTINE BARONNIER sont venus quelques jours afin de tester quelques échantillons en TA, dans le but de mesurer le transfert d'énergie de la pérovskite aux QDs. Le niveau de dopage, la qualité de l'interface dots-matrice et/ou l'épaisseur trop importante des échantillons n'ont pas permis d'obtenir les résultats escomptés. Ce projet n'ayant pas été financé à l'ANR après 3 tentatives, et ayant chacun plusieurs projets propres en cours, nous n'avons pas poursuivi ce sujet de recherche.
- Dr. GAËLLE TRIPPÉ-ALLARD et Pr. JEAN-SÉBASTIEN LAURET (groupe NOOS à LuMIn, Orsay) : films de pérovskite 2D « PE-PI » et quantum dots de graphène triangulaires « C96 ».
- Dr. SANDRINE ITHURRIA (LPEM, Paris) et sa doctorante MARION DUFOUR : nanoplaquettes de CdSe dopées à l'argent. Carolina et moi avons fait des mesures de comptage de photons et d'absorption transitoire afin d'étudier l'évolution des dynamiques en fonction de la proportion d'Ag intégrée dans la nanostructure. Les résultats semblent indiquer un transfert d'énergie picoseconde de CdSe à Ag₂Se et non pas un transfert de l'électron à l'Ag métallique, avec un taux de transfert qui augmente avec le dopage.
- VALENTIN MAFFEIS (doctorant) et THOMAS GUSTAVSSON (DICO, LIDYL). Absorption transitoire sur les systèmes moléculaires push-pull pour comparaison avec la photoluminescence résolue en temps par up-conversion.
- Pr. EBERHARD RIEDLE (BMO/LMU, Munich, Allemagne) : Son groupe a développé le doublage de fréquence achromatique afin obtenir une source UV de moins de 10 fs à partir d'impulsions visibles de 100 nm de largeur spectrale [54]. Le principe est de contrôler l'angle d'incidence de chaque longueur d'onde composant l'impulsion laser pour qu'il corresponde à son angle d'accord de phase propre, dans le cristal non linéaire doubleur. Il faut utiliser des prismes comme éléments dispersifs et des miroirs paraboliques afin que le faisceau soit mis en forme (dispersion spatiale + compression) sur le cristal doubleur. Le matériau des prismes utilisés avant et après le cristal est judicieusement choisi afin que la dispersion dans l'UV compense la dispersion dans le visible (typiquement la silice fondue et le CaF₂). E. RIEDLE m'a invitée au LMU à Munich pour présenter mes recherches et mes projets en cours au LIDYL, ainsi que pour discuter en détail du doublage achromatique que je souhaitais mettre en place.

Chapitre 4

Activités et projets de recherche au LuMIn (projets en cours et futurs)

Suite à la diminution progressive des agents CNRS au LIDYL et à la politique nationale actuelle du CNRS visant au regroupement des effectifs et à la concentration de ses moyens sur certaines unités, l'Institut de Physique du CNRS (INP), alors tutelle principale du laboratoire, a demandé aux agents CNRS du LIDYL de changer d'affectation d'ici 2025. C'est ainsi qu'en janvier 2020 le LIDYL est passé d'« Unité Mixte de Recherche » (UMR 9220) à « Équipe de Recherche Labellisée » (ERL 9000), statut limité aux équipes du LIDYL composées d'au moins un agent CNRS. A la même période, la plupart des expériences et bureaux du LIDYL devaient déménager du centre CEA Saclay à l'Orme des merisiers, situé à 3 km. A cette occasion, l'ensemble de l'expérience de spectroscopie femtoseconde a été démonté. Après mon retour de congé maternité (février 2021) et peu après l'installation du LIDYL à l'Orme, retardée par la pandémie de COVID, j'ai choisi de rejoindre le laboratoire Lumière, Matière et Interfaces (LuMIn, novembre 2021).

Ma décision de rejoindre LuMIn s'est faite suite à mon rapprochement scientifique avec l'équipe NanO Optics & Spectroscopy (NOOS) animée par JEAN-SÉBASTIEN LAURET (Pr. ENS Paris-Saclay). Ce groupe fait partie des équipes scientifiques reconnues internationalement notamment pour leurs travaux sur la photophysique des excitons dans les matériaux pérovskite 2D, menés par EMMANUELLE DELEPORTE (Pr. ENS Paris-Saclay), JEAN-SÉBASTIEN LAURET et DAMIEN GARROT (MCF officiellement rattaché au GEMaC à Versailles, qui travaillait alors activement avec l'équipe NOOS). J'avais également commencé à collaborer avec JEAN-SÉBASTIEN LAURET et son ancien doctorant THOMAS LIU, sur les dynamiques dans les nanostructures de graphène, lorsque j'étais encore au LIDYL. De plus, le groupe NOOS commençait à s'intéresser aux nanocristaux colloïdaux de pérovskite avec les thématiques de CÉDRIC MAYER (Pr. UVSQ), chimiste arrivé récemment au laboratoire. Mes thématiques de recherche se sont alors naturellement intégrées à celles de l'équipe NOOS, en apportant spécifiquement un aspect « dynamique » à la spectroscopie optique développée, activité que l'équipe avait mise de côté depuis quelques années.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont notamment été obtenus avec SÉBASTIEN QUISTREBERT, étudiant que j'ai encadré d'abord pendant son stage de Master2 « QLMN » de Paris-Saclay (mars à juillet 2023) et ensuite en thèse à partir de septembre 2023, sous contrat spécifique normalien (CDSN, 2023-2026, directeur de thèse actuel : JEAN-SÉBASTIEN LAURET).

Les projets de recherche scientifiques actuels introduits dans ce chapitre ont été soutenus financièrement avec :

- le projet de recherche collaboratif « DeXCter » de l'appel à projet générique ANR de 2023, que je porte en collaboration avec l'ILM de Lyon et l'ICB de Dijon (depuis le 01/10/2023, durée 42+6 mois, financement total 520 k€ dont 166 k€ pour le LuMIn) ;
- le projet « TRePLiX » de type « seed funding » (équipement) de l'appel à projet 2022 du LabEx PALM (45 k€). Ce financement a permis de financer la caméra streak à hauteur de 50 %, l'autre moitié ayant été financée par le contrat d'EMMANUELLE DELEPORTE (projet ANR PRCI 2D HYPE porté par SEBASTIAN MAEHRLEIN, Berlin).

4.1 Vers des dynamiques sub-100 fs

Avec le soutien de mes anciens collègues et du directeur d'unité du LIDYL, j'ai déménagé l'expérience de spectroscopie femtoseconde, que j'avais financée et développée au LIDYL, dans les nouveaux locaux du bâtiment 505 au LuMIn. Je l'ai ensuite remontée à partir d'avril 2022 sur la nouvelle chaîne laser kilohertz. Cette dernière a fait l'objet de nombreuses demandes de financement auxquelles j'ai participé (ex : projet Sesame, EquipEx, ANR et LabEx Charmmmat) mais qui se sont révélées peu fructueuses dans l'ensemble. Finalement cette source laser, essentielle à l'expérience d'absorption transitoire, a pu être financée par le laboratoire LuMIn, en particulier sur les contrats du groupe NOOS (ANR et LabEx Charmmmat), ainsi que grâce au soutien financier de l'ENS Paris-Saclay. Cette source laser est au cœur de la « plateforme » de spectroscopie ultrarapide du bâtiment 505 au LuMIn. Cette installation n'a pas vocation à faire de l'accueil mais à concentrer plusieurs techniques complémentaires de spectroscopie optique résolue en temps, autour d'une source laser amplifiée, pour le développement de thématiques de recherche qui me sont propres, ou en collaboration au sein de l'équipe et en dehors : absorption transitoire femtoseconde, photoluminescence picoseconde et spectroscopie Stark avec champ électrique externe appliqué et/ou impulsion térahertz.

La nouvelle source laser amplifiée consiste en un système complet oscillateur+pompe+cavité régénératrice en une seule boîte (Astrella, Coherent), délivrant des impulsions à 800 nm de 80 fs, avec un taux de répétition de 4 kHz et une puissance de 6.6 W ($> 1,5$ mJ). La rapidité de la caméra CCD acquise pour l'absorption transitoire a permis une adaptation directe de la détection de 3 à 4 kHz, toujours en binant sur les 64 premières lignes de la zone d'intérêt du capteur 2D. Passer d'une source d'impulsions de 40 fs à 80 fs nous a permis d'amplifier une portion plus importante du spectre du continuum blanc du NOPA grâce au recouvrement temporel plus grand du signal avec la pompe à 400 nm. Ceci a été réalisé grâce au travail de SÉBASTIEN QUISTREBERT, au début du stage de Master 2 (printemps 2023). Après avoir augmenté la largeur spectrale de ces impulsions en optimisant le NOPA, nous avons d'autre part compressé temporellement à l'aide d'une paire de miroirs chirpés (Layertec, 470-810 nm, -40 fs²/rebond, environ 12 rebonds). Afin de limiter la dérive spectrale du continuum blanc de la sonde, impliquant une forte dépendance en longueur d'onde du temps zéro (recouvrement temporel de la pompe et de la sonde), nous avons ajouté une paire de miroirs chirpés également dans le parcours de la sonde, après génération du continuum blanc (Layertec, 470-810 nm, -40 fs²/rebond, 8 rebonds). Une caractérisation grossière de la durée des impulsions pompe est présentée Figure 4.1 avec la réponse non résonante du solvant seul (« cross correlation »). Nous pouvons alors obtenir des impulsions visibles d'environ 40 fs, par rapport aux 90-100 fs obtenues au LIDYL, et donc permettant de sonder des dynamiques toujours plus rapides (< 100 fs).

Un travail supplémentaire sur la largeur spectrale des impulsions à la sortie du NOPA et de leur compression temporelle pourrait permettre de faire de l'absorption transitoire avec une excitation relativement large bande, afin notamment de mesurer des cohérences vibrationnelles. Pour cela, une ligne à retard motorisée de grande précision (XMS50, Newport) est implémentée dans le bras du faisceau sonde pour une meilleure répétabilité des pas temporels dans les scans exécutés sur des plages courtes (1-2 ps, pas de 1 nm au lieu de 200 nm).

Enfin, l'expérience d'absorption transitoire était pilotée entièrement par le programme Labview que j'avais développé au LIDYL et rencontrait quelques problèmes de lenteur, notamment liés à la communication avec LightField, programme qui pilote la caméra de Princeton Instruments. Le programme a été entièrement recodé par Sébastien au printemps 2024, en un langage en ligne libre d'accès, Python, en utilisant PyMoDAQ (<https://github.com/PyMoDAQ/PyMoDAQ>).

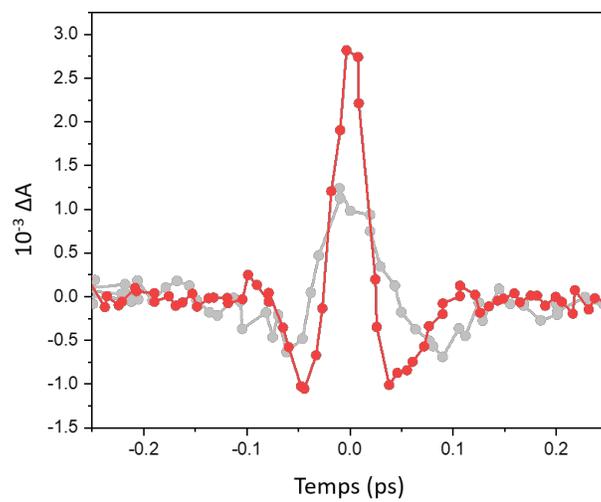


FIGURE 4.1 – Réponse non résonante typique du solvant mesurée avec l'expérience d'absorption transitoire : coupe temporelle à une longueur d'onde donnée afin d'apprécier la largeur temporelle des impulsions pompe. En rouge au LuMIn pour une excitation dans le vert, après compression de la pompe et du continuum blanc, en gris au LIDYL, avec uniquement la pompe (dans le vert) compressée.

4.2 Autres systèmes d'étude d'intérêt : nanostructures de matériaux lamellaires

Dans cette partie je présente les activités de recherche sur l'étude des dynamiques excitoniques dans des matériaux lamellaires (à structure « 2D ») confinés : principalement les nanostructures de graphène, matériaux organiques qui font l'objet d'études dans le groupe NOOS depuis plusieurs années avec les activités menées par JEAN-SÉBASTIEN LAURET, en collaboration avec STÉPHANE CAMPIDELLI (chercheur CEA, NIMBE, CEA Saclay), mais aussi les nanostructures de dichalcogénures de métaux de transitions (TMDs, pour « transition metal dichalcogenides » en anglais), semi-conducteurs inorganiques à gap direct sous forme de monocouches, en collaboration avec BENOÎT MAHLER (iLM, Lyon).

Dans ces deux types de matériaux, l'excitation est fortement délocalisée dans le plan 2D (dans le cas de structures idéales) et la force d'oscillateur des transitions est grande (temps de vie radiatif relativement courts), ce qui a suscité mon intérêt. La grande différence de ces objets par rapport aux nanostructures colloïdales 2D étudiées durant mon postdoctorat (nanoplaquettes de semi-conducteurs II-VI) et au LIDYL (nanoplaquettes de pérovskite), est qu'ils ne possèdent pas de ligands au niveau de la surface du plan 2D. En effet, les atomes de leur structure ne possèdent pas de liaisons covalentes ou iono-covalentes en dehors du plan 2D. L'avantage est alors qu'il n'y a pas de charge à compenser (pas de liaison pendantes) hors plan et que donc la physique de ces objets doit être plus « intrinsèque » à la structure. L'inconvénient cependant, est que ces structures ont tendance à se « stacker », c'est à dire à s'agréger suivant l'épaisseur, plans « face à face », caractéristique qui est stabilisé par l'interaction de van der Waals. Il en résulte alors de grandes modifications au niveau de la structure électronique qu'il est nécessaire de contrôler et que nous aborderons dans les deux cas, pour les nanographènes et TMDs.

4.2.1 « Nanoflakes » de graphène (collaboration : J.-S. Lauret, S. Campidelli)

4.2.1.1 Contexte et motivation

Nous avons déjà discuté dans le chapitre précédent de l'intérêt de l'étude des dynamiques de relaxation dans les matériaux photo-actifs. Pour les matériaux organiques aussi l'efficacité des processus de conversion lumière-courant et inversement dépend fortement de la rapidité à laquelle les états chauds créés relaxent l'excès d'énergie par conversion interne et par couplage aux modes de vibrations vers l'état excité de plus faible énergie. Après mon installation au bâtiment 505 au LuMIn, je me suis intéressée à la photo-physique des nanostructures de graphène, spécialement pendant le stage de Master 2 de SÉBASTIEN QUISTREBERT que j'encadrais.

Ces nanostructures de graphène, synthétisées dans l'équipe de STÉPHANE CAMPIDELLI, chercheur CEA Saclay (NIMBE), sont étudiées dans le groupe NOOS à LuMIn depuis une dizaine d'années par JEAN-SÉBASTIEN LAURET, notamment par photoluminescence stationnaire à l'échelle de l'objet unique (voir les thèses de SHEN ZHAO, ED EDOM 2015-2018) [113] et THOMAS LIU, ED EDOM 2019-2023 [114]). Ces objets peuvent être vus à la fois comme de très grosses molécules d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (« PAH » en anglais pour polycyclic aromatic hydrocarbons) dissoutes en solution organique, et à la fois comme des nanostructures 2D de graphène de dimensions latérales contrôlées, dispersées en solution. L'accordabilité du gap optique avec la taille est possible dans la gamme du visible/proche IR grâce aux nombreux cycles aromatiques conjugués qui composent la structure, alors que les molécules de PAH absorbent en général plutôt dans le domaine bleu/UV (en l'absence de caractère à transfert de charge). Ceci rend ces nanostructures de graphène intéressantes pour des applications comme émetteurs de photons (LEDs, la-

sers, sources de photons uniques...), d'autant plus que les récents développements synthétiques ont permis d'obtenir des rendements quantiques de fluorescence associés proches de 1 [115]. Ceci est assez remarquable si l'on compare au rendement quantique de fluorescence des molécules de PAHs qui est plutôt de quelques dizaines de pourcents [116] et diminue en général fortement pour les petits gaps (loi de l'écart en énergie [117]).

A ces propriétés optiques remarquables, les nanostructures de graphène devraient également combiner de très bonnes propriétés de transport électrique dans le plan 2D du graphène massif, alors que ce dernier ne possède pas de gap électronique/optique. Dans cette partie, nous présenterons les résultats préliminaires sur les dynamiques « intrinsèques » (c'est-à-dire liés aux monomères) des nanostructures de graphène, sur des échelles de temps allant de plusieurs dizaines de femtosecondes à quelques nanosecondes. Nous chercherons à étudier les mécanismes de relaxation, dans ces matériaux non polaires (liaisons covalentes), avec notamment les effets de taille (confinement) sur les temps de relaxation.

4.2.1.2 Structure électronique et propriétés optiques

Graphène massif.

Le graphène est un matériau 2D faisant parti des matériaux carbonés dit « sp^2 ». Dans cette structure, les atomes de carbone voient leur électrons de valence être mis en commun, avec notamment l'hybridation des orbitales atomiques $2s$ et $2p_x, 2p_y$ en orbitale moléculaire sp^2 , formant ainsi les liaisons covalentes « sigma » avec leur 3 plus proches voisins atomiques (Figure 4.2a). Ces liaisons σ ont un angle de 120° entre elles et forment la structure planaire en nid d'abeille (hexagonale) bien connue du graphène. Ces liaisons fortement covalentes sont responsables des propriétés mécaniques des matériaux carbonés sp^2 (graphite, graphène et nanotubes de carbone), notamment de leur stabilité et robustesse.

La structure électronique qui nous intéresse (c'est-à-dire à basse énergie) est quant-à-elle donnée par les états délocalisés des électrons π provenant de l'hybridation des orbitales p_z des différents atomes, orbitales perpendiculaires au réseau planaire hexagonal (Figure 4.2a). Ce sont alors ces états qui sont à l'origine des bandes électroniques de valence (BV) et de conduction (BC) (Figure 4.2b).

D'abord prédit théoriquement, le graphène a pu être pour la première fois isolé de la structure du graphite par A. GEIM and K. NOVOSELOV en 2004, ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010. Cependant, malgré ses très bonnes propriétés mécaniques et de transport électroniques, le graphène est un matériau difficilement utilisable pour les applications en optoélectronique puisque qu'il ne possède pas de largeur de bande interdite (ses bandes π et π^* sont jointes, Figure 4.2b). Le graphène est en fait un semi-métal, ou un semi-conducteur à gap nul, avec ses bandes de valence et de conduction qui se rejoignent aux points K (et K') de la zone de Brillouin (appelés points Dirac). De plus, la relation de dispersion d'énergie $E(k)$, k étant le vecteur d'onde, est particulière au voisinage de ces points car linéaire en fonction de k : l'électron et le trou se comportent comme s'ils n'avaient pas de masse effective. Ceci est spécifique au graphène car la relation de dispersion dans les semi-conducteurs classiques est normalement quadratique (relation de dispersion parabolique).

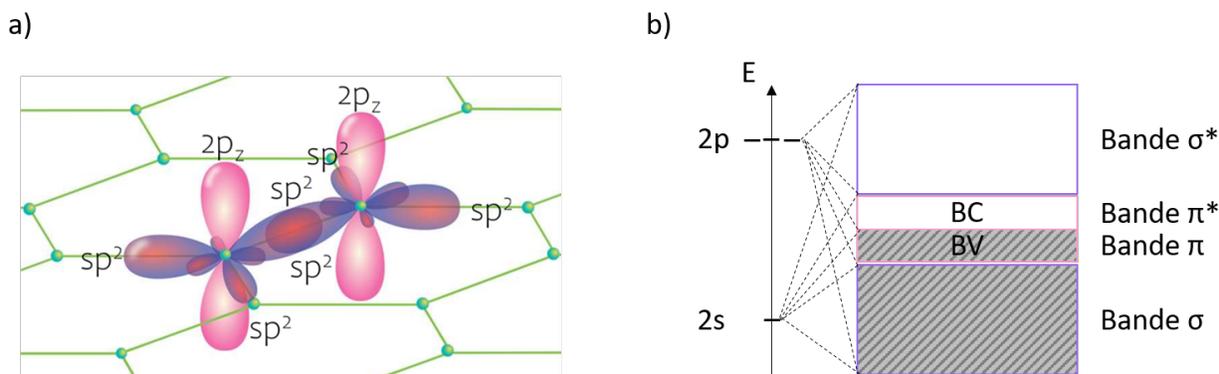


FIGURE 4.2 – a) Schéma de la mise en commun des orbitales moléculaires de 2 atomes de carbone au sein de la structure hexagonale planaire du graphène. L'atome de carbone isolé possède 6 électrons dont la configuration s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^2$. Les deux électrons de cœur (1s) ne participent pas aux liaisons atomiques car sont très proches de leur noyau atomique. Les orbitales atomiques des couches externes (de valence) 2s, $2p_x$ et $2p_y$ s'hybrident en trois orbitales sp^2 (en violet), formant ainsi les liaisons σ par la mise en commun de deux électrons d'atomes voisins. Les orbitales $2p_z$ (en rose), perpendiculaires au plan forment les liaisons π , qui donnent les propriétés électroniques du matériau. b) Schéma du diagramme de bande du graphène avec les bandes π liante et π^* antiliante, respectivement pleine et vide.

Molécules d'hydrocarbures polyaromatiques (PAH).

Avant de décrire la structure des nanographènes avec leur dimensions latérales confinées à quelques nanomètres, il est intéressant de faire le lien avec les molécules de PAH. En effet, ces systèmes π -conjugués cycliques linéaires (naphtalène, anthracène, tétracène, etc...) ou bidimensionnels (phénanthrène, pyrène, pérylène, etc...), présentent une structure de type sp^2 similaire au graphène, l'unité de base étant aussi le benzène. Ces molécules de PAH, limitées à seulement quelques cycles aromatiques, présentent un gap entre la HOMO (« highest occupied molecular orbital ») et la LUMO (« lowest unoccupied molecular orbital »). Cependant, les transitions électroniques à partir des orbitales liantes π vers des orbitales antiliantes π^* (appelées transitions $\pi \rightarrow \pi^*$) sont en général dans l'UV ou le bleu. Leur structure électronique et donc leurs propriétés optiques, sont fortement dépendantes des modifications de leur formule chimique et de la symétrie de la molécule [118], notamment au niveau du gap. La délocalisation est possible sur de nombreux cycles conjugués, comme c'est le cas par exemple pour le pentacène (chaîne linéaire de 5 cycles conjugués), présentant alors un gap relativement petit, permettant l'absorption à des longueurs d'onde supérieures à 600 nm. Cependant, la solubilité de plus grosses PAHs et notamment des structures 2D (ex : coronene, etc...) est un problème majeur, qui limite fortement la synthèse et l'étude des propriétés intrinsèques de ces objets. Le couplage inter-molécules ne devient alors plus négligeable devant le couplage intramolécule (délocalisation sur l'ensemble des cycles aromatiques). Des efforts de solubilisation en jouant sur les chaînes alkyles périphériques ont été mis en œuvre [119], mais restaient encore insuffisants pour de larges structures telles que les nanoflakes ou nano-rubans de graphène. Nous noterons que cette fonctionnalisation par des chaînes alkyles a une influence limitée sur la structure électronique de ces molécules.

Alors que le passage de l'état singulet vers l'état triplet dans les monomères de PAHs est fortement limité par le faible couplage spin-orbite (absence d'atomes lourds), la conversion inter-système peut être réduite à quelques dizaines de femtosecondes dans le cas de dimères et d'agrégats contrôlés (favorisée par le passage par des états à transfert de charge). Ceci a alors plutôt motivé l'étude du processus de fission d'exciton (« SF » pour singlet fission en anglais) [120, 121, 122, 123].

Nanostructures de graphènes.

D'un autre côté, plusieurs stratégies ont été employées afin d'ouvrir le gap du graphène :

- dopage électronique avec l'inclusion d'atomes d'oxygène, de bore (dopage de type p) ou d'azote et de phosphore (dopage de type n) ;
- introduction d'un réseau de trous organisés au sein de la structure (« nanomeshes » de graphène) ;
- confinement des dimensions latérales : nanorubans (1D) ou « nanoflakes » (0D).

La dernière approche est la plus classique et probablement la plus simple à mettre en œuvre. Il s'agit de réduire drastiquement au moins une des dimensions latérales du graphène 2D à seulement quelques cycles aromatiques. Les matériaux carbonés sp^2 peuvent être catégorisés en fonction de leur dimensionnalité : le graphène (monocouche) 2D et le graphite (multicouches) 3D, tous les deux sans gap optique ; les nanorubans et nanotubes de carbone 1D et les nanostructures 0D de graphène et PAHs, qui eux possèdent un gap (Figure 4.3a). Pour un confinement latéral 1D (et donc un confinement « total » 2D pour des objets « 1D »), on parle de nanorubans de graphène (en anglais graphene nanoribbons, G-NRs), alors que pour un confinement suivant les deux dimensions latérales du graphène (et donc 3D au final), on emploiera le terme « nanoflakes », ou quantum dots de graphène (G-QDs, objets « 0D »). On notera que par rapport aux systèmes 2D présentés dans les chapitres 1 et 2 de ce manuscrit, le graphène est composé d'une monocouche de carbone et ne présente aucune transition optique avec une force d'oscillateur non nulle hors plan. On a donc un système 2D réduit à 1D (G-NRs) ou 0D (G-QDs) mais dont une dimension (épaisseur) n'est pas équivalente à l'autre qui elle permet un confinement modulable. C'est pourquoi, dans ce manuscrit, nous utiliserons plutôt le terme « nanoflakes » de graphène (G-NFs) ou nanographène, qui à mon sens représente mieux le caractère 2D du graphène avec un confinement latéral (2D) appliqué. (Note : on utilise bien le terme nanoruban et pas nanorod dans le cas des systèmes de graphène 1D, qui décrit bien le caractère 2D limité dans une des dimension).

Afin d'obtenir de telles nanostructures de graphène, des méthodes à la fois physiques et chimiques ont été développées. Cependant, c'est par la synthèse chimique de type « bottom up » qu'est obtenu le meilleur contrôle [124]. Elle a ouvert la voie à des possibilités infinies de conception (« d'engineering ») de nanostructures, en jouant sur la taille (Figure 4.3b), la forme (Figure 4.3c) et la structure des bords, en fauteuil, « armchair » ou zigzag (Figure 4.3d). Cette synthèse se déroule en deux étapes essentielles : Premièrement, on fait réagir des précurseurs organiques pour former les dendrimères en polyphénylène de taille et de forme parfaitement contrôlées, via une réaction de Diels-Alder (cycloaddition entre systèmes π). Ensuite ces dendrimères subissent une étape d'oxydation par réaction de déshydrogénation (réaction de Scholl), afin de fermer les cycles par liaisons carbone-carbone.

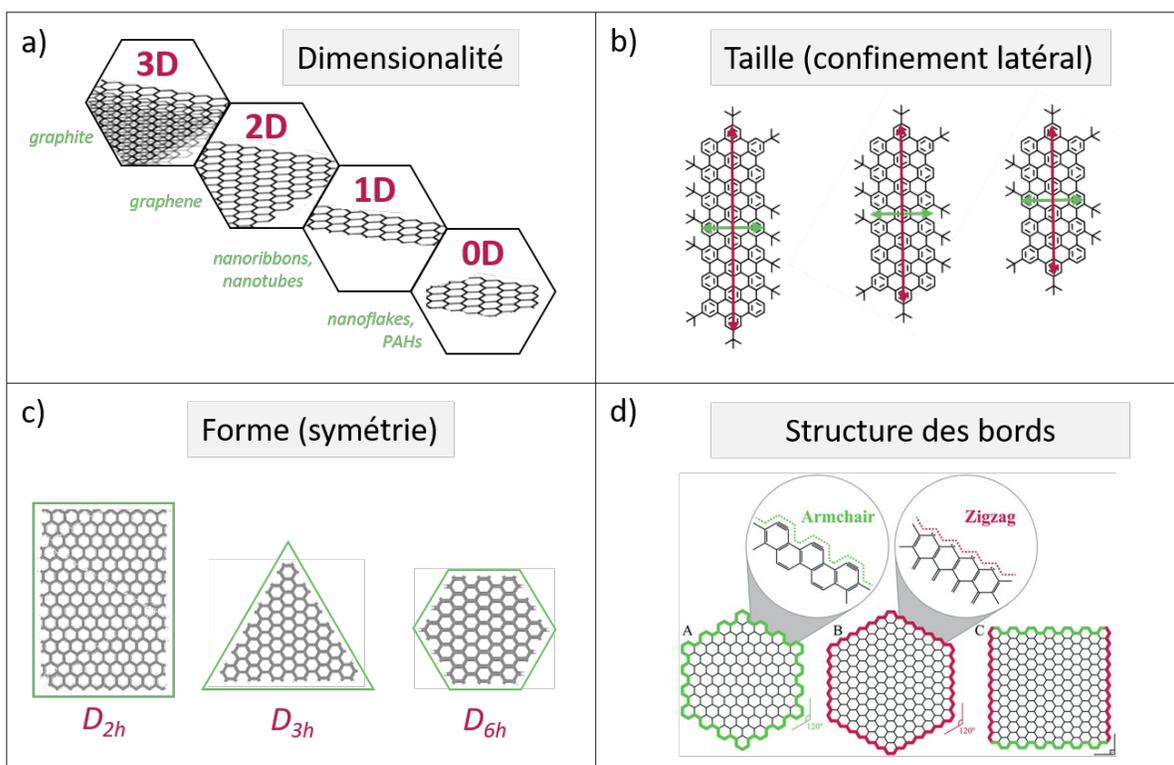


FIGURE 4.3 – Schéma présentant les potentiels paramètres de contrôle des propriétés électroniques et optiques des structures du graphène, notamment des G-NFs. a) Le graphite est un matériau 3D composé de multicouches de graphène superposées alors que le graphène est composé d'une monocouche et est donc un objet purement 2D. Les nanotubes de carbone et nanorubans ont un caractère quasi-1D avec une de leur dimension latérale réduite à l'échelle du nanomètre. Finalement, les molécules de PAH ou nanographène peuvent presque être considérés comme des objets quasi-0D vu que leurs 2 dimensions latérales sont confinées. b) Le confinement latéral des nanographènes peut être contrôlé par la longueur des nanostructures. Ici trois nanostructures de G-NFs rectangulaires sont représentées, ayant la même largeur mais des longueurs décroissantes : 3,11 nm pour la C132, 2,71 nm pour la C114 et 2,30 nm pour la C96. c) La forme de la molécule a une forte influence sur ses propriétés optiques en plus des effets de taille car elle modifie la symétrie du système et donc l'ordre des niveaux d'énergie et les forces d'oscillateur associées. d) Enfin la structure des bords et des coins modifie également la structure électronique et donc les propriétés optiques.

Bien que cette synthèse soit décrite dans la littérature depuis les années 90 [125], une avancée notable sur la qualité de ces objets a été obtenue par S. CAMPIDELLI et son doctorant DANIEL MEDINA-LOPEZ (ED 2MIB, 2020-2023), les rendant particulièrement intéressants pour les spectroscopistes [115] :

- L'agrégation par l'empilement des nanostructures perpendiculairement au plan 2D (« π -stacking ») est supprimée grâce aux ligands *terbutyls* de périphérie possédant trois branches non planaires. Ces groupes stabilisateurs sont contenus dans les précurseurs à l'étape 1 ;
- Les populations de ces nanostructures est parfaitement maîtrisée, c'est-à-dire que le nombre d'atomes de carbone et leur structure chimique est identique et les (sous)produits de réactions éliminés, notamment grâce à la solubilité des G-NFs ;
- Enfin leur forme rectangulaire permet plus facilement de comparer les effets photo-physiques des échantillons de tailles croissantes, en jouant directement sur la délocalisation par le nombre de cycles conjugués dans la longueur.

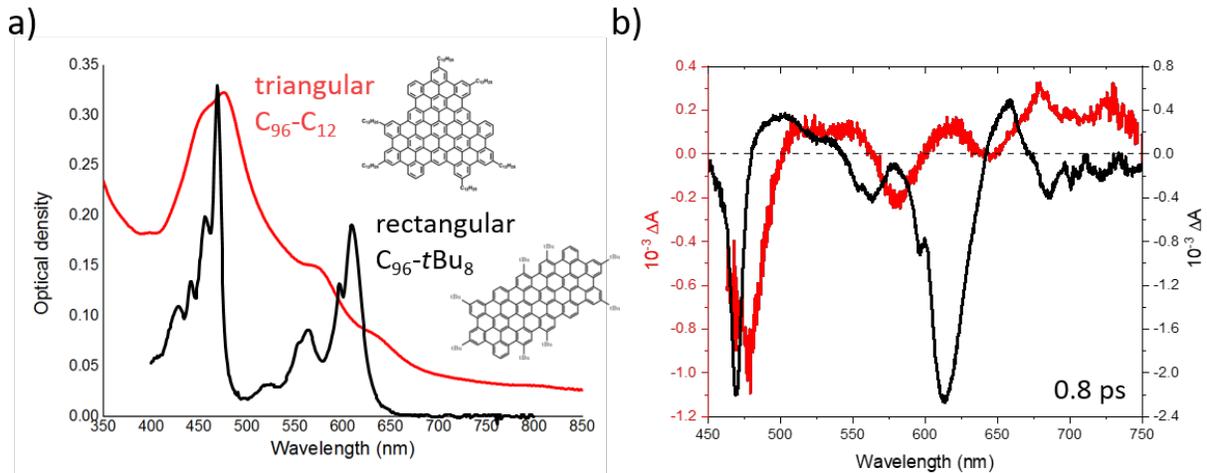


FIGURE 4.4 – Comparaison des spectres d’absorption linéaire (a) et d’absorption transitoire (b) à 0,8 ps, mesurés au LIDYL, après excitation au bandege des nanostructures de graphène C₉₆-(C₁₂H₂₅)₆ triangulaires (en rouge) et C₉₆-tBu₈ rectangulaires (en noir) dispersées dans le trichlorobenzène (TCB). La structure chimique est schématisée dans les deux cas en encart en a). Les C₉₆ triangulaires sont stabilisées par des longues chaînes alkyles linéaires (C₁₂H₂₅, notés C₁₂), alors que les nouvelles C₉₆ rectangulaires sont stabilisées par des terbutyles (notés tBu).

Afin d’illustrer les avantages de ces nouveaux échantillons de G-NFs par rapport à ceux décrits dans la littérature, les spectres d’absorption linéaire et un exemple de spectres d’absorption transitoire des G-NFs triangulaires et rectangulaires composés de 96 atomes de carbone (nommés « C₉₆ ») sont présentés Figure 4.4. Les transitions optiques pour la structure C₉₆ triangulaire sont beaucoup plus larges et décalées vers le rouge alors que l’échantillon de C₉₆ rectangulaires présente des transitions électroniques et répliques vibrationnelles bien définies. La force d’oscillateur relative de la transition correspondant au bandege est fortement réduite pour la C₉₆ triangulaire par rapport à celle à autour de 480 nm. Ceci pourrait être dû au fait que la transition entre l’état fondamental S₀ et le premier état excité S₁ dans ces structures est normalement non optiquement active mais gagne en force d’oscillateur grâce au couplage de S₁ aux modes de vibrations (dynamiques moléculaires), qui brisent la symétrie de la structure [126]. On peut comprendre alors que l’agrégation pour les C₉₆ triangulaires a pour effet de rigidifier la structure et donc de diminuer la force d’oscillateur de la transition fondamentale. On note également une absorption non négligeable à plus grandes longueurs d’onde, due à la diffusion par l’échantillon de C₉₆ triangulaires présentant des agrégats et peut être même induite par l’absorption induite par des états formés suite à l’agrégation.

On notera que même si l’agrégation de type « π -stacking » devrait plutôt induire un décalage vers le bleu (couplage de type H), un fort couplage électronique à faible portée (c-à-d. avec recouvrement d’orbitales moléculaires) avec des états à transfert de charge intermoléculaires peuvent se révéler importants et ainsi dominer par rapport au couplage coulombique (dipôle-dipôle) dans ce type d’agrégats. Ceci peut alors induire un décalage vers le rouge [127, 128].

Les mesures préliminaires d’absorption transitoire réalisées au LIDYL sur les C₉₆ triangulaires donnaient des signaux négatifs au niveau des transitions optiques mais également un large signal positif, large bande à basse énergie (Figure 4.4b, rouge). C’est d’ailleurs majoritairement ce dernier signal qui est généralement

rapporté dans la littérature pour ce type de nanostructures et de PAHs [129, 130, 131, 132, 133]. Il s'agit d'un signal d'absorption photo-induite qui pourrait provenir de l'état triplet de plus basse énergie (T_1) vers des états triplet n d'énergie supérieure ($T_1 \rightarrow T_n$). Il a été proposé que la conversion inter-système d'un état singulet vers un état triplet pouvait être favorisée par l'agrégation qui couplerait ces deux états, réduisant ainsi leur différence d'énergie, ou parce qu'elle favoriserait le couplage à des états intermédiaires à transfert de charge [134]. En fait, ce signal d'absorption photo-induite pourrait tout à fait provenir de transitions entre des états à transfert de charge dont la densité électronique expliquerait une telle largeur spectrale [135].

En plus d'une altération attendue des dynamiques dans le cas d'agrégats induisant une proximité importante entre molécules avec la création d'états exotiques tels que des états à caractère à transfert de charge ou des excimères, un processus d'annihilation exciton-exciton est également possible, pouvant modifier fortement les dynamiques de populations sur plusieurs ordres de grandeur en échelle temporelle.

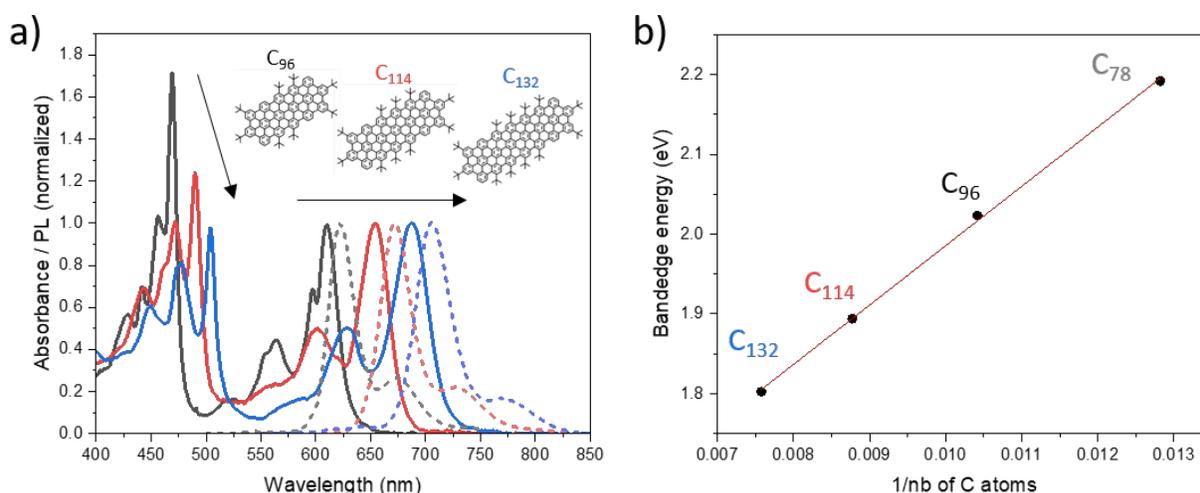


FIGURE 4.5 – a) Spectres d'absorption linéaire (traits pleins) et de photoluminescence (courbes en pointillés), normalisés au niveau du gap optique, des nanostructures de graphène étudiées : C₉₆, C₁₁₄ et C₁₃₂ dispersées dans le TCB. On voit nettement le décalage vers le rouge des spectres avec la taille de la nanostructure et l'augmentation du ratio entre la force d'oscillateur de la transition au niveau du gap optique par rapport à la transition dans le bleu (flèches noires). b) Évolution de l'énergie du gap optique en fonction de l'inverse du nombre d'atomes de carbone dans la nanostructure. La courbe d'ajustement linéaire est représentée en rouge.

Pour les nouvelles nanostructures G-NFs rectangulaires, on voit clairement le décalage vers le rouge des différentes transitions optiques avec l'augmentation de la longueur de la structure (Figure 4.5a). On trouve que l'énergie du gap optique varie en raison inverse du nombre de cycles conjugués, ce qui est généralement observé pour les molécules de PAHs [136], G-NFs [137] et G-NRs [138]. Ceci est illustré par Figure 4.5b, pour des G-NFs rectangulaires de même largeur mais de quatre longueurs différentes (C₇₈, C₉₆, C₁₁₄ et C₁₃₂). On notera que cette relation énergie de gap E_g en $1/r$ est différente de la relation de confinement en $1/r^2$ pour les quantum dots classiques (*cf* Chapitre 2).

Les G-NFs rectangulaires ont été étudiées au LuMIn, en solution, après dispersion dans le 1,2,4 trichlorobenzène (TCB) ou le tétrahydrofurane (THF). Le changement de solvant induit un léger décalage des transitions de quelques nanomètres vers le bleu pour le THF (solvatochromisme hyposochrome). On préférera manipuler les nanostructures dans le THF qui est moins toxique que le TCB. Cependant, le THF s'est révélé incompatible

avec l'ensemble des tuyaux utilisés avec la pompe péristaltique, quand un rafraîchissement de l'échantillon en solution est souhaitable comme pendant les expériences d'absorption transitoire à forte densité d'excitation.

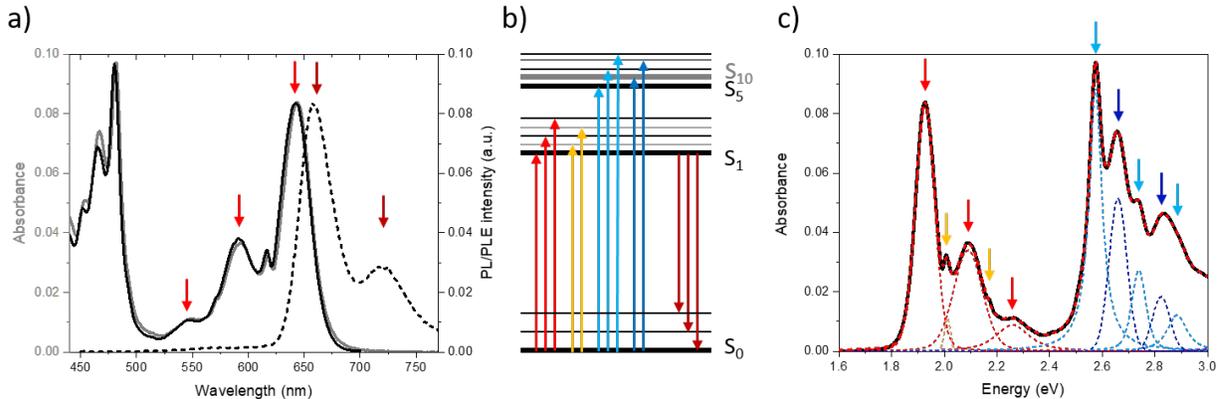


FIGURE 4.6 – a) Spectre d'absorption (ligne pleine noire), de photoluminescence (noir en pointillés) et d'excitation (PLE, ligne pleine en gris foncé) stationnaires des C114 dispersées dans le THF. b) Schéma des niveaux électroniques (traits gras) et vibrationnels (très simple) obtenu après ajustement de l'absorption linéaire par de nombreuses fonctions pseudo-Voigt, visibles sur le graphique c) (courbes en pointillées).

Sur les spectres d'absorption et de photoluminescence stationnaires de la C114 Figure 4.6a et des autres G-NFs rectangulaires, plusieurs transitions optiques sont visibles, dont la nature (électronique versus vibrationnelle) a fait l'objet d'études expérimentales [115, 114] et d'attribution par des calculs théoriques de l'équipe de DAVID BELJONNE à l'Université de Mons en Belgique [115]. Les niveaux électroniques S_0 (fondamental), S_1 (premier état excité) et S_n ($n > 1$, états d'énergie supérieur) sont représentés en b) pour la C114, avec leurs niveaux vibrationnels, suite à l'ajustement du spectre par de nombreux pics (Figure 4.6c). Les niveaux vibrationnels sont également espacés en énergie et nous pouvons alors les identifier grâce aux transitions côté hautes énergies sur le spectre d'absorption et côté basses énergies sur le spectre d'émission, dont l'amplitude relative est donnée par les facteurs de Franck-Condon (effet de symétrie miroir, Figure 4.6a). Nous pouvons clairement identifier un mode spécifique autour de 167 meV (1350 cm^{-1}), qui correspond au mode d'élongation des liaisons C-C du plan. A noter que la nature de la transition orange Figure 4.6), visible sur le spectre d'absorption, n'est pas encore connue [115].

Les liaisons entre atomes dans ce type de système moléculaire monocouche sont beaucoup plus flexibles que dans un cristal inorganique, ce qui fait que ces nanostructures de carbone sp^2 ont une structure non planaire. Ceci engendre des effets de courbure qui modifient la structure électronique de la molécule, en déplaçant l'énergie des états électroniques, modifiant leur ordre relatif et la force d'oscillateur associée aux transitions avec le fondamental. Le couplage électronique-vibration (ou électron-phonon) a aussi un impact sur les dynamiques de relaxation et de recombinaison, ce que nous chercherons à examiner.

4.2.1.3 Généralités sur la relaxation dans ces nanostructures

D'un point de vue nanostructure, le confinement des G-NFs à 0D pourrait impliquer des temps de relaxation vraiment longs par les effets de phonon bottleneck intrinsèques, comme introduits au **Chapitre 3**. D'un point de vue moléculaire, la relaxation est classiquement vue comme une conversion interne iso-énergétique entre un état électronique hautement excité S_n ($\nu=0$) et un état électronique moins énergétique mais possédant une haute énergie de vibration (ex : S_1 ($\nu=4$)), suivi d'une relaxation vibrationnelle rapide de S_1 ($\nu=4$)

vers S_1 ($v=0$) (Figure 4.7, gauche). De la même façon que dans les semi-conducteurs inorganiques, le taux de relaxation global devrait sensiblement diminuer avec l'augmentation de la différence d'énergie entre les deux états électroniques dans leur état vibrationnel fondamental ($v=0$), suivant la loi empirique de l'écart en énergie [139, 117] :

$$k_{relax} = A^{ij} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E^{ij}}{B^{ij}}\right) \quad (4.1)$$

où k_{relax} est le tau de relaxation non radiatif, A^{ij} est le facteur de couplage électronique entre les états i et j , ΔE^{ij} correspond à la différence d'énergie entre ces états et B^{ij} est l'énergie du mode de vibration impliqué dans la relaxation de la transition $i \rightarrow j$.

On retrouve dans cette expression le fait que plus le nombre de quanta vibrationnels impliqués est importants par rapport à l'énergie totale qu'il faut dissiper, plus la relaxation est lente (faible facteur de Franck-Condon dans le terme de couplage entre les deux états). Cette relaxation a typiquement lieu à des échelles de temps allant de quelques centaines de femtosecondes à plusieurs picosecondes. Comme celle-ci est relativement rapide suite à l'excitation considérée comme instantanée, la géométrie de l'état S_1 juste après relaxation n'est peut être pas celle qui minimise l'énergie dans la configuration de l'environnement qui lui n'a pas eu le temps de se réarranger. Le retour à l'équilibre se fait alors par échange avec les molécules de solvant, sur des échelles de temps plus longues, de 1-100 ps. Finalement, la recombinaison qui permet de passer du premier état excité S_1 vers l'état fondamental S_0 se fait typiquement sur des échelles de temps de la nanoseconde, par des processus radiatifs et non radiatifs. Comme cette dernière se fait après le réarrangement des molécules de solvant autour de la molécule excitée alors que la géométrie de l'état fondamental à l'équilibre peut être différente, un décalage vers le rouge de la première transition peut avoir lieu, ce qui donne lieu au déplacement de Stokes sur les spectres stationnaires, entre l'absorption et la photoluminescence. Avant le retour à l'état fondamental, le système peut passer d'un état excité singulet vers un état excité triplet. Cette conversion inter-système est en général plus lente que la conversion interne car elle fait intervenir des états électroniques de spin différent (faible facteur électronique dans le terme de couplage entre les deux états).

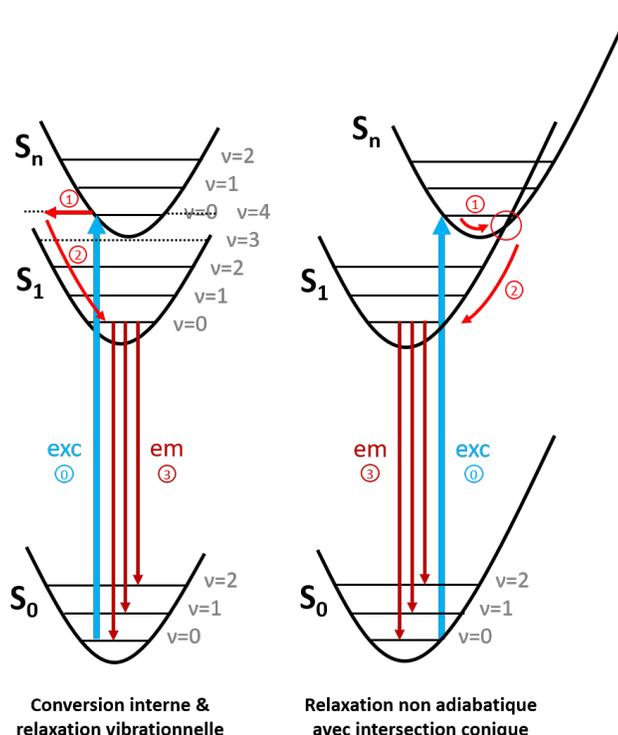


FIGURE 4.7 – Schéma illustrant la relaxation adiabatique et non adiabatique d'un état électronique hautement excité S_n vers l'état électronique excité de plus basse énergie S_1 . A gauche, relaxation adiabatique : Après excitation de l'état fondamental vers l'état excité S_n (0), une conversion interne (1) a lieu entre l'état (S_n , $v=0$) et l'état (S_1 , $v=m$) (dans cet exemple $m=4$). La relaxation vibrationnelle (2) (S_1 , $v=4$) vers (S_1 , $v=0$) suit. Finalement la relaxation vers l'état fondamental, qui peut être un processus radiatif, a lieu entre l'état (S_1 , $v=0$) et les états (S_0 , $v=m'$) (Loi de Kasha), d'où la présence des répliques vibrationnelles à basse énergie sur les spectres de photoluminescence (dans le cas des G-NFs, les transitions vers $m'=0$ et $m'=1$ sont clairement visibles). A droite, relaxation non adiabatique : Avec le nombre de modes de vibration possibles, les états d'énergie peuvent être visualisés comme des surface de potentiel plutôt que des niveaux simples, avec de multiples coordonnées nucléaires en abscisse. Dans le cas où il existerait une coordonnée suivant laquelle S_1 et S_n se croisent en énergie, cela créerait un tunnel par lequel l'énergie peut passer extrêmement rapidement (processus non radiatif au delà de l'approximation de Born-Oppenheimer). Ces tunnels, appelés intersections coniques, peuvent avoir lieu entre états excités et même entre un état excité et l'état fondamental (non représenté ici).

D'autres voies de désexcitation, non classiques, sont possibles entre les états hautement excités vers le premier état excité ($S_n \rightarrow S_1$) ou entre le premier état excité et l'état fondamental ($S_1 \rightarrow S_0$). Il peut s'agir de relaxations particulièrement efficaces car ultrarapides, de quelques dizaines de femtosecondes, ayant lieu via des intersections coniques (processus non adiabatique, Figure 4.7, droite) [140]. Dans certains cas, une barrière énergétique peut ralentir le passage à l'intersection conique à quelques centaines de femtosecondes [132]. La mise en évidence expérimentalement de ce type de voie de désexcitation non radiative reste extrêmement complexe. Le caractère non adiabatique de ces processus est souvent invoqué pour expliquer leur efficacité (rendement de réaction et dynamiques ultrarapides).

4.2.1.4 Mesure de la relaxation : dynamiques à temps courts

Afin d'étudier la relaxation dans les G-NFs, nous avons commencé par mesurer les dynamiques des C114 dispersés dans le THF, en excitant au niveau de la deuxième transition électronique, $S_0 \rightarrow S_5$ (482 nm) telle que représentée Figure 4.6. S_5 est le deuxième état électronique excité « brillant » (c'est à dire associé à une transition optique depuis l'état fondamental qui a une force d'oscillateur non nulle). Nous cherchons donc à

mesurer les dynamiques de population entre S_5 et S_1 , premier état excité. La carte 2D d'absorption transitoire sur 2 ps est présentée Figure 4.8 avec les spectres à des temps donnés au dessus et les dynamiques à des longueurs d'onde caractéristiques à droite. Dans l'ensemble, les signaux ont plutôt une valeur négative (en rouge). Nous pouvons apprécier une bonne correspondance entre l'énergie de ces signaux avec celles des transitions optiques du spectre d'absorption linéaire : transition $S_0 \rightarrow S_{10}$ à 470 nm, transition $S_0 \rightarrow S_5$ à 482 nm et transitions $S_0 \rightarrow S_1$ à 590 nm ($\nu=2$), 617 nm ($\nu=1$) et 646 nm ($\nu=0$). Ces signaux négatifs sont donc naturellement attribués à la déplétion de l'état fondamental induite par l'impulsion pompe (GSB).

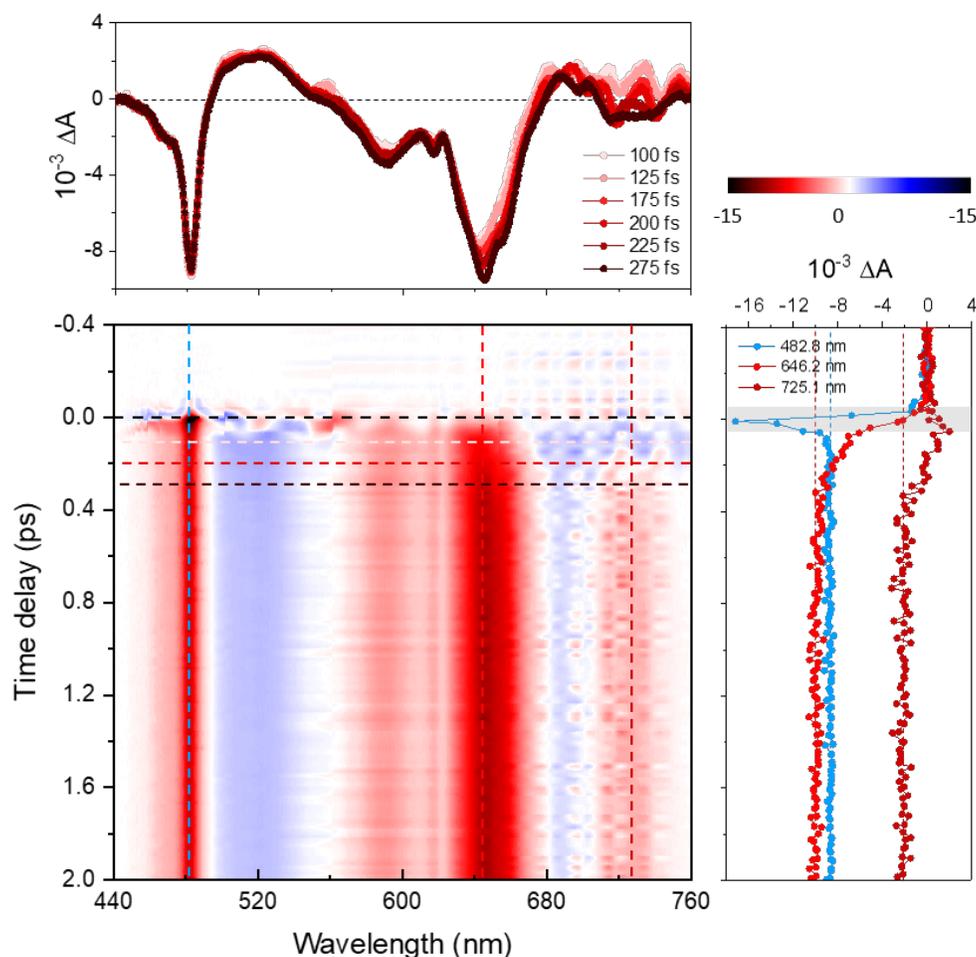


FIGURE 4.8 – Résultat de la mesure d'absorption transitoire des C114 dans le THF excitées à 490 nm (transition $S_0 \rightarrow S_5$) à $36 \mu\text{W}$, pour une polarisation perpendiculaire de la pompe et de la sonde (HV). La carte 2D (chirp de la sonde corrigée) est présentée au centre, avec au-dessus des spectres à des temps pompe-sonde choisis (évolution dans les premières 300 fs) et à droite les dynamiques à des longueurs d'onde de détection spécifiques. Les dynamiques autour du recouvrement temporel entre la pompe et de la sonde ne sont pas significatives (en gris).

Le signal négatif à 482 nm n'évolue pas du tout dans la plage temporelle mesurée (jusqu'à 2,8 ps), en dehors du temps de recouvrement pompe-sonde où la réponse non résonante du solvant s'ajoute au signal de l'échantillon. Il apparaît instantanément après la pompe, tout comme les signaux de GSB correspondant aux différentes transitions électroniques et vibrationnelles identifiées en absorption linéaire. On voit cependant une évolution des spectres d'absorption transitoire au cours des 350 premières femtosecondes : élargissement de la transition correspondant au bande (646 nm, $S_0 \rightarrow S_1$) côté basse énergie et le signal initialement positif

autour de 725 nm (bleu sur la carte 2D) devient négatif (en rouge). Afin de comprendre comment l'évolution de ces spectres au cours du temps reflète les dynamiques de population, nous avons utilisé l'ajustement par la méthode de l'analyse globale, telle que décrite dans le **Chapitre 3**.

Analyse globale des dynamiques de relaxation.

Comme précédemment, nous utilisons un modèle séquentiel pour suivre la relaxation au cours du temps. Nous avons mesuré l'échantillon de C114 dans le THF avec excitation au niveau de la transition $S_0 \rightarrow S_5$ (bleu clair) pour deux configurations différentes, la première où la pompe et la sonde ont une polarisation parallèle (verticale), et la deuxième où la polarisation est croisée (pompe verticale, sonde horizontale), respectivement notées VV et HV. Les composantes spectrales EAS_1 et EAS_2 pour la configuration VV sont présentées Figure 4.9. EAS_1 apparaît pendant la durée de l'impulsion pompe, c'est à dire en une vingtaine de femtosecondes, et décroît en amplitude ensuite, alors que EAS_2 croît, en environ 160 fs. Pour les deux configurations VV et HV, nous obtenons les mêmes dynamiques, sauf que l'amplitude relative des différentes transitions est modifiée (voir spectres Figures 4.8 et 4.9). Ceci est dû à l'orientation des dipôles de transition, effet que nous discuterons en étudiant les dynamiques à temps plus longs.

Afin de mieux interpréter les différents signaux d'absorption transitoire, les spectres stationnaires d'absorbance et de photoluminescence sont juxtaposés (Figure 4.9) et les différentes transitions optiques marquées par les traits en pointillés. Il apparaît alors clairement que chacune des transitions optiques présentes sur le spectre d'absorption linéaire donne un signal GSB instantané (spectre EAS_1 en noir), y compris au niveau de la transition bord de bande. L'amplitude du signal à 482 nm n'évolue pas pendant la plage temporelle mesurée (2 ps, voir Figure 4.9- trace temporelle à droite, en bleu), et quasiment pas aux répliques vibrationnelles à haute énergie de $S_0 \rightarrow S_1$. Cependant, deux signaux supplémentaires négatifs apparaissent au court du temps, à 661 nm et autour de 720 nm. Ces deux longueurs d'onde correspondent respectivement à l'énergie des transitions $S_1 \rightarrow S_0$, $\nu=0$ et $S_1 \rightarrow S_0$, $\nu=1$ du spectre de photoluminescence (courbe noire en pointillés). Nous pouvons donc interpréter ces deux signaux négatifs comme l'apparition d'émission stimulée (ESE, cf **Chapitre 2**).

L'apparition du signal d'ESE au cours du temps, visible sur la trace temporelle Figure 4.9-droite peut alors naturellement être interprété comme la signature de la relaxation au niveau du bord de bande : c'est uniquement lorsque l'état S_1 est peuplé que le signal d'ESE dans le rouge peut être émis. Le décalage de Stokes entre l'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ et l'émission $S_1 \rightarrow S_0$, présent en moins de 200 fs est une signature de la présence de plusieurs états au sein de cette transition, ce qui expliquerait sa forme gaussienne et sa largeur, par rapport à $S_0 \rightarrow S_5$ notamment. La nature de ces états est actuellement étudiée par des mesures de PL à température cryogénique par TRUNG HUYNH, doctorant encadré par JEAN-SÉBASTIEN LAURET.

La différence d'énergie entre les niveaux S_1 et S_5 des G-NFs C114 dans le THF est de 648 meV, ce qui correspond à peu près à quatre fois celle du mode de vibration C=C ($\Delta E_{S_5-S_1} - 4\hbar\omega_{C=C} \leq k_B T$ à température ambiante). Les multiples mesures expérimentales nous donnent un temps de relaxation qui varie entre 130 et 160 fs dans le THF. Étant donné le très grand nombre de cycles conjugués dans la structure, la densité d'états vibrationnels est très importante et favorise donc le couplage « horizontal » (sans perte d'énergie) entre les différents modes de vibration. En terme de taux global de perte d'énergie, on obtient 4-5 eV/ps, ce qui est particulièrement rapide si on considère l'étape de relaxation vibrationnelle (processus 2 Figure 4.7-gauche) comme étape limitante dans le processus de relaxation électronique de S_5 à S_1 , en

suivant la loi de l'écart en énergie. La relaxation électronique ultrarapide pourrait être expliquée par un fort recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles (facteurs de Franck-Condon) entre S_1 , $\nu=0$ et S_5 , $\nu'=0$, dans le cas où l'état S_5 engendrerait une position des noyaux de la structure assez différente que pour S_1 (et S_0) (Figure 4.7, droite). Il est aussi important de noter que l'efficacité du processus de relaxation est proche de 1 car le rendement quantique de fluorescence pour une excitation au niveau de $S_0 \rightarrow S_5$ est identique à celui pour une excitation à $S_0 \rightarrow S_1$ (voir comparaison du spectre d'excitation de photoluminescence et d'absorption linéaire Figure 4.6a).

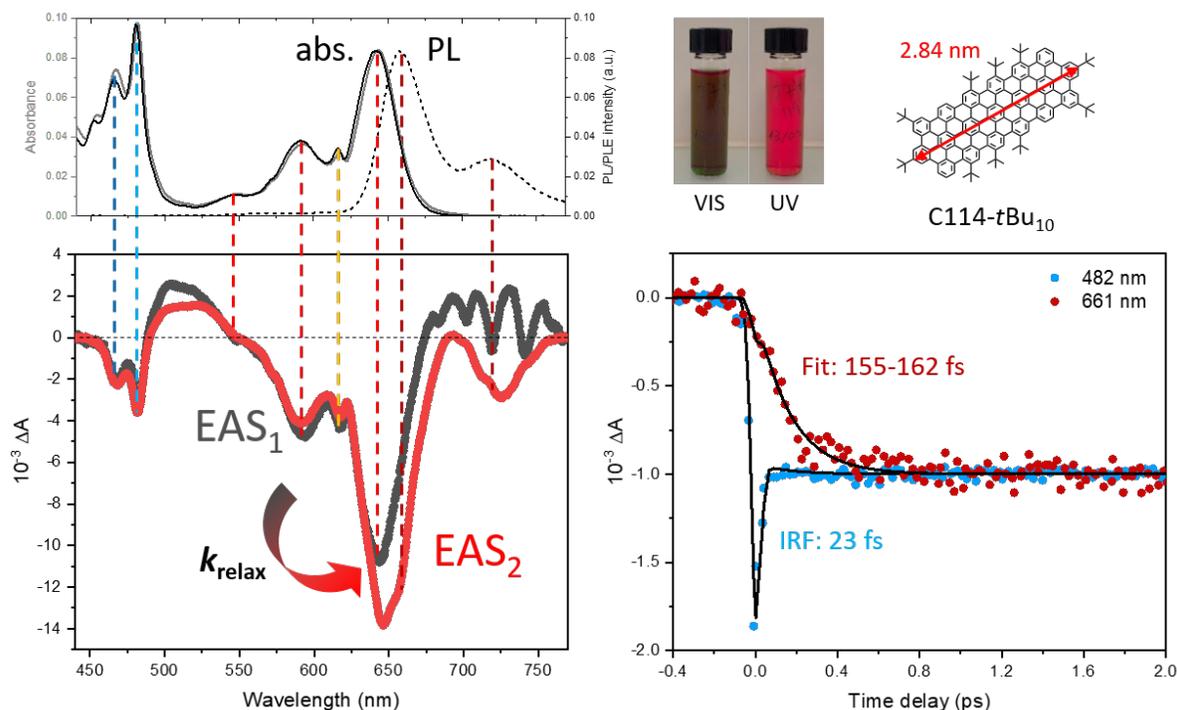


FIGURE 4.9 – « Evolution Associated Spectra » (EAS) obtenus par analyse globale (Glotaran) pour les G-NFs C114 dans le THF après excitation au niveau de la transition à haute énergie $S_0 \rightarrow S_5$ (indiquée en bleu clair), pour une polarisation croisée (HV). Les spectres d'absorption et de photoluminescence stationnaires sont placés sur le graphique au-dessus afin de corréliser les signaux d'absorption transitoire aux transitions optiques de l'échantillon. Les dynamiques normalisées à temps longs, à 482 nm, correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_5$, et celles à 661 nm, correspondant au maximum de photoluminescence (transition $S_0 \rightarrow S_1$ après déplacement de Stokes), sont tracées à droite. Au dessus est représenté le schéma de la structure de ces C114 rectangulaires avec sa longueur, ainsi que des photographies de leur dispersion dans le THF sous lumière visible et UV.

Effet de la puissance d'excitation.

Nous avons ensuite fait varier la puissance d'excitation afin d'étudier d'éventuels effets sur les dynamiques d'apparition du signal d'ESE, toujours après excitation au niveau de $S_0 \rightarrow S_5$ (Figure 4.10a, points gris foncé et noirs). Contrairement aux nanostructures de semi-conducteurs présentées aux précédents chapitres, les dynamiques de relaxation dans les G-NFs étudiées ici sont indépendantes de la puissance d'excitation. Les spectres sont identiques (Figure 4.10b), bien que l'amplitude du signal ΔA ne varie plus linéairement avec la puissance d'excitation (voir encart) et que la puissance d'excitation, jusqu'à 1 mJ/cm^2 , autoriserait en moyenne de créer deux excitations par nanostructures (section efficace d'absorption estimée : $7,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$). Ces systèmes semblent donc se comporter comme des molécules ne pouvant supporter qu'un seul état excité à la fois. Ceci peut s'expliquer par le caractère délocalisé de l'état excité (longueur de cohérence de l'exciton proche de la taille de la nanostructure).

Nous noterons qu'un temps de relaxation similaire est obtenu dans ce solvant TCB, 145-180 fs (Figure 4.10a), alors que la différence d'énergie S_5-S_1 est un peu plus faible (634 meV).

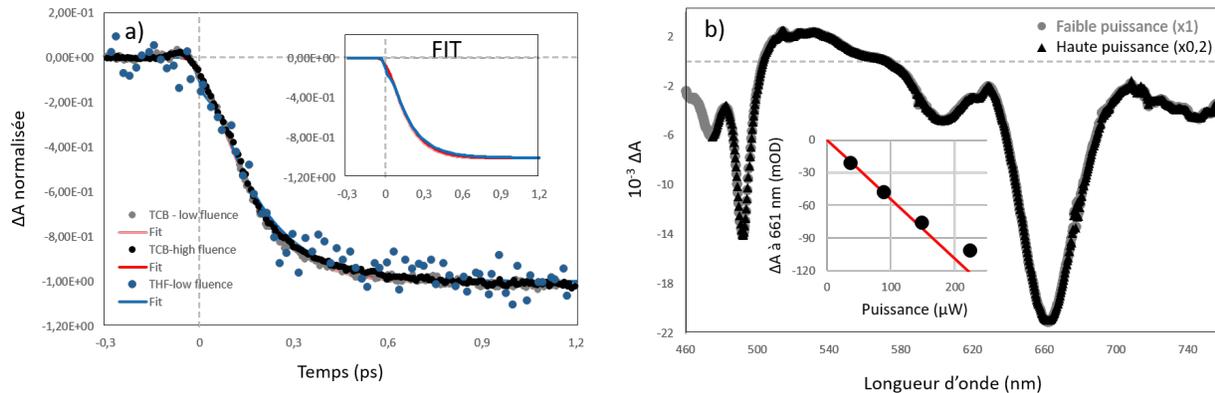


FIGURE 4.10 – Effet de la puissance d'excitation sur le temps de relaxation après excitation à la transition $S_1 \rightarrow S_5$ (482 nm dans le THF, 491 nm dans le TCB). Les mesures ont été obtenues en faisant circuler l'échantillon à l'aide d'une pompe péristaltique afin de s'affranchir des effets de photo-blanchiment. a) Traces temporelles des G-NFs C114 dans le TCB à la longueur d'onde correspondant au maximum de photoluminescence (673 nm dans le TCB). La trace pour les C114 dans le THF (détection 661 nm) est ajoutée en bleu pour comparaison. Les ajustements sont présentés séparément en encart pour une meilleure visibilité. b) Spectres EAS_2 normalisés (multiple entre parenthèse) correspondant au spectre $\Delta A(\lambda)$ à temps >1 ps. En encart est tracé l'amplitude du signal ΔA à 673 nm en fonction de la puissance d'excitation (fit linéaire passant par 0 présenté en rouge).

4.2.1.5 Dynamiques à temps longs et effet de la polarisation

Nous avons ensuite mesuré les dynamiques plus longues des C114 dans le THF, jusqu'à plusieurs nanosecondes. Pour les temps supérieurs à 1 ps après excitation à 482 nm, le système a relaxé vers l'état excité S_1 . Ainsi, tous les signaux d'absorption transitoire, GSB et ESE, devraient suivre la même dynamique, correspondant à la relaxation finale vers l'état fondamental (recombinaison $S_1 \rightarrow S_0$). Les traces temporelles correspondant aux longueurs d'onde d'intérêt, GSB à 482 nm (bleu) et 643 nm (rouge), ainsi que ESE à 661 nm (bordeaux), jusqu'à 3 ns sont présentées Figure 4.11a,b, avec ajustements obtenus par Glotaran (ligne noire).

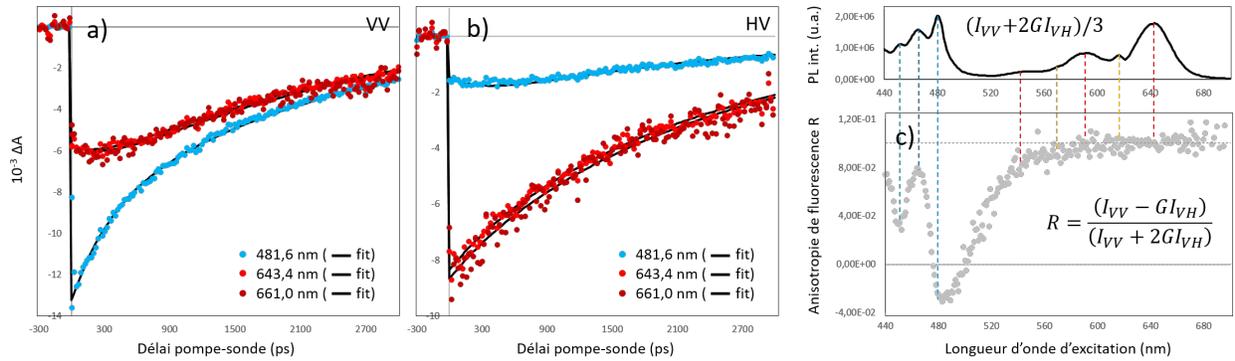


FIGURE 4.11 – Dynamiques des C114 dans le THF à temps longs, après excitation à 482 nm ($S_0 \rightarrow S_5$), mesurées en configuration parallèle (VV, a) et perpendiculaire (VH, b). c) Anisotropie de fluorescence en fonction de la longueur d’onde d’excitation, mesurée dans le THF. Le spectre d’excitation (PLE), sans effet de polarisation, est montré au-dessus afin d’identifier les différentes transitions optiques.

On remarque tout de suite une différence de dynamiques, avec en plus du déclin à 2,3 ns, une composante supplémentaire de 330 ± 10 ps. Dans la configuration parallèle (VV), la composante supplémentaire est décroissante pour le signal au niveau de la transition $S_0 \rightarrow S_5$ et croissante pour $S_0 \rightarrow S_1$ (Figure 4.11a). Dans la configuration inverse (HV), cette fois-ci la composante à 330 ps est croissante au niveau de la transition $S_0 \rightarrow S_5$ et décroissante pour $S_0 \rightarrow S_1$ (Figure 4.11b). Nous obtenons la même chose à haute puissance d’excitation.

L’origine de cette différence de dynamiques entre les différents signaux est clairement identifiée comme l’effet de la diffusion rotationnelle des G-NFs en solution alors que les moments de dipôles de transition des deux transitions électroniques sont perpendiculaires. Ceci avait déjà été montré dans la thèse de THOMAS LIU grâce à des mesures d’anisotropie de fluorescence stationnaire et appuyé par les calculs de DAVID BELJONNE et SILVIO OSELLA [115].

En combinant les dynamiques en configuration parallèle et perpendiculaires, $(VV+2HV)/3$, nous n’arrivons pas à totalement supprimer cette composante supplémentaire. Ceci peut être dû au petit angle entre les faisceaux pompe et sonde et/ou à la polarisation linéaire des deux impulsions qui n’est pas parfaite, notamment à cause des miroirs sphériques permettant de focaliser le faisceau au niveau de l’échantillon. Au lieu de travailler à angle magique ($54,7^\circ$), qui équivaut à la configuration $(VV+2HV)/3$, nous trouvons qu’une excitation en polarisation circulaire permet effectivement de s’affranchir des effets de rotation des G-NFs au cours du temps.

Dans le TCB, qui est plus visqueux que le THF ($\eta_{\text{TCB}} = 1,32 \cdot 10^{-3}$ Pa.s au lieu de $\eta_{\text{THF}} = 0,46 \cdot 10^{-3}$ Pa.s à température ambiante), nous trouvons en effet une dynamique plus longue, 500 ps. D’après la formule de Stokes-Einstein-Debye, le temps de corrélation de rotation de molécules sphériques est :

$$\theta_0 = \frac{\eta V}{k_B T} = \frac{1}{6D_0} \quad (4.2)$$

où θ_0 est le temps caractéristique de rotation, η la viscosité et $k_B T$ l’énergie thermique. D_0 est le coefficient de diffusion rotationnel dans le cas de molécules sphériques.

En appliquant cette formule, nous obtenons un volume d'interaction de l'ordre de 3.10^{-27} m^3 , qui donnerait un diamètre caractéristique de 1,8 nm pour une molécule sphérique. Le volume d'une structure C114-tBu₁₀ est de l'ordre de $4.4.10^{-27} \text{ m}^3$, avec des dimensions d'environ 3,4 nm par 1,6 nm, en prenant en compte la taille des groupements tertbutyls. La formule 4.2 est très simplifiée alors que les G-NFs présentent une forte anisotropie de forme. Un calcul plus précis peut être obtenu avec une modification de la formule 4.2 pour des molécules ellipsoïdales allongées (prolates) [141]. De plus, θ_0 correspond à un temps effectif moyen, alors que physiquement la rotation d'une G-NF dans le plan induisant un changement d'orientation de dipôle est assez différent d'une rotation suivant l'axe [141].

A cause de la rotation des G-NFs dans le solvant au cours du temps, les valeurs de l'anisotropie de fluorescence stationnaire mesurée en fonction de la longueur d'onde d'excitation, $R_{\text{eff}}(\lambda_{\text{exc}})$, Figure 4.11c), sont plus faibles que celles attendues théoriquement, $R_0(\lambda_{\text{exc}})$. Nous avons, dans le cas simplifié d'une décroissance monoexponentielle du facteur d'anisotropie au cours du temps (équation de Perrin) [142] :

$$R_{\text{eff}} = \frac{R_0}{1 + \frac{\tau_{\text{fluo}}}{\theta_{\text{eff}}}} \quad (4.3)$$

où τ_{fluo} est le temps de vie total de l'état émissif (S_1) et θ_{eff} le temps de corrélation rotationnel effectif. Le déclin de photoluminescence au cours du temps des C114 dans le THF est monoexponentiel et le temps de vie total mesuré est $\tau_{\text{fluo}} = 2,5 \text{ ns}$ (mesuré par TRUNG HUYNH, doctorant de JEAN-SÉBASTIEN LAURET).

Nous obtenons $R_{\text{eff}} \approx 0,1$ au niveau de la transition de plus basse énergie ($S_0 \rightarrow S_1$, 643 nm) alors qu'une valeur $R_0 = 0,4$ était attendue pour dipôle 1D parallèle entre l'excitation et l'émission, en absence de rotation des nanostructures. Pour la transition $S_0 \rightarrow S_5$ (482 nm), $R_{\text{eff}} \approx -0,03$, alors que $R_0 = -0,2$ dans le cas d'un dipôle de transition à l'excitation perpendiculaire à celui de l'émission. De ces valeurs, nous obtenons alors respectivement $\theta_{\text{eff}} = 830 \text{ ps}$ et 440 ps .

La rotation des G-NFs suivant leur axe principal (suivant la longueur a) n'induit pas une rotation du moment dipolaire correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ alors qu'elle affecte celle de $S_0 \rightarrow S_5$. Une rotation dans le plan de la G-NF induit une rotation du dipôle des deux transitions. Il est donc logique que la rotation suivant l'axe principal soit plus rapide (temps de corrélation rotationnel θ_a) que la rotation dans le plan (θ_b), vu les tailles impliquées (*cf* équation de Stokes-Einstein). Ainsi, le temps de rotation estimé à partir de $R_{\text{eff}}(482 \text{ nm})$ est plus petit que celui obtenu pour $R_{\text{eff}}(643 \text{ nm})$, et plus proche du temps expérimental mesuré en absorption transitoire, après excitation à 482 nm (440 ps versus 330 ps).

4.2.1.6 Dynamiques de relaxation : effet de taille, d'énergie d'excitation et du solvant

Afin d'étudier le mécanisme responsable de la relaxation électronique dans les G-NFs, nous pouvons jouer sur plusieurs paramètres :

- la taille des G-NFs. Celle-ci modifie l'écart d'énergie entre les deux premières transitions électroniques. Dans le TCB, cet écart augmente de 611 meV pour la C96 à 661 meV pour la C132. La taille aura également un effet sur l'énergie des modes de vibration basse fréquence délocalisés (« breathing modes »), qui pourraient être importants dans dynamiques de relaxation [143];

- L'énergie d'excitation. Ainsi en excitant aux différentes répliques vibrationnelles de $S_0 \rightarrow S_1$, nous pouvons sonder séparément le processus de relaxation vibrationnelle (étape 2 Figure 4.7) ;
- Éventuellement la polarité du solvant, mais nous ne nous attendons pas à des effets prononcé vu que les G-NFs ne présentent pas de caractère à transfert de charge. De plus, il n'est pas forcément évident de maintenir les nanostructures sous forme de monomères dans différents solvants.

Effet du solvant et étude de la relaxation vibrationnelle.

En reprenant la formule de la loi de l'écart en énergie équation 4.1, nous pouvons faire le ratio du taux de relaxation des G-NFs C114 dans les deux solvants, en supposant que le facteur de couplage électronique (A^{ij} , produit du terme électronique par les facteurs de Franck-Condon) reste constant :

$$\frac{k_{relax,THF}}{k_{relax,TCB}} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E_{THF}}{\hbar\omega_{vib}}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta E_{TCB}}{\hbar\omega_{vib}}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta E_{TCB} - \Delta E_{THF}}{\hbar\omega_{vib}}\right) \quad (4.4)$$

Dans le THF, la différence d'énergie entre S_5 et S_1 est $\Delta E_{THF} = 0,648$ eV, alors que dans le TCB elle est de $\Delta E_{TCB} = 0,634$ eV. En suivant le modèle classique de relaxation (Figure 4.7, gauche), la relaxation dans le THF devrait être plus lente que dans le TCB. Expérimentalement, le temps de relaxation dans le THF est similaire, voir plus rapide que dans le TCB alors que la différence d'énergie entre les deux états est plus grande.

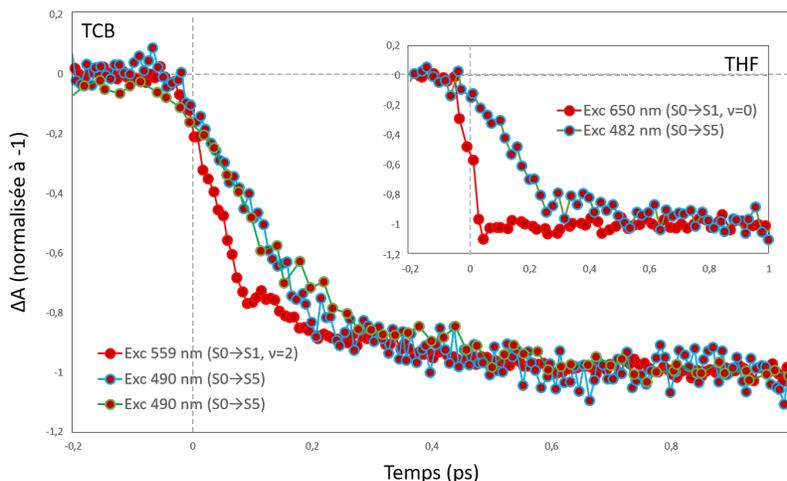


FIGURE 4.12 – Traces temporelles correspondant au signal d'ESE des C114 dispersées dans le TCB (dans le THF en encart). La longueur d'onde d'excitation est précisée dans la légende.

En absence de caractère à transfert de charge significatif dans les G-NFs étudiées, l'effet des molécules de solvant dans la relaxation électronique devrait plutôt porter sur l'étape de relaxation vibrationnelle présentée comme l'étape 2 schéma 4.7. Nous avons alors décidé d'étudier directement la relaxation vibrationnelle dans les G-NFs en excitant l'échantillon aux différentes répliques vibrationnelles de $S_0 \rightarrow S_1$ correspondant au mode C-C (environ 1320 cm^{-1}). Les résultats pour les C114 dans le TCB sont présentés Figure 4.12. Nous pouvons clairement observer que la croissance du signal ESE à 673 nm (correspondant au maximum de la PL) est plus rapide après excitation au niveau de $S_0 \rightarrow S_1$, $\nu=2$ (559 nm, courbe rouge), qu'après excitation au niveau de $S_0 \rightarrow S_5$ (490 nm, courbes bleue et verte, correspondant à des mesures à plus d'un an d'intervalle). Cependant, la relaxation vibrationnelle de $\nu=2$ à $\nu=0$ n'est pas instantanée, ce qui est visible en comparant la trace

temporelle obtenue après excitation au niveau de la transition de plus basse énergie, $S_0 \rightarrow S_1$, $\nu=0$ (courbe rouge en encart). Pour un écart en énergie environ deux fois plus faible (0,32 eV), nous trouvons un temps de relaxation purement vibrationnelle d'environ 100-110 fs, soit moins de deux fois plus rapide que la relaxation électronique $S_5 \rightarrow S_1$.

Afin d'évaluer si la relaxation vibrationnelle de $\nu=4$ à $\nu=0$ de l'état S_1 est l'étape limitante dans le processus de relaxation électronique, nous avons essayé d'évaluer le taux correspondant. De manière générale, le taux k de transitions non radiatives est le produit d'un terme de couplage électronique par les facteurs de Franck-Condon [117]. Si on compare la relaxation de $\nu=4$ à $\nu=0$ avec celle de $\nu=2$ à $\nu=0$ dans l'état S_1 uniquement en terme d'énergie, le ratio entre les deux taux devrait correspondre au recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles entre $\nu=4$ et $\nu=2$ de l'état électronique S_1 (le facteur de couplage électronique étant le même). Celui-ci peut être estimé en regardant le rapport de l'amplitude des répliques vibrationnelles de la transition fondamentale $S_0 \rightarrow S_1$ sur le spectre d'absorption linéaire, pour les différents quanta vibrationnels, $\nu=4$ et $\nu=0$ de S_1 , en supposant que les modes de vibrations C-C sont identiques pour S_1 et S_0 (symétrie-miroir entre les spectres d'absorption et d'émission). A cause du recouvrement entre la transition $S_0 \rightarrow S_5$, $\nu'=0$ et $S_0 \rightarrow S_1$, $\nu=4$, nous utilisons le facteur de Huang Rhys, S , déterminé à partir du ratio des amplitudes des répliques correspondant à $\nu=1$ et $\nu=2$. Nous avons l'amplitude des transitions optiques qui évolue en $\frac{1}{j!} S^j . \exp(-S)$. Pour la C114, nous trouvons, en intégrant l'amplitude des différentes répliques de $S_0 \rightarrow S_1$, $S \approx 0,6$. Ainsi le rapport des taux de relaxation vibrationnelle est :

$$\frac{k_{relaxvib}(\nu = 4 \rightarrow \nu = 0)}{k_{relaxvib}(\nu = 2 \rightarrow \nu = 0)} = \frac{1/4! S^4 . \exp(-S)}{1/2! S^2 . \exp(-S)} = \frac{S^2}{12} \approx 0,03 \quad (4.5)$$

A noter que ce facteur serait plutôt de $\exp(-2) \approx 0,14$ en prenant en compte la différence d'énergie entre les deux états par la formule empirique 4.1. Dans les deux cas ces facteurs montrent que la relaxation vibrationnelle directe de S_1 $\nu=4$ à $\nu=0$ est très peu probable (temps déterminé entre 740 fs et 3,7 ps) en comparaison au temps de relaxation électronique que nous mesurons (145-180 fs). La relaxation vibrationnelle a donc plus de chance de s'effectuer sous forme de cascade, $\nu=4 \rightarrow \nu=3 \rightarrow \nu=2 \rightarrow \nu=1 \rightarrow \nu=0$. En pratique, de nombreux modes de vibration autres que le mode de vibration C-C peuvent être impliqués dans le processus de relaxation total, notamment des modes basse fréquence. La présence d'états noirs entre les deux niveaux électroniques brillants permet également une dissipation rapide en limitant l'écart en énergie entre les niveaux. Par ailleurs, il est tout à fait possible que la géométrie de l'état S_5 favorise un plus fort recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles de S_5 , $\nu'=0$ et S_1 , $\nu=0$ (schéma Figure 4.7, droite). Il pourrait alors être intéressant de sonder la relaxation vibrationnelle de $\nu=3$ à $\nu=0$ afin de voir si son temps caractéristique s'approche, voir dépasse, le temps de relaxation électronique $S_5 \rightarrow S_0$.

Effet préliminaire de la taille des G-NFs sur la relaxation.

Des premières mesures du temps de relaxation électronique des G-NFs en fonction de leur taille (longueur) ont été réalisées. Il semblerait qu'un temps légèrement plus court soit obtenu pour la C96 dans le TCB (140-160 fs). Les spectres EAS typiques sont présentés Figure 4.13, à gauche. Les nanostructures C132 nous ont présenté des difficultés de stabilité en solution que nous essayons de résoudre actuellement. Elles semblent donner des temps de relaxation électronique comparables aux C114 (Figure 4.13, droite). L'ensemble de ces mesures seront reproduites, dans le TCB ou THF, avec plus de précision et en utilisant la même dispersion de fréquence (chirp) du continuum blanc, afin de pouvoir clairement comparer les dynamiques de croissance du signal d'ESE au niveau du maximum de photoluminescence des échantillons.

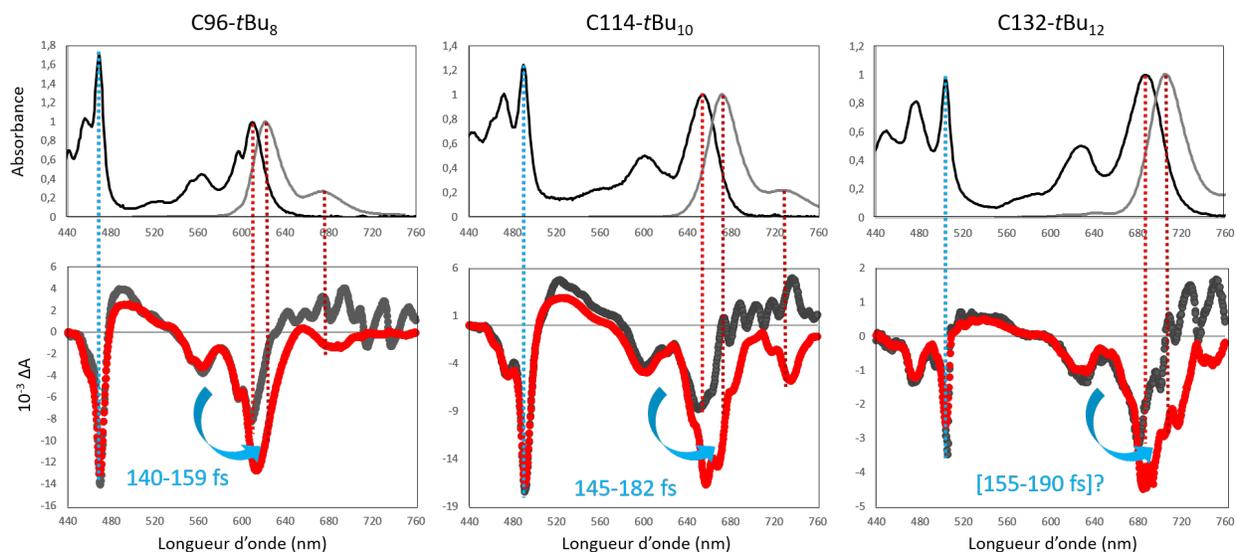


FIGURE 4.13 – Effet de la taille sur le processus de relaxation électronique, après excitation au niveau de la deuxième transition électronique (identifiée par les traits en pointillés bleus). Les spectres d'absorption transitoire initiaux (EAS₁, noir) et finaux (EAS₂, en rouge) extraits de l'analyse globale sont présentés dans le panneaux du bas, pour les trois longueurs de G-NFs étudiées (dispersées dans le TCB). Le temps de relaxation correspondant à plusieurs mesures est indiqué à chaque fois. Sur les panneaux du haut sont présentés les spectre d'absorption (en noir) et de photoluminescence (en gris) stationnaires, afin d'identifier les signaux d'intérêts.

4.2.1.7 Conclusion préliminaires et perspectives

Les nanostructures de graphène semblent prometteuses pour le développement de dispositifs opto-électroniques qui reposent sur des matériaux organiques flexibles, légers, composés d'éléments abondants et non toxiques (carbone et hydrogène). La structure du graphène est robuste et relativement stable. Malgré la faible constante diélectrique de ces matériaux, l'excitation est largement délocalisée au sein de la nanostructure. L'étude des G-NFs intrinsèques (en absence d'agrégat) est relativement nouvelle et donc leurs propriétés photo-physiques restent encore à explorer, notamment la compréhension des couplages aux différents modes de vibration. Ces derniers ont un rôle majeur dans le processus de relaxation des excitons chauds que nous explorons avec la technique d'absorption transitoire femtoseconde.

A l'heure actuelle, il est difficile de discerner avec les résultats expérimentaux obtenus, le mécanisme de relaxation. Le temps caractéristique des dynamiques mesurées, entre 130 fs et 190 fs pourrait être associé à un processus ultrarapide de conversion interne suivi d'une relaxation vibrationnelle plus lente, mais toujours extrêmement rapide (< 200 fs) et efficace. Ces résultats ont été obtenus pendant le stage de Master 2 de Sébastien et sa première année de thèse. Une publication reprenant l'ensemble de ces travaux est en court d'écriture. Ces résultats ont été présentés à plusieurs conférences internationales (MRS Seattle 2024, SPIE Strasbourg 2024) et locales (FOCUS#3 et Discussion Lavoisier, à l'ENS Paris-Saclay en 2024), par Sébastien et moi.

Nous pourrions imaginer par la suite effectuer des mesures en fonction de la température afin de considérer le rôle potentiel d'une barrière énergétique dans processus de relaxation électronique.

Il pourrait également être intéressant d'aller sonder les dynamiques de relaxation dans l'infrarouge, afin de clairement identifier l'énergie des modes de vibration impliqués dans ce processus. D'autre part, nous examinerons les effets de la puissance d'excitation sur la réponse de ces matériaux en fonction de leur taille latérale, dans le but de voir à quel moment ces systèmes « 0D » pourraient tendre vers des systèmes 1D/2D, avec plusieurs états excités par nanostructure. L'évolution du temps de vie (nanoseconde) de fluorescence et l'intensité de la PL en fonction de la température nous permettrait d'évaluer l'efficacité de la délocalisation dans ces systèmes (indication d'effet de superradiance à l'échelle de l'objet unique [144]).

4.2.2 « Nanoflakes » de TMD (collaboration : B. Mahler).

Les TMDs tels que MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 et WSe_2 suscitent un fort intérêt avec leur gap direct lorsqu'ils sont sous forme de monocouche. Une monocouche de TMD est composée d'une tri-couche atomique chalcogène-métal-chalcogène, au sein de laquelle la coordination des métaux est trigonale prismatique, ce qui donne lieu à une symétrie hexagonale, comme le graphène (Figure 4.14a, encadré à gauche). Dans cette structure cristalline, ils ne présentent pas de liaison iono-covalentes hors plan, uniquement des interactions de van der Waals. Ces matériaux 2D sont le plus souvent synthétisés par des méthodes physiques comme l'exfoliation de cristaux massifs ou le dépôt en phase gaz. La présence d'atomes lourds induit un couplage spin-orbite important, qui permet des applications en spintronique et « vallétronique », intéressant pour le stockage d'informations [145].

Au LIDYL nous avons initié un projet en collaboration avec BENOÎT MAHLER (CR CNRS, iLM) portant sur les dynamiques des états excités dans les nanostructures de TMD qu'il développe par synthèse colloïdale. La synthèse de nanoflakes de disulfure de tungstène, WS_2 , semi-conducteur (phase 1H), passe par le développement de nanostructures colloïdales de WS_2 métalliques (phase trigonale Figure 4.14a, mais distordue appelée « 1T' ») [146]. BENOÎT MAHLER et son doctorant ASHKAN SHAHMANESH, ont récemment réussi à obtenir des nanostructures de monocouches de WS_2 -1T', avec une faible dispersion de taille latérale (dimensions typiques de 10 à 60 nm) [147]. N'étant pas semi-conducteurs, ces nano-objets ne présentent pas de structure dans leur spectre d'absorption, qui est large et s'étend jusqu'au proche infrarouge (courbe noire Figure 4.14b). Après un recuit qui induit un passage vers la phase semi-conductrice 1H, nous pouvons observer les transitions des excitons X_A et X_B sur le spectre d'absorption de WS_2 (courbe bordeaux), autour de 620 et 515 nm, respectivement. Nous noterons cependant la présence de diffusion dans le spectre due à des bicouches (structure 2H).

La synthèse a ensuite été adaptée par nos collaborateurs pour le développement de nanoflakes de WSe_2 - S_{2-2x} (alliage) [148] et WS_2 - WSe_2 (hétéro-structure dans le plan). La modification de la structure cristalline pour obtenir la phase semi-conductrice implique un recuit qui reste une étape critique afin de garder le caractère monocouche de ces objets, d'autant plus que les ligands de surface sont éliminés à cette étape.

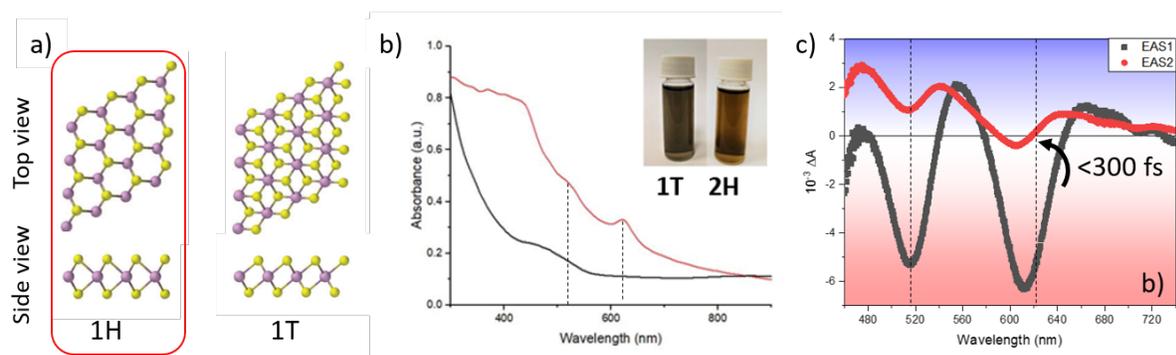


FIGURE 4.14 – a) Structures cristallines discutées des TMDs [149]. b) Spectre d'absorption de nanoflakes WS_2 -1T' (noir) et WS_2 -hexagonal, obtenus après recuit (bordeaux). Une photographie des suspensions est montré en encart. c) Spectres d'absorption transitoire obtenus après analyse globale, après excitation à 400 nm. Le modèle utilisé est séquentiel, à deux composantes (EAS_1 et EAS_2).

Ce qui nous intéressa particulièrement ce sont les hétéro-structures composées de bicouche de dichalcogénures de métaux de transition pour la séparation de charge (type II) [150, 151]. Ces hétéro-structures

pourraient être prometteuses pour des applications en photocatalyse par exemple, ce qui motive particulièrement notre collaborateur chimiste. Le problème principal est le piégeage rapide des porteurs de charge sur des défauts de surface et/ou le transfert lié à des zones métalliques au sein de la structure. Pour cela, aucune fluorescence de ces échantillons n'a pu encore être observée.

Des résultats préliminaires en absorption transitoire femtoseconde sur les échantillons de nano-feuillets WS_2 semi-conducteurs dispersés en solution sont présentés Figure 4.14c. Un large signal d'absorption photo-induite (PIA) est visible directement après excitation (EAS_1) et est superposé aux signaux de photoblanchiment photo-induit (PIB) au niveau des transitions excitoniques A et B. L'amplitude de ces derniers diminue fortement dans les premières centaines de femtosecondes. La diminution drastique des signaux de PIB pourrait être liée à la présence de zones métalliques au sein même de la nanostructure, induisant un transfert rapide des porteurs de charge. Le signal large bande de PIA présent dès l'excitation pourrait quant à lui impliquer la présence d'agrégats. La nature de ces dynamiques et leur temps caractéristique est essentiel au développement de nanostructures optimisées et leurs applications.

Nous espérons approfondir cette étude sur des nano- WS_2 semi-conducteurs pour lesquels un traitement de surface post-synthétique ou des modifications chimique dans la synthèse bottom-up permettraient de réduire drastiquement la présence de défauts de surface. Un travail sur les chaînes périphériques pourrait être également envisagé afin de limiter au mieux l'agrégation des monocouches (phase 1H) en solution.

4.3 Vers l'étude des excitons indirects par spectroscopie Stark ultrarapide

Dans cette partie est présenté le projet sur l'étude de la photo-physique des excitons à caractère à transfert de charge dans les hétéro-structures 2D. Il s'agit tout d'abord de développer la spectroscopie Stark « ultrarapide », en appliquant un champ électrique externe pendant la mesure de fluorescence résolue en temps mesurée par caméra à balayage de fente (caméra « streak ») de résolution picoseconde. Les effets d'un champ électrique devraient être particulièrement intenses sur les excitons dans les structures 2D à fort confinement (puits quantiques de quelques monocouches d'épaisseurs), excitons qui de plus possèdent un moment dipolaire permanent dans le cas d'hétéro-structures induisant une séparation spatiale de la fonction d'onde de l'électron et du trou (alignement de type II).

Cette partie n'est pas accessible en ligne. Pour toute question, veuillez me contacter : elsa.cassette@ens-paris-saclay.fr.

Conclusion générale

Dans ce manuscrit ont été présentés mes travaux de recherche principaux depuis ma thèse (2009-2012) jusqu'à ces dernières années en tant que chargée de recherche CNRS. En particulier, ont été développés les résultats obtenus aux laboratoires LIDYL et LuMIn avec le travail des étudiants que j'ai encadrés, CAROLINA VILLAMIL FRANCO (thèse de 2017 à 2020, École doctorale 2MIB) et SÉBASTIEN QUISTREBERT (stage de M2 et thèse depuis 2023, École doctorale EDOM).

Ces 10 dernières années, je me suis focalisée sur les nanostructures bidimensionnelles en solution qui ne présentent pas d'élargissement inhomogène et offrent des effets excitoniques exaltés suite au fort confinement quantique (système 2D de une à quelques monocouches d'épaisseur seulement) et large contraste diélectrique avec l'extérieur. Leur synthèse par voie « bottom up » leur concède une accordabilité en taille, forme et structure impressionnante, dont les avancées chaque jours permettent d'obtenir des systèmes uniques avec des propriétés optiques et électroniques extrêmement intéressantes. Le rôle de nos collaborateurs chimistes qui développent ce type de nanostructure est crucial. En tant que physico-chimiste et ayant moi même une expérience sur la synthèse colloïdale de nanocristaux de semi-conducteurs, j'ai pu et apprécie toujours la créativité, la curiosité et honnêteté scientifique mes collaborateurs, en particulier BENOÎT MAHLER avec qui je travaille depuis plus de dix ans.

Plusieurs matériaux 2D pourraient permettre d'aborder les problématiques de recherche discuté **Section 4.3**. J'ai choisi tout d'abord de me concentrer sur les hétéro-structures de nanoplaquettes colloïdales de semi-conducteurs II-VI qui, parmi les systèmes 2D que je connais, induisent une délocalisation de l'exciton dans le plan la plus importante, présentent un couplage aux phonons relativement faible et ont l'avantage que leurs états de surface peuvent être très bien maîtrisés. La première transition excitonique dans ces nano-objets possède une force d'oscillateur géante, associée à un dipôle géant. Ceci est similaire à un caractère superradiant mais au sein d'une seule nanostructure. Le phénomène de superradiance a suscité de nombreuses études dans les agrégats moléculaires ordonnés 3D [152] ou chaînes 1D de polymères conjugués [153], et qui a plus récemment largement ré-excité la communauté avec le développement de superstructures composées de nanocubes de CsPbBr₃ auto-assemblés [154]. Ce dernier système fait notamment l'objet d'un projet récemment financé par l'ANR, porté par CAROLE DIEDERICHS (Pr. à l'ENS Paris), en collaboration avec l'équipe NOOS (responsable scientifique LuMIn : CÉDRIC MAYER). Dans les NPLs de II-VI, le caractère « superradiant » est intrinsèque (au niveau de l'objet unique, pas dans les assemblages) et sa portée, en fonction de la taille latérale, de la température et des états de surface, reste encore à scruter plus en détail. Les effets de délocalisation des états excités et leur caractère à transfert de charge restent des concepts plutôt étudiés dans les systèmes supramoléculaires (par exemple dans l'équipe de RICHARD FRIEND à l'université de Cambridge) et encore très peu explorés dans les nanostructures semi-conductrices.

Bibliographie

- [1] Victor I. Klimov. *Nanocrystal Quantum Dots, Second Edition*. CRC Press, 2nd editio edition, apr 2010.
- [2] R. Benchamekh, N. A. Gippius, Jacky Even, M. O. Nestoklon, J.-M. Jancu, Sandrine Ithurria, Benoît Dubertret, Alexander L. Efros, and P. Voisin. Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe. *Physical Review B*, 89(3) :035307, jan 2014.
- [3] Claudine Katan, Nicolas Mercier, and Jacky Even. Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors. *Chemical Reviews*, 119(5) :3140–3192, 2019.
- [4] Alexey Chernikov, Timothy C. Berkelbach, Heather M. Hill, Albert Rigosi, Yilei Li, Burak Aslan, David R. Reichman, Mark S. Hybertsen, and Tony F. Heinz. Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS₂. *Physical Review Letters*, 113(7) :076802, aug 2014.
- [5] Thomas Pons, Emilie Pic, Nicolas Lequeux, Elsa Cassette, Lina Bezdetnaya, François Guillemin, Frédéric Marchal, and Benoît Dubertret. Cadmium-Free CuInS₂/ZnS Quantum Dots for Sentinel Lymph Node Imaging with Reduced Toxicity. *ACS Nano*, 4(5) :2531–2538, may 2010.
- [6] Liang Li, T. Jean Daou, Isabelle Texier, Tran Thi, Kim Chi, Nguyen Quang Liem, Peter Reiss, and Tran Thi Kim Chi. Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals : Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging. *Chemistry of Materials*, 21(18) :2422–2429, 2009.
- [7] Peter M. Allen and Mounqi G. Bawendi. Ternary I-III-VI Quantum Dots Luminescent in the Red to Near-Infrared. *Journal of the American Chemical Society*, 130(29) :9240–9241, jul 2008.
- [8] Chet Steinhagen, Matthew G Panthani, Vahid Akhavan, Brian Goodfellow, Bonil Koo, and Brian a Korgel. Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals for use in low-cost photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35) :12554–12555, sep 2009.
- [9] Elsa Cassette, Thomas Pons, Cécile Bouet, Marion Helle, Lina Bezdetnaya, F. Marchal, and Benoît Dubertret. Synthesis and Characterization of Near-Infrared CuInSe/ZnS Core/Shell Quantum Dots for In vivo Imaging. *Chemistry of Materials*, 22(22) :6117–6124, nov 2010.
- [10] Marion Helle, Elsa Cassette, Lina Bezdetnaya, Thomas Pons, Agnès Leroux, François Plénat, François Guillemin, Benoît Dubertret, and Frédéric Marchal. Visualisation of Sentinel Lymph Node with Indium-Based near Infrared Emitting Quantum Dots in a Murine Metastatic Breast Cancer Model. *PLoS ONE*, 7(8) :e44433, aug 2012.
- [11] Edmond Gravel, Chloé Tanguy, Elsa Cassette, Thomas Pons, Fabien Knittel, Nicholas Bernards, Anikitos Garofalakis, Frédéric Ducongé, Benoît Dubertret, and Eric Doris. Compact tridentate ligands for enhanced aqueous stability of quantum dots and in vivo imaging. *Chem. Sci.*, 4(1) :411–417, 2013.
- [12] Elsa Cassette, Marion Helle, Lina Bezdetnaya, Frédéric Marchal, Benoît Dubertret, and Thomas Pons. Design of new quantum dot materials for deep tissue infrared imaging. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(5) :719–731, may 2013.

- [13] R. Mastria and A. Rizzo. Mastering heterostructured colloidal nanocrystal properties for light-emitting diodes and solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(27) :6430–6446, 2016.
- [14] Qiuyang Li, Kaifeng Wu, Jinquan Chen, Zheyuan Chen, James R. McBride, and Tianquan Lian. Size-Independent Exciton Localization Efficiency in Colloidal CdSe/CdS Core/Crown Nanosheet Type-I Heterostructures. *ACS Nano*, 10(3) :3843–3851, mar 2016.
- [15] Elsa Cassette, Silvia Pedetti, Benoît Mahler, Sandrine Ithurria, Benoît Dubertret, and Gregory D. Scholes. Ultrafast exciton dynamics in 2D in-plane hetero-nanostructures : delocalization and charge transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(12) :8373–8379, 2017.
- [16] Thomas Pons, Nicolas Lequeux, Benoît Mahler, Siarhei Sasnouski, Alexandra Fragola, and Benoît Dubertret. Synthesis of Near-Infrared-Emitting, Water-Soluble CdTeSe/CdZnS Core/Shell Quantum Dots. *Chemistry of Materials*, 21(8) :1418–1424, apr 2009.
- [17] J Jack Li, Y Andrew Wang, Wenzhuo Guo, Joel C Keay, Tetsuya D Mishima, Matthew B. Johnson, and Xiaogang Peng. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 125(41) :12567–75, oct 2003.
- [18] Sandrine Ithurria and Benoît Dubertret. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level. *Journal of the American Chemical Society*, 130(49) :16504–5, dec 2008.
- [19] Jin Joo, Jae Sung Son, Soon Gu Kwon, Jung Ho Yu, and Taeghwan Hyeon. Low-Temperature Solution-Phase Synthesis of Quantum Well Structured CdSe Nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 128(17) :5632–5633, may 2006.
- [20] Sandrine Ithurria and Dmitri V. Talapin. Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using Self-Limiting Reactions at Nanocrystal Surface Coupled to Phase Transfer between Polar and Nonpolar Media. *Journal of the American Chemical Society*, 134(45) :18585–18590, 2012.
- [21] Benoît Mahler, Brice Nadal, Cécile Bouet, Gilles Patriarche, and Benoît Dubertret. Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets. *Journal of the American Chemical Society*, 134(45) :18591–18598, nov 2012.
- [22] Liberato Manna, Erik C. Scher, and A. Paul Alivisatos. Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 122(27) :12700–12706, 2000.
- [23] Elsa Cassette, Benoît Mahler, Jean-Michel Guigner, Gilles Patriarche, Benoît Dubertret, and Thomas Pons. Colloidal CdSe/CdS Dot-in-Plate Nanocrystals with 2D-Polarized Emission. *ACS Nano*, 6(8) :6741–6750, aug 2012.
- [24] Elsa Cassette. *Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI et I-III-VI : Contrôle des propriétés optiques de structures cœur / coque*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [25] Yang Song, Ruixiang Liu, Zhibo Wang, Huaiyu Xu, Yong Ma, Fengjia Fan, Oleksandr Voznyy, and Jiangfeng Du. Enhanced emission directivity from asymmetrically strained colloidal quantum dots. *Science Advances*, 8(8), feb 2022.
- [26] Jianwei Wang, Zhiqiang Li, Haiyuan Chen, Guangwei Deng, and Xiaobin Niu. *Recent Advances in 2D Lateral Heterostructures*, volume 11. Springer Singapore, 2019.
- [27] Elsa Cassette, Jacob C. Dean, and Gregory D. Scholes. Two-Dimensional Visible Spectroscopy For Studying Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Small*, 12(16) :2234–2244, apr 2016.

- [28] Gregory S. Engel, Tessa R. Calhoun, Elizabeth L Read, Tae-Kyu Ahn, Tomáš Mančal, Yuan-Chung Cheng, Robert E Blankenship, and Graham R. Fleming. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems. *Nature*, 446(7137) :782–6, apr 2007.
- [29] Elisabet Romero, Ramunas Augulis, Vladimir I. Novoderezhkin, Marco Ferretti, Jos Thieme, Donatas Zigmantas, and Rienk van Grondelle. Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion. *Nature Physics*, 10(9) :676–682, 2014.
- [30] Tobias Brixner, Jens Stenger, Harsha M Vaswani, Minheang Cho, Robert E Blankenship, and Graham R. Fleming. Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis. *Nature*, 434(7033) :625–8, mar 2005.
- [31] David M. Jonas. Two-dimensional femtosecond spectroscopy. *Annual review of physical chemistry*, 54 :425–63, jan 2003.
- [32] Amelia G. VanEngen Spivey, Camelia N. Borca, and Steven T. Cundiff. Correlation coefficient for dephasing of light-hole excitons and heavy-hole excitons in GaAs quantum wells. *Solid State Communications*, 145(5-6) :303–307, feb 2008.
- [33] Shaul Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, New York, 1st edition, 1995.
- [34] Alan D. Bristow, Tianhao Zhang, Mark E. Siemens, Steven T. Cundiff, and R P Mirin. Separating homogeneous and inhomogeneous line widths of heavy- and light-hole excitons in weakly disordered semiconductor quantum wells. *The journal of physical chemistry. B*, 115(18) :5365–71, may 2011.
- [35] Daniel B. Turner, Yasser Hassan, and Gregory D. Scholes. Exciton superposition states in CdSe nanocrystals measured using broadband two-dimensional electronic spectroscopy. *Nano letters*, 12(2) :880–6, mar 2012.
- [36] Elsa Cassette, Ryan D Pensack, Benoît Mahler, and Gregory D. Scholes. Room-temperature exciton coherence and dephasing in two-dimensional nanostructures. *Nature Communications*, 6(1) :6086, may 2015.
- [37] Kaifeng Wu, Qiuyang Li, Yanyan Jia, James R. McBride, Zhao-xiong Xie, and Tianquan Lian. Efficient and Ultrafast Formation of Long-Lived Charge-Transfer Exciton State in Atomically Thin Cadmium Selenide/Cadmium Telluride Type-II Heteronanosheets. *ACS Nano*, 9(1) :961–968, jan 2015.
- [38] Silvia Pedetti, Sandrine Ithurria, Hadrien Heuclin, Gilles Patriarche, Benoît Dubertret, Sandrine Ithurria-Lhuillier, Hadrien Heuclin, Gilles Patriarche, and Benoît Dubertret. Type-II CdSe/CdTe core/crown semiconductor nanoplatelets. *Journal of the American Chemical Society*, 136(46) :16430–16438, nov 2014.
- [39] Yusuf Kelestemur, Burak Guzelturk, Onur Erdem, Murat Olutas, Talha Erdem, Can Firat Usanmaz, Kivanc Gungor, and Hilmi Volkan Demir. CdSe/CdSe_{1-x}Tex Core/Crown Heteronanoplatelets : Tuning the Excitonic Properties without Changing the Thickness. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(8) :4650–4658, 2017.
- [40] Limeng Ni, Uyen Huynh, Alexandre Cheminal, Tudor H. Thomas, Ravichandran Shivanna, Ture F. Hinrichsen, Shahab Ahmad, Aditya Sadhanala, and Akshay Rao. Real-Time Observation of Exciton-Phonon Coupling Dynamics in Self-Assembled Hybrid Perovskite Quantum Wells. *ACS Nano*, 11(11) :10834–10843, 2017.

- [41] Marion Dufour, Violette Steinmetz, Eva Izquierdo, Thomas Pons, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, Laurent Legrand, Maria Chamarro, Thierry Barisien, and Sandrine Ithurria. Engineering Bicolor Emission in 2D Core/Crown CdSe/CdSe 1â x Te x Nanoplatelet Heterostructures Using Band-Offset Tuning. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(44) :24816–24823, nov 2017.
- [42] Chad J. Dooley, Stoichko D. Dimitrov, and Torsten Fiebig. Ultrafast electron transfer dynamics in CdSe/CdTe donor-acceptor nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(32) :12074–12076, 2008.
- [43] Savas Delikanli, Betul Canimkurbey, Pedro Ludwig Hernández-Martínez, Farzan Shabani, Ahmet Tarik Isik, Ilayda Ozkan, Iklim Bozkaya, Taylan Bozkaya, Furkan Isik, Emek Goksu Durmusoglu, Merve Izmir, Hakan Akgun, and Hilmi Volkan Demir. On the Rational Design of Core/(Multi)-Crown Type-II Heteronoplatelets. *Journal of the American Chemical Society*, 145(22) :12033–12043, jun 2023.
- [44] Sushma Yadav, Ajeet Singh, and Sameer Sapra. Long-Lived Emission in Type-II CdS/ZnSe Core/Crown Nanoplatelet Heterostructures. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(48) :27241–27246, 2017.
- [45] Jieyuan Liang, Xiaoli Zhu, Mingxing Chen, Xidong Duan, Dong Li, and Anlian Pan. Controlled Growth of Two-Dimensional Heterostructures : In-Plane Epitaxy or Vertical Stack. *Accounts of Materials Research*, 3(10) :999–1010, oct 2022.
- [46] Yasser Hassan, Yin Song, Ryan D. Pensack, Ahmed I. Abdelrahman, Yoichi Kobayashi, Mitchell A. Winnik, and Gregory D. Scholes. Structure-Tuned Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Advanced Materials*, 28(3) :566–573, 2016.
- [47] Mark C. Weidman, Michael Seitz, Samuel D. Stranks, and William A. Tisdale. Highly Tunable Colloidal Perovskite Nanoplatelets through Variable Cation, Metal, and Halide Composition. *ACS Nano*, 10(8) :7830–7839, aug 2016.
- [48] Carolina Villamil Franco. *Ultrafast dynamics of excitons and charge carriers in colloidal perovskite nanostructures studied by time-resolved optical spectroscopies Ultrafast dynamics of excitons and charge carriers in colloidal perovskite nanostructures studied by time-resolved op.* PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2020.
- [49] Carolina Villamil Franco, Gaëlle Trippé-Allard, Benoît Mahler, Christian Cornaggia, Jean-Sébastien Lauret, Thomas Gustavsson, Elsa Cassette, and Gaelle Trippe-Allard. Exciton Cooling in 2D Perovskite Nanoplatelets : Rationalized Carrier-Induced Stark and Phonon Bottleneck Effects. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(1) :393–399, jan 2022.
- [50] Carolina Villamil Franco, Benoît Mahler, Christian Cornaggia, Thomas Gustavsson, and Elsa Cassette. Auger Recombination and Multiple Exciton Generation in Colloidal Two-Dimensional Perovskite Nanoplatelets : Implications for Light-Emitting Devices. *ACS Applied Nano Materials*, 4(1) :558–567, jan 2021.
- [51] Carolina Villamil Franco, Benoît Mahler, Christian Cornaggia, Thomas Gustavsson, and Elsa Cassette. Charge Carrier Relaxation in Colloidal FAPbI₃ Nanostructures Using Global Analysis. *Nanomaterials*, 10(10) :1897, sep 2020.
- [52] A Zewail. Femtochemistry : atomic-scale dynamics of the chemical bond (adapted from the Nobel Lecture). *J. Phys. Chem. A*, 104 :5660±5694, 2000.
- [53] C Manzoni and Giulio Cerullo. Design criteria for ultrafast optical parametric amplifiers. *Journal of Optics*, 18(10) :1–33, 2016.

- [54] Peter Baum, Stefan Lochbrunner, and Eberhard Riedle. Tunable sub-10-fs ultraviolet pulses generated by achromatic frequency doubling. *Optics letters*, 29(14) :1686–1688, 2004.
- [55] Bo Chen, Tao Li, Qingfeng Dong, Edoardo Mosconi, Jingfeng Song, Zhaolai Chen, Yehao Deng, Ye Liu, Stephen Ducharme, Alexei Gruverman, Filippo De Angelis, and Jinsong Huang. Large electrostrictive response in lead halide perovskites. *Nature Materials*, 17(11) :1020–1026, 2018.
- [56] Henry J. Snaith. Perovskites : The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(21) :3623–3630, 2013.
- [57] Samuel D Stranks, Giles E Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo J P Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M. Herz, Annamaria Petrozza, and Henry J. Snaith. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, 342(6156) :341–344, oct 2013.
- [58] Guichuan Xing, Nripan Mathews, Swee Sien Lim, Yeng Ming Lam, Subodh Mhaisalkar, Tze Chien Sum, Shuangyong Sun, Swee Sien Lim, Yeng Ming Lam, Michael Grätzel, Subodh Mhaisalkar, Tze Chien Sum, M. Gratzel, Subodh Mhaisalkar, and Tze Chien Sum. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science (New York, N.Y.)*, 342(6156) :498–500, oct 2013.
- [59] Zhi Kuang Tan, Reza Saberi Moghaddam, May Ling Lai, Pablo Docampo, Ruben Higler, Felix Deschler, Michael Price, Aditya Sadhanala, Luis M. Pazos, Dan Credgington, Fabian Hanusch, Thomas Bein, Henry J. Snaith, and Richard H. Friend. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nature Nanotechnology*, 9(9) :687–692, 2014.
- [60] Felix Deschler, Michael Price, Sandeep Pathak, Lina E. Klintberg, David-dominik Dominik Jarausch, Ruben Higler, Sven Hüttner, Tomas Leijtens, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith, Mete Atatüre, Richard T. Phillips, Richard H. Friend, Sven Hu, Tomas Leijtens, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith, Mete Atatu, Richard T. Phillips, Richard H. Friend, Sven Hüttner, Tomas Leijtens, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith, Mete Atatüre, Richard T. Phillips, and Richard H. Friend. High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(8) :1421–1426, 2014.
- [61] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, and A. M. Guloy. Conducting Layered Organic-inorganic Halides Containing $\tilde{a}110\tilde{a}$ -Oriented Perovskite Sheets. *Science*, 267(5203) :1473–1476, mar 1995.
- [62] Letian Dou, Andrew B Wong, Yi Yu, Minliang Lai, Nikolay Kornienko, Samuel W Eaton, Anthony Fu, Connor G Bischak, Jie Ma, Tina Ding, Naomi S Ginsberg, Lin-wang Wang, A. Paul Alivisatos, and Peidong Yang. Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. *Science (New York, N.Y.)*, 349(6255) :1518–21, 2015.
- [63] Pooja Tyagi, Sarah M. Arveson, and William a. Tisdale. Colloidal Organohalide Perovskite Nanoplatelets Exhibiting Quantum Confinement. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(10) :1911–1916, 2015.
- [64] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, and A. M. Guloy. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature*, 369(6480) :467–469, jun 1994.
- [65] J. C. Blancon, A. V. Stier, H. Tsai, W. Nie, C. C. Stoumpos, B. Traoré, L. Pedesseau, M. Kepenekian, F. Katsutani, G. T. Noe, J. Kono, S. Tretiak, S. A. Crooker, C. Katan, M. G. Kanatzidis, J. J. Crochet, Jacky Even, and A. D. Mohite. Scaling law for excitons in 2D perovskite quantum wells. *Nature Communications*, 9(1) :1–10, 2018.
- [66] Loredana Protesescu, Sergii Yakunin, Sudhir Kumar, Janine Bär, Federica Bertolotti, Norberto Masciocchi, Antonietta Guagliardi, Matthias Grotevent, Ivan Shorubalko, Maryna I. Bodnarchuk, Chih Jen Shih, and

Maksym V. Kovalenko. Dismantling the "red Wall" of Colloidal Perovskites : Highly Luminescent Formamidinium and Formamidinium-Cesium Lead Iodide Nanocrystals. *ACS Nano*, 11(3) :3119–3134, 2017.

- [67] Ievgen Levchuk, Andres Osvet, Xiaofeng Tang, Marco Brandl, José Darío Perea, Florian Hoegl, Gebhard J. Matt, Rainer Hock, Mirosław Batentschuk, Christoph J. Brabec, Halide Perovskite, Fapbx X Cl, I Colloidal Nanocrystals, Ievgen Levchuk, Andres Osvet, Xiaofeng Tang, Marco Brandl, Jose Dar, Florian Hoegl, Gebhard J. Matt, Rainer Hock, Mirosław Batentschuk, and Christoph J. Brabec. Brightly Luminescent and Color-Tunable Formamidinium Lead Halide Perovskite FAPbX₃ (X = Cl, Br, I) Colloidal Nanocrystals. *Nano Letters*, 17(5) :2765–2770, 2017.
- [68] Krzysztof Galkowski, Anatolie Mitioglu, Atsuhiko Miyata, Paulina Plochocka, Oliver Portugall, Giles E. Eperon, Jacob Tse Wei Wang, Thomas Stergiopoulos, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith, and Robin J. Nicholas. Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors. *Energy and Environmental Science*, 9(3) :962–970, 2016.
- [69] Michael B. Price, Justinas Butkus, Tom C. Jellicoe, Aditya Sadhanala, Anouk Briane, Jonathan E. Halpert, Katharina Broch, Justin M. Hodgkiss, Richard H. Friend, and Felix Deschler. Hot-carrier cooling and photoinduced refractive index changes in organic-inorganic lead halide perovskites. *Nature Communications*, 6(1) :8420, dec 2015.
- [70] Ye Yang, David P. Ostrowski, Ryan M. France, Kai Zhu, Jao Van De Lagemaat, Joseph M. Luther, and Matthew C. Beard. Observation of a hot-phonon bottleneck in lead-iodide perovskites. *Nature Photonics*, 10(1) :53–59, 2016.
- [71] Jianhui Fu, Qiang Xu, Guifang Han, Bo Wu, Cheng Hon Alfred Huan, Meng Lee Leek, and Tze Chien Sum. Hot carrier cooling mechanisms in halide perovskites. *Nature Communications*, 8(1), 2017.
- [72] Mingjie Li, Jianhui Fu, Qiang Xu, and Tze Chien Sum. Slow Hot-Carrier Cooling in Halide Perovskites : Prospects for Hot-Carrier Solar Cells. *Advanced Materials*, 31(47) :1802486, nov 2019.
- [73] Jianfeng Yang, Xiaoming Wen, Hongze Xia, Rui Sheng, Qingshan Ma, Jincheol Kim, Patrick Tapping, Takaaki Harada, Tak W. Kee, Fuzhi Huang, Yi-Bing Cheng, Martin Green, Anita Ho-Baillie, Shujuan Huang, Santosh Shrestha, Robert Patterson, and Gavin Conibeer. Acoustic-optical phonon up-conversion and hot-phonon bottleneck in lead-halide perovskites. *Nature Communications*, 8(1) :14120, apr 2017.
- [74] Thomas R. Hopper, Andrei Gorodetsky, Jarvist M. Frost, Christian Müller, Robert Lovrincic, and Artem A. Bakulin. Ultrafast Intraband Spectroscopy of Hot-Carrier Cooling in Lead-Halide Perovskites. *ACS Energy Letters*, 3(9) :2199–2205, sep 2018.
- [75] Arthur J. Nozik. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots. *Annual review of physical chemistry*, 52(1) :193–231, oct 2001.
- [76] Marc Achermann, Andrew P. Bartko, Jennifer A. Hollingsworth, and Victor I. Klimov. The effect of Auger heating on intraband carrier relaxation in semiconductor quantum rods. *Nature Physics*, 2(8) :557–561, 2006.
- [77] Alexander L. Efros, V A Kharchenko, and M Rosen. Breaking the Phonon Bottleneck in Nanometer Quantum Dots : Role of Auger-like Processes. *Solid State Communications*, 93(4) :281–284, 1995.
- [78] Victor I. Klimov, Duncan McBranch, C. A. Leatherdale, and Mounqi G. Bawendi. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 60(19) :13740–13749, nov 1999.
- [79] Victor I. Klimov, a. Mikhailovsky, Duncan McBranch, C. A. Leatherdale, and Mounqi G. Bawendi. Mechanisms for intraband energy relaxation in semiconductor quantum dots : The role of electron-hole interactions. *Physical Review B*, 61(20) :R13349–R13352, may 2000.

- [80] Richard D. Schaller, Jeffrey M. Pietryga, Serguei V. Goupalov, Melissa A. Petruska, Sergei A. Ivanov, and Victor I. Klimov. Breaking the phonon bottleneck in semiconductor nanocrystals via multiphonon emission induced by intrinsic nonadiabatic interactions. *Physical Review Letters*, 95(19) :1–4, 2005.
- [81] Philippe Guyot-Sionnest, Moonsub Shim, Chris Matranga, and Margaret Hines. Intraband relaxation in CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 60(4) :R2181—R2184, 1999.
- [82] Mark D. Peterson, Laura C. Cass, Rachel D. Harris, Kedy Edme, Kimberly Sung, and Emily a. Weiss. The Role of Ligands in Determining the Exciton Relaxation Dynamics in Semiconductor Quantum Dots. *Annual review of physical chemistry*, 65(1) :317–39, 2014.
- [83] Ryan Cooney, Samuel Sewall, Kevin E H Anderson, Eva a. Dias, and Patanjali Kambhampati. Breaking the Phonon Bottleneck for Holes in Semiconductor Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 98(17) :177403, apr 2007.
- [84] Mingjie Li, Saikat Bhaumik, Teck Wee Goh, Muduli Subas Kumar, Natalia Yantara, Michael Grätzel, Subodh Mhaisalkar, Nripan Mathews, Tze Chien Sum, Mathematical Sciences, and X-frontier Block. Slow cooling and highly efficient extraction of hot-carriers in colloidal perovskite nanocrystals. *Nature Communications*, 8(1) :3–11, apr 2017.
- [85] Paris Papagiorgis, Loredana Protesescu, Maksym V. Kovalenko, Andreas Othonos, and Grigorios Itkos. Long-Lived Hot Carriers in Formamidinium Lead Iodide Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(22) :12434–12440, jun 2017.
- [86] Heejae Chung, Seok Il Jung, Hyo Jin Kim, Wonhee Cha, Eunji Sim, Dongho Kim, Weon-Kyu Koh, and Jiwon Kim. Composition-Dependent Hot Carrier Relaxation Dynamics in Cesium Lead Halide (CsPbX₃, X=Br and I) Perovskite Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(15) :4160–4164, apr 2017.
- [87] Yulu Li, Runchen Lai, Xiao Luo, Xue Liu, Tao Ding, Xin Lu, and Kaifeng Wu. On the absence of a phonon bottleneck in strongly confined CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. *Chemical Science*, 10(23) :5983–5989, 2019.
- [88] Benjamin T. Diroll and Richard D. Schaller. Intraband Cooling in All-Inorganic and Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Nanocrystals. *Advanced Functional Materials*, 29(37) :1901725, sep 2019.
- [89] Junsheng Chen, Maria E. Messing, Kaibo Zheng, and Tõnu Tonu Pullerits. Cation-Dependent Hot Carrier Cooling in Halide Perovskite Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 141(8) :3532–3540, 2019.
- [90] Joseph S. Manser and Prashant V. Kamat. Band filling with free charge carriers in organometal halide perovskites. *Nat. Photonics*, 8(August) :Ahead of Print, 2014.
- [91] Joris J Snellenburg, Sergey P Laptanok, Ralf Seger, Katharine M Mullen, I.H.M. van Stockkum, and Ivo H. M Stokkun. Glotaran : A Java-Based Graphical User Interface for the R Package TIMP. *Journal of Statistical Software*, 49(3) :1–22, 2012.
- [92] Ivan Pelant and Jan Valenta. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*, volume 9780199588. Oxford University Press, Oxford, 2012.
- [93] K. Abdel-Baki, F. Boitier, H. Diab, Gaëtan Lanty, K. Jemli, F. Lédée, Damien Garrot, Emmanuelle Deleporte, and Jean-Sébastien Lauret. Exciton dynamics and non-linearities in two-dimensional hybrid organic perovskites. *Journal of Applied Physics*, 119(6) :064301, feb 2016.
- [94] Xiaoxi Wu, M. Tuan Trinh, and Xiaoyang Zhu. Excitonic Many-Body Interactions in Two-Dimensional Lead Iodide Perovskite Quantum Wells. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(26) :14714–14721, 2015.

- [95] Verena A. Hintermayr, Lakshminarayana Polavarapu, Alexander S. Urban, and Jochen Feldmann. Accelerated Carrier Relaxation through Reduced Coulomb Screening in Two-Dimensional Halide Perovskite Nanoplatelets. *ACS Nano*, 12(10) :10151–10158, oct 2018.
- [96] Xuguang Jia, Jun Jiang, Yi Zhang, Jianhua Qiu, Shubo Wang, Zhihui Chen, Ningyi Yuan, and Jianning Ding. Observation of enhanced hot phonon bottleneck effect in 2D perovskites. *Applied Physics Letters*, 112(14) :143903, apr 2018.
- [97] Andrew H. Proppe, Grant W. Walters, Abdullah Y. Alsalloum, Ayan A. Zhumekenov, Edoardo Mosconi, Shana O. Kelley, Filippo De Angelis, Lyudmyla Adamska, Paolo Umari, Osman M. Bakr, and Edward H. Sargent. Transition Dipole Moments of $n = 1, 2,$ and 3 Perovskite Quantum Wells from the Optical Stark Effect and Many-Body Perturbation Theory. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(3) :716–723, 2020.
- [98] Mohamed E. Madjet, Golibjon R. Berdiyrov, Fedwa El-Mellouhi, Fahhad H. Alharbi, Alexey V. Akimov, and Sabre Kais. Cation Effect on Hot Carrier Cooling in Halide Perovskite Materials. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(18) :4439–4445, 2017.
- [99] Kiyoshi Miyata, Daniele Meggiolaro, M. Tuan Trinh, Prakriti P. Joshi, Edoardo Mosconi, Skyler C. Jones, Filippo De Angelis, and X.-Y. Zhu. Large polarons in lead halide perovskites. *Science Advances*, 3(8), aug 2017.
- [100] Juan A. Castañeda, Gabriel Nagamine, Emre Yassitepe, Luiz G. Bonato, Oleksandr Voznyy, Sjoerd Hoogland, Ana F. Nogueira, Edward H. Sargent, Carlos H. Brito Cruz, and Lazaro A. Padilha. Efficient Biexciton Interaction in Perovskite Quantum Dots Under Weak and Strong Confinement. *ACS Nano*, page acsnano.6b03908, 2016.
- [101] Nikolay S. Makarov, Shaojun Guo, Oleksandr Isaienko, Wenyong Liu, István Robel, and Victor I. Klimov. Spectral and Dynamical Properties of Single Excitons, Biexcitons, and Trions in Cesium-lead-Halide Perovskite Quantum Dots. *Nano Letters*, 16(4) :2349–2362, apr 2016.
- [102] Giles E. Eperon, Erin Jedlicka, and David S. Ginger. Biexciton Auger Recombination Differs in Hybrid and Inorganic Halide Perovskite Quantum Dots. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(1) :104–109, 2018.
- [103] Géraud Delport, Gabriel Chehade, Ferdinand Lédée, Hiba Diab, Cosme Milesi-Brault, Gaëlle Trippé-Allard, Jacky Even, Jean-Sébastien Lauret, Emmanuelle Deleporte, and Damien Garrot. Exciton-Exciton Annihilation in Two-Dimensional Halide Perovskites at Room Temperature. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(17) :5153–5159, sep 2019.
- [104] Brener R. C. Vale, Etienne Socie, Andrés Burgos-Caminal, Jefferson Bettini, Marco A. Schiavon, Jacques-E. Moser, Etienne Socie, Marine E. F. Bouduban, and Jacques-E. Moser. Exciton, Biexciton, and Hot Exciton Dynamics in CsPbBr₃ Colloidal Nanoplatelets. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(2) :387–394, jan 2020.
- [105] Shibin Deng, Enzheng Shi, Long Yuan, Linrui Jin, Letian Dou, and Libai Huang. Long-range exciton transport and slow annihilation in two-dimensional hybrid perovskites. *Nature Communications*, 11(1) :1–8, 2020.
- [106] Qiuyang Li, Yawei Yang, Wenxiu Que, and Tianquan Lian. Size- and Morphology-Dependent Auger Recombination in CsPbBr₃ Perovskite Two-Dimensional Nanoplatelets and One-Dimensional Nanorods. *Nano Letters*, 19(8) :5620–5627, aug 2019.
- [107] Muyu Cong, Bin Yang, Junsheng Chen, Feng Hong, Songqiu Yang, Weiqiao Deng, and Keli Han. Carrier Multiplication and Hot-Carrier Cooling Dynamics in Quantum-Confined CsPbI₃ Perovskite Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(5) :1921–1926, 2020.

- [108] Chris de Weerd, Leyre Gomez, Antonio Capretti, Delphine M. Lebrun, Eiichi Matsubara, Junhao Lin, Masaaki Ashida, Frank C.M. Spoor, Laurens D.A. Siebbeles, Arjan J. Houtepen, Kazutomo Suenaga, Yasufumi Fujiwara, and Tom Gregorkiewicz. Efficient carrier multiplication in CsPbI₃ perovskite nanocrystals. *Nature Communications*, 9(1) :1–3, 2018.
- [109] Mingjie Li, Raihana Begum, Jianhui Fu, Qiang Xu, Teck Ming Koh, Sjoerd A. Veldhuis, Michael Grätzel, Nripan Mathews, Subodh Mhaisalkar, and Tze Chien Sum. Low threshold and efficient multiple exciton generation in halide perovskite nanocrystals. *Nature Communications*, 9(1) :3–9, 2018.
- [110] Lucas T. Kunneman, Mickael D. Tessier, Hadrien Heuclin, Benoît Dubertret, Yaroslav V. Aulin, Ferdinand C. Grozema, Juleon M. Schins, and Laurens D. A. Siebbeles. Bimolecular Auger Recombination of Electron-Hole Pairs in Two-Dimensional CdSe and CdSe/CdZnS Core/Shell Nanoplatelets. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(21) :3574–3578, nov 2013.
- [111] Amira Mounya Gharbi, Deep Sekhar Biswas, Olivier Crégut, Pavel Malý, Pascal Didier, Andrey Klymchenko, and Jérémie Léonard. Exciton annihilation and diffusion length in disordered multichromophoric nanoparticles. *Nanoscale*, 16(24) :11550–11563, 2024.
- [112] Michael Seitz, Alvaro J. Magdaleno, Nerea Alcázar-Cano, Marc Meléndez, Tim J. Lubbers, Sanne W. Walraven, Sahar Pakdel, Elsa Prada, Rafael Delgado-Buscalioni, and Ferry Prins. Exciton diffusion in two-dimensional metal-halide perovskites. *Nature Communications*, 11(1) :2035, dec 2020.
- [113] Baodan Zhao, Sai Bai, Vincent Kim, Robin Lamboll, Ravichandran Shivanna, Florian Auras, Johannes M. Richter, Le Yang, Linjie Dai, Mejd Alsari, Xiao Jian She, Lusheng Liang, Jiangbin Zhang, Samuele Lilliu, Peng Gao, Henry J. Snaith, Jianpu Wang, Neil C. Greenham, Richard H. Friend, and Dawei Di. High-efficiency perovskite-polymer bulk heterostructure light-emitting diodes. *Nature Photonics*, 12(12) :783–789, 2018.
- [114] Thomas Liu. *Optical spectroscopy of Graphene Quantum Dots*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2023.
- [115] Daniel Medina-Lopez, Thomas Liu, Silvio Osella, Hugo Levy-Falk, Nicolas Rolland, Christine Elias, Gaspard Huber, Pranav Ticku, Loïc Rondin, Bruno Jousset, David Beljonne, Jean-Sébastien Lauret, and Stephane Campidelli. Interplay of structure and photophysics of individualized rod-shaped graphene quantum dots with up to 132 sp² carbon atoms. *Nature Communications*, 14(1) : 4728, aug 2023.
- [116] J. Seixas de Melo, J. Pina, L.M. Rodrigues, and R.S. Becker. A comprehensive study of the spectral and photophysical properties of arylthiophenes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 194(1) :67–75, feb 2008.
- [117] Jacques Delaire, Jonathan Piard, Rachel Méallet-Renault, and Gilles Clavier. *Photophysique et Photochimie : Des fondements aux applications*. EDP Sciences, 1ère édition, 2016.
- [118] Caterina Cocchi, Deborah Prezzi, Alice Ruini, Marilia J. Caldas, and Elisa Molinari. Anisotropy and Size Effects on the Optical Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(33) :6507–6513, aug 2014.
- [119] Daniel Wasserfallen, Marcel Kastler, Wojciech Pisula, Werner A. Hofer, Yulia Fogel, Zhaohui Wang, and Klaus Müllen. Suppressing Aggregation in a Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbon. *Journal of the American Chemical Society*, 128(4) :1334–1339, feb 2006.
- [120] Ryan D. Pensack, Andrew J. Tilley, Sean R. Parkin, Tia S. Lee, Marcia M. Payne, Dong Gao, Ashlee A. Jahnke, Daniel G. Oblinsky, Peng-Fei Li, John E. Anthony, Dwight S. Seferos, and Gregory D. Scholes. Exciton Delocalization Drives Rapid Singlet Fission in Nanoparticles of Acene Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 137(21) :6790–6803, jun 2015.

- [121] Peter J. Budden, Leah R. Weiss, Matthias Müller, Naitik A. Panjwani, Simon Dowland, Jesse R. Allardice, Michael Ganschow, Jan Freudenberg, Jan Behrends, Uwe H. F. Bunz, and Richard H. Friend. Singlet exciton fission in a modified acene with improved stability and high photoluminescence yield. *Nature Communications*, 12(1) :1527, mar 2021.
- [122] Wenran Wang, Meng Zhang, Zhenxiao Pan, Gill M. Biesold, Shuang Liang, Huashang Rao, Zhiqun Lin, and Xinhua Zhong. Colloidal Inorganic Ligand-Capped Nanocrystals : Fundamentals, Status, and Insights into Advanced Functional Nanodevices. *Chemical Reviews*, 2021.
- [123] K. Broch, J. Dieterle, F. Branchi, N. J. Hestand, Y. Olivier, H. Tamura, C. Cruz, V. M. Nichols, A. Hinderhofer, D. Beljonne, F. C. Spano, G. Cerullo, C. J. Bardeen, and F. Schreiber. Robust singlet fission in pentacene thin films with tuned charge transfer interactions. *Nature Communications*, 9(1) :954, mar 2018.
- [124] Yanwei Gu, Zijie Qiu, and Klaus Müllen. Nanographenes and Graphene Nanoribbons as Multitalents of Present and Future Materials Science. *Journal of the American Chemical Society*, 2022.
- [125] Shunji Ito, Mike Wehmeier, J. Diedrich Brand, Christian Kübel, Rebekka Epsch, Jürgen P. Rabe, and Klaus Müllen. Synthesis and Self-Assembly of Functionalized Hexa-peri-hexabenzocoronenes. *Chemistry*, 6(23) :4327–4342, dec 2000.
- [126] Thomas Liu, Claire Tonnelé, Shen Zhao, Loic Rondin, Christine Elias, Daniel Medina-Lopez, Hanako Okuno, Akimitsu Narita, Yannick Chassagneux, Christophe Voisin, Stéphane Campidelli, David Beljonne, and Jean-Sébastien Lauret. Vibronic effect and influence of aggregation on the photophysics of graphene quantum dots. *Nanoscale*, 14(10) :3826–3833, 2022.
- [127] Nicholas J. Hestand and Frank C. Spano. Interference between Coulombic and CT-mediated couplings in molecular aggregates : H- to J-aggregate transformation in perylene-based π -stacks. *The Journal of Chemical Physics*, 143(24), dec 2015.
- [128] Nicholas J. Hestand and Frank C. Spano. Molecular Aggregate Photophysics beyond the Kasha Model : Novel Design Principles for Organic Materials. *Accounts of Chemical Research*, 50(2) :341–350, feb 2017.
- [129] Marco Reale, Alice Sciortino, Marco Cannas, Ermelinda Maçoas, Arthur H. G. David, Carlos M. Cruz, Araceli G. Campaña, and Fabrizio Messina. Atomically Precise Distorted Nanographenes : The Effect of Different Edge Functionalization on the Photophysical Properties down to the Femtosecond Scale. *Materials*, 16(2) :835, jan 2023.
- [130] Deepa Sebastian, Athira Pallikkara, Himanshu Bhatt, Hirendra N Ghosh, and Kala Ramakrishnan. Unravelling the Surface-State Assisted Ultrafast Charge Transfer Dynamics of Graphene Quantum Dot-Based Nanohybrids via Transient Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(27) :11182–11192, jul 2022.
- [131] Matthew C. Drummer, Ravindra B. Weerasooriya, Nikita Gupta, Brian T. Phelan, Andrew J.S. Valentine, Amy A. Cordones, Xiaosong Li, Lin X. Chen, and Ksenija D. Glusac. Long-Lived Excited State in a Solubilized Graphene Nanoribbon. *Journal of Physical Chemistry C*, 126(4) :1946–1957, 2022.
- [132] M. Nazari, C. D. Bösch, A. Rondi, A. Francés-Monerris, M. Marazzi, E. Lognon, M. Gazzetto, S. M. Langenegger, R. Häner, T. Feurer, A. Monari, and A. Cannizzo. Ultrafast dynamics in polycyclic aromatic hydrocarbons : the key case of conical intersections at higher excited states and their role in the photophysics of phenanthrene monomer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(31) :16981–16988, 2019.
- [133] Mallory L. Mueller, Xin Yan, Bogdan Dragnea, and Liang-shi Li. Slow Hot-Carrier Relaxation in Colloidal Graphene Quantum Dots. *Nano Letters*, 11(1) :56–60, jan 2011.

- [134] Nicholas J. Hestand and Frank C. Spano. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates : The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chemical Reviews*, 118(15) :7069–7163, aug 2018.
- [135] Jenny Clark and Guglielmo Lanzani. Organic photonics for communications. *Nature Photonics*, 4(7) :438–446, jul 2010.
- [136] R. Rieger and K. Müllen. Forever young : polycyclic aromatic hydrocarbons as model cases for structural and optical studies. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 23(4) :315–325, apr 2010.
- [137] J Zhang, K Sun, a. Kumbhar, and J Fang. Shape-Control of ZnTe Nanocrystal Growth in Organic Solution. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(14) :5454–5458, 2008.
- [138] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, 97(21) :216803, nov 2006.
- [139] Robert Englman and Joshua Jortner. The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Molecular Physics*, 18(2) :145–164, feb 1970.
- [140] Donald G. Truhlar and C. Alden Mead. Relative likelihood of encountering conical intersections and avoided intersections on the potential energy surfaces of polyatomic molecules. *Physical Review A*, 68(3) :032501, sep 2003.
- [141] B W M Kuipers, M C A van de Ven, R J Baars, and A P Philipse. Simultaneous measurement of rotational and translational diffusion of anisotropic colloids with a new integrated setup for fluorescence recovery after photobleaching. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(24) :245101, jun 2012.
- [142] Joseph R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 3rd edition, 2006.
- [143] Alberto Martín Santa Daría, Lola González-Sánchez, and Sandra Gómez. Coronene : a model for ultrafast dynamics in graphene nanoflakes and PAHs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(1) :174–184, 2024.
- [144] Chenglian Zhu, Simon C. Boehme, Leon G. Feld, Anastasiia Moskalenko, Dmitry N. Dirin, Rainer F. Mahrt, Thilo Stöferle, Maryna I. Bodnarchuk, Alexander L. Efros, Peter C. Sercel, Maksym V. Kovalenko, and Gabriele Rainò. Single-photon superradiance in individual caesium lead halide quantum dots. *Nature*, 626(7999) :535–541, feb 2024.
- [145] John R. Schaibley, Hongyi Yu, Genevieve Clark, Pasqual Rivera, Jason S. Ross, Kyle L. Seyler, Wang Yao, and Xiaodong Xu. Valleytronics in 2D materials. *Nature Reviews Materials*, 1(11) :16055, aug 2016.
- [146] Benoît Mahler, Veronika Hoepfner, Kristine Liao, and Geoffrey A. Ozin. Colloidal Synthesis of 1T-WS₂ and 2H-WS₂ Nanosheets : Applications for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 136(40) :14121–14127, oct 2014.
- [147] Ashkan Shahmanesh, Austin Hubley, Pierre Bauer, Yannick Guyot, Benjamin Abecassis, and Benoît Mahler. Monodisperse size-controlled 1T'-WS₂ nano-monolayers with high colloidal stability. *ChemRxiv*, 2023.
- [148] Ashkan Shahmanesh, Davide Romanin, Corentin Dabard, Sang-Soo Chee, Charlie Gréboval, Christophe Methivier, Mathieu G. Silly, Julien Chaste, Matthieu Bugnet, Debora Pierucci, Abdelkarim Ouerghi, Matteo Calandra, Emmanuel Lhuillier, and Benoît Mahler. 2D Monolayer of the 1T' Phase of Alloyed WSSe from Colloidal Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(20) :11058–11065, may 2021.
- [149] Tanushree H. Choudhury, Xiaotian Zhang, Zakaria Y. Al Balushi, Mikhail Chubarov, and Joan M. Redwing. Epitaxial Growth of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenides. *Annual Review of Materials Research*, 50(1) :155–177, jul 2020.

- [150] Xidong Duan, Chen Wang, Jonathan C. Shaw, Rui Cheng, Yu Chen, Honglai Li, Xueping Wu, Ying Tang, Qinling Zhang, Anlian Pan, Jianhui Jiang, Ruqing Yu, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Lateral epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions. *Nature Nanotechnology*, 9(12) :1024–1030, dec 2014.
- [151] Yongji Gong, Junhao Lin, Xingli Wang, Gang Shi, Sidong Lei, Zhong Lin, Xiaolong Zou, Gonglan Ye, Robert Vajtai, Boris I. Yakobson, Humberto Terrones, Mauricio Terrones, Beng Kang Tay, Jun Lou, Sokrates T. Pantelides, Zheng Liu, Wu Zhou, and Pulickel M. Ajayan. Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers. *Nature Materials*, 13(12) :1135–1142, dec 2014.
- [152] Semion K. Saikin, Alexander Eisfeld, Stéphanie Valleau, and Alán Aspuru-Guzik. Photonics meets excitonics : natural and artificial molecular aggregates. *Nanophotonics*, 2(1) :21–38, feb 2013.
- [153] François Dubin, Romain Melet, Thierry Barisien, Roger Grousson, Laurent Legrand, Michel Schott, and Valia Voliotis. Macroscopic coherence of a single exciton state in an organic quantum wire. *Nature Physics*, 2(1) :32–35, dec 2006.
- [154] Gabriele Rainò, Michael A. Becker, Maryna I. Bodnarchuk, Rainer F. Mahrt, Maksym V. Kovalenko, and Thilo Stöferle. Superfluorescence from lead halide perovskite quantum dot superlattices. *Nature*, 563(7733) :671–675, 2018.